

Devoir surveillé de chimie n°4

Samedi 13 Décembre 2025

Durée : 1h30

L'utilisation d'une calculatrice est autorisée pour cette épreuve

Problème 1 : la lampe à acétylène

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU PROBLÈME 1

Zéro absolu : $T = 0 \text{ K}$, $T = -273,15 \text{ °C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Composition approximative de l'air atmosphérique : 80 % diazote, 20 % dioxygène.

Masses molaires, masses volumiques et données thermodynamiques à 298 K :

Espèces	$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$	$\text{CaC}_2(\text{s})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	74,1	64,1	26,0	18,0	18,0	44,0	32,0	28,0
$\rho \text{ (kg L}^{-1}\text{)}$	2,21	2,22		1,0				
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$			226,8		-241,8	-393,5	0	0
$C_{p,m}^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$			44,0		36,2	37,1	29,4	28,7

La lampe à acétylène utilisée par les spéléologues est constituée d'un générateur d'acétylène (appelé également calebonde ou calebombe) relié par un tuyau à un bec d'allumage fixé sur le casque (figure 1a). Le générateur alimenté en carbure de calcium (CaC_2) et en eau permet de produire *in situ* l'acétylène (ou éthyne, C_2H_2) gazeux (figure 1b). Le gaz se dirige ensuite vers le bec où un système d'allumage permet de réaliser la combustion de l'acétylène dans l'air conduisant à l'apparition d'une flamme de très forte intensité.

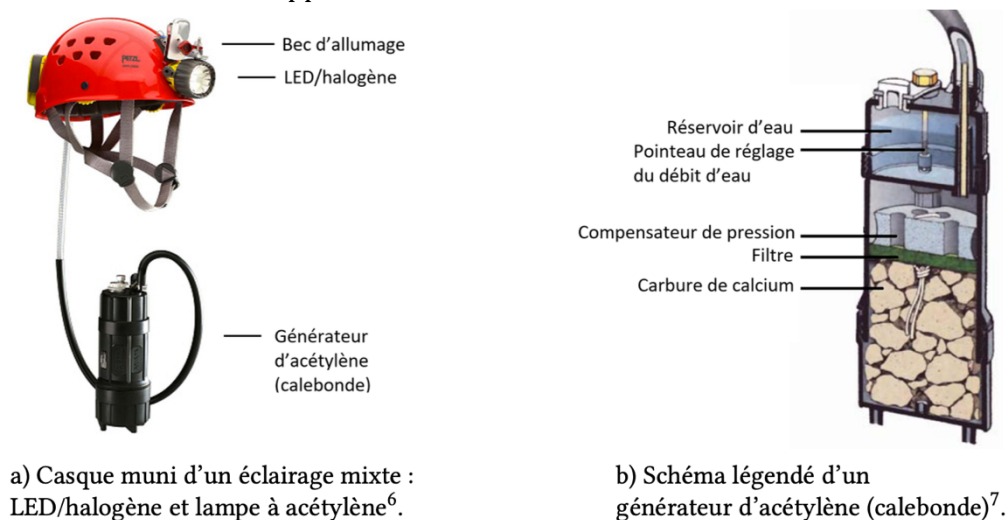


FIGURE 1 – Description des composants de la lampe à acétylène.

Le document 1 ci-après contient des extraits d'une revue de spéléologie détaillant quelques aspects du fonctionnement et de l'application des lampes à acétylène.

¹ <http://petzl.kiev.ua/kaska-petzl-explorer-led-14-e70114>

² <http://www.speleologie.free.fr/materiel.htm>

Document 1 – Du carbure de calcium à l'acétylène

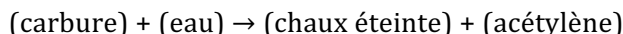
1. LE CARBURE DE CALCIUM

Fabrication industrielle du carbure de calcium

En 1984, la production française était encore de 80 000 tonnes par an sur deux unités. Actuellement, elle a baissé à 40 000 tonnes, dont environ... 50 tonnes pour les spéléologues français! [...] Le carbure de calcium produit industriellement n'est pas pur. Il contient environ 20 % d'impuretés : essentiellement du carbone et de la chaux non combinés, mais aussi divers composés. [...]

La réaction du carbure [de calcium] avec l'eau

[...]



[...] La réaction s'accompagne du dégagement d'une quantité de chaleur égale à 430 kilo-calories : c'est une valeur considérable, elle explique pourquoi le générateur d'acétylène nous réchauffe si agréablement lors des attentes dans les trous froids de nos montagnes ! Autre conséquence, nous constatons qu'un bec dont le débit est de 21 litres par heure va nous procurer 16 h 30 de lumière, et un bec de 14 litres : 25 h, toujours à partir d'un kilogramme de carbure. [...]

2. L'ACÉTYLÈNE

Combustion de l'acétylène

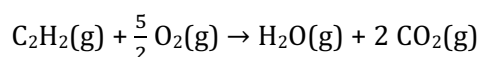
[...] La combustion complète de l'acétylène fournit une flamme blanche aussi lumineuse, vingt fois plus intense que celle du gaz de ville, d'où son intérêt pour l'éclairage public au début du siècle. [...]

Au début du vingtième siècle, certains ont cru déceler dans l'acétylène obtenu à partir du carbure de calcium « l'éclairage du futur », en raison de sa grande puissance lumineuse, alors qu'à la même époque l'éclairage électrique à incandescence et même les tubes néon étaient déjà inventés.

F. Darne, R. Limagne, G. Marbach, E. Sanson, *Spelunca*, 5e série, n°83 (3e trim. 2001).

Partie 1. Principe de fonctionnement de la lampe à acétylène

L'éclairage provient de la flamme issue de la combustion, supposée quantitative, de l'acétylène modélisée par l'équation de réaction suivante :



Considérons la combustion monobare adiabatique de l'acétylène en présence d'un excès de dioxygène à $T_0 = 298 \text{ K}$ sous la pression standard P° .

1. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne à 298 K.
2. Exprimer puis calculer la température finale atteinte par le système contenant initialement 5 mol de dioxygène pour 1 mol d'acétylène. *On supposera les gaz parfaits et on négligera l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires standard à pression constante.*

L'article dont est issu le document 1 indique que la température de la flamme est de l'ordre de 3000 °C dans le dioxygène.

3. Comparer la valeur calculée à la question précédente à celle indiquée ci-dessus. Proposer une origine à l'écart observé entre la valeur calculée et l'ordre de grandeur évoqué.

L'article mentionne également que la température de la flamme est de l'ordre de 2000°C dans l'air.

- Justifier par un calcul la différence de température de flamme lorsque la combustion de l'acétylène se produit dans l'air ou dans le dioxygène, en supposant que le rapport entre les quantités de matière de dioxygène et d'acétylène est maintenu égal à 5.

Partie 2. Utilisation de la lampe à acétylène

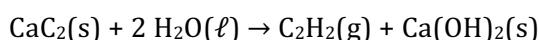
Cette partie s'intéresse à l'utilisation d'une lampe à acétylène dont les caractéristiques sont décrites ci-après.

Le carbure de calcium de qualité technique utilisé contient environ 80 % en masse de carbure de calcium avec comme impureté principale l'oxyde de calcium CaO(s) , communément appelé « chaux vive ».

La lampe consomme 14 litres d'acétylène par heure. La pression de sortie de l'acétylène vaut 1,2 bar pour un débit d'eau correctement réglé. La température de fonctionnement est de 50 °C dans la calebonde.

Le volume du réservoir d'eau est de 200 mL et le volume du réservoir de carbure de calcium est de 300 mL. Il est conseillé de remplir le réservoir au maximum au 2/3 avec le carbure de calcium. La masse maximale de carbure de calcium de qualité technique pouvant être chargée dans la calebonde est alors de 0,48 kg.

Dans le générateur d'acétylène, ou calebonde, l'acétylène $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ gazeux est produit par réaction entre l'eau liquide et le carbure de calcium solide $\text{CaC}_2\text{(s)}$, selon l'équation de réaction ci-dessous. Le sous-produit formé est la « chaux éteinte », $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$.

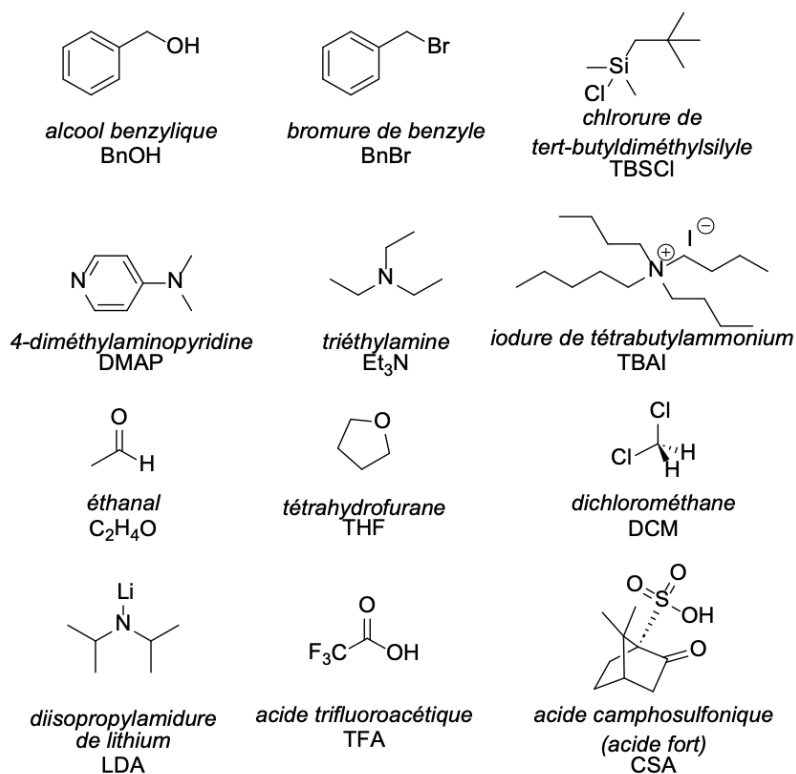


- Calculer l'autonomie maximale d'une lampe à acétylène correctement remplie avec du carbure de calcium de qualité technique. Comparer avec la valeur indiquée dans le document 1. *Toute démarche de résolution sera prise en compte.*
- Calculer le volume minimal d'eau à ajouter au réservoir pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique introduit dans la calebonde. En déduire le nombre de remplissages nécessaires du réservoir d'eau pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique.
- En étudiant la variation de volume du système lors de la formation de l'acétylène, expliquer pourquoi il ne faut surtout pas remplir complètement la calebonde de carbure de calcium.

Problème 2 : Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine

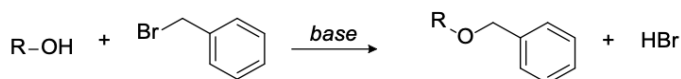
Données pour le problème de chimie organique

Structures et abréviations utilisées



Banque de réactions :

Réaction de protection d'un alcool par un groupement benzyle (Bn)



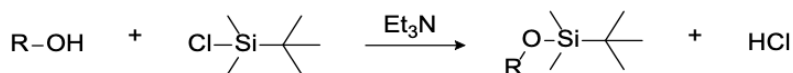
Cette protection résiste :

- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- au dihydrogène H₂ en présence de catalyseur métallique comme Pd ou Pt.
- à Na/NH₃(ℓ) ;
- aux acides de LEWIS (FeCl₃, TiCl₄, etc.).

Réaction de protection d'un alcool par un groupement éther silylé (TBS)



Cette protection résiste :

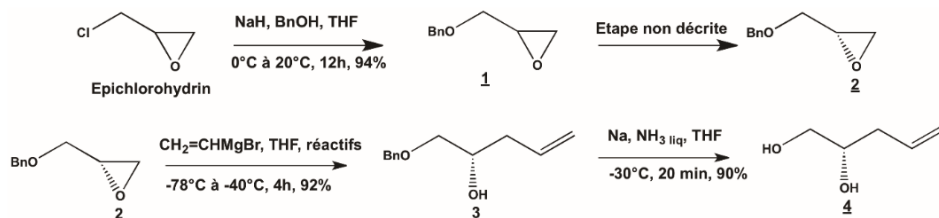
- au dihydrogène H₂ en présence de catalyseur métallique ;
- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- aux acides ;
- aux ions fluorures F⁻.

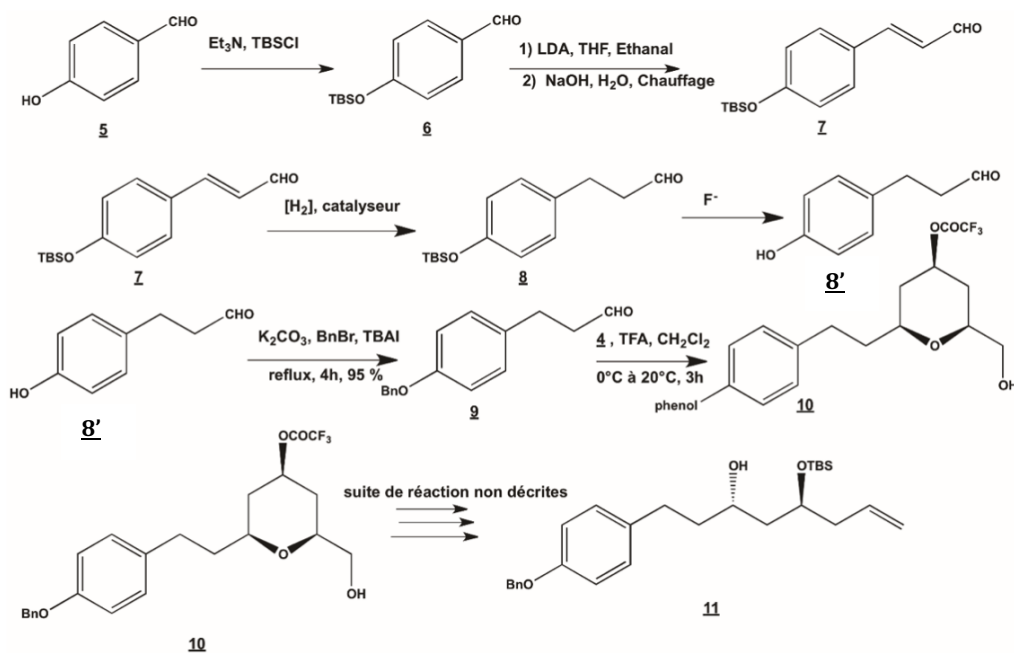
La dodonéine et son isomère l'épidodonéine font partie de la famille des lactones (esters cycliques) insaturées. Ces deux substances ont été extraites d'un arbre le *tapinanthus dodoneifolius* que l'on trouve en Afrique de l'Ouest. Cette plante médicinale est connue pour le traitement des maladies respiratoires et cardiovasculaires, le choléra, les diarrhées, les douleurs abdominales et des blessures abdominales. La synthèse de l'épidodonéine décrite ci-dessous est extraite de la publication suivante : *Dhanraj O. Biradar et al., Tetrahedron 132 (2023), 133242* et nécessite un dérivé du phénol : le benzaldéhyde.

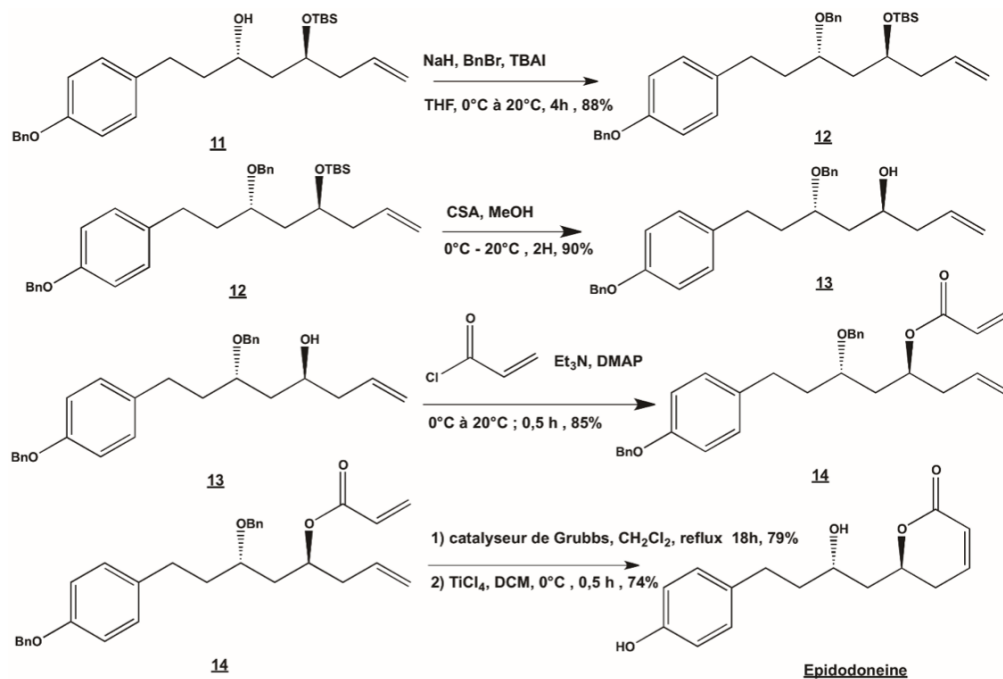
Le précurseur de la synthèse, l'épichlorohydrine, est synthétisé selon la séquence suivante :



8. Proposer un mécanisme pour la formation de **1** à partir de l'épichlorohydrine et donner le nom de la réaction.
9. Donner le descripteur stéréochimique (configuration) du carbone asymétrique dans la molécule **2** en justifiant.
10. Préciser les conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions, etc.) à mettre en œuvre pour la synthèse du réactif $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ à partir du bromure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHBr}$). On ne demande pas de justifier les précautions prises.
11. Proposer un ou des réactifs manquants pour l'étape **2** $\rightarrow$ **3** et proposer un mécanisme pour cette étape. Justifier la régiosélectivité de la réaction.
12. Indiquer l'intérêt de l'étape amenant au composé **1** ainsi que de l'étape **3** $\rightarrow$ **4**.

Le schéma de la suite de la synthèse est donné ci-après.





13. Au cours de l'étape de **6** $\rightarrow$ **7**, les conditions opératoires non détaillées ici, font que l'on néglige toute autre réaction parasite et on suppose que seul le composé **7** va se former. Proposer un mécanisme pour passer du composé **6** à **7**. Donner le nom de la séquence **6** à **7**.
14. Au cours de l'étape **8'** $\rightarrow$ **9**, expliquer pourquoi K_2CO_3 (base faible) est utilisée au lieu d'une base plus forte comme NaH utilisée dans l'étape **11** $\rightarrow$ **12**.
15. Expliquer le but des étapes **11** $\rightarrow$ **12** et **12** $\rightarrow$ **13**.
16. Proposer un mécanisme pour l'étape **13** $\rightarrow$ **14**.
17. Indiquer le rôle de la DMAP et de la triéthylamine. Justifier alors l'atome d'azote de la DMAP mis en jeu lors de son utilisation.
18. La fonction phénol est protégée par deux groupements protecteurs différents. Identifier ces deux groupements et justifier leur utilisation et leur intérêt.

DS 4 : Physique

Samedi 13 décembre 2025 – Calculatrices autorisées – Durée : 1h30

Partie I - Réfrigérateur à compresseur

Le réfrigérateur à compresseur est le réfrigérateur le plus courant dans les cuisines. Comment le reconnaître ? Si votre réfrigérateur fait du bruit de temps en temps, c'est justement à cause du compresseur !

Un réfrigérateur a pour but de refroidir les aliments qu'il contient pour permettre leur conservation. Pour cela, un fluide va décrire un cycle thermodynamique appelé cycle frigorifique. On se propose, dans cette partie, d'étudier un modèle thermodynamique simple du fonctionnement du réfrigérateur.

On considère une machine frigorifique ditherme cyclique basée sur le principe de fonctionnement suivant : " Un fluide frigorigène circule entre les différents organes de la machine. Mis en mouvement par le compresseur, ce fluide refroidit la source froide et réchauffe la source chaude ".

Un schéma simplifié de ce réfrigérateur est donné **figure 1**.

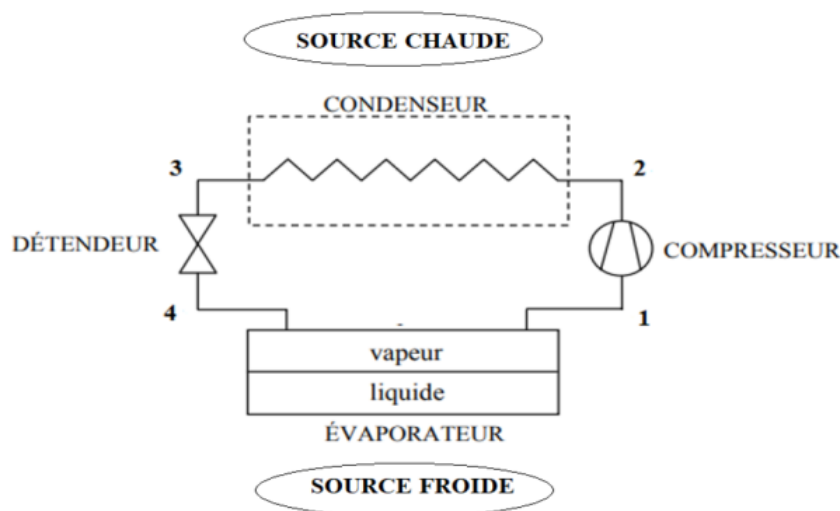


Figure 1 - Schéma simplifié du réfrigérateur

On notera Q_f et Q_c les transferts thermiques reçus algébriquement par le fluide de la part, respectivement de la source froide et de la source chaude au cours d'un cycle modèle. On notera W , le travail reçu par le fluide au cours d'un cycle.

1. Donner et justifier les signes des quantités algébriques suivantes : Q_f , Q_c et W .
2. Sachant que le réfrigérateur est installé dans la cuisine, indiquer où se situe la source froide et où se situe la source chaude.

Le condenseur est la série de longs et fins tubes noirs situés généralement sur la face arrière du réfrigérateur.

3. Sans utiliser le diagramme enthalpique de la **figure 2**, indiquer si, lorsque le fluide traverse le condenseur, sa température est supérieure, inférieure ou égale à celle de l'air ambiant.

La **figure 2** représente le diagramme enthalpique (pression P en fonction de l'enthalpie massique h) d'un fluide frigorigène (ici le R134a). Les transformations au cours d'un cycle sont :

- 1 → 2 : compression adiabatique réversible du fluide dans le compresseur calorifugé ;
- 2 → 3 : échange thermique isobare à haute pression P_c dans le condenseur ;
- 3 → 4 : détente isenthalpique dans le détendeur ;
- 4 → 1 : échange thermique isobare à basse pression P_e dans l'évaporateur.

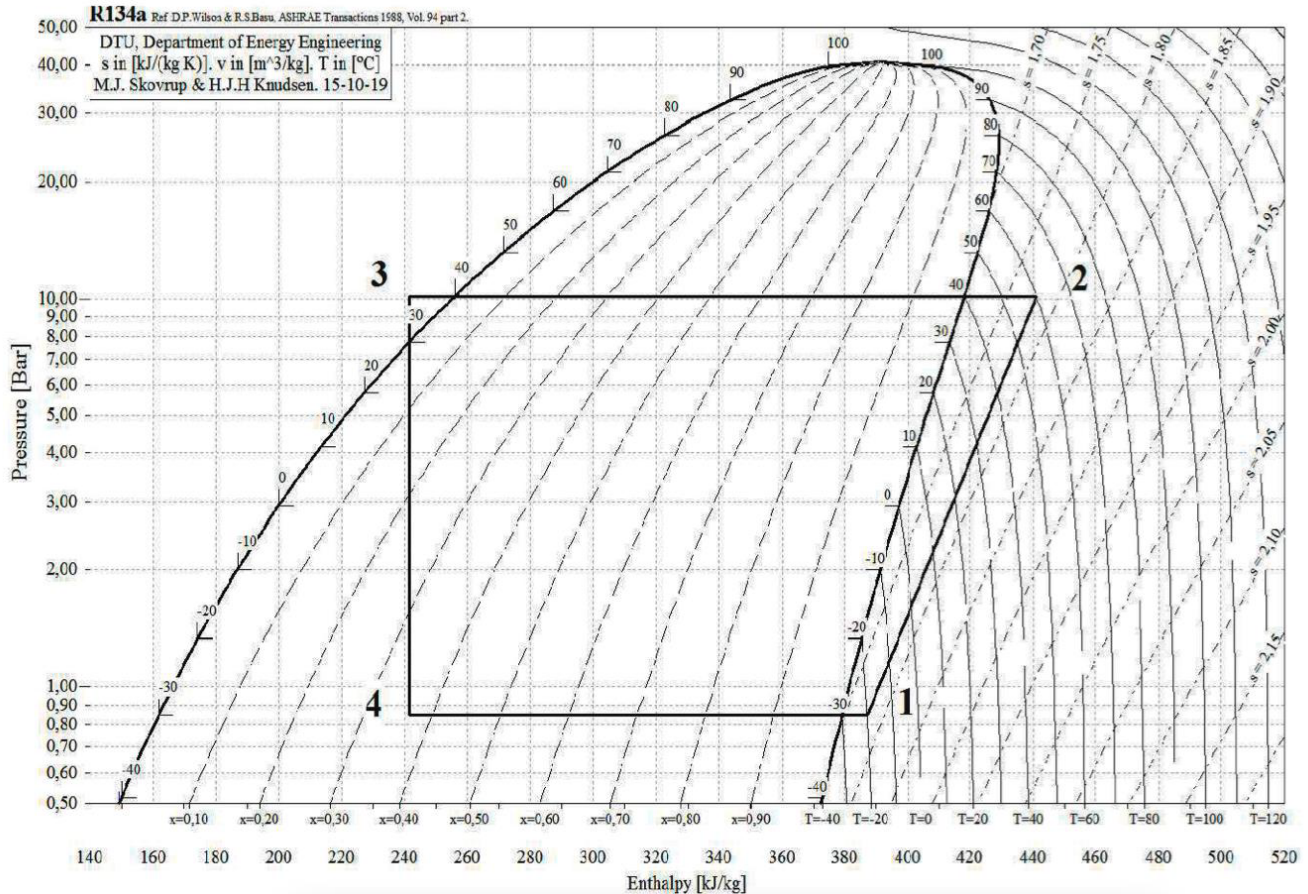


Figure 2 - Cycle suivi par le fluide R134a dans le diagramme enthalpique

4. Donner l'expression générale du premier principe lorsqu'il est appliqué à un fluide en écoulement stationnaire unidimensionnel en nommant les grandeurs introduites.

Dans la suite des questions, on négligera les variations d'altitude et de vitesse du fluide.

5. Déterminer les transferts thermiques massiques reçus par le fluide de la part de la source froide q_f et de la source chaude q_c , ainsi que le travail utile massique w' reçu au cours du cycle.
6. Montrer que l'efficacité e_1 de ce réfrigérateur est proche de 3,0.
7. En appliquant les deux principes de la thermodynamique à un cycle réversible, montrer que l'expression de l'efficacité maximale pour une machine frigorifique fonctionnant entre une source chaude T_c et une source froide T_f , est donnée par :

$$e_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

8. Donner une valeur numérique approchée de l'efficacité de Carnot du réfrigérateur dans le cas d'une source froide à la température $T_f = 3,0^\circ\text{C}$ et d'une source chaude à la température $T_c = 23^\circ\text{C}$. Comparer à la valeur trouvée pour le cycle précédent. Préciser si le résultat de cette comparaison était prévisible. Justifier la réponse apportée.

Du givre peut se former à l'intérieur du réfrigérateur : en effet, l'évaporateur étant très froid, la vapeur d'eau se transforme en fines couches de glace appelée givre. Si on laisse s'accumuler une couche de givre, on admet que l'entropie créée S_c augmente pour un même transfert thermique pris à la source froide lors d'un cycle.

9. En appliquant le second principe de la thermodynamique à la machine étudiée (considérée comme un système fermé) déduire que l'on obtient pour un cycle réel la relation suivante :

$$\frac{Q_c}{Q_f} = -\alpha \frac{T_c}{T_f}$$

où α est une constante à préciser en fonction de T_f , Q_f et de S_c .

10. En prenant une valeur de α égale à 1,55, déterminer l'efficacité e_2 du réfrigérateur.

11. En déduire la surconsommation électrique du réfrigérateur due à la présence de givre. On pourra donner le résultat en pourcentage.

Partie II – Lampe de secours rechargeable

Lorsqu'on navigue, il est recommandé d'avoir à bord une lampe pour être vu en cas de détresse ou tout simplement pour se déplacer par nuit noire à l'intérieur ou sur le pont du bateau. Pour ne pas avoir à gérer des piles défaillantes ou des accumulateurs non chargés, une « lampe à secouer » peut s'avérer utile.

Un extrait d'une description publicitaire de cet objet est rapporté ci-dessous.

Document – Extrait d'une publicité pour une lampe à secouer

En secouant la lampe 30 secondes (un peu comme une bombe de peinture), de l'énergie électrique est produite et stockée dans un condensateur. Vous obtenez alors environ 20 minutes d'une lumière produite par une DEL (diode électroluminescente).

Si vous n'utilisez pas toute l'énergie produite, elle restera stockée dans le condensateur pendant plusieurs semaines pour être ensuite immédiatement disponible sur simple pression du bouton marche/arrêt.

On part d'une situation où on suppose que le condensateur vient d'être chargé et que la tension à ses bornes est $U_0 = 3,3 \text{ V}$.

On cesse alors d'agiter la lampe et donc de recharger le condensateur.

Tout d'abord, on étudie la décharge de ce condensateur de capacité $C = 10 \text{ F}$ dans un conducteur ohmique de résistance R pouvant modéliser une lampe à incandescence.

Le circuit étudié est donc représenté par le schéma de la **figure 1**. La partie de circuit utile lors de la phase de charge du condensateur n'est pas représentée :

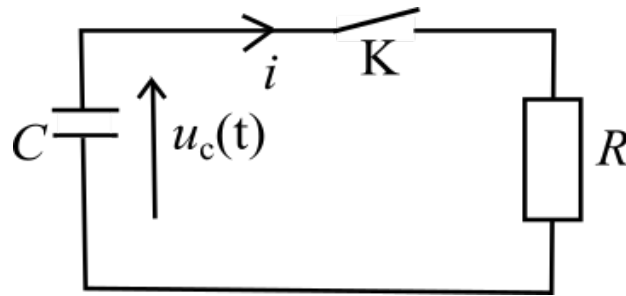


Figure 1 – Circuit électrique équivalent lors de la phase de décharge du condensateur. À l'instant initial $t_0 = 0$ s, on ferme l'interrupteur K et la décharge commence.

1. Établir l'équation différentielle vérifiée par $u_c(t)$ pendant la décharge en faisant apparaître une constante de temps τ dont on donnera l'expression.

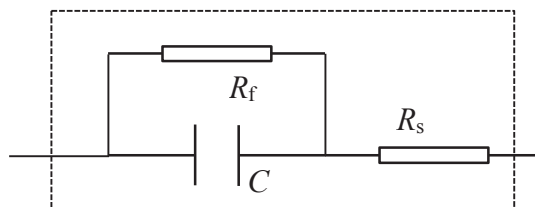
Au bout d'une durée environ égale à 5τ , la décharge du condensateur est quasi-complète.

2. Si l'on considère que cette durée est égale à 20 minutes, déterminer la valeur de la résistance R du conducteur ohmique qu'il faut alors associer au condensateur de capacité $C = 10$ F.

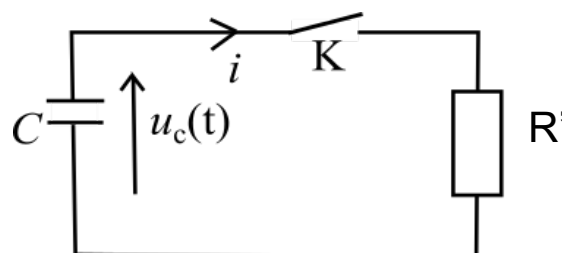
Certains modèles électriques plus élaborés du « super-condensateur » utilisé ici permettent de traduire, plus fidèlement à la réalité, son comportement réel dans un circuit.

Un des modèles possibles fait apparaître, autour de la capacité C , une résistance R_f en parallèle et une résistance série R_s conformément au schéma ci-dessous :

Document - Modèle plus fidèle à la réalité pour le " super-condensateur "



3. Modifier le circuit proposé dans la figure 1 en remplaçant le condensateur par le modèle présenté sur le document précédent. En déduire que le circuit est alors équivalent à :



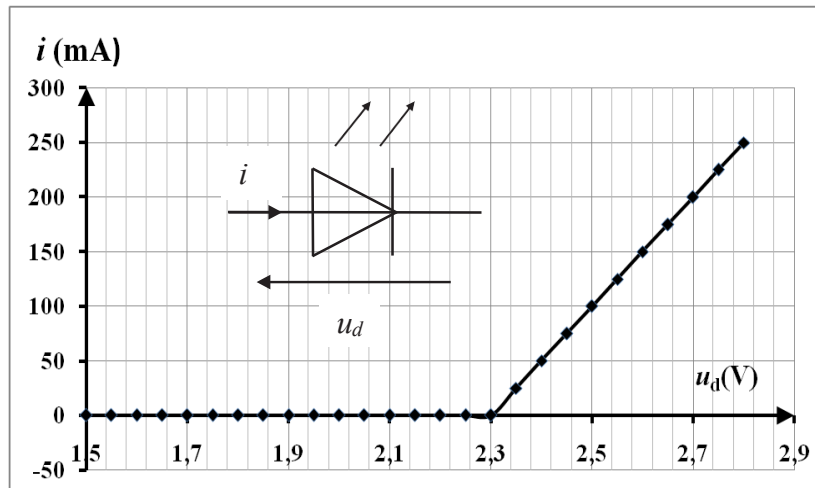
Exprimer R' en fonction de R , R_s et R_f .

4. En déduire l'expression de la nouvelle constante de temps τ' du circuit.
5. Pour que le condensateur ne se décharge pas trop vite, indiquer si R_f doit être faible ou élevée. Justifier.

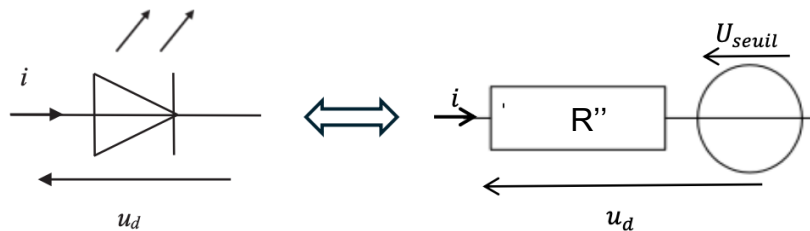
6. En déduire une valeur limite de R_f permettant de respecter une des promesses faite par la publicité de la lampe à secouer.
7. Dans cette application de stockage et de restitution d'énergie, préciser s'il faut R_s la plus grande ou la plus petite possible. Justifier.

Pour la suite des questions, on revient à un modèle plus simple (C seul) pour le condensateur, toujours initialement chargé sous une tension $U_0 = 3,3 \text{ V}$.

On remplace maintenant le conducteur ohmique de résistance R par une diode dont la caractéristique courant-tension est la suivante :



Pour cette diode, on note $U_s = 2,3 \text{ V}$, la tension minimale au-delà de laquelle la diode est dite passante. Pour $U > U_s$, la diode peut être modélisée de la manière suivante :



On convient alors que la diode électroluminescente cesse d'émettre suffisamment de lumière dès que $u_d < U_{seuil} + 0,1 \text{ V}$.

8. Déterminer graphiquement la valeur de R'' .
9. Montrer alors, en justifiant par un schéma, que la nouvelle équation différentielle régissant l'évolution de $u_c(t)$ lorsque le condensateur se décharge dans la diode électroluminescente est :

$$\frac{du_c}{dt} + \frac{u_c}{\tau''} = \frac{U_{seuil}}{\tau''}$$

Préciser l'expression de τ'' en fonction de R'' et C .

10. Déterminer la solution $u_c(t)$ de cette nouvelle équation différentielle.
11. Représenter graphiquement l'allure de l'évolution de $u_c(t)$ en mettant en évidence les points importants du graphe (valeur et tangente à l'origine ainsi qu'asymptote).
12. Prévoir la durée approximative d'éclairage de cette lampe.
13. Exprimer et calculer le pourcentage d'énergie restant dans le condensateur lorsque la diode cesse d'émettre de la lumière par rapport à l'énergie initiale.