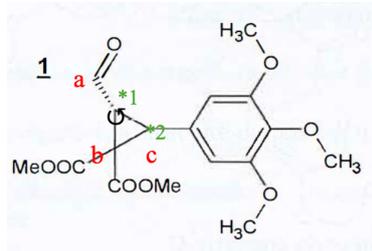


Problème 1 – Chimie organique

1. La molécule 1 n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (à dessiner). Cette molécule est donc **chirale**.

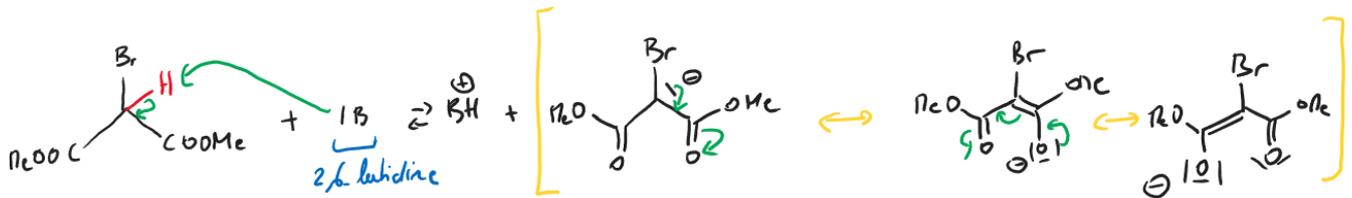


La molécule 1 possède deux atomes de carbone stéréogène (notés *1 et *2). Le stéréodescripteur de l'atome de carbone noté *1 est **R** (groupement d = H devant).

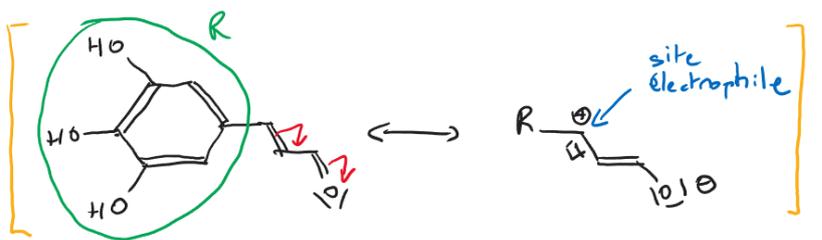
2. Le stéréoisomère 1 est obtenu majoritairement, la réaction est donc **stéréosélective**.

3. Exemple de bases fortes habituellement utilisées pour réaliser le passage d'un dérivé carbonylé au carbanion : HO⁻ (apporté par NaOH ou KOH), EtO⁻ (apporté par NaOEt), NH₂⁻ (apporté par NaNH₂), H⁻ (apporté par NaH ou LDA)

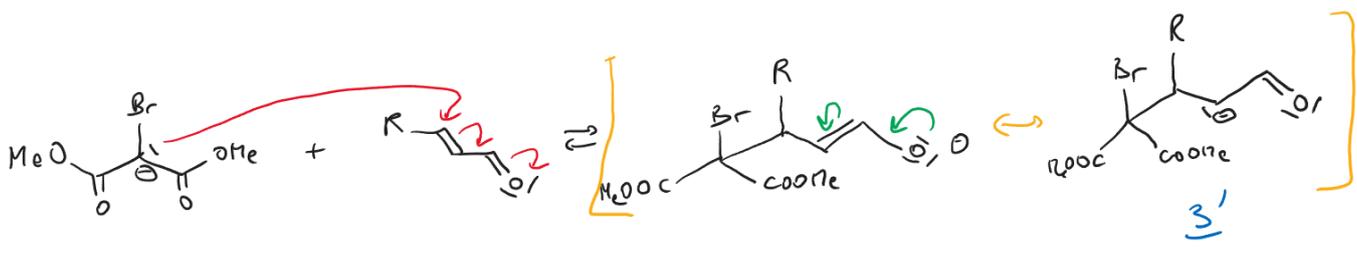
2 possède un proton acide **H**. Le carbanion obtenu est **stabilisé par effet mésomère** par la présence des deux esters ainsi que par **effet inductif** attracteur du brome. La 2,6-lutidine, base faible, est donc suffisante pour arracher ce proton.



4. Mise en évidence du site électrophile repéré par * sur 3 :

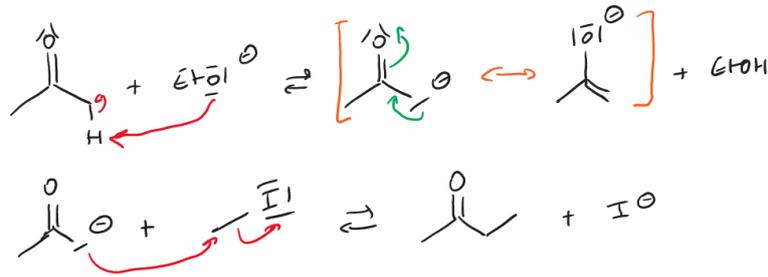


Mécanisme d'obtention du carbanion 3' :

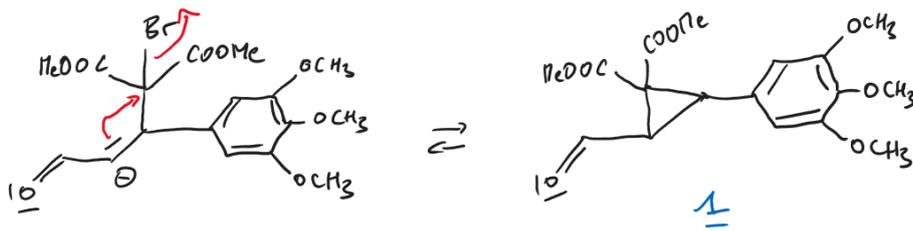


DS2 correction

5. Mécanisme de l'alkylation en présence d'une base forte comme l'ion éthanolate (issu de l'éthanolate de sodium) :



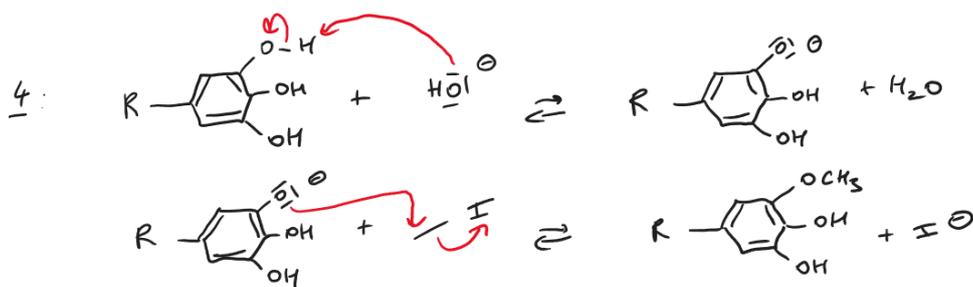
Mécanisme d'obtention de 1 :



6. Il est nécessaire d'activer la nucléophilie des fonctions alcools (phénol ici) en passant aux alcoolates en milieu basique que l'on fait réagir, suivant une **synthèse de Williamson**, sur l'iodométhane (par exemple) par un **mécanisme SN2**.

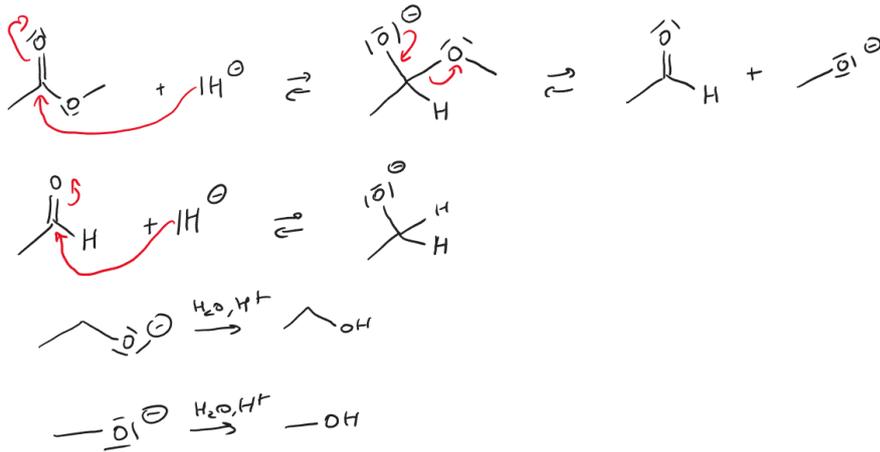
Les alcoolates (phénolates ici) étant particulièrement stables par effet mésomère, il ne sera pas nécessaire d'utiliser une base trop forte pour les obtenir. Exemples possibles : **NaOH, KOH, Na₂CO₃ ou K₂CO₃**. Il faudra que la base soit en excès (au moins 3 eq) pour réaliser la transformation désirée.

Mécanisme sur une fonction alcool (phénol), les réactions sur chaque fonction étant très probablement simultanées :

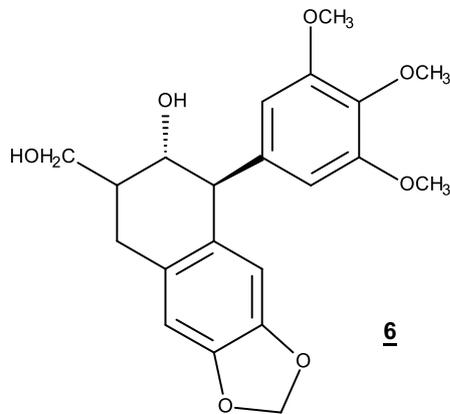


7. Mécanisme de l'action d'ions hydruure sur une fonction ester :

DS2 correction

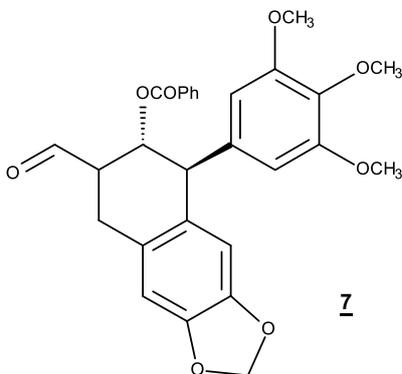


8. 5 possède deux fonctions esters qui sont chacune réduites pour obtenir 6 selon le mécanisme détaillé à la question précédente. La structure de 6 est alors :



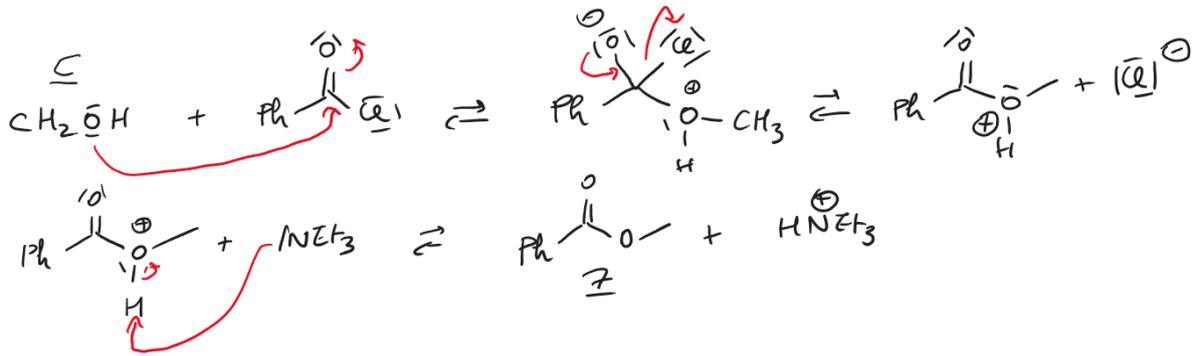
La bande à 3387 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la liaison O-H, permet de justifier de la présence du composé 6.

9. Le dioxyde de manganèse a permis l'oxydation d'une des fonctions alcools en aldéhyde. Cette réaction est chimiosélective car seule une des deux fonctions alcools a été oxydée.
10. IR : apparition dans le spectre de C d'une bande à 1667 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C=O.
 RMN : apparition dans le spectre de C du signal du proton aldéhydique à $9,57\text{ ppm}$ (singulet car non couplé à d'autres protons).
11. Estérification → Structure de 7 :

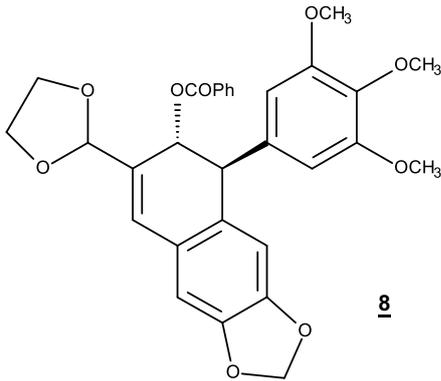


Mécanisme :

DS2 correction

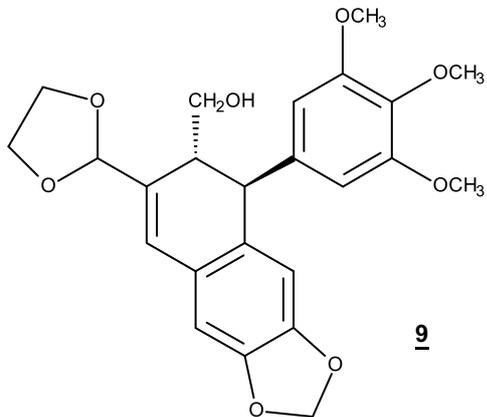


12. Acétalisation → Structure de 8 :

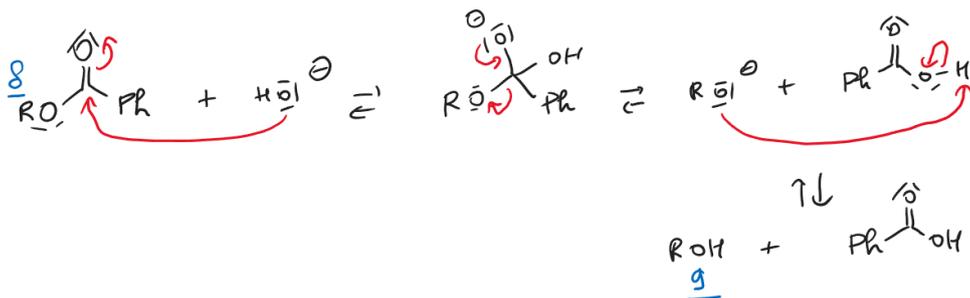


Conditions expérimentales : milieu acide (APTS), élimination d'eau au fur et à mesure de la réaction (appareil de Dean-Stark)

13. Saponification → Structure de 9 :



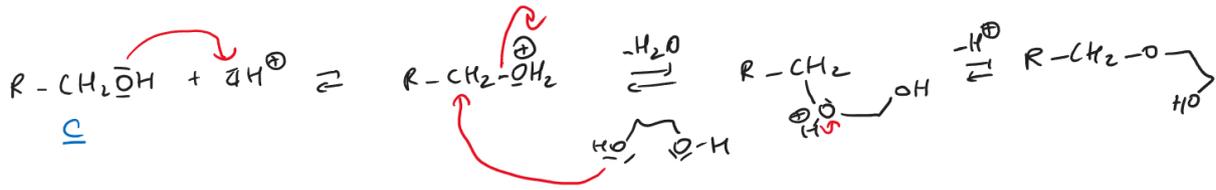
Mécanisme :



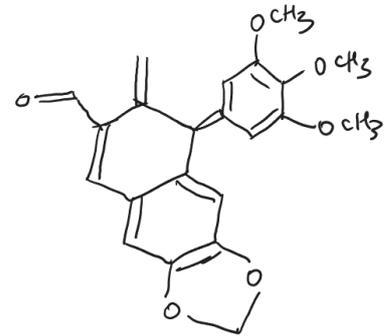
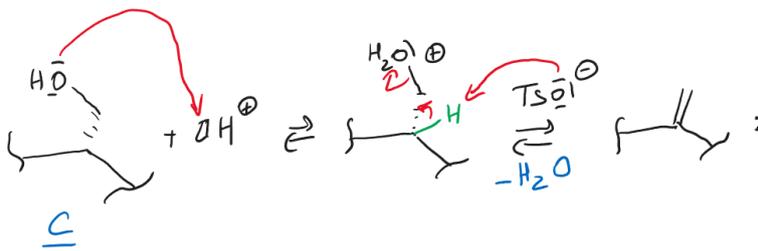
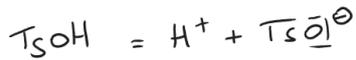
14. L'étape C → 7 correspond à une étape de **protection de la fonction alcool** (par passage à un ester)

DS2 correction

On souhaite ainsi éviter une réaction entre cette fonction alcool et le diol en milieu acide (APTS) et en montage de Dean-Stark, où on élimine l'eau au fur et à mesure. Un possible sous-produit serait issu d'une SN2 entre l'alcool protoné et le diol :

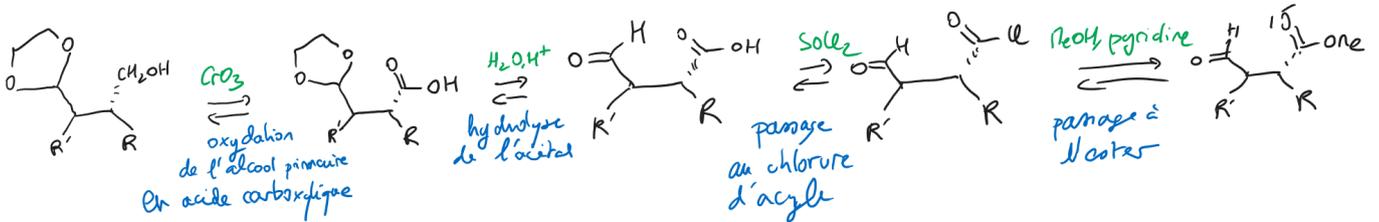


Une autre réaction possible serait la déshydratation acido-catalysée de l'alcool, selon ici un mécanisme E2 (un mécanisme E1 passerait par un carbocation primaire instable), réaction aussi favorisée en éliminant l'eau au fur et à mesure :

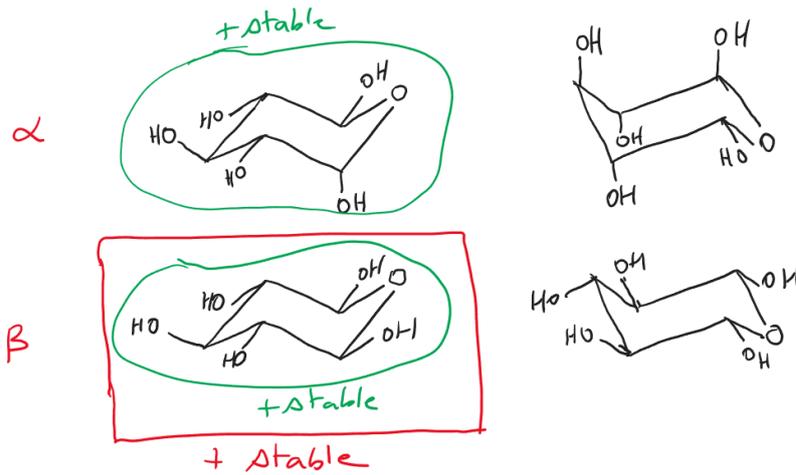


molécule conjuguée
=> particulièrement stable

15. Pour éviter lors de l'estérification de refaire un acétal (l'acétalisation et l'estérification de Fisher nécessitant les mêmes conditions et les mêmes réactifs), il est nécessaire de réaliser cette estérification en passant par un chlorure d'acyle.



16. Le maximum de substituants doit être placé en **position équatoriale**, d'où les stabilités suivantes :



17. Loi de Biot : $\alpha = \sum_i [\alpha_i] \ell c_i$

α : angle de déviation mesuré avec le polarimètre de Laurent

$[\alpha_i]$: pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i optiquement actives \rightarrow

$$\rightarrow \text{°} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$$

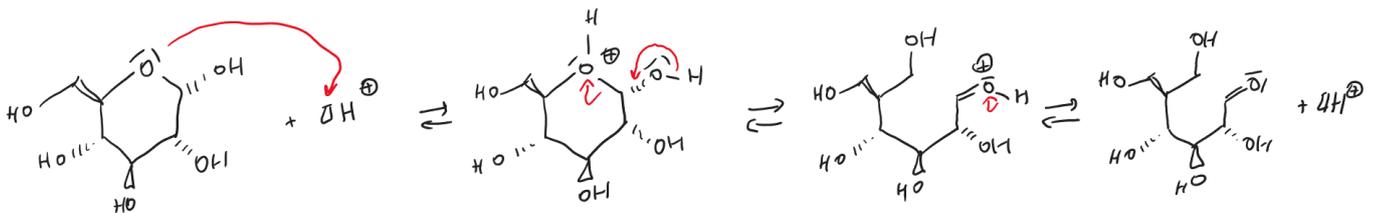
ℓ : longueur, en dm, de la cuve traversée par le faisceau lumineux \rightarrow

$$\text{dm}$$

c_i : concentration en masse de l'espèce i \rightarrow

$$\rightarrow \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

18. En partant de l' α -D-glucopyranose, on réalise une **hydrolyse de l'hémi-acétal** pour obtenir le D-glucose :



19. $\alpha = [\alpha_{G_\alpha}] \ell c_{G_\alpha} + [\alpha_{G_\beta}] \ell c_{G_\beta}$ avec $c_{G_\alpha} + c_{G_\beta} = c_{tot} = 1$

On obtient alors :

$$\alpha = [\alpha_{G_\alpha}] \ell c_{G_\alpha} + [\alpha_{G_\beta}] \ell (c_{tot} - c_{G_\alpha}) \Rightarrow \frac{\alpha}{c_{tot}} = [\alpha_{G_\alpha}] \ell \frac{c_{G_\alpha}}{c_{tot}} + [\alpha_{G_\beta}] \ell \left(1 - \frac{c_{G_\alpha}}{c_{tot}}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{c_{tot}} = \frac{c_{G_\alpha}}{c_{tot}} \times ([\alpha_{G_\alpha}] - [\alpha_{G_\beta}]) \ell + [\alpha_{G_\beta}] \ell \Rightarrow \frac{c_{G_\alpha}}{c_{tot}} = \frac{\frac{\alpha}{c_{tot}} - [\alpha_{G_\beta}] \ell}{([\alpha_{G_\alpha}] - [\alpha_{G_\beta}]) \ell}$$

L'application numérique donne : $\frac{c_{G_\alpha}}{c_{tot}} = \frac{52,7 - 18,7}{112 - 18,7} = 36,4\%$ et donc $\frac{c_{G_\beta}}{c_{tot}} = 63,6\%$.

L'anomère β est donc bien obtenu majoritairement.

20. Les fonctionnements des trois types de machines sont résumés par le tableau suivant :

machine	principe	W	Q_C	Q_F
moteur	conversion d'énergie thermique en travail	< 0	> 0	< 0
réfrigérateur	refroidissement de la source froide	> 0	< 0	> 0
pompe à chaleur	réchauffement de la source chaude			

21. Rendement et efficacités sont définis comme le rapport, en valeurs absolues, de ce qui est utilisé (gain) à ce qui est fourni (coût) :

machine	gain	coût	grandeur	expression
moteur	$-W$	Q_C	rendement	$\eta = -\frac{W}{Q_C}$
réfrigé- rateur	Q_F	W	efficacité frigorifique	$e_{RF} = \frac{Q_F}{W}$
pompe à chaleur	$-Q_C$	W	efficacité thermique	$e_{PAC} = -\frac{Q_C}{W}$

22. Energie interne et entropie sont des **fonctions d'état** : leurs variations sur un cycle sont nulles. Le premier principe de la thermodynamique permet ainsi d'écrire $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$

On déduit par ailleurs du second principe $\Delta S = S_{ech} + S_{cr} = 0$ avec $S_{cr} = 0$ pour une évolution réversible,

soit $\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$.

23. L'expression du rendement du moteur s'écrit alors

$$\eta_c = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \text{ avec } \frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} \text{ d'où } \eta_c = 1 - \frac{T_F}{T_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C}.$$

De même, on obtient $e_{RF} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$ et $e_{PAC} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$.

24. L'expression du second principe est maintenant $\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{cr} = 0$

Le rendement du moteur s'écrit maintenant $\eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$ avec $\frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} - S_{cr} \frac{T_F}{Q_C}$, ce

qui conduit bien à l'expression proposée $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} - S_{cr} \frac{T_F}{Q_C} = \eta_c - S_{cr} \frac{T_F}{Q_C}$. Les trois grandeurs S_{cr} ,

T_F et Q_C étant positives, ce rendement est (évidemment) **inférieur** au rendement de Carnot.

25. On déduit des données et des expressions précédentes :

$$\eta_c = \frac{T_C - T_F}{T_C} \text{ donc } \eta_c = \mathbf{0,80}$$

$$\eta = r \times \eta_c \text{ donc } \eta = \mathbf{0,75}$$

$$Q_C = \frac{-W}{\eta} \text{ donc } Q_C = \mathbf{19,9 \text{ kJ} \cdot \text{cycle}^{-1}}$$

$$Q_F = -W - Q_C \text{ donc } Q_F = \mathbf{-4,9 \text{ kJ} \cdot \text{cycle}^{-1}}$$

$$\text{D'après l'expression de Q24 : } S_{cr} = \mathbf{3,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}}$$

DS2 correction

$$26. \Phi \cdot \Delta t = m_B \cdot q_B \text{ ou } m_B = \frac{\Phi t}{q_B}$$

AN :

$$m_B = \frac{12 \times 10^3 \times 3600}{18 \times 10^6}$$

$$m_B = 2,4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$27. \text{D'après l'expression obtenue précédemment : } e_1 = \frac{T_H}{T_H - T_E}$$

AN :

$$e_1 = \frac{293}{293 - 273}$$

$$e_1 = 14,7$$

28. Conformément à ce qui a été vu Q1 :

- pour le moteur M : $-W < 0$ $Q_C = Q > 0$ $Q_F < 0$
- pour la pompe à chaleur PAC : $W > 0$ $Q'_C < 0$ $Q'_F > 0$

en choisissant d'utiliser une seule grandeur W positive pour les deux machines, conformément au schéma de l'énoncé.

29. Par définition, $Q_H = -(Q_F + Q'_C)$.Expression de Q_F :

Le second principe donne par application à M : $\frac{Q}{T} + \frac{Q_F}{T_H} = 0$ d'où : $Q_F = -Q \frac{T_H}{T}$

Expression de Q'_C :

Le second principe donne par application à M : $\frac{Q'_C}{T_H} + \frac{Q'_F}{T_E} = 0$ d'où : $Q'_C = -Q'_F \frac{T_H}{T_E}$

Le premier principe appliqué aux deux machines donne :

$$M : -W + Q + Q_F = 0 \quad (1)$$

$$PAC = W + Q'_C + Q'_F = 0 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \quad Q + Q_F + Q'_C + Q'_F = 0$$

$$Q - Q_H + Q'_F = 0$$

$$Q'_F = Q_H - Q$$

Ainsi : $Q'_C = (-Q_H + Q) \frac{T_H}{T_E}$

$$Q_H = -Q_F - Q'_C$$

$$Q_H = Q \frac{T_H}{T} - (-Q_H + Q) \frac{T_H}{T_E}$$

Ainsi $Q_H = Q \cdot \frac{T_H}{T} \cdot \frac{T_E - T}{T_E - T_H}$

$$30. \text{Dans ce dispositif, } Q_H = \Phi t \text{ et } Q = m'_B q_B : \text{ avec ce qui précède, } m'_B = \frac{\Phi t}{q_B} \frac{T}{T_H} \cdot \frac{T_E - T_H}{T_E - T}$$

AN :

$$m'_B = \frac{12 \times 10^3 \times 3600}{18 \times 10^6} \cdot \frac{573}{293} \cdot \frac{273 - 293}{273 - 573}$$

$$m'_B = 0,31 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

DS2 correction

Grâce à la PAC (qui permet de maintenir la température de l'habitation en transférant de l'énergie de l'extérieur vers l'habitation, en sens contraire des pertes thermiques), la **consommation de bois** a été **divisée par 8** par rapport à un chauffage direct.

31. L'aide de la relation des gaz parfaits et en considérant que $P_A = P_D$ et $P_B = P_C$ (isobares).

$$\boxed{T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_C} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \quad \text{et de même} \quad \boxed{T_D = T_C \left(\frac{P_C}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}.$$

AN :

$$T_B = 293 \cdot \left(\frac{10}{1} \right)^{-0,4/1,4} \quad \text{et} \quad T_D = 273 \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^{-0,4/1,4}$$

$$T_B = 152 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_D = 527 \text{ K}$$

32. L'expression de l'efficacité est toujours $e_2 = - \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$.

Les transferts thermiques s'opèrent durant les transformations isobares : ils sont égaux aux variations d'enthalpie du gaz. Le fluide prélève de l'énergie thermique à la source froide (il se réchauffe donc au contact de la source froide, pendant la phase BC) et fournit de l'énergie thermique à la source chaude (il se refroidit ainsi à son contact, pendant la phase DA) ; avec la deuxième loi de Joule, nous obtenons :

$$Q_F = Q_{BC} = \Delta H_{BC} = n C_{pm} \Delta T_{BC} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_C - T_B) \quad \text{et} \quad Q_C = Q_{DA} = \Delta H_{DA} = n C_{pm} \Delta T_{DA} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_A - T_D)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{Q_F}{Q_C} = \frac{T_C - T_B}{T_A - T_D} \quad \text{et} \quad \boxed{e_2 = \frac{1}{1 + \frac{T_C - T_B}{T_A - T_D}}} = \frac{T_A - T_D}{T_A - T_D + T_C - T_B}$$

AN :

$$e_2 = \frac{293 - 527}{293 - 527 + 273 - 152}$$

$$e_2 = 2,1$$

L'efficacité de la PAC a été divisée par 7 en raison des transferts thermiques non isothermes : le cycle décrit ici est mécaniquement réversible mais ne l'est pas thermiquement.

Problème 3 – Détermination d'une masse molaire par osmométrie

33. Potentiel chimique du benzène (1) dans le compartiment A :

$$\mu_1^A = \mu_1^{réf}(T, P^\circ)$$

Potentiel chimique du benzène (1) dans le compartiment B :

$$\mu_1^B = \mu_1^{réf}(T, P^\circ) + RT \ln(x_1)$$

Or $x_1 < 1$ donc $\ln(x_1) < 0$ ainsi $\mu_1^A > \mu_1^B$. Le système n'est pas à l'équilibre.

Le transfert de benzène a lieu vers le compartiment où le benzène a le plus petit potentiel chimique donc de A vers B comme dit dans l'énoncé.

DS2 correction

34. L'état final est un état d'équilibre donc le benzène (noté 1) a le même potentiel chimique dans chaque compartiment :

$$\mu_1^A(T, P^\circ) = \mu_1^B(T, P^\circ + \Pi, x_1)$$

35.

$$\mu_1^{réf}(T, P^\circ) = \mu_1^{réf}(T, P^\circ + \Pi) + RT \ln(x_1)$$

$$\mu_1^\circ(T) = \mu_1^\circ(T) + V_{m,1} \Pi + RT \ln(1 - x_2)$$

En supposant la solution diluée $x_2 \rightarrow 0$.

$$V_{m,1} \Pi = RT x_2$$

$$\frac{V}{n_1} \Pi = RT \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

En supposant la solution diluée : $n_1 + n_2 \approx n_1$

$$\Pi = RT \frac{n_2}{V} = RTC$$

36. L'équation de la droite de régression est donnée $p = p[0] \cdot C_m + p[1]$.

Donc le tracé est donné par la ligne : `plt.plot(Cm, p[0]*Cm + p[1])`

37. Même si les points semblent alignés et aléatoirement répartis autour de la droite modèle, les écarts normalisés sont trop grands (quasi tous plus grands que 2 en valeur absolue). Cela montre qu'on ne peut pas modéliser les points expérimentaux par un modèle linéaire.

38. L'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{\Pi}{RTC_m} = g(C_m)$ est $\frac{1}{M}$.

Par lecture graphique, $\frac{1}{M} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$

AN :

$$\mathbf{M = 13,3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

RQ : la masse molaire d'un polymère est très grande mais du même ordre de grandeur que ce que fournit l'énoncé.