

## Correction du DS8 de remplacement du 7/4/2016

Commentaires	Corrigé rédigé
<p style="color: purple;">Ne pas oublier le terme « galiléen »</p> <p style="color: purple;">Question 3 : Attention : la justification du d) est périlleuse, il ne s'agit pas de composition des vitesses.... Mais de dilatation du temps. N'essayez pas de faire des dessins pour l'expliquer.</p> <p style="color: purple;">T augmente quand v augmente ne signifie pas que c'est proportionnel...</p> <p style="color: purple;">Le calcul est nécessaire</p>	<p><b>EXERCICE 1 :</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Postulat d'Einstein : la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide est la même dans tous les référentiels galiléens.</li> <li>2. L'évènement 1 est l'entrée du train dans le tunnel à l'instant <math>t_1</math> et l'évènement 2 est la sortie du tunnel à l'instant <math>t_2</math>.</li> <li>3. Evènements simultanés : il y a deux bonnes réponses.             <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Dans le référentiel des vaisseaux, les 2 vaisseaux extrêmes reçoivent le signal en même temps : les 2 évènements sont simultanés car les distances parcourues par le faisceau sont identiques.</li> <li>d) Dans le référentiel terrestre, l'un des faisceaux extrêmes reçoit le signal avant l'autre. (les évènements ne sont pas simultanés dans le référentiel en mouvement)</li> </ol> </li> <li>4. Les 2 évènements considérés sont : la fusée part de la Terre et la fusée arrive sur la Lune ; La durée propre est la durée mesurée dans le référentiel dans lequel les 2 évènements se produisent au même endroit, donc dans le référentiel de la fusée : réponse c).</li> <li>5. La durée impropre est toujours supérieure à la durée propre et elle dépend de la vitesse du référentiel en mouvement car <math>T = \gamma T_0</math> avec <math>\gamma</math> supérieur à 1. Donc les réponses justes sont c et d.</li> <li>6. D'après la formule de <math>\gamma</math>, on voit que T augmente quand v augmente (proposition c) : en effet, <math>v/c</math> augmente donc <math>1 - v^2/c^2</math> diminue et donc <math>\gamma</math> augmente.</li> <li>7. On utilise la formule <math>T = \gamma T_0</math> avec <math>\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}</math>  En utilisant le fait que <math>\frac{v}{c} = 0,95</math> qui conduit à <math>T = 32s</math> (proposition d)</li> <li>8. <math>T = 3T_0</math> soit <math>\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 3</math> ou <math>\frac{1}{3} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}</math> soit <math>\frac{1}{9} = 1 - \frac{v^2}{c^2}</math> ou <math>\frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{1}{9} = \frac{8}{9} =</math>  Donc <math>v = c\sqrt{\frac{8}{9}} = 2c\sqrt{\frac{2}{9}} = 2c\frac{\sqrt{2}}{3}</math> La proposition c) est juste.</li> </ol>

Attention : isomérisme veut dire isomérisme de constitution ou stéréoisomérisme...

Il y a plusieurs isomères possibles...

Remarque : La représentation de Cram donnée dans l'énoncé n'est pas satisfaisante (place des groupements en avant ou en arrière)...

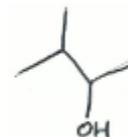
Dessiner le stéréoisomère de manière à ce que le correcteur voit rapidement qu'il est juste... (ne pas changer de conformation par exemple)

Les représentations de gauche sont conformes aux règles de Cram, mais pas celle de droite (qui est à celle de l'énoncé)

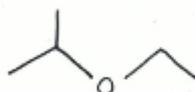
## EXERCICE 2 :

### 1. Isomérisme du 3-Méthylbutan-1-ol :

- a) La formule brute de la molécule est :  $C_5H_{12}O$   
b) L'isomérisme est la relation qu'il existe entre deux molécules qui ont même formule brute mais ne sont pas superposables.  
c) Isomère de position : le 3-méthylbutan-2-ol de formule topologique :



- d) Isomère de fonction :

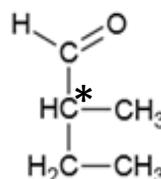


- e) Isomère de chaîne : le pentan-1-ol de formule topologique

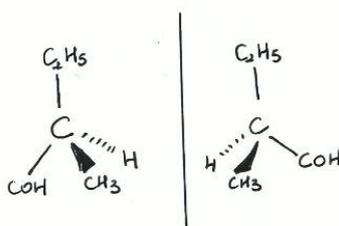


### 2. Synthèse asymétrique

- a) Dans le domaine pharmacologique, il peut être nécessaire de disposer d'un énantiomère pur, car le stéréoisomère peut avoir des propriétés très différentes, voire toxiques.  
b) Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé mélange racémique.  
c) Un carbone asymétrique est un carbone qui porte 4 substituants différents.  
d) Le carbone responsable de la chiralité de la molécule A est le carbone asymétrique.

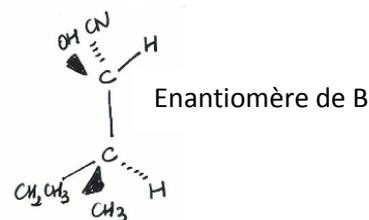
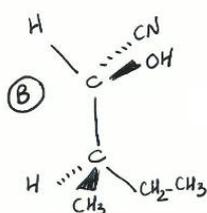


- e) La molécule A possède 2 stéréoisomères de configuration :



Remarque : il n'est pas utile de développer les positions des atomes ailleurs qu'autour du carbone asymétrique.

- f) Enantiomère de la molécule B :  
(c'est l'image dans un miroir plan de B) :



Dire qu'ils ne sont pas identiques, ni énantiomères ne suffit pas : il faut le prouver donc faire des dessins...

Les propriétés chimiques sont différentes également, mais c'est plus long à mettre en œuvre (voir TP)

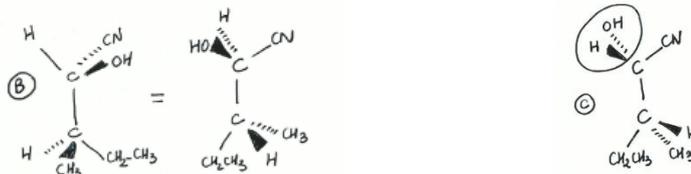
Il y a une infinité de conformations, vous avez le choix.

Il est demandé d'identifier, en justifiant, donc au moins faire référence au nom (la nomenclature est liée au groupe), c'est mieux d'écrire la fonction.

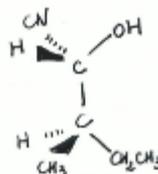
... et pas méthanoate d'éthyle ! le C de la fonction « compte »...

On vous demande de justifier, vous devez donc expliquer brièvement votre choix et ne pas répondre seulement: « le chauffage à reflux est le montage B »

- g) B et C sont des diastéréoisomères : sur les schémas ci-dessous, on voit que pour obtenir C à partir de B, il faut échanger seulement les 2 groupes H et OH d'un des carbones asymétriques.



- h) Etant des diastéréoisomères, les molécules B et C n'ont pas les mêmes propriétés physiques : il est donc facile de les différencier par leur température de fusion par exemple.
- i) La conformation décalée est représentée on peut donc envisager par exemple l'éclipsée :



On ne peut pas isoler deux conformères, la même molécule changeant de conformation sans arrêt... on ne peut donc pas distinguer expérimentalement deux conformères.

### EXERCICE 3 :

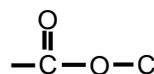
#### 1 Réaction de Synthèse

- 1.1 L'acide acétique, ou acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , comporte la fonction acide carboxylique car il contient le groupe carboxyle



L'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  comporte la fonction alcool (groupe hydroxyle  $-\text{OH}$ )

Enfin, l'acétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  est un ester puisqu'il comporte le groupe :



- 1.2 Le nom officiel est : Ethanoate d'éthyle

#### 2 Protocole expérimental

- 2.1 Le montage qu'il convient de choisir pour l'étape 1 est le montage B qui est un montage de chauffage à reflux. Dans le cas du montage à reflux, le ballon doit être surmonté d'un réfrigérant à boules. Il est ouvert en haut donc le mélange contenu dans le ballon est à la pression atmosphérique. Les vapeurs s'élèvent, vont dans le réfrigérant puis se condensent et retombent dans le ballon. Donc, le mélange réactionnel est gardé sous forme liquide dans le ballon.

#### 2.2

Les montages A et C sont des montages de distillation (fractionnée pour A et simple pour C) et non de chauffage à reflux. On pourrait penser à utiliser de tels montages pour séparer le produit formé des réactifs mais on remarque dans le tableau de données que la température d'ébullition de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle sont très proches. Il serait très difficile de les séparer par cette méthode. Une partie de

Recopier l'énoncé ne sert à rien : il faut grouper les notions.

Les ions sont éliminés dans l'eau, en particulier les ions H<sup>+</sup> de l'acide sulfurique. Donc la base sert à éliminer les molécules d'acide éthanoïque restant...

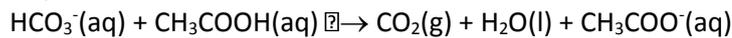
Le tableau d'avancement n'est pas nécessaire si vous argumentez correctement avec les coefficients stœchiométriques

Il y a différentes façons d'interpréter la question : on peut aussi remarquer qu'à cause des pertes dues aux manipulations, il se forme moins d'ester que d'alcool consommé (malgré les coefficients stœchiométriques) et que donc le rendement n'est pas égal à la proportion d'éthanol consommé...

l'éthanol serait extraite du mélange réactionnel.

- 2.3** Etape 1 = Synthèse de l'acétate d'éthyle (ou fabrication de la molécule)  
 Etape 2 = Séparation par relargage (ou extraction par solvant : eau salée)  
 Etape 3 = Purification (ou neutralisation de l'excès d'acide, séchage)

- 2.4** - L'acide sulfurique concentré est un catalyseur de la réaction d'estérification ; sa présence accélère la transformation chimique.
- Un chauffage à reflux accélère la réaction, car la température est un facteur cinétique, tout en empêchant la perte de réactif ou de produit par évaporation.
  - L'eau salée améliore la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique. L'ester est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau.
  - L'ion hydrogénocarbonate est une base. Il élimine l'acide éthanoïque restant en le solubilisant dans l'eau sous forme d'ions éthanoate. L'équation de la réaction qui se produit est :



### 3 Rendement

- 3.1** Construisons le tableau d'avancement de la réaction de synthèse :

<i>Equation de la réaction</i>		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
<i>Etat du système</i>	<i>Avancement (mol)</i>				
<i>Etat initial</i>	$x = 0$	0,1	0,1	0	0
<i>Etat intermédiaire</i>	$x$	0,1 - x	0,1 - x	x	x
<i>Etat final</i>	$x = x_{\text{max}}$	0,1 - $x_{\text{max}}$	0,1 - $x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. On peut donc en conclure que  $x_{\text{max}} = 0,1$  mol. Donc la quantité attendue d'ester,  $n_{\text{th}}(\text{ester}) = x_{\text{max}} = 0,1$  mol.

Par ailleurs, la quantité d'ester réellement obtenue  $n_{\text{exp}}(\text{ester})$  peut être calculée à partir du volume d'ester :

$$n_{\text{exp}}(\text{ester}) = \frac{\rho_{\text{ester}} \times V_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{0,925 \times 5,9}{88,1} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Sachant que le rendement  $R = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ester})}{n_{\text{th}}(\text{ester})}$ , on a donc :  $R = \frac{6,2 \cdot 10^{-2}}{0,10} = 0,62 = 62\%$

- 3.2** La proportion d'éthanol consommée au cours de la réaction est égale à la quantité d'éthanol consommé divisée par la quantité d'éthanol initialement introduit. Or, la quantité d'éthanol consommé est égale à la quantité d'ester formé et la quantité d'éthanol initialement introduit est égal à la quantité maximale d'ester que l'on peut obtenir. Donc, la proportion d'éthanol consommé est bien égale au rendement de la réaction de synthèse.

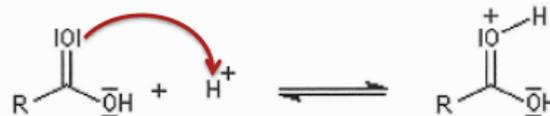
Mais attention, ce raisonnement n'est valable que si l'éthanol est le réactif limitant (ou si l'on a introduit les réactifs en proportions stœchiométriques).

### 4 Mécanisme réactionnel

- 4.1** R -COOH est l'acide éthanoïque donc R est le groupe méthyle CH<sub>3</sub>  
 R'-OH est l'éthanol donc R' est le groupe éthyle C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

4.2

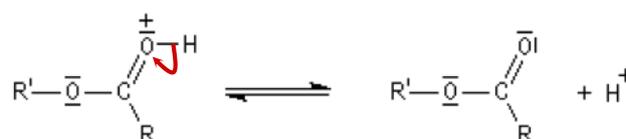
Etape 1



Etape 3



Etape 5



Les flèches courbes représentent les mouvements des doublets d'électrons entre donneurs et accepteurs d'électrons. Elles indiquent quelles sont les liaisons qui vont s'établir ou se rompre.

4.3 L'étape 2 est une addition. L'étape 4 une élimination.

4.4 D'après le mécanisme réactionnel,  $\text{H}^+$  réagit pendant la première étape (étape 1) puis il est régénéré en dernière étape (étape 5). Ainsi,  $\text{H}^+$  entre dans les étapes intermédiaires mais il n'apparaît pas dans le produit final (Ester). Il joue donc le rôle d'un catalyseur et augmente la vitesse de la réaction.

Justifier avec le mécanisme puisque c'est demandé.