

DS2

3h

Consignes à lire avant de composer :

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

Problème 1 – chimie organique

Problème 2 et 3 – physique

Problème 1 – Chimie organique

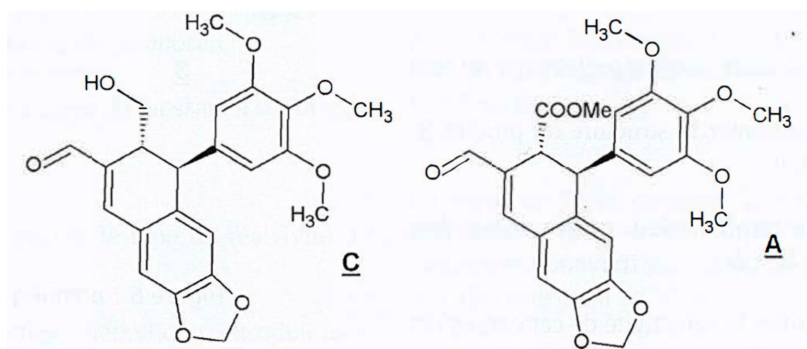
Les sous-parties sont largement indépendantes. Les données nécessaires sont regroupées page 7.

Partie n°1 : synthèse totale d'aldéhydes podophylliques

Dans cette partie, des représentations réduites des molécules pourront être introduites pour les mécanismes si elles sont explicitement définies dans la copie ou dans l'énoncé.

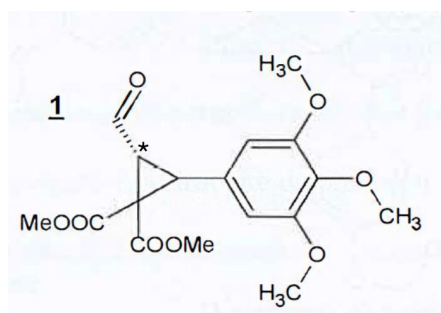
La podophyllotoxine est un composé naturel de la famille des cyclolignans. On le trouve dans la résine de Podophyllum, présente chez une famille de plantes répandues en particulier en Asie (plus spécifiquement en Afghanistan et en Chine). De nombreux dérivés ont été synthétisés et ont montré des propriétés cytotoxiques, antivirales, insecticides ...

Parmi ces composés, on s'intéresse plus particulièrement dans ce problème à la synthèse de deux aldéhydes podophylliques connus pour leurs propriétés anti-tumorales, l'aldéhyde noté C et l'aldéhyde noté A.

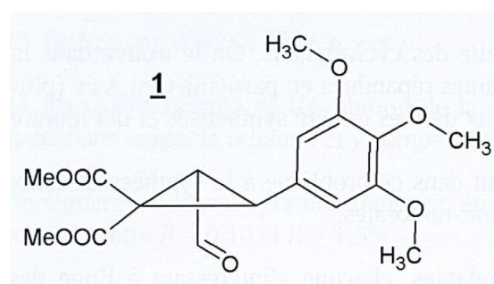


Sous-partie n°1 : Préparation du composé 1 précurseur de C

L'aldéhyde C peut être obtenu à partir du composé 1 ci-dessous.

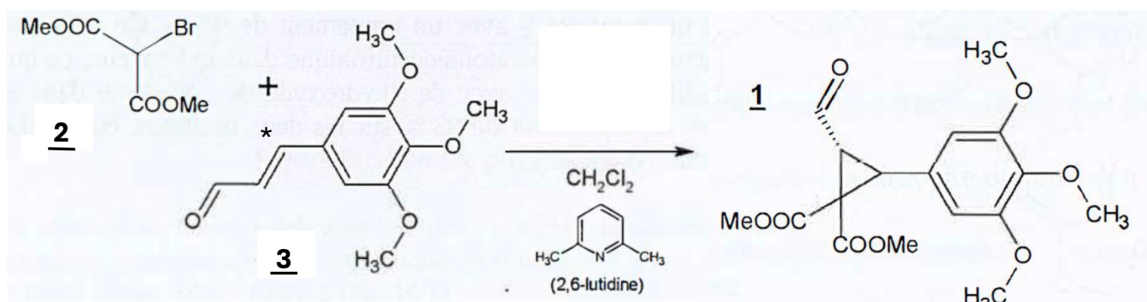


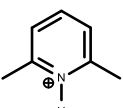
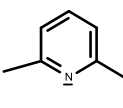
qui peut aussi être représenté sous la forme :



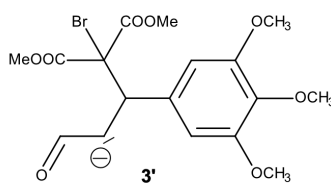
1. Indiquer si la molécule 1 est chirale. Combien d'atomes de carbone stéréogène (ou carbone asymétrique) la molécule 1 possède-t-elle ? Déterminer le stéréodescripteur de l'atome de carbone stéréogène repéré par une *.

Le composé 1 est synthétisé en une seule étape à partir de l' α -bromomalonate de diméthyle 2 et de l'aldéhyde conjugué 3 dans le dichlorométhane en présence de 2,6-lutidine. La présence d'un catalyseur chiral non cité ici permet d'obtenir très majoritairement le composé 1.

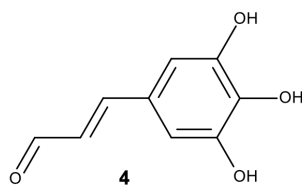


Données (à 25 °C) : pK_A ( / ) = 6,7

- Qualifier la sélectivité de la réaction.
- Identifier le proton acide sur le composé **2**. On donnera la structure du carbanion obtenu. Citer deux bases habituellement utilisées pour réaliser le passage d'un dérivé carbonyle au carbanion. Indiquer pourquoi la 2,6-lutidine est ici choisie.
- A l'aide d'une forme mésomère, montrer que le site repéré par une * du composé **3** est un site électrophile. Proposer alors un mécanisme impliquant le carbanion issu du composé **2** et le site repéré par une * du composé **3**, qui permet d'obtenir le carbanion **3'** ci-dessous :



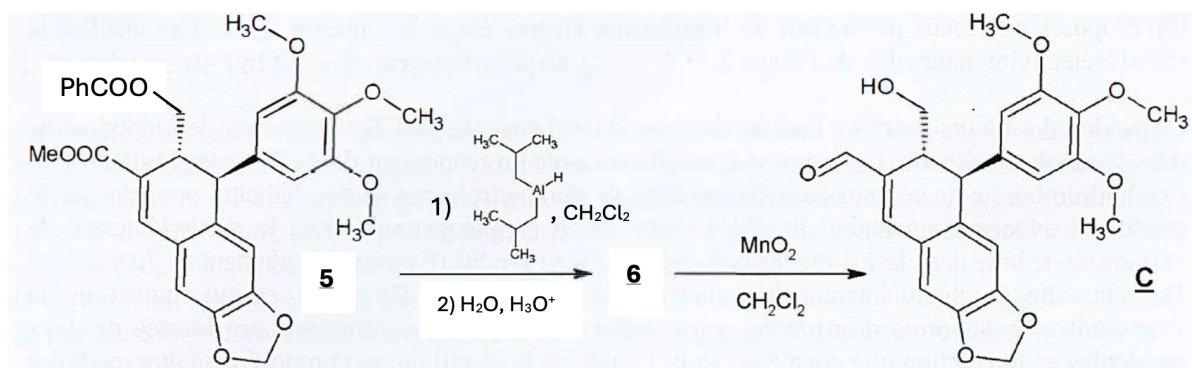
- Rappeler le mécanisme d'une C-alkylation en prenant l'exemple du propanal traité en milieu basique et mis en présence d'iodométhane. Proposer alors le mécanisme permettant d'obtenir **1** à partir de **3'** (on ne tiendra pas compte de la stéréochimie).
- L'aldéhyde **3**, utilisé dans la synthèse du composé **1**, peut lui-même être obtenu à partir du composé **4**, dont la structure est donnée ci-dessous :



Proposer des conditions expérimentales (en les justifiant) ainsi qu'un réactif permettant d'obtenir **4** à partir de **3**. Comment se nomme cette synthèse ?

Sous-partie n°2 : Synthèse de l'aldéhyde podophyllique **C**

Le composé **1** est transformé en plusieurs étapes non étudiées ici en composé **5**. L'aldéhyde podophyllique **C** est alors obtenu en deux étapes à partir de **5** : le composé **5** réagit avec l'hydruide de diisobutylaluminium dans le dichlorométhane en donnant, après hydrolyse acide, le composé **6** ; ce composé est converti par action de dioxyde de manganèse dans le dichlorométhane en l'aldéhyde **C**.



Les données spectroscopiques sur les composés 6 et C sont les suivantes :

- Les principales bandes relevées sur deux spectres infrarouges sont données (toutes les valeurs sont en cm^{-1}) :

6 : 3387, 2934, 1589, 1483, 1126, 1038

C : 3416, 2938, 1667, 1589, 1225, 1125, 1036

- Les spectres de RMN ^1H donnent les signaux suivants :

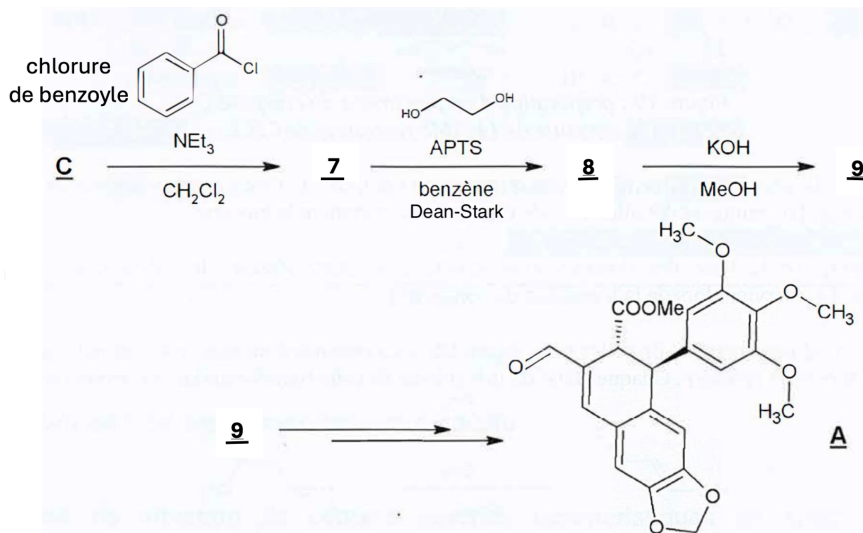
<u>6</u>			<u>C</u>		
δ (ppm)	multiplicité	intégration relative	δ (ppm)	multiplicité	intégration relative
2,72	td (6,6, 3,0 Hz)	1	1,78	dd (6,6, 5,4 Hz)	1
3,65	dd (6,6, 1,5 Hz)	2	3,24-3,29	m	1
3,75	s	6	3,43	ddd (10,7, 8,3, 6,6 Hz)	1
3,79	s	3	3,66	dt (10,7, 8,3 Hz)	1
4,03	d (3,0 Hz)	1	3,73	s	6
4,14	qd (12,9, 1,0 Hz)	2	3,78	s	3
5,93	s	2	4,29	s	1
6,28	s	2	6,02	s	2
6,45	s	1	6,18	s	2
6,57	s	1	6,71	s	1
6,67	s	1	6,87	s	1
			7,28	s	1
			9,57	s	1

Abréviations : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m)

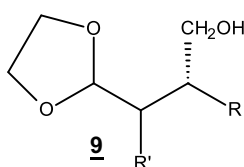
- L'action de l'hydruure de diisobutylaluminium, un composé donneur d'hydruure, suivie d'une hydrolyse acide permet la réduction de l'éthanoate de méthyle en éthanol et méthanol. Proposer un mécanisme simplifié faisant intervenir l'ion hydruure, permettant de modéliser cette transformation.
- Donner alors la structure de 6 et montrer que le spectre IR de ce composé permet de justifier de sa présence à l'issue de la transformation.
- Quel est le rôle joué par le dioxyde de manganèse MnO_2 dans la transformation de 6 en C ? Indiquer le type de sélectivité observée lors de cette transformation.
- Identifier le (ou les) signal (aux) dans le spectre IR et RMN ^1H qui permettent de justifier de la transformation de 6 en C. Il n'est pas demandé pour cette question d'attribuer tous les signaux.

Sous-partie n°3 : Synthèse de l'aldéhyde podophyllique **A**

Dans la famille des aldéhydes podophylliques, un autre composé peut être dérivé de **C** : l'aldéhyde podophyllique **A** qui ne diffère de **C** que par une chaîne latérale. Pour obtenir **A**, Le composé **C** est soumis à l'action du chlorure de benzoyle en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane, aboutissant à un composé **7**. Ce composé réagit avec de l'éthylène glycol (ou éthane-1,2-diol) en présence d'acide paratoluènesulfonique dans le benzène, ce qui donne un produit **8** non isolé, qui réagit par la suite avec de l'hydroxyde de potassium dans le méthanol. Un produit **9** est obtenu sur les deux dernières étapes. Le produit **A** peut alors être préparé à partir du composé **9**.

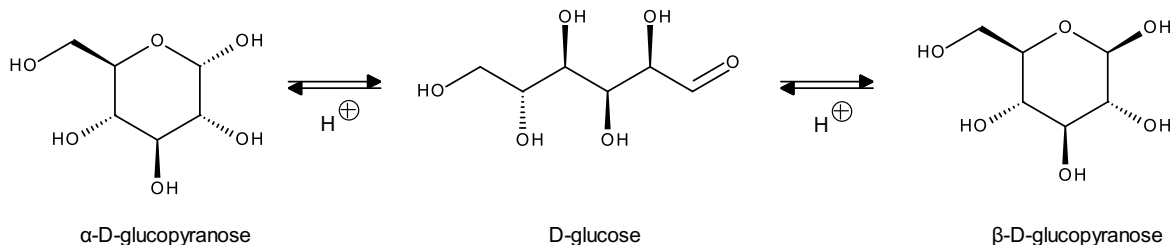


11. Représenter la structure de **7**. Détailler le mécanisme conduisant à sa formation.
12. Représenter la structure de **8** et détailler le mécanisme conduisant à sa formation. Justifier les conditions expérimentales de la transformation **7** $\rightarrow$ **8**.
13. Représenter la structure de **9** et détailler le mechanism conduisant à sa formation.
14. Préciser l'intérêt, sur le plan de la stratégie de synthèse, de l'étape **C** $\rightarrow$ **7**. Proposer une possible réaction parasite que l'on souhaite ainsi éviter.
15. Proposer une synthèse permettant d'obtenir exclusivement le seul composé **A** à partir de **9** en quatre étapes au plus, en détaillant autant que possible les conditions expérimentales à utiliser. Aucun mécanisme n'est demandé pour cette question. On symbolisera **9** par :



Partie n°2 : étude du glucose

Le glucose en solution aqueuse est présent sous plusieurs formes en équilibre : la forme en chaîne ouverte et deux formes cycliques à 6 chaînons appelées pyranoses :



Les formes cycliques sont majoritaires (> 99 %) en comparaison de la forme ouverte (0,002 %).

- 16.** Donner les deux représentations chaises conformères l'une de l'autre de l' α - puis du β -D-glucopyranose. Indiquer en le justifiant la conformation la plus stable dans chaque cas. Discuter la stabilité relative des formes α - et β -D-glucopyranose.

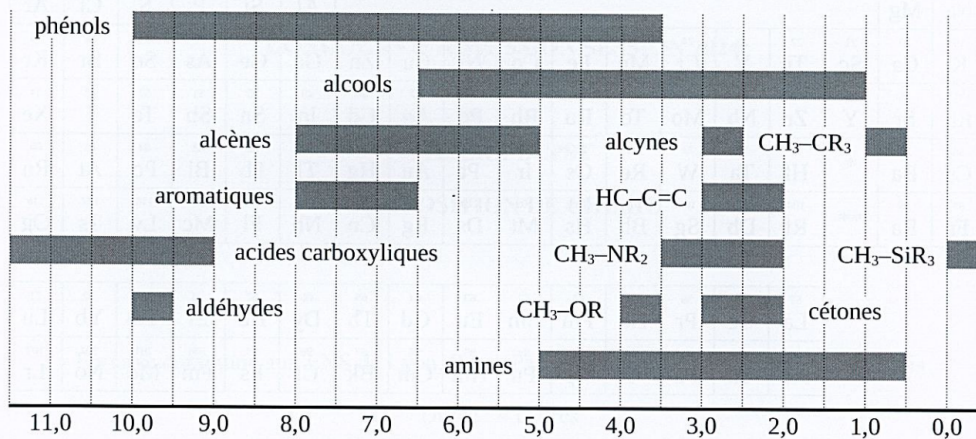
La dissolution d'une masse de 1 g de cristaux d' α -D-glucopyranose ou de β -D-glucopyranose dans un même volume d'eau égal à 1,0 L donne initialement des solutions de pouvoir rotatoire respectivement égal à 112 ° et 18,7 °. Après une durée de 3 h à 25°C, on obtient dans les deux cas une solution notée S_1 dont le pouvoir rotatoire est égal à 52,7 °. Les valeurs de pouvoir rotatoire sont données à 25°C, pour la raie D du sodium et pour une cuve de 10 cm de longueur. Si le milieu est acide, l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes. La présence de la forme ouverte du glucose en solution est négligée dans la suite.

- 17.** Rappeler la loi de Biot. Donner l'unité et le nom des facteurs apparaissant dans cette loi.
- 18.** Décrire le mécanisme expliquant le passage du α -D-glucopyranose à la forme ouverte D-glucose.
- 19.** Déterminer la proportion de chacune des formes et dans la solution S_1 . Discuter le résultat obtenu.

Données

1. Table de données de RMN ^1H

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du tétraméthylesilane)



2. Données de spectroscopie infrarouge

Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde σ (cm^{-1})
O-H	3200-3600
C-H	2850-3100
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C-O	1100-1300

Problème 2 – machines thermiques

Au quotidien, nous utilisons l'énergie sous différentes formes et avec différents appareils. Dans ce problème, nous allons nous intéresser au fonctionnement de machines motrices et réceptrices dont le rôle est de transformer une forme d'énergie en une autre, notamment mécanique et thermique, et bien sûr électrique. Les parties, sont en large partie, indépendantes.

La machine thermique imaginée par Carnot en 1824 fonctionne, de façon cyclique, au contact de deux thermostats appelés aussi sources de chaleur dont la température est considérée comme constante. L'objectif de Carnot fut d'optimiser le rendement et l'efficacité de ces machines.

Les notations utilisées sont les suivantes :

- W : transfert mécanique ou travail échangé entre la machine et l'extérieur.
- Q : transfert thermique ou chaleur échangée entre la machine et l'extérieur.
- SC : source chaude à la température T_C . Elle échange la chaleur Q_C avec la machine.
- SF : source froide à la température T_F . Elle échange la chaleur Q_F avec la machine.

Par convention $T_C > T_F$.

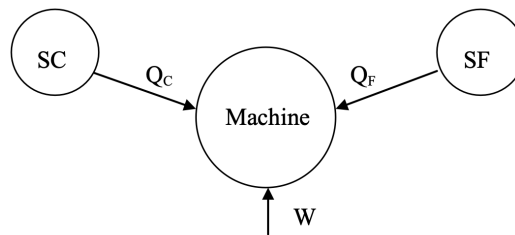


Figure 1 – représentation d'une machine thermique ditherme imaginée par Carnot

W , Q_C et Q_F seront donc positifs lorsque la machine reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'elle cède de l'énergie à l'extérieur. Sur le schéma de la figure 1, les flèches matérialisant les échanges sont toutes orientées par rapport à la machine ce qui ne préjuge en rien du sens réel des échanges.

Partie A – machines thermiques et principes de la thermodynamique

20. Préciser les signes de W , Q_C , Q_F pour le fonctionnement de trois types de machines : moteur (M), réfrigérateur (RF) et pompe à chaleur (PAC).
21. Définir, en fonction de Q_C , Q_F et W , le rendement η du moteur, ainsi que les efficacités e_{RF} et e_{PAC} du réfrigérateur et de la pompe à chaleur.
22. Si l'évolution des machines est réversible, exprimer les relations données par les deux principes de la thermodynamique durant un cycle.
23. En déduire, dans cette évolution réversible, le rendement de Carnot η_C et les efficacités e_{RF} et e_{PAC} en fonction des températures T_F et T_C .

On suppose maintenant un fonctionnement irréversible du moteur. On note S_{cr} l'entropie créée pour un cycle.

24. Montrer que la nouvelle expression du rendement du moteur η s'écrit : $\eta = \eta_C - S_{cr} \cdot \frac{T_F}{Q_C}$.
Ce rendement est-il plus grand ou plus petit que le rendement de Carnot η_C ?

Au cours d'un cycle moteur, une masse donnée de gaz échange le travail $W = -15 \text{ kJ}$ par cycle. Le degré d'irréversibilité, défini par $r = \frac{\eta}{\eta_c}$ vaut 0,94. On donne $T_c = 1450 \text{ K}$ et $T_F = 290 \text{ K}$.

25. Calculer les transferts thermiques Q_F et Q_C échangés au cours d'un cycle ainsi que la valeur de l'entropie créée S_{cr} .

Partie B – chauffage d'une habitation

On souhaite maintenir la température d'une habitation (H) à la température $T_H = 293 \text{ K}$, alors que la température de l'extérieur (E) est égale à $T_E = 273 \text{ K}$. Pour cela on doit fournir à la maison la puissance thermique $\phi = 12 \text{ kW}$ pour compenser les pertes thermiques. On propose dans cette partie de comparer trois différents procédés de chauffage.

26. Déterminer la masse m_B de bois consommée par heure sachant que le pouvoir calorifique du bois est $q_B = 18 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ dans l'hypothèse où le bois serait directement utilisé comme combustible pour chauffer l'habitation.
27. Calculer l'efficacité e_1 de la PAC, dans l'hypothèse où l'habitation serait directement chauffée par une PAC réversible.

On imagine maintenant que le bois est utilisé pour maintenir la température $T = 573 \text{ K}$, d'un réservoir (R) qui sert de SC à un moteur dont la SF est constituée par l'habitation (H). Le travail fourni par le moteur est intégralement transformé en énergie électrique. Celle-ci sert à alimenter une PAC fonctionnant réversiblement entre (H) qui sert de SC et (E) qui sert de SF. Le schéma de fonctionnement est celui de la figure 2.

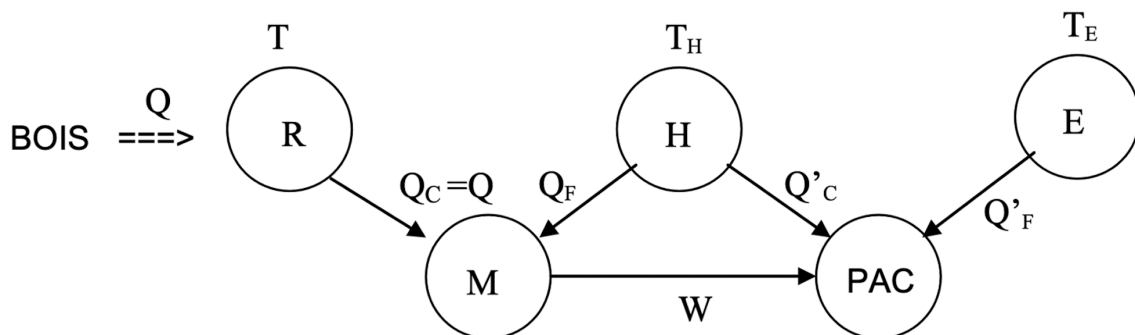


Figure 2 – schéma de fonctionnement du dispositif de chauffage de l'habitation. Une $\rightarrow$ indique que le système reçoit un transfert thermique ou mécanique algébrique.

On note Q la quantité de chaleur fournie par le bois et transmise au moteur par l'intermédiaire du réservoir.

28. Préciser les signes de Q_C , Q'_C , Q_F , Q'_F et de W .

On note la chaleur Q_H reçue par l'habitation de la part des deux machines (M et PAC), qui fonctionnent de façon réversible.

29. Exprimer Q_H en fonction de Q_F et Q'_C . Puis, en appliquant les deux principes de la thermodynamique sur un cycle de (M) et de (PAC), exprimer Q_H en fonction des températures et de Q .

30. En déduire la masse m'_B de bois consommée par heure. Comparer m_B et m'_B .

Le fluide utilisé à l'intérieur de la PAC est de l'air assimilé à un gaz parfait de coefficient adiabatique $\gamma = 1,4$ auquel on fait décrire un cycle réversible ABCDA formé de deux adiabatiques réversibles (AB et CD) et de deux isobares (BC et DA), représenté figure 3.

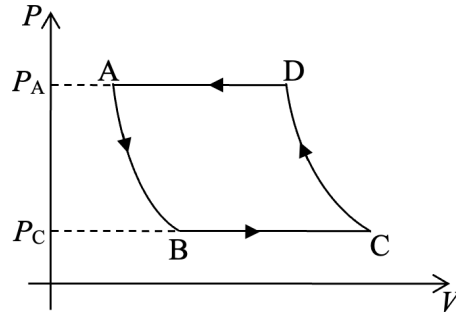


Figure 3 – cycle de transformations subi par le fluide de la PAC

On donne $P_A = 10 \text{ bar}$, $T_A = 293 \text{ K}$, $P_C = 1 \text{ bar}$, $T_C = 273 \text{ K}$. On rappelle que pour un gaz parfait (de coefficient adiabatique γ constant) subissant une transformation adiabatique réversible soumis uniquement au travail des forces pressantes, on a : $PV^\gamma = \text{constante}$.

31. Calculer T_B et T_D .

32. Exprimer l'efficacité e_2 de la PAC en fonction des quatre températures T_A , T_B , T_C et T_D . Réaliser l'application numérique et comparer à e_1 .

Partie C – étude d'un congélateur

On s'intéresse maintenant au fonctionnement d'un congélateur domestique placé dans une cuisine où la température ambiante $T_c = 298 \text{ K}$ est constante.

Pour étudier les échanges de chaleur entre l'extérieur et l'intérieur du congélateur, on débranche ce dernier. La température intérieure initiale est $T_F = 268 \text{ K}$. Au bout d'une durée $\Delta t = 6 \text{ h}$, cette température passe à la valeur $T'_F = 273 \text{ K}$.

La puissance reçue de l'extérieur est de la forme : $\phi(t) = -a \cdot C \cdot [T(t) - T_c]$ où $T(t)$ est la température dans le congélateur à l'instant t , $C = 500 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ la capacité thermique du congélateur et a une constante.

33. Préciser le signe de la constante a .

34. Établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.

35. En déduire la loi $T(t)$.

36. Déterminer la valeur numérique de a .

Le congélateur étudié a une efficacité $e = 3$. On note P la puissance à fournir pour maintenir la température dans le congélateur, constante et égale à T_F .

37. Exprimer la puissance P en fonction de a , C , e , T_c et T_F . Réaliser l'application numérique.

Problème 3 – Détermination d'une masse molaire par osmométrie

Donnée :

$$\ln(1 - x) \approx -x \text{ quand } x \rightarrow 0$$

Potentiel chimique pour un constituant i , de volume molaire $V_{m,i}$, en phase condensée :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + V_{m,i} (P - P^\circ) + RT \ln(x_i)$$

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est un polymère. Il est constitué de macromolécules de très grande masse molaire M (dizaine de $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), que l'on cherche à déterminer. Pour cela, on réalise une expérience d'osmométrie. On place dans un compartiment A un solvant pur, ici du benzène liquide (noté 1), séparé d'un compartiment B contenant lui aussi du benzène et le soluté (le PMMA, noté 2), par une membrane semi-perméable ne permettant que le passage du benzène. On observe alors un passage spontané de benzène du compartiment A vers le compartiment B. C'est ce qu'on appelle le phénomène d'osmose illustré figure 4.

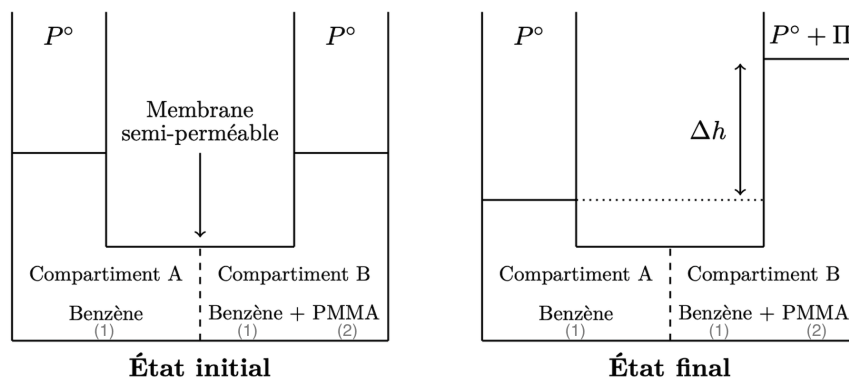


Figure 4 - expérience d'osmométrie

On appelle pression osmotique Π la pression qu'il faut appliquer à la solution du compartiment B afin d'empêcher le flux de benzène du compartiment A vers le compartiment B. On note x_1 la fraction molaire du benzène et x_2 la fraction molaire du PMMA dans le compartiment B. P° est la pression standard égale à 1 bar.

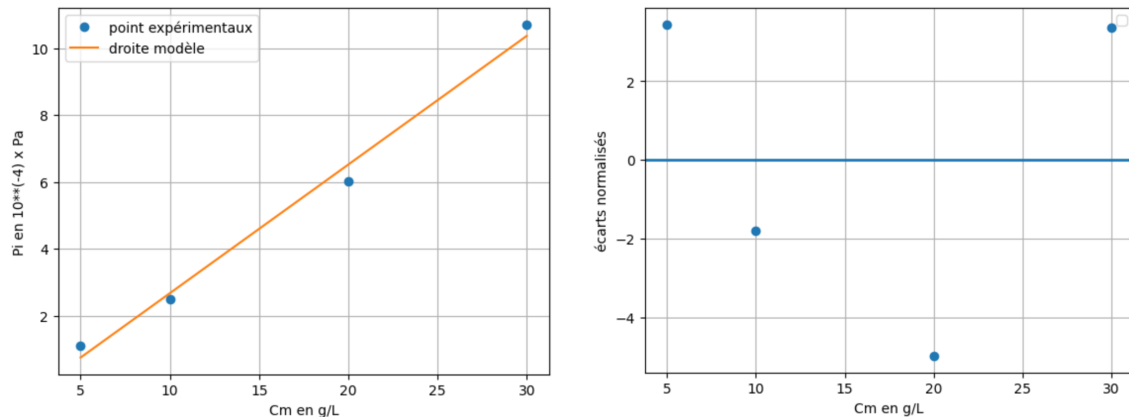
38. Monter qu'à l'état initial, le système n'est pas à l'équilibre puis justifier le sens du flux de solvant.
39. L'état final est un état d'équilibre : traduire cela à l'aide d'une égalité de potentiels chimiques.
40. En déduire que la pression osmotique vérifie la loi de Van't Hoff suivante : $\Pi = RTC$ où C est la concentration en quantité de matière du PMMA dans la solution du compartiment B, solution supposée très diluée, T la température en K et R la constante des gaz parfaits.

L'analyse par osmométrie du PMMA synthétisé dans le benzène ont conduit aux résultats suivants (tableau 1) en fonction de la concentration en masse C_m en PMMA :

$C_m \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	5	10	20	30
$\Pi \text{ (}\times 10^{-4} \text{ Pa)}$	1,09	2,49	6,02	10,7

Tableau 1 : résultats expérimentaux de mesure de pression osmotique Π pour différentes concentrations en masse de PMMA C_m

Le langage de programmation Python permet de tracer Π en fonction de C_m et de proposer une modélisation linéaire à l'aide de la commande `polyfit` de la bibliothèque `numpy` (figure 5).



```

2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5
6 pi = np.array([1.09, 2.49, 6.02, 10.7])
7 Cm = np.array([5, 10, 20, 30])
8
9 plt.plot(Cm, pi, 'o', label="point expérimentaux")
10 p=np.polyfit(Cm,pi,1)
11 plt.plot("A COMPLETER") #tracé de la droite modèle
12 plt.xlabel('Cm en g/L')
13 plt.ylabel('Pi en 10**(-4) x Pa')
14 plt.grid()
15 plt.legend()
16 plt.show()

```

Figure 5 - tracé de Π en fonction de C_m (à gauche) et écarts normalisés associés (à droite)
Script dont la réponse est la courbe de gauche (en bas)

41. Compléter la ligne de code n° 11 du script qui a permis de tracer la droite modèle Π en fonction de C_m .
42. Expliquer si les résultats expérimentaux sont en accord avec la formule déterminée à la question 40.

Afin d'exploiter au mieux les résultats du tableau 1, on utilise une expression corrigée de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{M} + A \cdot C_m$$

avec M la masse molaire du PMMA et A un coefficient de correction permettant de rendre compte de l'écart à l'idéalité de la solution. On obtient alors le tracé de la figure 6 :

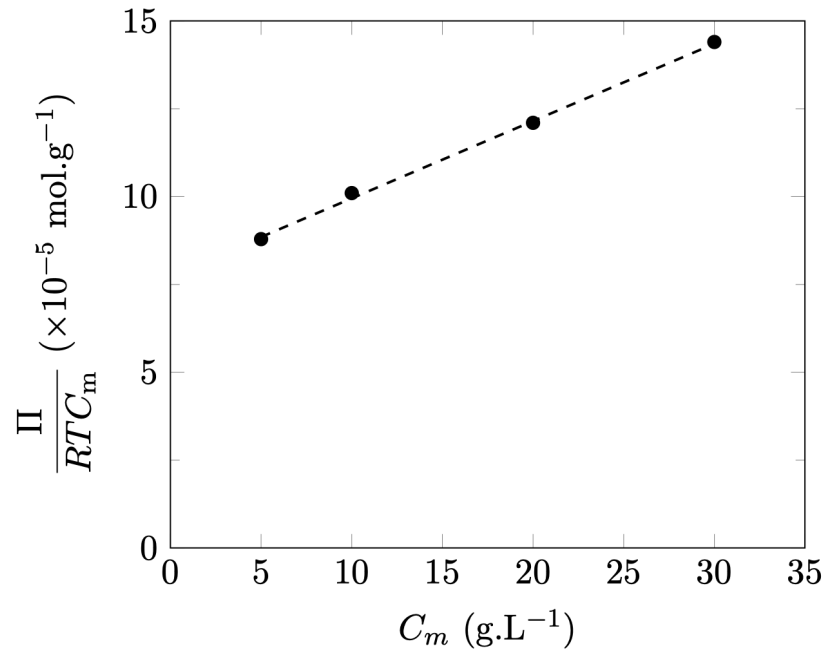


Figure 6 - tracé de $\frac{\Pi}{RTC_m}$ en fonction de la concentration en masse C_m . La grandeur portée en ordonnée s'exprime en $10^{-5} \times \text{mol} \times \text{g}^{-1}$.

43. Déterminer la masse molaire M du PMMA.