

Exercice 27p150 : Les jetpacks

« Démuni des pouvoirs de Superman, le héros de bandes dessinées Rocketeer utilise un réacteur placé dans son dos pour voler.



Ce type de propulsion individuelle existe en réalité depuis plus de 50 ans ! Mais la puissance nécessaire interdisait une autonomie supérieure à la minute.

Aujourd'hui, de nouveaux dispositifs permettent de voler durant plus d'une demi-heure.

Tous les jetpacks utilisent le principe de la propulsion à réaction, qui est fondé sur la loi de conservation de la quantité de mouvement : lorsqu'un moteur expulse vers l'arrière un jet de fluide, il apparaît par réaction une force de poussée dont l'intensité est égale à la variation de la quantité de mouvement du fluide éjectée par unité de temps. »

Extrait de Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK
« Démuni des pouvoirs de Superman »,
Pour la Science, n° 406, août 2011.

1. a. Donner la définition de la quantité de mouvement.
1. b. À quelle condition la conservation de la quantité de mouvement s'applique-t-elle ?
2. Expliquer la propulsion par réaction à l'aide du principe de conservation de la quantité de mouvement. On s'aidera d'un schéma.
3. L'explication de la propulsion donnée à la fin de ce texte s'appuie-t-elle sur la conservation de la quantité de mouvement ?

Exercice 27p180 : Un record qui tient toujours



Mike Powell

Le concours de saut en longueur des championnats du monde d'athlétisme de 1991, à Tokyo, est le plus captivant de l'histoire.

Le record du monde de 8,90 m, détenu par Bob Beamon depuis les Jeux olympiques de Mexico en 1968, y est battu deux fois au cours de la compétition.

Tout d'abord Carl Lewis effectue un saut à 8,91 m, mais le saut n'est pas homologué, car le vent est trop favorable. Puis Mike Powell saute à 8,95 m. Cette fois le record est homologué, car le vent souffle moins fort.

1. Une bonne course d'élan est une course uniformément accélérée. Quelles sont dans ce cas les caractéristiques du mouvement du sauteur assimilé à un point matériel P ?
2. L'origine du repère sera choisie à l'endroit du dernier appui de Mike Powell.
 - a. Faire un schéma de la situation en précisant les notations utilisées.
 - b. Dans l'hypothèse où il ne serait soumis qu'à son poids, établir l'équation de la trajectoire de P à partir de l'endroit où il prend son impulsion de saut. Le référentiel terrestre de la piste est supposé galiléen.
3.
 - a. Quelle est l'expression littérale de la longueur du saut.
 - b. Calculer cette longueur à l'aide des données.
 - c. Comparer la longueur calculée à la longueur du saut réel. Quelles sont les limites du modèle utilisé ?
4. Proposer un protocole pour étudier expérimentalement ce saut.

Données

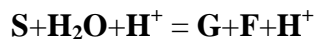
- Hauteur du centre de gravité de M. Powell lors de son dernier appui : $h = 1,05$ m ;

- Valeur de la vitesse au début du saut de M. Powell : $V_0 = 10,9 \text{ m.s}^{-1}$;
- Angle de décollage mesuré par rapport à la piste : $\alpha = 33^\circ$;
- Accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

Une catalyse enzymatique

Document 1 : Hydrolyse du saccharose

À 60°C et à $\text{pH} = 1$, l'hydrolyse du saccharose **S** en deux isomères **F** et **G** (le fructose et le glucose) est réalisée selon la réaction suivante à volume **V** constant :



Le tableau suivant rassemble les concentrations en saccharose (**S**) de cette solution au cours du temps :

$[\text{S}] (\text{mol.L}^{-1})$	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
Temps (min)	0	20	40	60	70

Document 2 : Catalyse enzymatique

Cette réaction d'hydrolyse du saccharose est également réalisée dans le corps humain à 37°C et à $\text{pH} = 7,4$ (pH physiologique) au sein duquel elle est beaucoup plus rapide. Au cours de cette réaction, une entité externe appelée hydrolase (enzyme) intervient afin d'augmenter notablement la vitesse de la réaction (jusqu'à 35 000 fois plus rapide) : on parle de catalyse enzymatique. Ce phénomène de catalyse enzymatique est extrêmement intéressant puisque les vitesses impliquées sont bien supérieures à celles observées dans les autres types de catalyse tels que la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En recherche, on s'attache d'ailleurs actuellement à « mimer » cette catalyse enzymatique. Un inconvénient important existe cependant pour cette voie de catalyse : la stabilité des enzymes. En effet, ces protéines ont un fonctionnement optimal dans des conditions de pH et de température données, et dès que l'on s'éloigne de ces conditions ($\text{pH} < \text{pH}_0 - 1$ ou $\text{pH} > \text{pH}_0 + 1$; $T < T_0 - 2^\circ\text{C}$ ou $T > T_0 + 2^\circ\text{C}$), les enzymes perdent rapidement leurs propriétés de catalyseurs. (pH_0 et T_0 sont les valeurs du pH et de T dans les conditions optimales)

Partie I : Étude des caractéristiques de la réaction

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse du saccharose **S** présentée dans le **document 1**.

1. a. Définir, en fonction de l'avancement x de la réaction, la vitesse volumique de réaction.
b. Proposer une méthode pour déterminer la vitesse initiale de la réaction.
2. a. Définir le temps de demi-réaction.
b. Déterminer le temps de demi-réaction pour la réaction étudiée.

Partie II : Facteurs influant sur la vitesse de réaction

On s'intéresse aux facteurs en général, donc on se basera sur des informations présentes dans les **documents 1 et 2**.

1. Quels sont les deux facteurs les plus importants pouvant agir sur la vitesse de réaction en solution ?
2. a. Quel serait l'effet d'une augmentation de la température sur la vitesse de la réaction ?
b. Proposer une explication microscopique à cette variation de vitesse liée à la température.

- c. Lorsqu'on passe dans le corps humain (**document 2**), quel devrait être l'effet de la variation de température observée par rapport au cas du **document 1** sur la vitesse de la réaction ?
3. a. Quel serait l'effet d'une augmentation de la concentration en réactif **S** sur la vitesse de la réaction ?
- b. Proposer une explication microscopique à cette variation de vitesse liée à la concentration en réactif.
- c. Quel serait l'effet d'une variation de pH sur la vitesse de cette réaction ?
- d. Lorsqu'on passe dans le corps humain (**document 2**), quel devrait être l'effet de la variation de pH observée par rapport au cas du **document 1** sur la vitesse de la réaction ?
- e. À l'aide de l'ensemble des réponses fournies aux questions **2** et **3** expliquer si l'on s'attend à avoir une vitesse plus faible ou plus importante dans le corps humain.

Partie III : Catalyse enzymatique

On s'intéresse à la catalyse enzymatique présentée dans le **document 2**.

1. a. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
- b. Pourquoi la vitesse de réaction est-elle au final plus importante dans le corps humain ?
2. Quelles sont les limitations de la catalyse enzymatique exposée dans le **document 2** ?

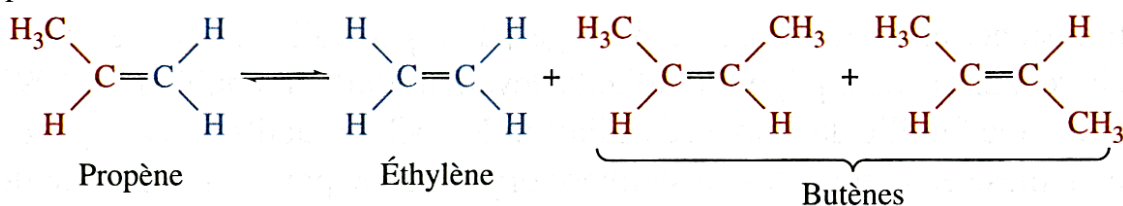
La métathèse, chimie verte

Ce sujet repose sur la présentation des travaux qui ont été couronnés par le prix Nobel de chimie 2005 attribué à Yves Chauvin (Institut français du pétrole), Robert H. Grubbs (California Institut of Technology, USA) et Richard R. Schrock (Massachusetts Institut of Technology, USA).

Tous les documents sont regroupés en fin d'exercice.

Partie I : Présentation de la réaction de métathèse

Le **document 1** illustre la première réaction de métathèse découverte, à savoir la métathèse du propène :



1. Représenter le propène, l'éthylène et les butènes en représentation topologique. Pourquoi les auteurs ont-ils représenté deux butènes ? Étudier pour cela la configuration des deux butènes (Z et E) et indiquer lequel est l'isomère E, et lequel est l'isomère Z.
2. Définir ce qu'est le rendement d'une réaction. Quel(s) problème(s) peut-on rencontrer lors de la mise en œuvre de la réaction de métathèse, comme présentée dans le **document 1** ?
3. Expliquer pourquoi la réaction est impossible à température ambiante, alors qu'elle se produit à $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Partie II : Optimisation de la réaction par l'utilisation d'un catalyseur

Le **document 2** illustre la solution mise en œuvre pour répondre aux problèmes rencontrés dans la **Partie I**

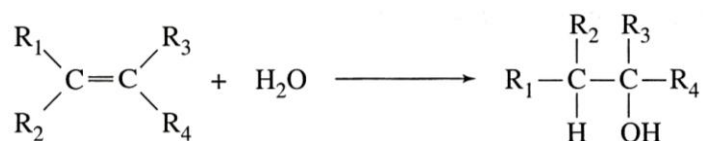
1. Définir ce qu'est un catalyseur. Le problème de la réaction de métathèse non catalysée est-il donc plutôt un problème de faisabilité (caractère total ou non de la réaction) ou bien un problème de cinétique (lié à la vitesse de la réaction) ?
2. Expliquer en quoi la voie de synthèse présentée dans le **document 2** « est importante pour une chimie verte, respectueuse de l'environnement ».

Partie III : Mécanisme de Chauvin pour la métathèse catalysée

1. Recopier la formule semi-développée de l'oléfine et de l'oléfine coordonnée au métal (**document 3**). Identifier les sites donneurs de doublets sur ces deux molécules.
2. Dans le cas du ruthénium (M=Ru), on relève les électronégativités suivantes sur l'échelle de Pauling : $\chi(\text{C}) = 2,55$ et $\chi(\text{Ru}) = 2,2$. La liaison Ru=C est-elle polarisée ? Si oui, attribuer les charges partielles $+\delta$ et $-\delta$ aux atomes de Ru et de C. Qui de Ru, ou de C, est accepteur de doublet ?
3. En vous aidant des questions précédentes, représenter les mouvements de doublets électroniques conduisant à l'intermédiaire métallocarré, à partir de l'oléfine et de l'oléfine coordonnée au métal.
Respecter pour cela l'approche des deux molécules illustrée par le **document 3**, et utiliser le formalisme des flèches courbes traduisant l'interaction entre un site donneur et un site accepteur de doublet électronique.

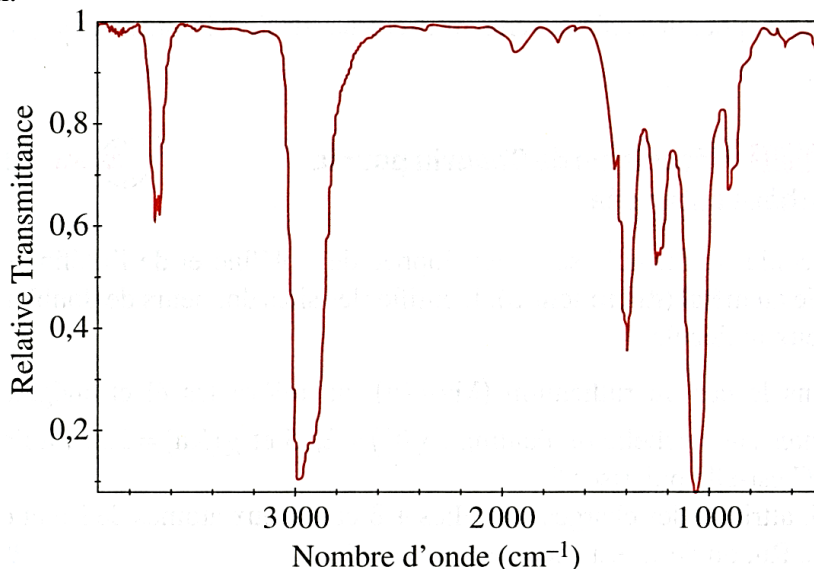
Partie IV : Utilisation des oléfines pour la synthèse d'alcools

L'hydratation d'une oléfine en milieu acide conduit à la formation d'un alcool, suivant le bilan suivant :



où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des groupements alkyls quelconques.

1. À quelle grande classe de réaction (substitution, addition, élimination) appartient la réaction ci-avant ?
2. L'hydratation de l'éthène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ en milieu acide donne l'éthanol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$. On réalise le spectre infrarouge (représenté ci-après) des produits obtenus après réaction.



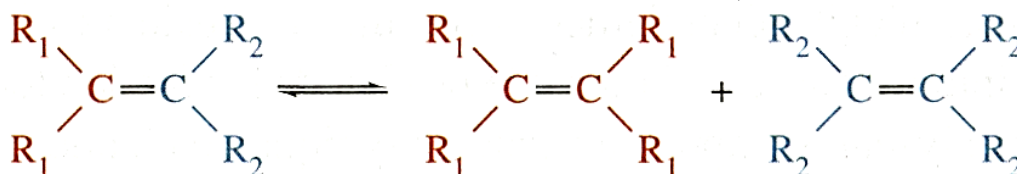
Spectre infrarouge de l'éthanol

En quoi ce spectre prouve-t-il que l'éthène a réagi pour donner l'éthanol (cf. **document 5**) ?

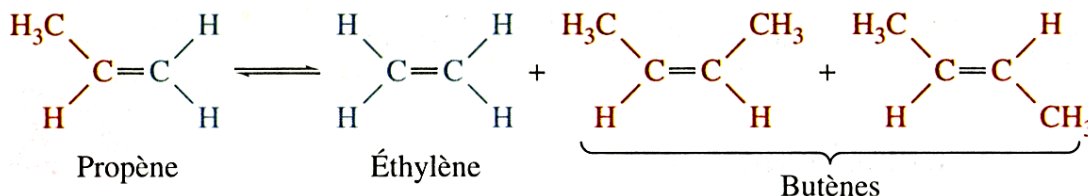
Document 1 : Présentation de la réaction de métathèse

Les hydrocarbures, composés organiques contenant seulement des atomes de carbone et d'hydrogène, constituent la principale source d'énergie et de produits chimiques. Leur transformation est à la base de la fabrication des objets toujours plus sophistiqués de la vie courante et des médicaments. Le terme *métathèse* vient du Grec *μετάθῃσις* (métathèse) qui signifie « transposition ». Le prix Nobel 2005 a consacré un type essentiel de transformation des hydrocarbures que sont leur métathèse ou transposition.

Prenons comme exemple la métathèse d'une oléfine, un hydrocarbure insaturé (c'est-à-dire porteur d'une double liaison C). La réaction de métathèse se formule de la façon suivante (les groupements R_1 et R_2 étant des substituants de structures variées) :



Cette réaction a été découverte en 1931 avec le propène, qui produit l'éthylène et des butènes par cette réaction de métathèse :



Cependant, cette réaction devait être effectuée à 700 °C, et les rendements étaient faibles. De plus, cette température était beaucoup trop élevée pour que la réaction puisse être applicable industriellement et servir de méthode de synthèse en chimie organique.

« La métathèse : de Chauvin à la chimie verte »,
Didier Astruc in *Actualité chimique*, mars 2004

Document 2 : Optimisation du protocole par l'utilisation d'un catalyseur métallique

Des industriels américains ont amélioré cette métathèse en présence de certains composés métalliques dans les années 60, mais on ne comprenait toujours pas le fonctionnement de la réaction, ni comment l'appliquer comme outil de synthèse en chimie organique.

C'est alors qu'Yves Chauvin, à l'Institut français du pétrole, eut l'idée géniale de proposer que l'oléfine vienne se coordonner au métal, lequel métal devrait, pour être actif, être lui-même porteur d'une double liaison M=C. Yves Chauvin propose ensuite que l'oléfine glisse le long de cette liaison M=C pour former un carré dont l'un des sommets est occupé par le métal. Toutes ces étapes étant réversibles, le métallocarré peut soit revenir en arrière par glissement horizontal, soit subir un autre glissement analogue, mais verticalement, pour conduire à une nouvelle oléfine et à une nouvelle entité M=C, qui devient ainsi disponible pour induire le même schéma avec une autre molécule d'oléfine de départ. Le métal, sous forme M=C, peut ainsi être utilisé en toute petite quantité (catalyseur) pour transformer la totalité de l'oléfine de départ, ce qui est important pour une chimie verte, respectueuse de l'environnement.

« La métathèse : de Chauvin à la chimie verte »,
Didier Astruc in *Actualité chimique*, mars 2004

Document 3 : Mécanisme type d'un catalyseur

Le catalyseur réagit généralement avec un ou plusieurs réactifs pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur. Ci-après, un schéma typique de réaction entre deux composés A et B donnant un produit D en présence d'un catalyseur C.

Le bilan d'une réaction $R \rightarrow P$, en présence d'un catalyseur, peut se décomposer en deux étapes :

$$R + C = RC \quad (1)$$

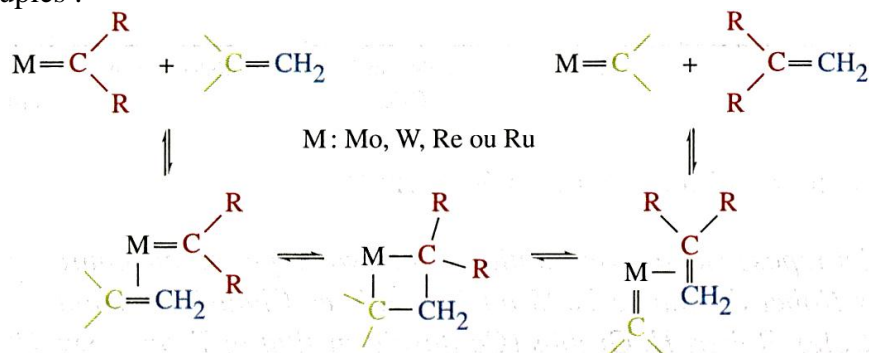
$$RC \rightarrow P + C \quad (2)$$

Bien que le catalyseur (C) soit consommé dans l'étape (1), il est régénéré par l'étape (2). La somme des deux étapes est donc identique au bilan annoncé : $R \rightarrow P$

Metathesis : Historical Perspective and recent Developments,
New J. Chem., janvier 2005.

Document 4 : Mécanisme de Chauvin de la métathèse catalysée

Le mécanisme de Chauvin schématisé ci-après peut se représenter sous forme de deux couples de danseurs qui se mettent en carré, puis échangent leurs partenaires pour former deux nouveaux couples :



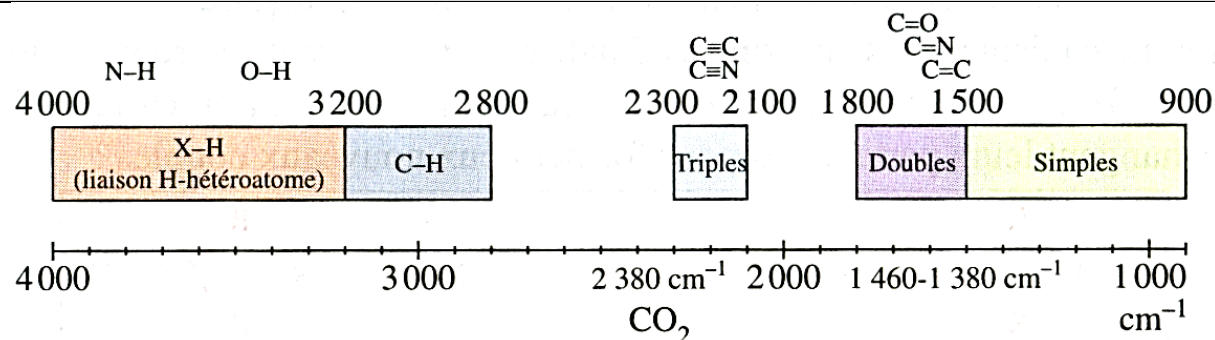
Le mécanisme d'Yves Chauvin, publié en 1971, est resté longtemps ignoré, et c'est seulement en 1980 qu'un chercheur américain, Richard R. Schrock, professeur au célèbre MIT, qui avait isolé les premiers composés à liaison $M=CH_2$ ou $M=CHR$ en 1974 avec le tantale, a pu le démontrer définitivement en utilisant comme catalyseurs de métathèse d'oléfines des composés à liaison $M=C$ avec, pour M, le tantale ou le tungstène, et en montrant le passage par les métallocarrés. Ce même chercheur et son équipe d'étudiants devaient d'ailleurs publier en 1990 toute une famille de composés à liaison $M=C$ très actifs en catalyse de métathèse et applicables en synthèse organique et pour la fabrication de nombreux médicaments et de polymères variés.

Finalement, dès 1992, puis tout au long de cette décennie, Robert H. Grubbs, le 3e lauréat, a synthétisé d'autres catalyseurs très actifs à liaison $M=C$ avec le ruthénium, l'intérêt de ce métal étant de rendre les catalyseurs relativement stables à l'air pour une utilisation facile par tout le monde.

Le mécanisme de Chauvin ci-avant s'applique non seulement pour la métathèse des oléfines, mais aussi de la même façon pour la métathèse des hydrocarbures saturés (c'est-à-dire ne comportant que des liaisons simples) et des alcynes (c'est-à-dire comportant une triple liaison entre deux atomes de carbone). De surcroît, les métallocarrés de Chauvin ont une grande importance dans toute la catalyse organométallique.

Metathesis : Historical Perspective and recent Developments,
New J. Chem., janvier 2005.

Document 5 : Quelques domaines d'absorption pour différentes liaisons chimiques



Les nombres d'onde sont donnés en cm^{-1} .