Corrigé complet — Bac S 2016 Asie (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Un peu de chimie chez les abeilles** Groupes caractéristiques · Stéréoisomérie Z/E et carbone asymétrique · Spectroscopie infrarouge · Spectroscopie RMN du proton · Dosage par étalonnage · Loi de Beer-Lambert	5 pts	50 min	8 questions	p. 2
Ex 2	**Les LIDAR** Laser et niveaux d'énergie · Relation de Planck-Einstein · Durée de propagation et célérité · Spectre d'absorption · Incertitudes de mesure · Effet Doppler	10 pts	1 h 40	14 questions	p. 6
Ex 3	**Synthèse asymétrique du menthol** Formule topologique · Catégories de réactions · Carbone asymétrique · Énantiomères et diastéréoisomères · Catalyse asymétrique · Économie d'atomes	5 pts	50 min	9 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Une micropile à combustible** Pile à combustible · Énergie et charge électrique · Quantité d'électrons échangés · Masse volumique · Rendement · Résolution de problème	5 pts	50 min	2 questions	p. 15

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Un peu de chimie chez les abeilles

Bac S 2016 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Partie A. Recopier la molécule d'acide 9-oxodéc-2-ènoïque, encadrer les groupes caractéristiques présents et nommer les familles des fonctions correspondantes.

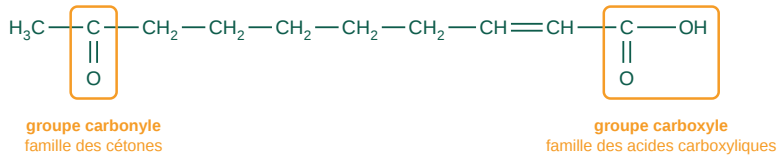
La molécule comporte deux groupes caractéristiques (voir la formule recopiée) :

- un groupe carbonyle $C{=}O$ porté par le carbone n° 9, lié à deux atomes de carbone : famille des **cétones** ;
- un groupe carboxyle $-COOH$ en bout de chaîne : famille des **acides carboxyliques**.

Groupe carbonyle : cétone ; groupe carboxyle : acide carboxylique.

PIÈGE
Encadrer séparément le $C{=}O$ et le $-OH$ du bout de chaîne : portés par le même carbone, ils forment un seul groupe, le carboxyle, et non une cétone et un alcool.

COMPRENDRE
La double liaison $C{=}C$ (« èn » dans le nom) n'est pas un groupe caractéristique attendu ici.



1.1 · Acide 9-oxodéc-2-ènoïque : les deux groupes caractéristiques encadrés

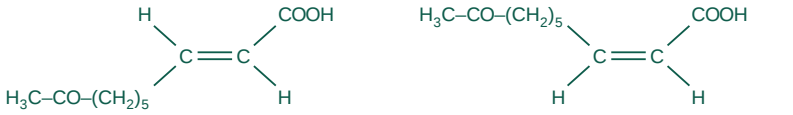
1.2 La molécule d'acide 9-oxodéc-2-ènoïque possède deux stéréoisomères de configuration. Les représenter.

Chaque carbone de la double liaison $C{=}C$ porte deux groupes différents : un atome H et la chaîne carbonée pour l'un, un atome H et le groupe $-COOH$ pour l'autre. Comme il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison, deux dispositions existent : ce sont les stéréoisomères Z et E.

Deux stéréoisomères, Z et E, représentés ci-dessous ; la phéromone de la reine est l'isomère E.

COMPRENDRE
Z et E ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères. La stéréoisomérie de configuration ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale.

MÉTHODE
Isomérie Z/E : chaque carbone de $C{=}C$ doit porter deux groupes différents. Z : les deux H sont du même côté de la double liaison ; E : de part et d'autre.



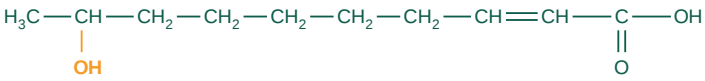
1.2 · Les deux stéréoisomères de configuration de l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque

1.3 Le groupe hydroxy étant $-OH$, représenter l'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque par analogie avec l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque.

Le préfixe « 9-hydroxy » remplace « 9-oxo » : sur le carbone n° 9, le groupe carbonyle $C{=}O$ laisse la place à un groupe hydroxyle $-OH$. Ce carbone porte alors aussi un atome d'hydrogène ; le reste de la chaîne est inchangé.

$$CH_3{-}CH(OH){-}(CH_2)_5{-}CH{=}CH{-}COOH$$

PIÈGE
Oublier l'atome H ajouté sur le carbone n° 9 : sans la double liaison $C{=}O$, ce carbone doit porter un H pour garder quatre liaisons. La numérotation part du carbone du groupe carboxyle.



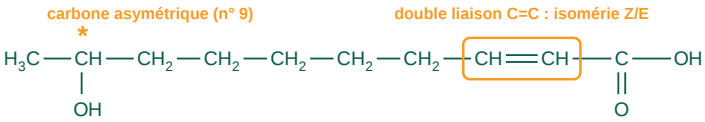
1.3 · Acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque : le groupe hydroxyle remplace le groupe carbonyle sur le carbone n° 9

1.4 La molécule d'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque présente deux types de stéréoisomérie de configuration. Justifier.

- La double liaison $C=C$ est conservée, chacun de ses carbones portant deux groupes différents : il y a toujours une isomérie Z/E (diastéréoisomérie).
- Le carbone n° 9 est lié à quatre groupes tous différents : $-H$, $-OH$, $-CH_3$ et le reste de la chaîne. C'est un carbone asymétrique : la molécule est chirale et existe sous deux formes images l'une de l'autre dans un miroir, non superposables (énantiomérie).

Deux types : diastéréoisomérie Z/E (double liaison $C=C$) et énantiomérie (carbone asymétrique n° 9).

COMPRENDRE
Dans l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque, le carbone n° 9 n'a que trois voisins (dont O par double liaison) : il ne peut pas être asymétrique. Ici, les deux sources se combinent : $2 \times 2 = 4$ stéréoisomères de configuration.



1.4 · Les deux sources de stéréoisomérie de configuration

2.1 Attribuer à chaque spectre IR la molécule de phéromone correspondante (heptan-2-one ou éthanoate d'isoamyle), en expliquant le choix.

Données utiles liaison $C=O$: 1700 à 1800 cm^{-1}, bande forte ; liaison $C-O$: 1200 à 1300 cm^{-1}, bande forte ; liaison $C-H$: 2900 à 3100 cm^{-1}

Les deux molécules possèdent des liaisons $C-H$ et une liaison $C=O$: les bandes voisines de 3000 cm^{-1} et de 1700 cm^{-1}, présentes sur les deux spectres, ne permettent pas de trancher.

Seul l'éthanoate d'isoamyle, qui est un ester, possède des liaisons simples $C-O$: son spectre doit montrer une bande forte entre 1200 et 1300 cm^{-1}.

Le spectre n° 1 présente une bande forte et large vers 1240 cm^{-1} (transmittance inférieure à 10 %). Le spectre n° 2 n'a aucune bande forte dans cet intervalle.

Spectre n° 1 : éthanoate d'isoamyle ; spectre n° 2 : heptan-2-one.

PIÈGE
Le spectre n° 2 a une bande intense vers 1170 cm^{-1} : elle est hors de l'intervalle 1200-1300 cm^{-1} et ne doit pas être attribuée à une liaison $C-O$. En transmittance, une bande forte est un creux profond.

MÉTHODE
Pour départager deux spectres IR : lister les liaisons de chaque molécule, écarter celles qui sont communes, puis chercher la bande de la liaison présente dans une seule des deux.

2.2 Repérer et numéroter les groupes de protons équivalents de l'éthanoate d'isoamyle, et justifier que le spectre RMN correspond bien à la phéromone d'attaque.

Données utiles doublet à 0,9 ppm ; quadruplet à 1,5 ppm ; nonuplet à 1,8 ppm ; singulet à 2,2 ppm ; triplet à 4,1 ppm

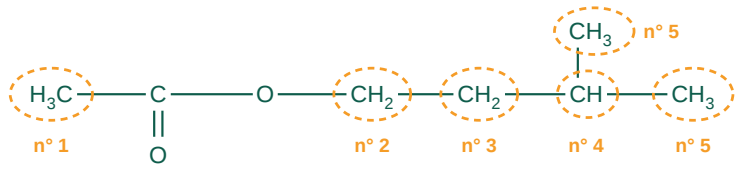
La molécule comporte cinq groupes de protons équivalents (figure) ; le spectre doit donc présenter cinq signaux, ce qui est le cas. Un groupe ayant n protons voisins donne un signal de $n+1$ pics :

- n° 1, CH_3 lié au carbone du $C{=}O$: aucun proton voisin, singulet (2,2 ppm) ;
- n° 2, CH_2 lié à O : 2 voisins (groupe n° 3), triplet (4,1 ppm) ;
- n° 3, CH_2 : $2+1=3$ voisins (groupes n° 2 et n° 4), quadruplet (1,5 ppm) ;
- n° 4, CH : $2+3+3=8$ voisins (groupes n° 3 et n° 5), nonuplet (1,8 ppm) ;
- n° 5, les deux CH_3 portés par le même carbone : 1 voisin (groupe n° 4), doublet (0,9 ppm).

Cinq groupes, cinq signaux, et les cinq multiplicités prévues (singulet, triplet, quadruplet, nonuplet, doublet) sont celles du spectre : il correspond bien à l'éthanoate d'isoamyle.

PIÈGE
Compter six groupes en séparant les deux CH_3 du bout de chaîne : liés au même carbone, ils ont le même environnement et forment un seul groupe de six protons équivalents.

COMPRENDRE
Le triplet à 4,1 ppm est le plus déplacé car son CH_2 est lié à l'oxygène, très électronégatif. La spectroscopie RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale.



2.2 · Éthanoate d'isoamyle : les cinq groupes de protons équivalents

1 Partie B. Expliquer pourquoi le DNS doit être introduit en excès.

Le DNS en excès garantit que les sucres réducteurs sont le réactif limitant : tout le glucose et tout le fructose de la solution réagissent. La quantité de forme réduite rouge formée, seule espèce qui absorbe à 530 nm, est alors proportionnelle à la quantité de sucres présente.

Avec le DNS en excès, tous les sucres réducteurs réagissent : l'absorbance mesurée est proportionnelle à leur concentration.

COMPRENDRE
On ne dose pas le sucre directement, incolore, mais l'espèce colorée qu'il fait apparaître. Si le DNS venait à manquer, l'absorbance plafonnerait et la teneur en sucres serait sous-estimée.

2 Partie B. Ce miel de sapin satisfait-il à la norme internationale ?

Données utiles $A_{S_1} = 0{,}40$; droite d'étalonnage $A = 0{,}68 \times C_m$ (C_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $m_{\text{miel}} = 0{,}60$ g dans $V_0 = 50{,}0$ mL ; S_0 diluée 10 fois ; norme (miel de miellat) : au moins 45 g pour 100 g

Les points d'étalonnage sont alignés avec l'origine : A est proportionnelle à C_m (loi de Beer-Lambert). Concentration en masse des sucres réducteurs dans S_1 :

$$C_m(S_1) = \frac{A_{S_1}}{0{,}68} = \frac{0{,}40}{0{,}68} = 0{,}59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

S_0 est dix fois plus concentrée : $C_m(S_0) = 10 \times C_m(S_1) = 5{,}9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse de sucres réducteurs dans les 50,0 mL de S_0, donc dans 0,60 g de miel :

$$m_{\text{sucres}} = C_m(S_0) \times V_0 = 5{,}9 \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}29 \text{ g}$$

Teneur pour 100 g de miel : $\dfrac{m_{\text{sucres}}}{m_{\text{miel}}} \times 100 = \dfrac{0{,}294}{0{,}60} \times 100 = 49$ g.

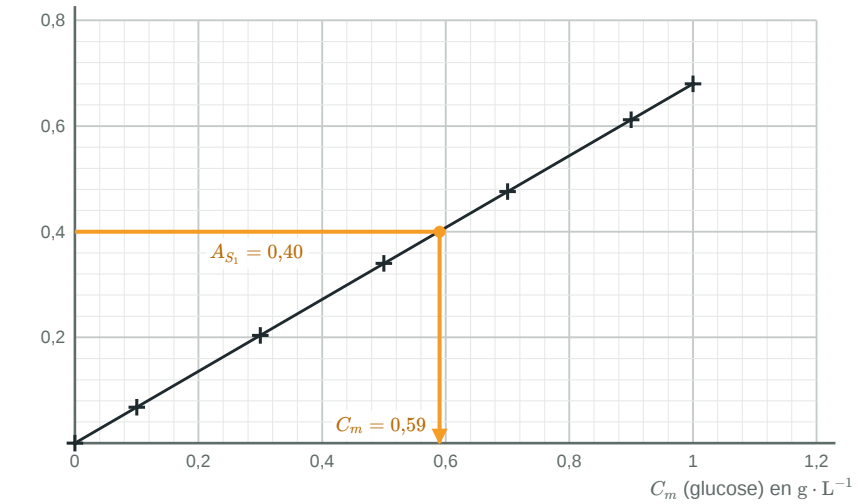
49 g de sucres réducteurs pour 100 g de miel, valeur supérieure à 45 g : ce miel de miellat satisfait à la norme.

PIÈGE

Oublier la dilution : sans le facteur 10, on trouve 4,9 g pour 100 g et on conclut à tort que le miel n'est pas conforme. Comparer à 45 g (miellat), pas à 60 g (nectar).

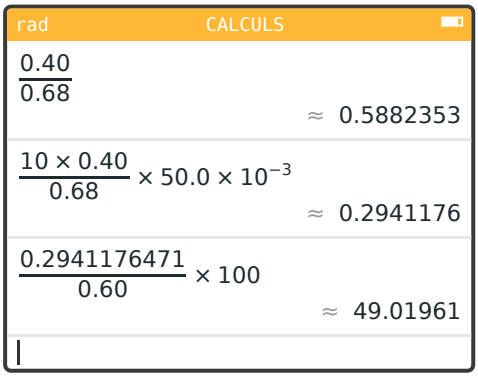
COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme A_{S_1}, la masse de miel et le coefficient 0,68. Les valeurs intermédiaires sont gardées non arrondies dans la calculatrice.



2 · Courbe d'étalonnage du sujet, avec la lecture pour la solution S_1

À LA CALCULATRICE



Les LIDAR

Bac S 2016 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Donner deux propriétés caractéristiques du rayonnement émis par un laser.

Le rayonnement d'un laser est **monochromatique** (une seule longueur d'onde, ici 1064 nm) et **directif** (faisceau très peu divergent).

Deux propriétés parmi : monochromatique, directif, énergie concentrée dans l'espace et dans le temps.

COMPRENDRE
Le laser ne figure plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Ces propriétés restent utiles : c'est la directivité du faisceau qui permet de viser un point précis du relief.

1.2 À quoi servent les lampes flash lors du fonctionnement de ce laser ?

Les lampes flash fournissent de l'énergie lumineuse au cristal : en absorbant un photon, un atome passe du niveau fondamental E_0 au niveau excité E_3 (transition $E_{0\to3}$ du diagramme).

Elles réalisent le pompage : leur lumière fait passer les atomes du cristal de E_0 à E_3.

COMPRENDRE
Sans cet apport, les atomes restent au niveau E_0 et aucune émission à 1064 nm n'est possible : l'émission laser correspond à la transition de E_2 vers E_1, qui suppose des atomes excités.

1.3 Le niveau E_0 étant pris comme origine des énergies, quelle longueur d'onde doit être présente dans le spectre de la lumière émise par une lampe flash ?

Données utiles $E_3 = 2{,}458 \times 10^{-19}$ J ; $E_0 = 0$ J ; $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J·s ; $c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m · s^{-1}

Pour passer de E_0 à E_3, l'atome doit absorber un photon d'énergie exactement égale à l'écart entre les deux niveaux :

$$E_3 - E_0 = h\nu = \frac{h\,c}{\lambda} \quad \text{donc} \quad \lambda = \frac{h\,c}{E_3 - E_0}$$

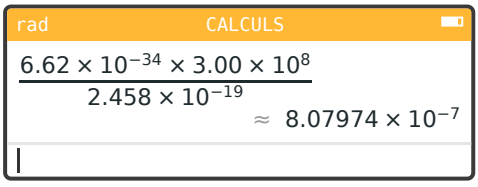
$$\lambda = \frac{6{,}62 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{2{,}458 \times 10^{-19} - 0} = 8{,}08 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$\lambda = 8{,}08 \times 10^{-7}$ m $= 808$ nm (proche infrarouge)

PIÈGE
Répondre 1064 nm. Cette longueur d'onde est celle de la lumière émise par le laser (transition de E_2 vers E_1), pas celle que les lampes doivent fournir pour le pompage.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs : h et c en ont trois, même si E_3 en a quatre. Le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



1.4 En supposant négligeable devant H la distance parcourue par l'avion pendant Δt, montrer que $\Delta t = \dfrac{2 \times (H - h)}{c}$.

L'avion étant considéré comme immobile pendant Δt, l'impulsion descend verticalement de l'avion (altitude H) jusqu'au relief (altitude h), puis remonte par le même chemin.

Distance parcourue : $d = 2 \times (H - h)$.

L'impulsion se propage à la célérité c : $c = \dfrac{d}{\Delta t}$, d'où

$\Delta t = \dfrac{d}{c} = \dfrac{2 \times (H - h)}{c}$, relation attendue.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : la durée mesurée est celle d'un aller-retour. Et la distance avion-relief vaut $H - h$, pas H : les deux altitudes sont comptées depuis le niveau de la mer.

1.5 Parmi les graphiques a et b, indiquer celui qui correspond à la situation étudiée. Justifier brièvement.

D'après $\Delta t = \dfrac{2 \times (H - h)}{c}$, avec H et c constants, Δt diminue quand l'altitude h du relief augmente.

La courbe $\Delta t(t)$ a donc l'allure du relief survolé, mais renversée : chaque sommet donne un creux de Δt. Le relief commence au niveau de la mer (Δt maximale), puis présente un pic marqué (Δt minimale).

C'est le **graphique a**.

COMPRENDRE
Le graphique b reproduit le profil du relief : il représenterait h en fonction du temps, et non la durée Δt de l'aller-retour.

1.6 Lors du survol du Puy de Dôme, on mesure $\Delta t = 13{,}6$ µs. Estimer l'altitude du Puy de Dôme par rapport au niveau de la mer.

Données utiles $H = 3{,}50\ \text{km} = 3{,}50 \times 10^3$ m ; $\Delta t = 13{,}6 \times 10^{-6}$ s ; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (air)

De $\Delta t = \dfrac{2 \times (H - h)}{c}$, on tire $H - h = \dfrac{c\,\Delta t}{2}$, soit

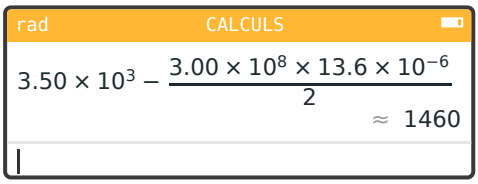
$$h = H - \frac{c\,\Delta t}{2}$$

$$h = 3{,}50 \times 10^3 - \frac{3{,}00 \times 10^8 \times 13{,}6 \times 10^{-6}}{2} = 3{,}50 \times 10^3 - 2{,}04 \times 10^3$$

$h = 1{,}46 \times 10^3$ m : le Puy de Dôme culmine à environ 1460 m.

PIÈGE
Laisser H en kilomètres ou Δt en microsecondes. Autre erreur fréquente : s'arrêter à $\dfrac{c\,\Delta t}{2} = 2{,}04$ km, qui est la distance avion-sommet et non l'altitude demandée.

À LA CALCULATRICE



1.7 Dans le cas de la mesure de l'altitude du Puy de Dôme, l'hypothèse faite à la question 1.4 est-elle vérifiée ?

Données utiles $v = 450\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$; $\Delta t = 13{,}6 \times 10^{-6}$ s ; $H = 3{,}50 \times 10^3$ m

Vitesse de l'avion : $v = \dfrac{450}{3{,}6} = 125\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Distance parcourue par l'avion pendant l'aller-retour de l'impulsion :

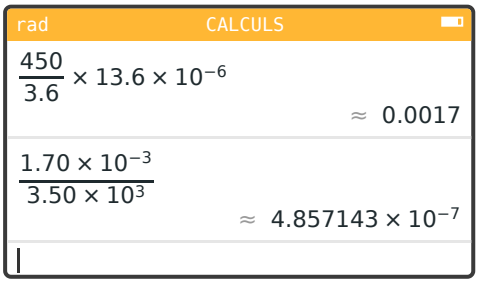
$$d_{\text{avion}} = v\,\Delta t = 125 \times 13{,}6 \times 10^{-6} = 1{,}70 \times 10^{-3}\ \text{m}$$

soit 1,70 mm, à comparer à $H = 3{,}50 \times 10^3$ m : $\dfrac{d_{\text{avion}}}{H} \approx 5 \times 10^{-7}$.

$d_{\text{avion}} = 1{,}70$ mm $\ll H$: l'hypothèse est vérifiée.

MÉTHODE
Valider une hypothèse « négligeable devant » : calculer les deux grandeurs dans la même unité, puis former leur rapport. Un rapport très inférieur à 1 % justifie l'approximation.

À LA CALCULATRICE



2.1 Les longueurs d'onde des deux lasers sont 532 nm et 1064 nm. Attribuer, en justifiant, la longueur d'onde à chacun des deux lasers.

Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm à 800 nm ; l'infrarouge correspond aux longueurs d'onde supérieures à 800 nm.

532 nm appartient au visible (le vert se situe au milieu du spectre visible) ; 1064 nm est supérieure à 800 nm.

Laser vert : $\lambda = 532$ nm ; laser infrarouge : $\lambda = 1064$ nm.

2.2 Expliquer pourquoi il est plus judicieux d'utiliser le laser vert, plutôt que le laser infrarouge, pour détecter le fond de l'eau.

Sur le spectre n°1, le coefficient d'absorption de l'eau est très faible vers 532 nm (ordre de grandeur 10^{-4}, près du minimum de la courbe), alors qu'il est environ mille fois plus élevé à 1064 nm (ordre de grandeur 10^{-1}).

L'eau absorbe donc très peu la lumière verte, qui peut atteindre le fond et en revenir, tandis que l'infrarouge est fortement absorbé.

Le vert traverse l'eau presque sans être absorbé, contrairement à l'infrarouge : lui seul permet de détecter le fond.

PIÈGE
L'axe vertical est logarithmique : une graduation correspond à un facteur 10. Deux points qui semblent proches verticalement peuvent différer d'un facteur 1000.

2.3 En vous appuyant sur un schéma expliquant le principe de la mesure, estimer la profondeur de l'eau à l'endroit où la mesure du document n°2 a été effectuée.

Données utiles document n°2 : retours à 2,840 µs et 2,875 µs ; célérité de la lumière dans l'eau $v_{\text{eau}} = 2{,}26 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Les deux impulsions partent en même temps et parcourent le même aller-retour dans l'air. L'infrarouge est renvoyé par la surface (premier retour) ; le vert parcourt en plus un aller-retour dans l'eau, de longueur $2p$ si p est la profondeur (deuxième retour).

Lecture du document n°2 : le premier maximum est à $2{,}840$ µs, le second à $2{,}875$ µs environ. Le retard vaut

$$\tau = 2{,}875 - 2{,}840 = 0{,}035 \text{ µs} = 3{,}5 \times 10^{-8} \text{ s}$$

Ce retard est la durée du trajet $2p$ dans l'eau : $v_{\text{eau}} = \dfrac{2p}{\tau}$, donc

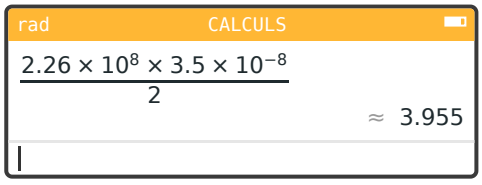
$$p = \frac{v_{\text{eau}}\,\tau}{2} = \frac{2{,}26 \times 10^8 \times 3{,}5 \times 10^{-8}}{2}$$

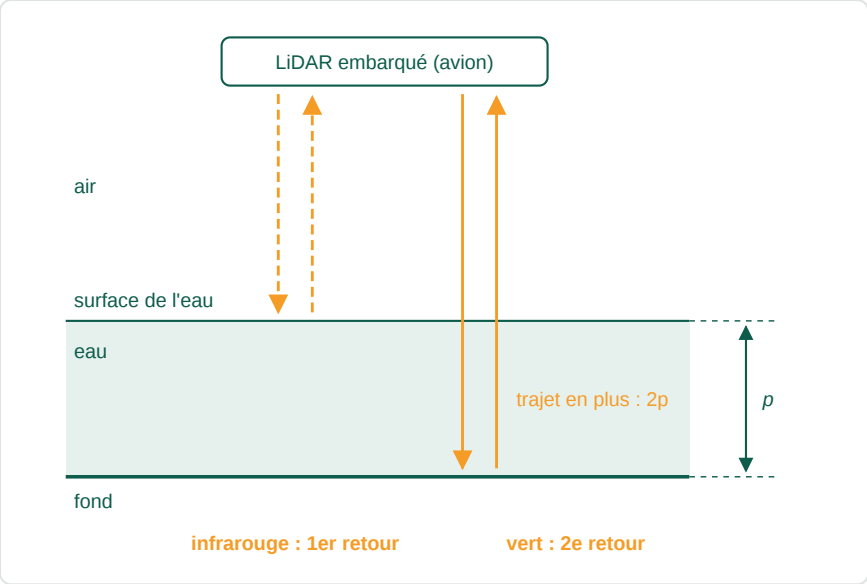
$p \approx 4{,}0 \text{ m}$

PIÈGE
Utiliser $3{,}00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: le trajet supplémentaire se fait dans l'eau, où la lumière est plus lente. Ne pas oublier non plus le facteur 2 de l'aller-retour.

COMPRENDRE
Le retard est lu à quelques millièmes de microseconde près : deux chiffres significatifs suffisent, et un résultat compris entre 3,5 m et 4,5 m est acceptable.

À LA CALCULATRICE





2.3 · Principe de la mesure : les deux impulsions font le même trajet dans l'air, la verte parcourt en plus $2p$ dans l'eau (schéma pas à l'échelle)

3.1 Citer une différence entre les ondes utilisées par un LiDAR et celles utilisées dans ces deux expériences.

Le LiDAR émet de la lumière laser : c'est une onde électromagnétique, qui peut se propager dans le vide. Le dispositif du professeur utilise des ultrasons : ce sont des ondes mécaniques, qui ont besoin d'un milieu matériel pour se propager.

LiDAR : onde électromagnétique ; expériences : onde mécanique (ultrasons).

COMPRENDRE
Autre différence acceptée : la célérité dans l'air, $3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la lumière contre $3{,}40 \times 10^{2}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les ultrasons.

3.2 Pour l'expérience n°1, déterminer la valeur de la vitesse de déplacement du chariot, notée v_{exp1}, et exprimer le résultat en tenant compte de l'incertitude associée.

Données utiles $d = 30{,}0 \pm 0{,}5$ cm ; dix durées du tableau ; $\sigma_{n-1} = 2{,}35 \times 10^{-2}$ s ; $U(\tau) = \dfrac{2{,}26 \times \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$; $\dfrac{U(v)}{v} = \sqrt{\left(\dfrac{U(\tau)}{\tau}\right)^2 + \left(\dfrac{U(d)}{d}\right)^2}$

Durée moyenne sur les $n = 10$ mesures : $\tau = \dfrac{20{,}78}{10} = 2{,}078$ s.

Vitesse : $v_{\text{exp1}} = \dfrac{d}{\tau} = \dfrac{30{,}0 \times 10^{-2}}{2{,}078} = 0{,}144\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Incertitude sur la durée : $U(\tau) = \dfrac{2{,}26 \times 2{,}35 \times 10^{-2}}{\sqrt{10}} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ s

Incertitude sur la vitesse :

$$U(v_{\text{exp1}}) = 0{,}144 \times \sqrt{\left(\frac{1{,}7 \times 10^{-2}}{2{,}078}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{30{,}0}\right)^2} = 2{,}7 \times 10^{-3}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude est arrondie par excès à un chiffre significatif : $0{,}003\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

$v_{\text{exp1}} = (0{,}144 \pm 0{,}003)\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

PIÈGE
Dans le rapport $\dfrac{U(d)}{d}$, les deux grandeurs doivent être dans la même unité (cm et cm). Pour le calcul de v, en revanche, d doit être convertie en mètres.

COMPRENDRE
Le facteur 2,26 donne un intervalle de confiance à 95 % pour dix mesures. Le programme actuel utilise plutôt l'incertitude-type $u(\tau) = \dfrac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$, sans ce facteur d'élargissement.

MÉTHODE
Écrire un résultat avec incertitude : arrondir U par excès à un chiffre significatif, puis arrêter la valeur au même rang décimal. Ici U porte sur le millième, donc v s'écrit avec trois décimales.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.08+2.05+2.06+2.13+2.08+2.07+2.09+2.05+2.08+2.09}{10} \approx 2.078$

$\frac{30.0\times10^{-2}}{2.078} \approx 0.1443696$

$\frac{2.26\times2.35\times10^{-2}}{\sqrt{10}} \approx 0.01679486$

$0.1443695861\times\sqrt{\left(\frac{0.01679485665}{2.078}\right)^2+\left(\frac{0.5}{30.0}\right)^2} \approx 0.002674152$

3.3 Lors de l'expérience n°2, le chariot se rapproche-t-il ou s'éloigne-t-il de l'ensemble « émetteur-récepteur » ? Justifier.

Données utiles chariot immobile : $f_1 = 42\,170$ Hz ; chariot en mouvement : $f_2 = 42\,134$ Hz

Quand le chariot est immobile, la fréquence reçue est égale à la fréquence émise : $f_{\text{ém}} = f_1$.

Quand il est en mouvement, $f_2 < f_1$: la fréquence reçue après réflexion est plus faible que la fréquence émise. D'après l'effet Doppler, une fréquence perçue plus basse correspond à un obstacle qui s'éloigne.

Le chariot **s'éloigne** de l'ensemble émetteur-récepteur.

COMPRENDRE
Même situation qu'une sirène d'ambulance : le son paraît plus grave quand elle s'éloigne, plus aigu quand elle se rapproche.

3.4 L'incertitude relative sur la vitesse déterminée dans l'expérience n°2 est de 5 %. Les deux expériences donnent-elles des valeurs de vitesse compatibles ?

Données utiles $f_{\text{ém}} = f_1 = 42\,170$ Hz ; $f_2 = 42\,134$ Hz ; célérité des ultrasons dans l'air $3{,}40\times10^2\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{\text{exp1}} = (0{,}144 \pm 0{,}003)\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (3.2)

Variation de fréquence : $|\Delta f| = |f_2 - f_1| = 42\,170 - 42\,134 = 36$ Hz.

De $|\Delta f| = \dfrac{2\times v\times f_{\text{ém}}}{c}$, où c est ici la célérité des ultrasons dans l'air :

$$v_{\text{exp2}} = \frac{|\Delta f|\times c}{2\times f_{\text{ém}}} = \frac{36\times3{,}40\times10^2}{2\times42\,170} = 0{,}145\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Incertitude : $U(v_{\text{exp2}}) = 0{,}05\times0{,}145 = 7{,}3\times10^{-3}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, arrondie par excès à $0{,}008\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

$v_{\text{exp2}} = (0{,}145 \pm 0{,}008)\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit $0{,}137 \leqslant v_{\text{exp2}} \leqslant 0{,}153$; pour l'expérience n°1 : $0{,}141 \leqslant v_{\text{exp1}} \leqslant 0{,}147$ (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Les deux intervalles se recouvrent : les valeurs $0{,}144$ et $0{,}145\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont **compatibles**.

PIÈGE
Prendre pour c la célérité de la lumière : l'expérience utilise des ultrasons dans l'air, donc $c = 3{,}40\times10^2\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec $3{,}00\times10^8$, la vitesse trouvée serait absurde.

COMPRENDRE
Ici l'intervalle de l'expérience n°1 est entièrement contenu dans celui de l'expérience n°2 : la mesure au chronomètre est la plus précise des deux (2 % contre 5 %).

MÉTHODE
Comparer deux mesures : écrire chaque résultat sous forme d'intervalle, puis regarder si les intervalles ont une partie commune. Comparer seulement les deux valeurs, sans les incertitudes, ne permet pas de conclure.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{(42\,170-42\,134)\times3.40\times10^2}{2\times42\,170} \approx 0.1451269$

$0.05\times0.1451268674 \approx 0.007256343$

Synthèse asymétrique du menthol

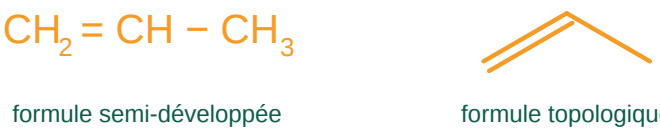
Bac S 2016 Asie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Donner les formules semi-développée et topologique du propène.

Le propène est un alcène à trois atomes de carbone, de formule brute C_3H_6 : sa chaîne porte une double liaison $C{=}C$.

Formule semi-développée : $CH_2{=}CH{-}CH_3$; formule topologique : une ligne brisée de deux segments, dont l'un est doublé (voir figure).

PIÈGE
Dessiner trois segments : chaque extrémité et chaque sommet de la ligne brisée représente déjà un atome de carbone. Deux segments suffisent pour trois carbones.



formule semi-développée

formule topologique

1.1 · Les deux formules du propène

1.2 Choisir, en justifiant, le type de réaction de l'hydrogénation du thymol : acide-base, addition, élimination ou substitution.

Le thymol et trois molécules de dihydrogène donnent un seul produit, le menthol : tous les atomes des réactifs se retrouvent dans ce produit.

Les six atomes d'hydrogène se fixent sur les atomes de carbone du cycle, dont les trois doubles liaisons $C{=}C$ disparaissent.

L'hydrogénation du thymol est une réaction d'**addition**.

MÉTHODE
Compter les espèces : deux réactifs ou plus donnant un seul produit, c'est une addition ; un réactif donnant deux produits avec apparition d'une liaison multiple, une élimination ; deux réactifs et deux produits avec échange d'un groupe, une substitution.

1.3 Recopier la formule topologique du (−)-menthol et repérer par des astérisques les atomes de carbone asymétriques.

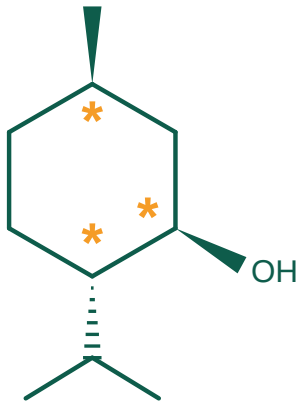
Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Dans le cycle, trois atomes de carbone remplissent cette condition : celui qui porte le groupe méthyle, celui qui porte le groupe hydroxyle $-OH$ et celui qui porte le groupe isopropyle. Chacun est lié à un atome H, à son substituant et à deux portions de cycle différentes.

Le (−)-menthol possède 3 atomes de carbone asymétriques (voir figure).

PIÈGE
Marquer le carbone central du groupe isopropyle : il porte deux groupes CH_3 identiques, il n'est donc pas asymétrique. Les trois CH_2 du cycle, avec leurs deux H, ne le sont pas non plus.

COMPRENDRE
La stéréoisomérie (carbone asymétrique, chiralité, représentation de Cram, isomérie Z/E) relevait du programme de Terminale S. Elle ne figure plus au programme actuel de la spécialité.



3 atomes de carbone asymétriques, repérés par *

1.3 · Formule topologique du (−)-menthol et ses carbones asymétriques

1.4 Préciser, en justifiant, la relation de stéréoisomérie qui lie le (−)-menthol au stéréoisomère 1, puis au stéréoisomère 2.

Stéréoisomère 1. Par rapport au (−)-menthol, les trois substituants ont changé de côté : le méthyle et le groupe $-\mathrm{OH}$ passent de l'avant à l'arrière du plan, l'isopropyle de l'arrière à l'avant. Les trois carbones asymétriques sont inversés : la molécule est l'image du (−)-menthol dans un miroir plan, et elle ne lui est pas superposable.

Stéréoisomère 2. Seul le méthyle a changé de côté ; le groupe $-\mathrm{OH}$ et l'isopropyle sont placés comme dans le (−)-menthol. Un seul carbone asymétrique sur trois est inversé : les deux molécules ne sont ni identiques ni images l'une de l'autre dans un miroir.

Le stéréoisomère 1 est l'**énantiomère** du (−)-menthol ; le stéréoisomère 2 en est un **diastéréoisomère**.

COMPRENDRE
Le stéréoisomère 1 est donc le (+)-menthol, celui que le texte décrit avec une odeur de moisi.

MÉTHODE
Avec plusieurs carbones asymétriques, comparer les liaisons de Cram une à une. Toutes inversées : énantiomères. Une partie seulement : diastéréoisomères. Aucune : molécules identiques.

1.5 Les deux étapes étant totales et les 8 stéréoisomères obtenus dans les mêmes proportions, quel est le rendement de la synthèse du (−)-menthol ?

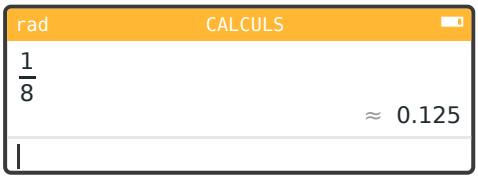
Les étapes sont totales : une mole de m-crésol donne une mole de menthol, tous stéréoisomères confondus. Le (−)-menthol est un des 8 stéréoisomères, formés en quantités égales : il représente un huitième de cette quantité.

$$\eta = \frac{n_{\text{(−)-menthol obtenu}}}{n_{\text{maximale}}} = \frac{1}{8} = 0{,}125$$

Le rendement de la synthèse du (−)-menthol est de $12{,}5\ \%$.

COMPRENDRE
La fraction $1/8$ est exacte : $12{,}5\ \%$ n'est pas un arrondi. Les 8 stéréoisomères viennent des 3 carbones asymétriques : $2^3 = 8$. Ce rendement suppose en plus des séparations sans aucune perte.

À LA CALCULATRICE



2.1 Le myrcène présente-t-il une stéréoisomérie de type Z/E ? Justifier.

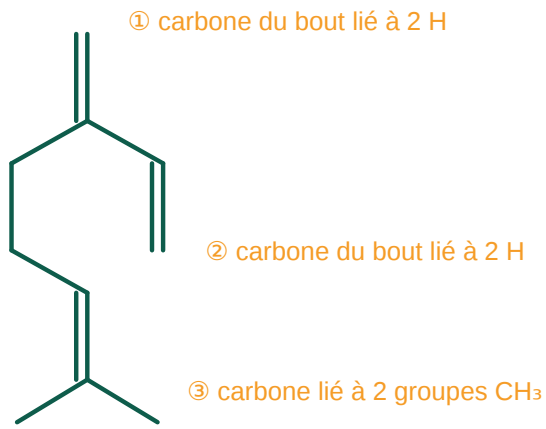
Une double liaison $C{=}C$ donne lieu à une isomérie Z/E seulement si chacun de ses deux atomes de carbone porte deux groupes différents.

Le myrcène possède trois doubles liaisons $C{=}C$ (voir figure). Pour deux d'entre elles, un des carbones est un groupe $=CH_2$, lié à deux atomes H. Pour la troisième, un des carbones porte deux groupes méthyle CH_3.

Dans chaque double liaison, un carbone porte donc deux groupes identiques.

Le myrcène ne présente pas de stéréoisomérie Z/E.

PIÈGE
Répondre oui parce que la molécule contient des doubles liaisons. Il faut examiner les deux carbones de chaque double liaison ; un seul carbone portant deux groupes identiques suffit à exclure l'isomérie.



2.1 · Myrcène : les trois doubles liaisons C=C

2.2 Identifier les étapes qui créent un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques, et celle qui implique une catalyse asymétrique.

Le myrcène et la diéthylgéranylamine n'ont aucun carbone asymétrique ; le (−)-menthol en a trois (1.3).

Étape 2 : le carbone qui porte le méthyle, engagé auparavant dans une double liaison, devient tétraédrique et lié à quatre groupes différents (liaison en trait gras). Un carbone asymétrique est créé.

Étape 4 : la fermeture du cycle crée deux carbones asymétriques, celui qui porte $-OH$ et son voisin, relié au groupe à trois carbones.

Les étapes 1, 3 et 5 n'en créent aucun.

Catalyse asymétrique : à l'étape 2, le réactif est achiral, le catalyseur (−)-BINAP-Ru^+ est chiral et le produit est un seul énantiomère. À l'étape 4, le réactif est déjà chiral et le catalyseur $ZnBr_2$ ne l'est pas.

Carbones asymétriques créés aux étapes 2 (un) et 4 (deux) ; catalyse asymétrique à l'étape 2.

COMPRENDRE
Le signe (−) ou (+) dans un nom indique une espèce chirale : c'est ce qui permet de reconnaître le catalyseur chiral parmi les cinq catalyseurs du schéma.

MÉTHODE
Dans un schéma réactionnel, les liaisons en trait gras ou hachuré signalent les carbones asymétriques. Les compter avant et après chaque flèche ; ici $1+2=3$, le total attendu dans le menthol.

2.3 Le bilan global du procédé s'écrit : myrcène + X + Y → (−)-menthol. Donner les formules brutes de X et Y.

Données utiles myrcène $C_{10}H_{16}$; (−)-menthol $C_{10}H_{20}O$

La diéthylamine consommée à l'étape 1 est restituée à l'étape 3 : elle n'apparaît pas dans le bilan. Les seuls autres réactifs sont l'eau (étape 3) et le dihydrogène (étape 5).

Vérification : $C_{10}H_{16} + H_2O + H_2 \longrightarrow C_{10}H_{20}O$. Il y a de chaque côté 10 C, $16 + 2 + 2 = 20$ H et 1 O.

X et Y sont H_2O et H_2.

MÉTHODE
Pour un bilan global, additionner les équations des étapes puis rayer toute espèce formée dans une étape et consommée dans une autre. Les catalyseurs n'y figurent jamais.

3 Présenter de façon détaillée les points positifs du procédé Takasago par rapport au procédé au thymol, au regard des deux principes de la chimie verte fournis.

Données utiles $M(H) = 1{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(C) = 12{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; bilan du procédé (2.3) ; rendement de 12,5 % (1.5)

Principe n° 9 : catalyse sélective. Les deux procédés utilisent des catalyseurs, mais le nickel du procédé au thymol n'est pas sélectif : il conduit aux 8 stéréoisomères. Dans le procédé Takasago, le catalyseur chiral de l'étape 2 impose la configuration du premier carbone asymétrique, et l'étape 4 ne forme qu'un seul stéréoisomère. Seul le (−)-menthol est obtenu.

Principe n° 2 : économie d'atomes. Pour le procédé Takasago, de bilan $C_{10}H_{16} + H_2O + H_2 \longrightarrow C_{10}H_{20}O$:

$M(C_{10}H_{20}O) = 10 \times 12{,}0 + 20 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 156{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(C_{10}H_{16}) = 136{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H_2O) = 18{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H_2) = 2{,}0\ g \cdot mol^{-1}$.

$$UA = \frac{M(\text{menthol})}{M(\text{myrcène}) + M(H_2O) + M(H_2)} = \frac{156{,}0}{136{,}0 + 18{,}0 + 2{,}0} = 1$$

Tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le produit recherché, d'autant que la diéthylamine est recyclée.

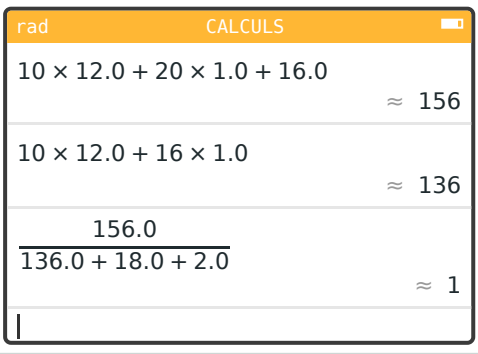
Dans le procédé au thymol, les atomes des réactifs passent tous dans le mélange de menthols, mais le produit recherché n'en est qu'un huitième : les 7 autres stéréoisomères sont des sous-produits. Rapportée au seul (−)-menthol, l'utilisation atomique tombe à $UA = \frac{1}{8} = 0{,}125$.

Le procédé Takasago respecte mieux les deux principes : catalyse sélective donnant le seul (−)-menthol et $UA = 1$, contre 8 stéréoisomères et $UA = 0{,}125$ pour le procédé au thymol.

PIÈGE
Se contenter de recopier les deux principes. La rigueur est notée : chaque argument s'appuie sur un fait du sujet (8 stéréoisomères, catalyseur chiral, recyclage) et l'économie d'atomes se chiffre avec UA.

COMPRENDRE
Les deux procédés ne font qu'additionner des molécules : c'est le manque de sélectivité, non la réaction elle-même, qui fait perdre des atomes au procédé au thymol. Il impose aussi de nombreuses séparations.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Une micropile à combustible

Bac S 2016 Asie (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

Q Question préalable. Vérifier que l'énergie volumique de la batterie photographiée est en accord avec les données énergétiques des batteries usuelles.

Données utiles batterie Li-ion : $E = 7{,}98$ W·h (photographie) ; hauteur $h = 62$ mm ; largeur $L = 50$ mm ; épaisseur $\ell = 5{,}0$ mm ; Li-ion : $0{,}25$ à $0{,}60$ W · h/cm^3

La photographie indique une batterie Li-ion stockant l'énergie $E = 7{,}98$ W·h.

Volume de la batterie, dimensions converties en cm :

$$V_{\text{bat}} = h \times L \times \ell = 6{,}2 \times 5{,}0 \times 0{,}50 = 15{,}5 \text{ cm}^3 \approx 16 \text{ cm}^3$$

Énergie volumique :

$$E_{\text{vol}} = \frac{E}{V_{\text{bat}}} = \frac{7{,}98}{6{,}2 \times 5{,}0 \times 0{,}50} = 0{,}51 \text{ W} \cdot \text{h/cm}^3$$

$E_{\text{vol}} = 0{,}51$ W · h/cm^3 : valeur comprise entre $0{,}25$ et $0{,}60$ W · h/cm^3, en accord avec le tableau pour une batterie Li-ion.

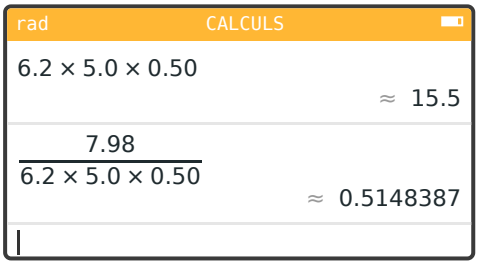
PIÈGE

Le tableau est en W · h/cm^3 : avec des dimensions laissées en millimètres, on obtient $5{,}1 \times 10^{-4}$ W · h/mm^3, valeur qui ne peut pas être comparée directement au tableau.

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme les dimensions (62 mm, 50 mm, $5{,}0$ mm). L'énergie n'est pas donnée dans le texte : elle se lit sur l'étiquette de la batterie, avec la tension $3{,}8$ V, inutile ici.

À LA CALCULATRICE



P Problème. Dans l'hypothèse d'une micropile DMFC, calculer la taille du réservoir de méthanol assurant la même autonomie au téléphone qu'une batterie Li-ion, puis exercer un regard critique sur la valeur trouvée.

Données utiles $E = 7{,}98$ W·h ; 1 W·h $= 3600$ J ; $U = 0{,}50$ V ; rendement $\eta \approx 40\ \%$; charge d'une mole d'électrons : $F = 96{,}5 \times 10^3$ C ; $\rho = 0{,}792\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; masses molaires atomiques ; $V_{\text{bat}} = 15{,}5\ \text{cm}^3$ (Q)

1. Énergie à fournir. Même autonomie signifie même énergie délivrée au téléphone que la batterie :

$E = 7{,}98 \times 3600 = 2{,}87 \times 10^4$ J.

2. Charge électrique. Comme $E = Q \times U$: $Q = \dfrac{E}{U} = \dfrac{2{,}87 \times 10^4}{0{,}50} = 5{,}75 \times 10^4$ C.

3. Quantité d'électrons. Une mole d'électrons transporte la charge F :

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{5{,}75 \times 10^4}{96{,}5 \times 10^3} = 0{,}595 \text{ mol.}$$

4. Quantité de méthanol. À l'anode, $\text{CH}_3\text{OH}\,(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}_2\,(\text{g}) + 6\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 6\,\text{e}^-$: une mole de méthanol consommée libère six moles d'électrons.

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{e}^-)}{6} = \frac{0{,}595}{6} = 9{,}92 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le dioxygène, prélevé dans l'air, n'est pas limitant.

5. Volume de méthanol pour un rendement de 100 %.

$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 12{,}0 + 4 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 32{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH}) \times M(\text{CH}_3\text{OH})}{\rho} = \frac{9{,}92 \times 10^{-2} \times 32{,}0}{0{,}792} = 4{,}01\ \text{cm}^3$$

6. Prise en compte du rendement. La pile ne restitue que $40\ \%$ de cette énergie : il faut davantage de méthanol.

$$V_{\text{rés}} = \frac{V}{\eta} = \frac{4{,}01}{0{,}40} = 10\ \text{cm}^3$$

7. Regard critique. Ce volume (10 mL) est du même ordre de grandeur que celui de la batterie, et inférieur : $10\ \text{cm}^3$ contre $15{,}5\ \text{cm}^3$. Avec la même hauteur et la même largeur que la batterie, le réservoir aurait une épaisseur de $\dfrac{10}{6{,}2 \times 5{,}0} = 0{,}32$ cm, soit environ 3 mm : la valeur est réaliste pour un téléphone. Elle correspond à $0{,}80\ \text{W} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$, davantage qu'une batterie Li-ion, ce qui confirme l'intérêt annoncé du méthanol.

Le gain reste cependant modeste : il faut ajouter le volume de la micropile elle-même et l'eau consommée à l'anode, et le rendement n'est qu'un ordre de grandeur. Le méthanol est de plus très inflammable et toxique (ingestion, contact, inhalation) : le réservoir doit être parfaitement étanche. L'avantage principal est la recharge rapide du réservoir.

$V_{\text{rés}} \approx 10\ \text{cm}^3$ de méthanol (10 mL) : réservoir un peu plus petit que la batterie Li-ion ($15{,}5\ \text{cm}^3$), donc de taille réaliste.

PIÈGE
Multiplier par $0{,}40$ au lieu de diviser : on trouverait $1{,}6\ \text{cm}^3$. Un rendement inférieur à 1 impose de consommer plus de méthanol que le calcul idéal, jamais moins.

PIÈGE
Utiliser la tension 3,8 V de la batterie dans $E = Q \times U$. La charge est débitée par la pile sous $U = 0{,}50$ V ; oublier de convertir les W·h en joules fausse aussi Q.

MÉTHODE
Chaîne à retenir pour toute pile : énergie → charge ($Q = E/U$) → électrons (Q/F) → réactif (demi-équation) → masse → volume. Garder les valeurs non arrondies en mémoire ; le résultat final a deux chiffres significatifs, comme U et η.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$7.98 \times 3600 \approx 28728$

$\frac{7.98 \times 3600}{0.50} \approx 57456$

$\frac{57\,456}{96.5 \times 10^3} \approx 0.595399$

$\frac{\frac{57\,456}{96.5 \times 10^3}}{6} \approx 0.09923316$

$\frac{\frac{\frac{57\,456}{96.5 \times 10^3}}{6} \times 32.0}{0.792} \approx 4.009421$

$\frac{4.009420631}{0.40} \approx 10.02355$

$\frac{10}{6.2 \times 5.0} \approx 0.3225806$

$\frac{7.98}{10} \approx 0.798$