

EXERCICE I (sur 5 points) _Le 6 août 2012, Curiosity, le Rover de la mission martienne, a posé ses bagages sur Mars pour y étudier son sol. Laboratoire de haute technologie, Curiosity comprend de nombreux instruments dont un sur lequel la France a beaucoup travaillé : ChemCam. Cet appareil analyse par spectrométrie la lumière d'un plasma issue d'un tir laser sur les roches, permettant de remonter à la composition du sol.

Données :

- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s ;
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹
- 1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J.

1. Le laser de ChemCam

Document 1. Principe de fonctionnement de Chemcam

ChemCam met en œuvre la technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) d'analyse spectroscopique induite par ablation laser. Son laser pulsé émet un rayonnement à **1067 nm** délivrant environ **15 mJ** pour une durée d'impulsion de **5 ns**. L'interaction du faisceau laser pulsé de forte puissance avec un matériau provoque un échauffement brutal de la surface éclairée, une vaporisation et une ionisation sous forme d'un plasma. Il est important de comprendre que le plasma se formera si, au niveau de la cible, la puissance par unité de surface (ou l'irradiance) est supérieure à un seuil de **1,0 GW.cm⁻²**. C'est pourquoi ChemCam est pourvu d'un système de focalisation du faisceau laser qui est tel qu'au niveau de la cible le diamètre du faisceau est d'environ **D = 350 μm**.

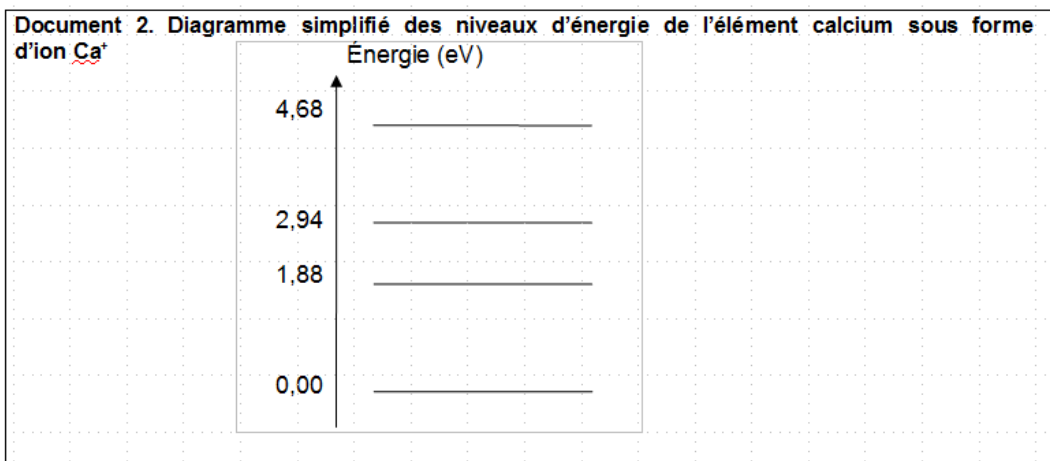
Dans ces conditions, les atomes et les ions éjectés sont alors dans des niveaux d'énergie excités. En se désexcitant, ils émettent un rayonnement qui est analysé par spectroscopie entre **250 et 900 nm**. On obtient ainsi un spectre d'émission atomique. La détermination des longueurs d'onde de raies présentes sur ce spectre permet d'identifier les atomes ou ions présents dans la cible.

- 1.1. Donner deux propriétés du laser.
- 1.2. Le laser de ChemCam émet-il de la lumière visible ? Justifier.
- 1.3. Montrer que les caractéristiques du faisceau laser utilisé par ChemCam permettent bien d'obtenir une irradiance suffisante pour créer un plasma.

2. Test de fonctionnement de l'analyseur spectral de ChemCam.

Afin de vérifier que l'analyseur spectral de ChemCam fonctionne bien, on réalise au laboratoire le spectre d'émission atomique d'une roche témoin contenant l'élément calcium.

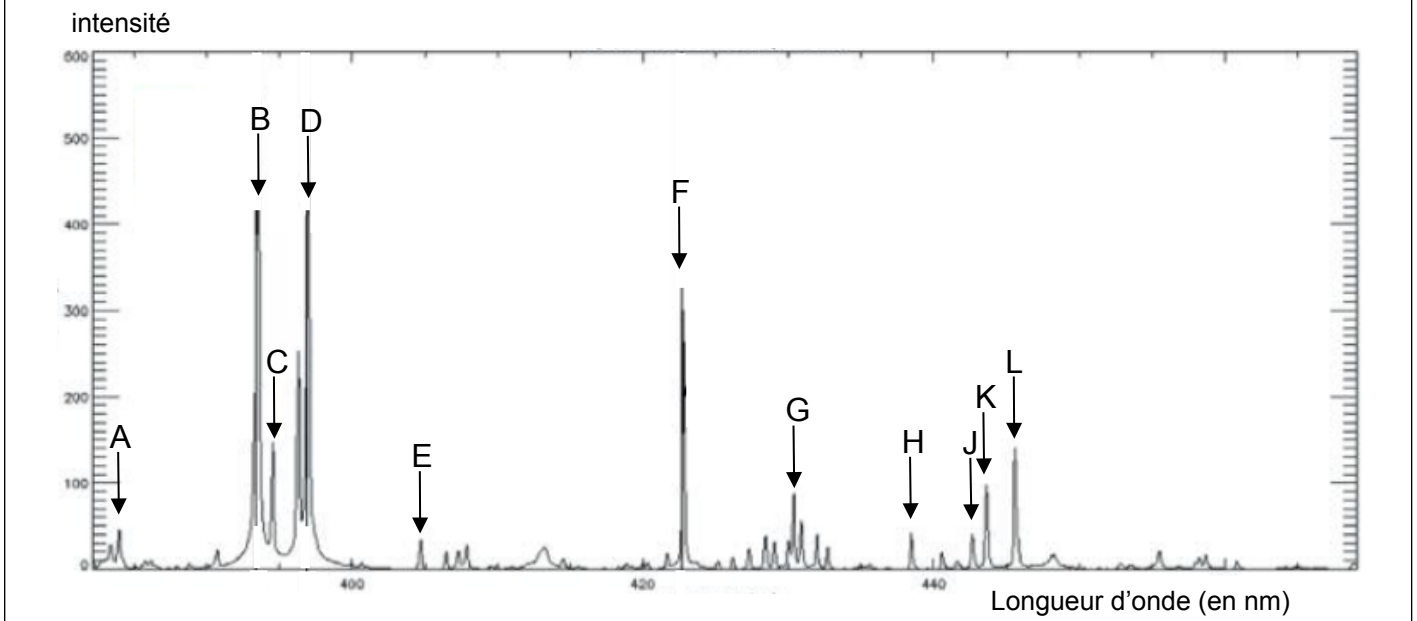
- 2.1. Justifier pourquoi deux atomes (ou ions) différents ne donnent pas le même spectre d'émission.
- 2.2. À l'aide du document 2, identifier, pour l'ion Ca⁺, la transition énergétique correspondant à la raie de longueur d'onde 423 nm. Détailler votre démarche.
- 2.3. Le document 4 présente le spectre de la roche témoin. L'analyseur spectral de ChemCam fonctionne-t-il correctement ? Justifier.



Document 3. Longueurs d'onde (en nm) des raies d'émission entre 380 nm et 460 nm de l'élément Ca sous forme d'ion Ca⁺

| | | | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Calcium | 394 | 397 | 423 | 443 | 444 | 446 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Document 4. Spectre d'émission atomique de la roche témoin réalisé par l'analyseur spectral de ChemCam dans le cadre du test de fonctionnement



EXERCICE II (sur 6 points)

Sensibles à la nécessaire réduction des émissions des gaz à effet de serre autant qu'à l'économie financière réalisée, les particuliers désireux de faire construire leur maison d'habitation s'orientent de plus en plus vers l'écoconstruction.

Pour maîtriser au mieux la dépense énergétique, plusieurs points de vigilance sont à considérer : l'isolation, la ventilation, la qualité des ouvertures et la maîtrise des ponts thermiques (endroits du bâtiment où la chaleur s'échappe plus vite).

1. Isolation et chauffage

L'étude porte sur une maison, sans étage et de surface habitable **68 m²**, dont l'isolation du sol, des murs extérieurs et des combles (espaces sous la toiture) est prévue selon les données du tableau suivant :

| | Surface S (m ²) | Matériaux | Épaisseur e (cm) | Conductivité thermique λ (W.m ⁻¹ K ⁻¹) | Résistance thermique R _{th} (S.I.) |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------|---|---|
| Sol | 70 | mortier chaux | 25 | 0,17 | 0,021 |
| Vitres | 15 | triple vitrage verre/air | 3,6 | 0,023 | 0,10 |
| Combles (espaces sous la toiture) | 79 | gypse / cellulose | 1,3 | 0,35 | 0,053 |
| | | granulé de chanvre | 20 | 0,048 | |
| Murs extérieurs | 85 | enduit plâtre | 1,5 | 0,50 | |
| | | briques plâtrières | 5,0 | 0,80 | |
| | | panneaux liège expansé | 6,0 | 0,040 | |
| | | brique creuse standard | 20 | 0,60 | |
| | | enduit sable/chaux | 2,5 | 1,05 | |

Définition d'une maison passive

On dit d'une maison qu'elle est passive lorsque ses besoins en chauffage sont inférieurs à **15 kWh par m² habitable** et par an contre **250 à 300 kWh par m² habitable et par an** en moyenne pour les besoins en chauffage d'un bâtiment classique. **1 kWh correspond à 3,6 MJ.**

Résistance thermique d'une paroi d'isolation

La résistance thermique R_{th} d'une paroi plane a pour expression : $R_{th} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$ où e est l'épaisseur du matériau (m), λ la conductivité thermique caractérisant le matériau ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) et S la surface de la paroi (m^2).

En pratique, une paroi est constituée de plusieurs couches de matériaux d'épaisseur et de conductivité différentes. Dans ce cas, les résistances thermiques de chaque couche s'additionnent.

Flux thermique

Le flux thermique Φ exprimé en watt (W), est l'énergie transférée à travers une paroi par unité de temps.

Son expression est : $\Phi = \frac{Q}{\Delta t}$ où Q est l'énergie thermique (J) et Δt la durée du transfert (s).

Lorsque les températures extérieure T_e et intérieure T_i sont constantes au cours du temps, avec $T_i > T_e$, le flux thermique peut s'exprimer aussi par : $\Phi = \frac{T_i - T_e}{R_{th}}$ où R_{th} est la résistance thermique de la paroi considérée.

- 1.1. Déterminer, par analyse dimensionnelle, l'unité d'une résistance thermique.
- 1.2. Pour une surface donnée à isoler, expliquer qualitativement dans quel sens doivent évoluer les caractéristiques d'une paroi pour augmenter l'isolation de l'habitation.
- 1.3. Calculer la résistance thermique des murs extérieurs R_m , en précisant l'unité.
- 1.4. Pour obtenir une résistance thermique identique à celle des combles, quelle devrait être la valeur de l'épaisseur d'une couche de laine de verre de conductivité thermique $\lambda = 0,038 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$?
On suppose que l'on utilise uniquement ce matériau.
- 1.5. Dans la région où est prévue la construction de la maison, la température extérieure moyenne du sol en hiver est d'environ **10°C** et celle de l'air extérieur, **4°C**.
Un poêle à bois maintient la température intérieure de la maison constante à $T_i = 19°C$.
Pendant une journée, les valeurs des transferts thermiques sont alors :
 - pour les murs extérieurs : $Q_m = 56 MJ$;
 - pour les vitres : Q_v ;
 - pour le sol : $Q_s = 37 MJ$;
 - pour les combles : $Q_c = 24 MJ$.
 - 1.5.1. Préciser le sens dans lequel s'effectuent les transferts thermiques.
 - 1.5.2. Calculer Q_v ; en déduire la valeur de la chaleur fournie par un poêle à bois pendant une journée.
- 1.6. Dans ces conditions, si, par an, la période de chauffage dure 100 jours, peut-on considérer la maison comme passive ?

2. Incident sur le chantier

Une grue soulève un sac de sable. Le câble cède lorsque le sac est à une hauteur h par rapport au sol. Le sac tombe alors en chute libre avec une vitesse initiale supposée nulle. Au même moment un technicien, équipé des protections réglementaires et situé à une distance d du point de chute du sac, se déplace à vitesse constante en direction du point d'impact du sac avec le sol.

Le sac et le technicien sont repérés par leurs centres respectifs.

Le référentiel terrestre est supposé galiléen et on lui associe le repère (O,i,j) :

O point d'impact du sac avec le sol, i horizontal et j vertical vers le haut.

Le technicien se déplace donc parallèlement avec l'axe des x .

Données :

- intensité de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$;
- hauteur initiale du centre du sac de sable : $h = 6,2 \text{ m}$;
- distance initiale entre le technicien et le point de chute du sac de sable : $d = 2,5 \text{ m}$;
- vitesse de déplacement du technicien : $v_{\text{tech}} = 1,1 \text{ m.s}^{-1}$.

2.1. Faire un schéma de la situation initiale sans souci d'échelle en représentant notamment le vecteur vitesse associé au déplacement du technicien ainsi que les distances h et d .

2.2. Montrer que, selon l'axe vertical, l'équation horaire du mouvement du centre du sac de sable est :

$$y_s = -4,9 t^2 + 6,2 \quad \text{avec } y_s \text{ en mètre et } t \text{ en seconde.}$$

2.3. Cette situation entraîne-t-elle un risque d'accident corporel sur le chantier pour le technicien ? On ne se contentera pas d'une affirmation, on justifiera .

Le candidat est évalué sur ses capacités à concevoir et à mettre en œuvre une démarche de résolution.

Toutes les prises d'initiative et toutes les tentatives de résolution, même partielles, seront valorisées.

EXERCICE III (sur 9 points)

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.

| Ester | Odeur |
|----------------------|---------|
| méthanoate d'éthyle | fruitée |
| méthanoate de butyle | fruitée |
| éthanoate de méthyle | fruitée |
| éthanoate de propyle | poire |

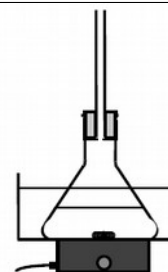
| Ester | Odeur |
|---------------------|--------|
| éthanoate de butyle | pomme |
| éthanoate d'octyle | orange |
| propanoate d'éthyle | fraise |
| butanoate d'éthyle | ananas |

De tous temps, certains « nez » éduqués ont été capables de distinguer des odeurs très voisines et d'identifier ainsi des esters. De nos jours, les espèces organiques peuvent être identifiées par des méthodes spectroscopiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, etc.).

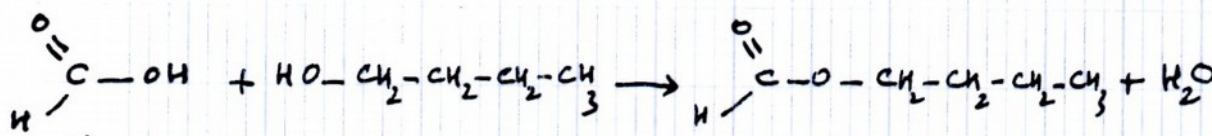
Il est relativement aisé de passer d'un produit ayant une odeur âcre, comme l'acide formique, à l'odeur fruitée d'un ester. C'est ce qu'illustre le protocole décrit ci-après de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique.

Protocole

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C. Sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide formique, puis 18,0 mL de butan-1-ol, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Surmonter l'erlenmeyer contenant le mélange d'un réfrigérant à air, le placer dans le bain-marie et assurer une agitation douce.



L'équation de la réaction de synthèse est :



acide formique butan-1-ol méthanoate de butyle eau On se propose d'étudier les caractéristiques de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique puis d'identifier des esters.

Le candidat utilisera ses connaissances ainsi que les informations fournies sur les pages suivantes

1. Réaction de synthèse du méthanoate de butyle et son mécanisme

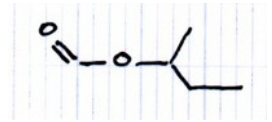
1.1. Quel est le nom en nomenclature officielle de l'acide formique ?

1.2. Recopier l'équation de la réaction de synthèse étudiée en utilisant une écriture topologique.

a) Encadrer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.

b) considérer l'isomère ci-contre du méthanoate de butyle :

- donner sa formule brute et son nom
- possède-t-il des énantiomères ou des diastéréoisomères ? (justifier et si oui les dessiner)



1.3. Justifier la modélisation de l'étape (a) du mécanisme réactionnel dans le **document 1**.

1.4. Après avoir recopié les étapes (c) et (e), compléter chaque étape à l'aide des flèches courbes nécessaires. Pour chacun des cas, indiquer s'il s'agit d'une formation ou d'une rupture d'une liaison.

1.5. Comment peut-on expliquer l'existence des charges positives portées par les atomes d'oxygène et de carbone dans l'étape (e) ? (données : $Z(C)=6$, $Z(O)=8$, $Z(N)=7$, $Z(H)=1$, $Z(Cl)=17$)

2. Optimisation du protocole de synthèse

2.1. Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stœchiométrique ? Justifier. (utiliser les données fournies en fin d'exercice) . y a-t-il un réactif limitant ?

2.2. Identifier dans le **document 2**, la courbe correspondant au protocole décrit. Justifier.

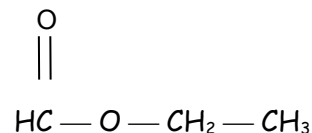
2.3. Déterminer le rendement de la synthèse dans le cas de ce protocole. (définition du rendement :
rendement = masse (produit) obtenue / masse (produit) théorique espérée)

2.4. Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle. Quelles sont les meilleures conditions (justifier)

3. Identification d'esters

La distinction des esters par l'odeur peut être incertaine, en particulier dans le cas du méthanoate d'éthyle et de l'éthanoate de méthyle.

La formule semi-développée du méthanoate d'éthyle est :



3.1. Ecrire la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle.

3.2. La spectroscopie IR permet-elle de distinguer l'éthanoate de méthyle du méthanoate d'éthyle ? Justifier.

3.3. Associer chacun des spectres RMN du **document 3** à l'ester correspondant. Justifier.

DOCUMENTS DE L'EXERCICE II

Données :

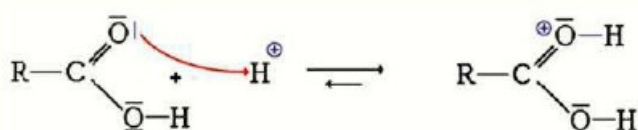
> masse molaire moléculaire et densité :

| Espèce chimique | Masse molaire moléculaire (g.mol ⁻¹) | Densité |
|-----------------|--|---------|
| acide formique | 46,0 | 1,22 |
| butan-1-ol | 74,0 | 0,81 |

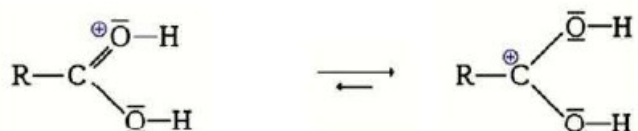
> masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ $d_{\text{liquide}} = \rho_{\text{liquide}} / \rho_{\text{eau}}$

Document 1. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanoate de butyle

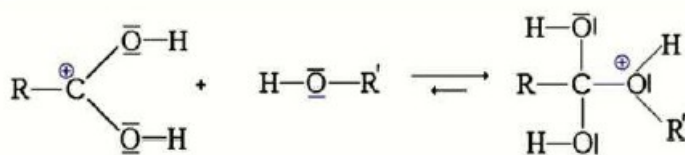
Étape (a) :



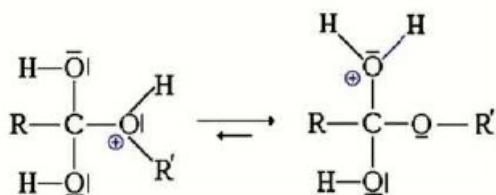
Étape (b) :



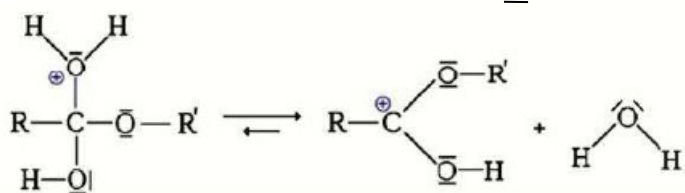
Étape (c) :



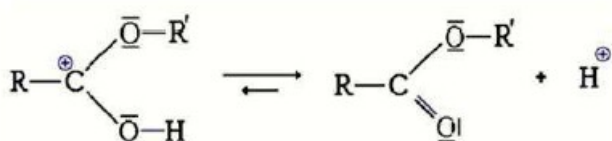
Étape (d) :



Étape (e) :



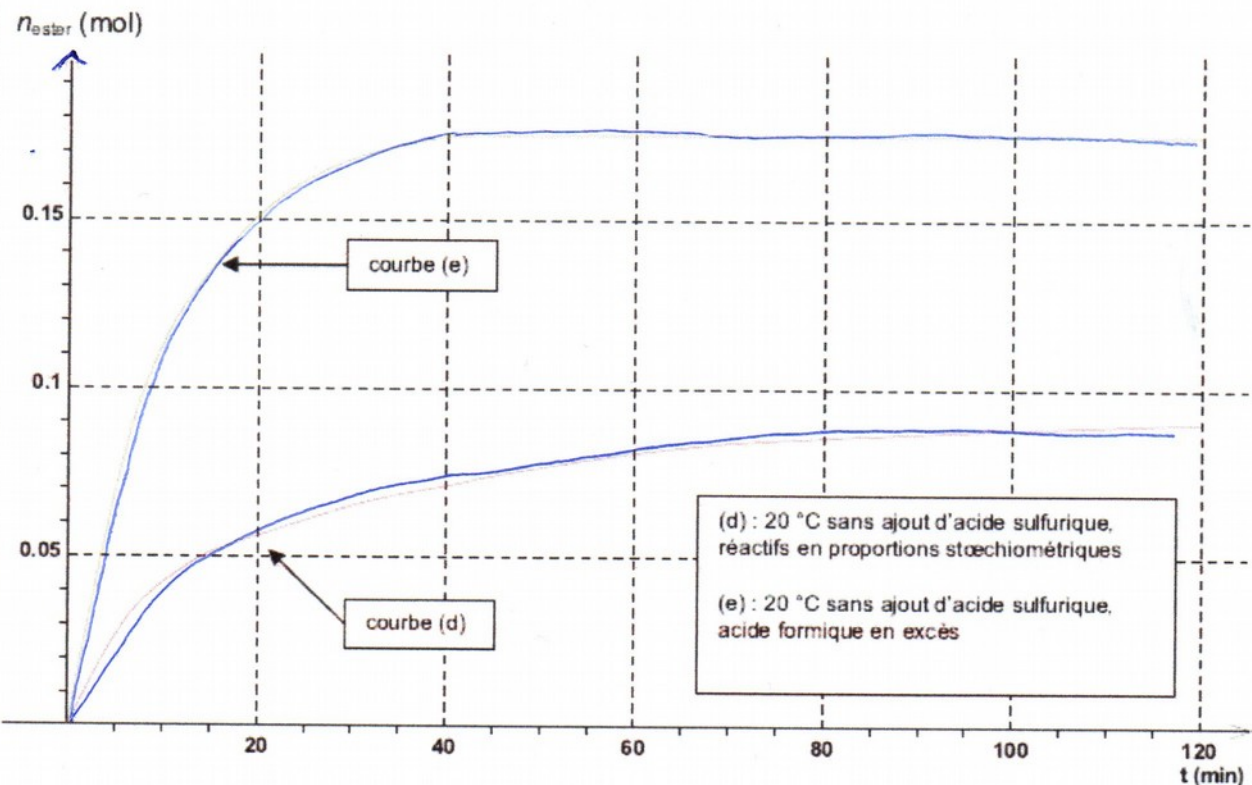
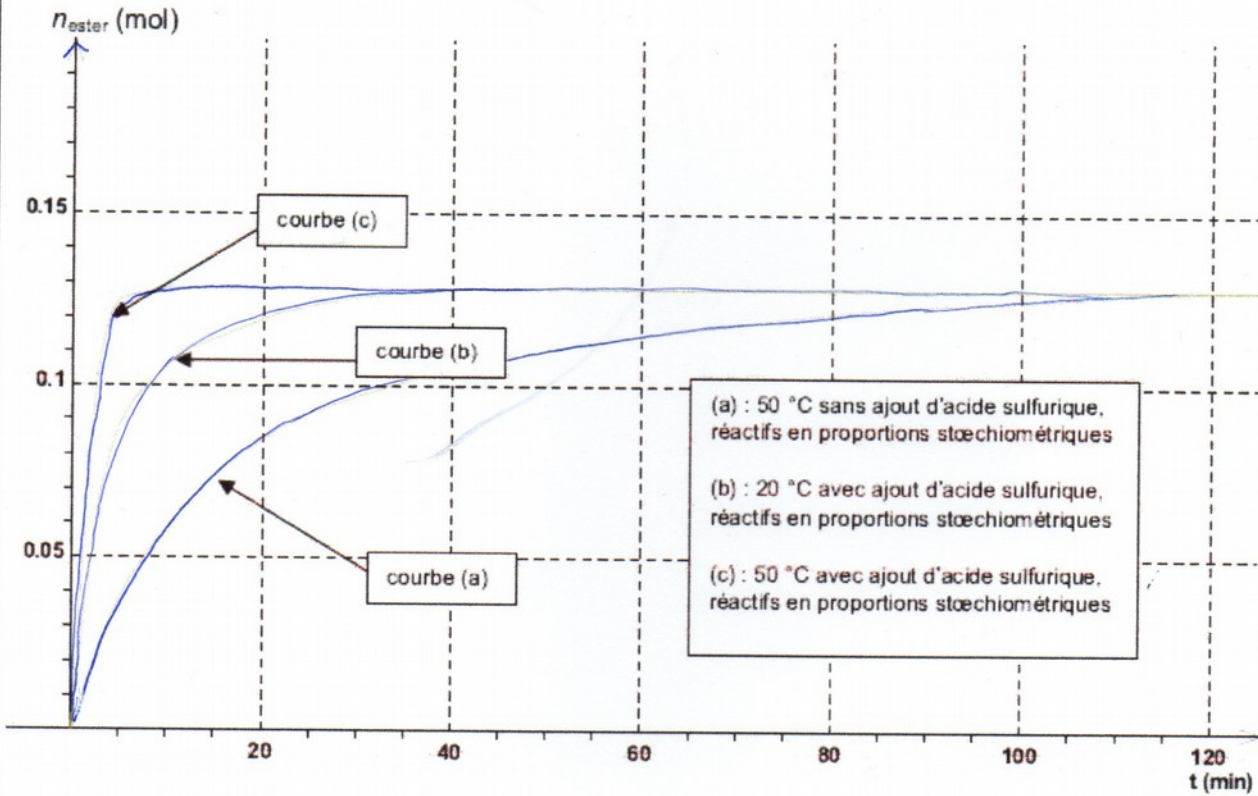
Étape (f) :



Document 2. Etude expérimentale de la synthèse du méthanoate de butyle

Pour optimiser cette synthèse, des études expérimentales sont menées dans différentes conditions. La quantité initiale de butan-1-ol utilisée est celle du protocole. Les résultats sont représentés par les graphiques ci-dessous :

Document 2.a.



Document 3. Spectres de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle et du méthanoate d'éthyle

