

1. Le cycle est parcouru dans le **sens trigonométrique** : le cycle est bien moteur.
2. **Le travail fourni par le moteur est égal à l'opposé de l'aire du cycle**. Cette aire semble être équivalente à environ 12 carreaux

$$W = -12 \times \text{aire d'un carreau}$$

$$\text{AN : } W = -12 \times 1 \times 10^5 \times 0,1 \times 10^{-3} = -120 \text{ J}$$

3. Le tracé ne peut pas être précis car les températures T_1 et T_3 et les pressions ne sont pas connues. Il doit cependant comporter :

- deux isochores aux volumes V_1 et V_2 ,
- deux isothermes dont on ne peut fournir qu'une allure hyperbolique : $P = nRT/V$

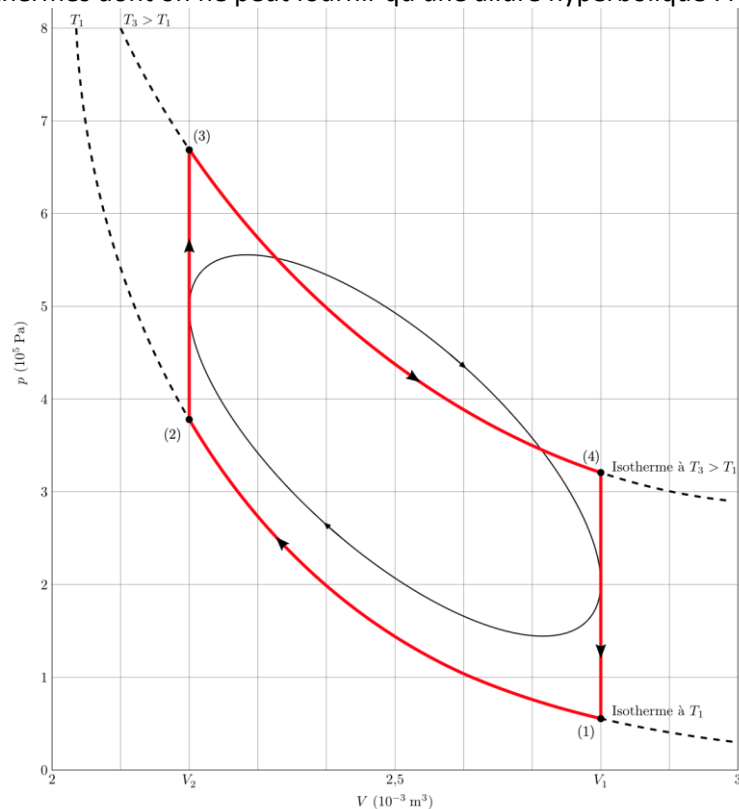


Figure B Allure du cycle réel d'un moteur Stirling dans le diagramme (p, V)

$$4. \quad a. W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

Comme le piston est mobile et que le gaz est supposé parfait : $P_{ext} = P = \frac{nRT_1}{V}$.

$$W_{12} = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT_1 \ln\left(\frac{1}{r}\right)$$

$$W_{12} = nRT_1 \ln(r)$$

b. On applique le premier principe au système {fluide} pour la transformation 1→2 :

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$$

$$nC_{vm}\Delta T_{12} = W_{12} + Q_{12}$$

Or la transformation est isotherme : $W_{12} + Q_{12} = 0$

$$\text{Ainsi : } Q_{12} = -nRT_1 \ln(r)$$

c. $r > 1$ donc $W_{12} > 0$ et $Q_{12} < 0$

5. On applique le second principe au système {fluide} pour la transformation 1→2 :

$$\Delta S_{12} = S_{créée,12} + S_{échangée,12}$$

$$\text{Or } \Delta S = nC_{vm} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR \ln(r)$$

$$\text{Et } S_{échangée,12} = \frac{Q_{12}}{T_1} = -nR \ln(r)$$

$$\text{Ainsi : } S_{créée,12} = -nR \ln(r) + nR \ln(r) = 0$$

La transformation 1→2 est bien réversible.

6. On applique le premier principe au système {fluide} pour la transformation 2→3 :

$$\Delta U_{23} = W_{23} + Q_{23}$$

La transformation est isochore donc $W_{23} = 0$

$$Q_{23} = nC_{vm}(T_3 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_3 - T_1)$$

Comme $T_3 > T_1$ alors $Q_{23} > 0$

7. a. $W_{34} = - \int_{V_2}^{V_1} P_{ext} dV$

Comme le piston est mobile et que le gaz est supposé parfait : $P_{ext} = P = \frac{nRT_3}{V}$.

$$W_{34} = -nRT_3 \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = -nRT_3 \ln(r)$$

$$W_{34} = -nRT_3 \ln(r)$$

- b. On applique le premier principe au système {fluide} pour la transformation 3→4 :

$$\Delta U_{34} = W_{34} + Q_{34}$$

$$nC_{vm}\Delta T_{34} = W_{34} + Q_{34}$$

Or la transformation est isotherme : $W_{34} + Q_{34} = 0$

$$\text{Ainsi : } Q_{34} = nRT_3 \ln(r)$$

c. $r > 1$ donc $W_{34} < 0$ et $Q_{34} > 0$

8. On applique le premier principe au système {fluide} pour la transformation 4→1 :

$$\Delta U_{41} = W_{41} + Q_{41}$$

La transformation est isochore donc $W_{41} = 0$

$$Q_{41} = nC_{vm}(T_1 - T_3)$$

$$Q_{41} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_3)$$

Comme $T_3 > T_1$ alors $Q_{41} < 0$

9. Le rendement est le rapport de l'énergie utile sur l'énergie coûteuse. Ici l'énergie utile est l'opposé du travail fourni par le cycle. L'énergie coûteuse est l'ensemble des transferts thermiques reçus positivement par le fluide.

$$\eta_s = \frac{-(W_{12} + W_{34})}{Q_{23} + Q_{34}}$$

$$\eta_s = \frac{(T_3 - T_1)nR \ln(r)}{\frac{nR}{\gamma - 1}(T_3 - T_1) + nRT_3 \ln(r)}$$

10. Le moteur de Carnot est un moteur ditherme : $W < 0$, $Q_c > 0$ et $Q_f < 0$. Le fluide subit un cycle de transformations réversibles.

Application du premier principe au fluide sur un cycle : $0 = W + Q_c + Q_f$

Application du second principe au fluide sur un cycle : $0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$

$$\eta_c = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Avec les notations du sujet :

$$\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

11. Le transfert thermique de l'étape $2 \rightarrow 3$ est entièrement « payé » par le transfert thermique de l'étape $4 \rightarrow 1$. Q_{23} n'est donc plus une grandeur coûteuse.

$$\eta_s = \frac{-(W_{12} + W_{34})}{Q_{34}}$$

$$\eta_s = \frac{(T_3 - T_1)nR \ln(r)}{nRT_3 \ln(r)}$$

$$\eta_s = \frac{(T_3 - T_1)}{T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

On retrouve le **rendement de Carnot**.

12. $\eta_s = 0,4$ $\eta_c = 0,4 \left(1 - \frac{T_1}{T_3}\right)$

AN : $\eta_s = 0,4 \times \left(1 - \frac{60+273}{640+273}\right) = 0,25$ or $\eta_s = \frac{P_{élect}}{P_{th}}$ donc **$P_{th} = 707 \text{ W}$**

13. $dG = -SdT + VdP + \mu_{A(1)}^* dn_1 + \mu_{A(2)}^* dn_2$

$dG = \mu_{A(1)}^* dn_1 + \mu_{A(2)}^* dn_2$ car la transformation est monobare et monotherme.

14. L'enthalpie libre est minimale à l'équilibre : $\frac{dG}{dn_1} = 0$ (ou $\frac{dG}{dn_2} = 0$).

$$dn_2 = -dn_1$$

$$dG = \mu_{A(1)}^* dn_1 - \mu_{A(2)}^* dn_1$$

Dans les deux cas : $\mu_{A(1)}^* = \mu_{A(2)}^*$

15. L'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique pour une transformation monobare et monotherme : $dG \leq 0$

- Si le transfert de matière évolue de (1) vers (2), alors $dn_1 < 0$ et $\mu_{A(1)}^* > \mu_{A(2)}^*$
- Si le transfert de matière évolue de (2) vers (1), alors $dn_1 > 0$ et $\mu_{A(2)}^* > \mu_{A(1)}^*$

Dans tous les cas, le transfert de matière se fait vers le compartiment où A a le plus petit potentiel chimique.

$$\begin{aligned} \mu_{A(1)}^*(T, P) &= \mu_{\text{réf}}(T, P) \\ \mu_{A(2)}(T, P, x_A) &= \mu_{\text{réf}}(T, P) + RT \ln(x_A) \end{aligned}$$

Or $x_A < 1$ donc $\ln(x_A) < 0$: $\mu_{A(1)}^*(T, P) > \mu_{A(2)}(T, P, x_A)$

Le transfert de solvant A se fait de (1) vers (2).

17. A l'équilibre, le constituant A a le même potentiel chimique dans chaque phase :

$$\mu_{A(1)}^*(T, P) = \mu_{A(2)}(T, P, x_A)$$

$$\mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P - P^\circ) = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P + \pi - P^\circ) + RT \ln(x_A)$$

$$0 = V_{m,A}\pi + RT \ln(x_A)$$

$$V_{m,A}\pi = -RT \ln(x_A)$$

$$V_{m,A}\pi = -RT \ln(1 - x_B)$$

$$V_{m,A}\pi = RT x_B$$

$$\frac{V_2}{n_A} \pi = RT \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

En supposant que $n_B + n_A \approx n_A$: $\pi = RTC_B$

18. Avec une solution de chlorure de sodium : $\pi = RTC_{Na^+} + RTC_{Cl^-} = 2RTC_{NaCl}$

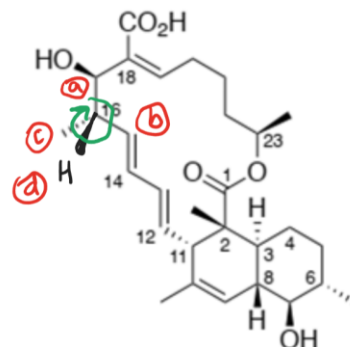
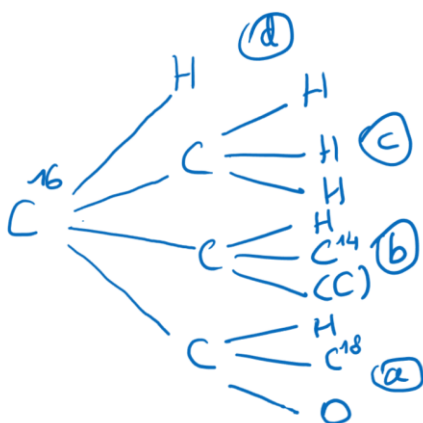
AN : attention la concentration en quantité de matière s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\pi = 2 \times 8,314 \times 298 \times 0,6 \times 10^3 = 3 \times 10^6 \text{ Pa soit } 30 \text{ bar}$$

19. Avec une pression supérieure à la pression osmotique, **le transfert de solvant a lieu de (2) vers (1)**. Concrètement, **l'eau salée du compartiment (2) est dessalée**. Cependant, lors du processus, la concentration en chlorure de sodium du compartiment (2) augmente et la pression osmotique aussi : limitation du procédé.

Problème n°3 - Chimie organique

20.



Rotation dans le sens horaire et substituant **d** en avant : le stéréodescripteur du carbone 16 est **S**

21. La (+)-tubélastomicine possède un pouvoir rotatoire spécifique positif (dextrogyre) et donc une activité optique : c'est une espèce chirale.

22. $6 + 2 \text{ EtOH} = 7 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

23. Initialement sont introduits :

$$n_6 = \frac{m_6}{M_6} \Rightarrow n_{\text{acide}} = \frac{6,7}{134} = 0,050 \text{ mol}$$

$$n_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M(\text{éthanol})} = \frac{\rho_{\text{éthanol}} \times V_{\text{éthanol}}}{M(\text{éthanol})} \Rightarrow n_{\text{éthanol}} = \frac{0,80 \times 300}{46} = 5,2 \text{ mol}$$

$$n_6 > \frac{n_{\text{éthanol}}}{2} : 6 \text{ est donc le réactif limitant}$$

On obtient :

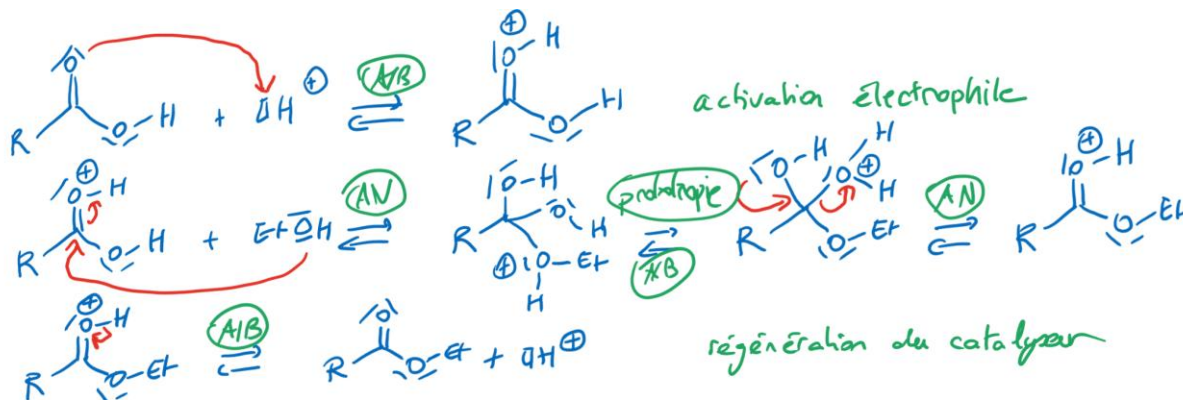
$$n_7 = \frac{m_7}{M_7} \Rightarrow n_7 = \frac{8,6}{190} = 0,045 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{n_7}{n_6} \Rightarrow \eta = \frac{0,045}{0,050} = 0,90 = 90\%$$

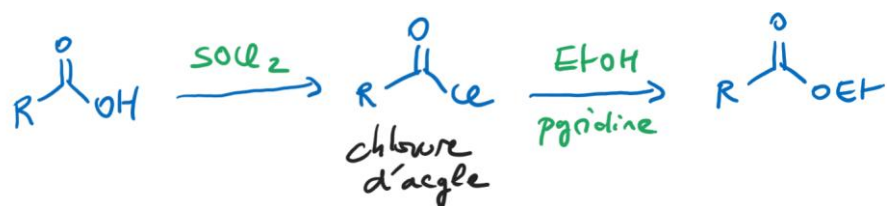
Pour obtenir un tel rendement, l'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un appareil de Dean-Stark.

24. Le diester **7** est obtenu sous forme d'une huile incolore. Il est possible de le caractériser au lycée en mesurant son **indice de réfraction** à l'aide d'un **réfractomètre**.

25. Mécanisme de l'esterification en milieu acide (esterification de Fisher) :



26. Autre méthode possible pour transformer chacune des fonctions acide carboxylique en fonction ester :



27. $\text{pK}_\text{A} (\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16-18$

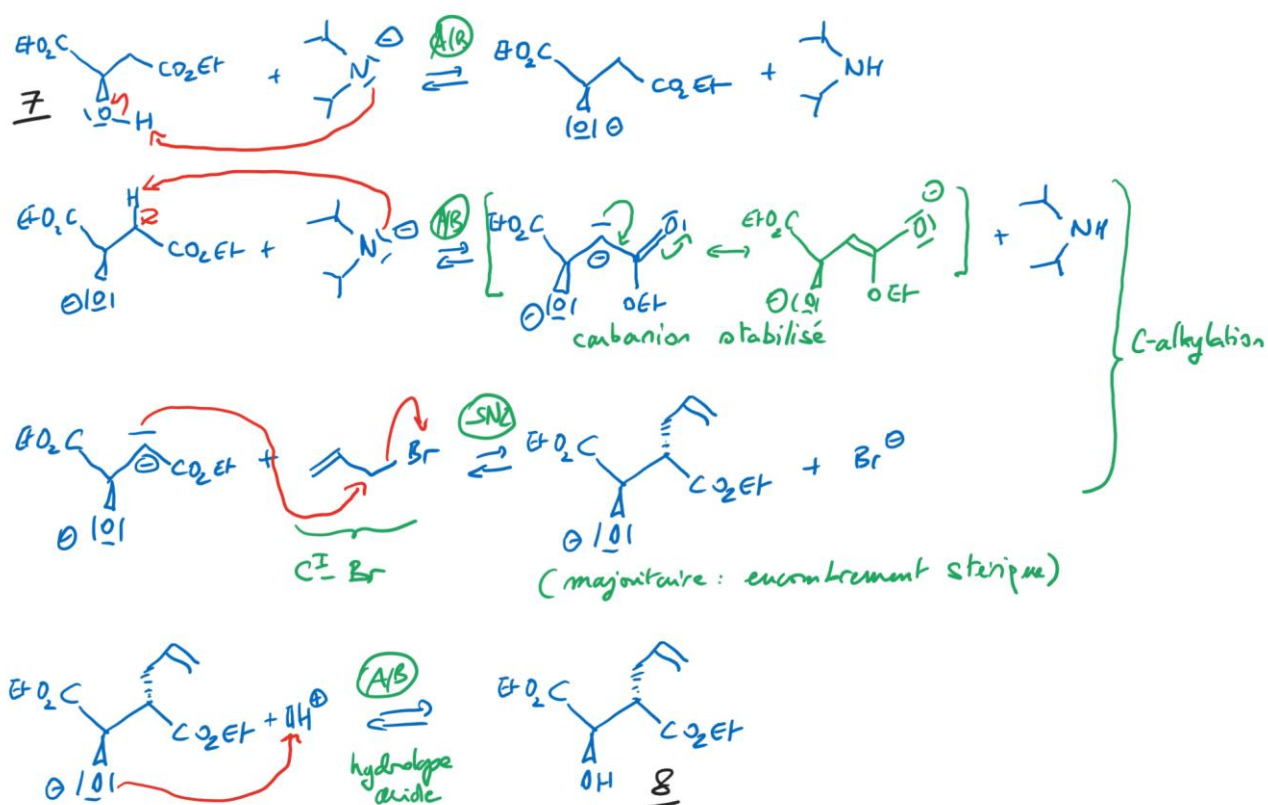
$\text{pK}_\text{A} (\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) \approx 4-5$

$\text{pK}_\text{A} (\text{RCH}_2\text{COOEt}/\text{RCHCOOEt}^-) \approx 20-25$

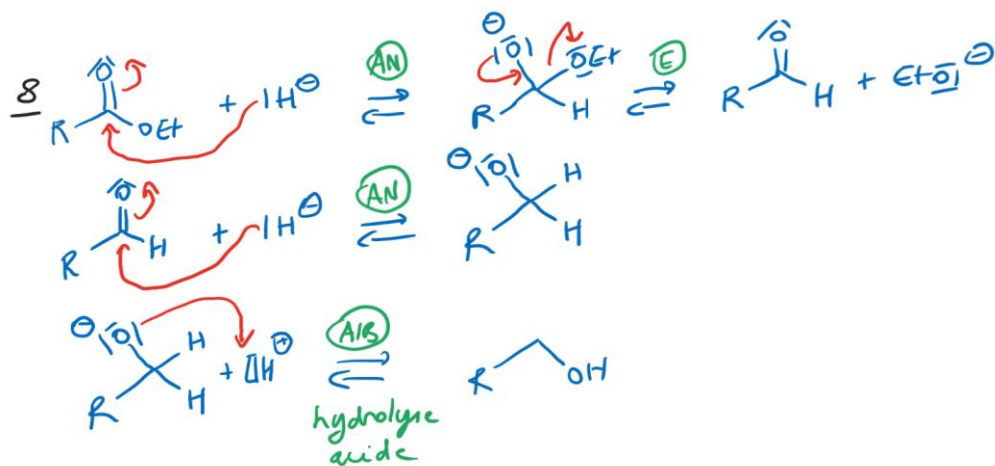
$\text{pK}_\text{A} (\text{iPr}_2\text{NH}/\text{iPr}_2\text{N}^-) \approx 30-40$

28. D'après les valeurs de pK_A données à la question précédente, le 1^{er} équivalent de LDA déprotonne la fonction alcool. Le 2^{ème} équivalent de LDA permet la formation du carbanion stabilisé souhaité pour la synthèse de **8**.

29. Mécanisme de la C-alkylation en présence d'un excès de LDA :



30. Mécanisme de la réduction des fonctions ester en fonction alcool :



31. Erreur énoncé : on attendait H^a , H^b et H^c

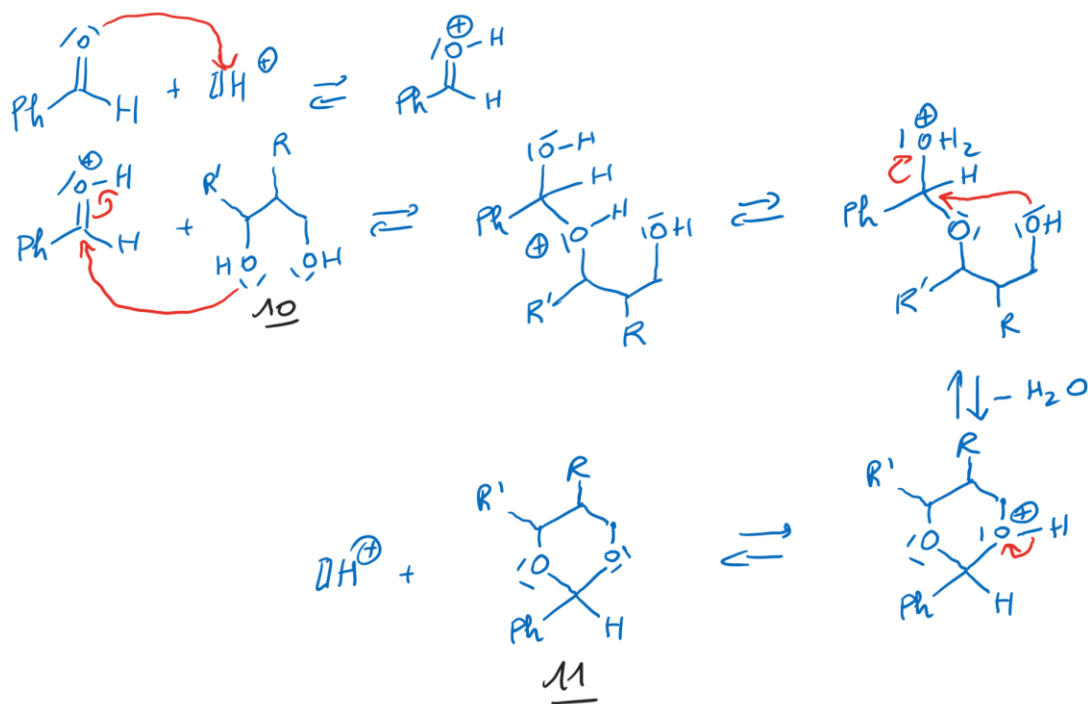
Protons	Couplage	Multiplicité	Nombre de pics
H^a	H^b	d	2
H^b	$2H^a$ H^c	t d dt	6
H^c	H^b $2H^d$ $2H^f$	d t t dt	18

Il y a donc **26 pics** cachés derrière ce multiplet

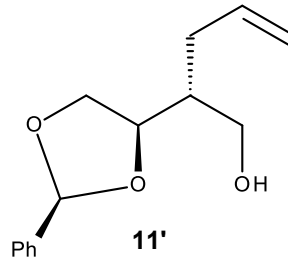
32. Le signal singulet à 5,48 ppm correspond au signal du **proton H^e** qui est le seul proton couplé à aucun autre proton.

33. La fonction chimique formée lors de l'étape **10** $\rightarrow$ **11** est une **fonction acétal**.

34. Mécanisme de l'acétalisation en milieu acide :

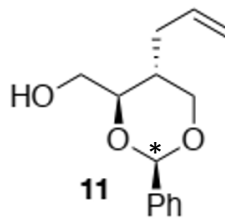


35. La fonction acétal aurait aussi pu impliquer l'autre groupement hydroxyle et donner le composé **11'** :

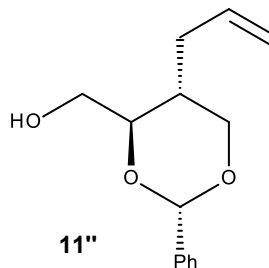


L'étape **10** → **11** est donc **régiosélective**

Par ailleurs, lors de l'étape **10** → **11**, un carbone stéréogénique est créé (noté*).



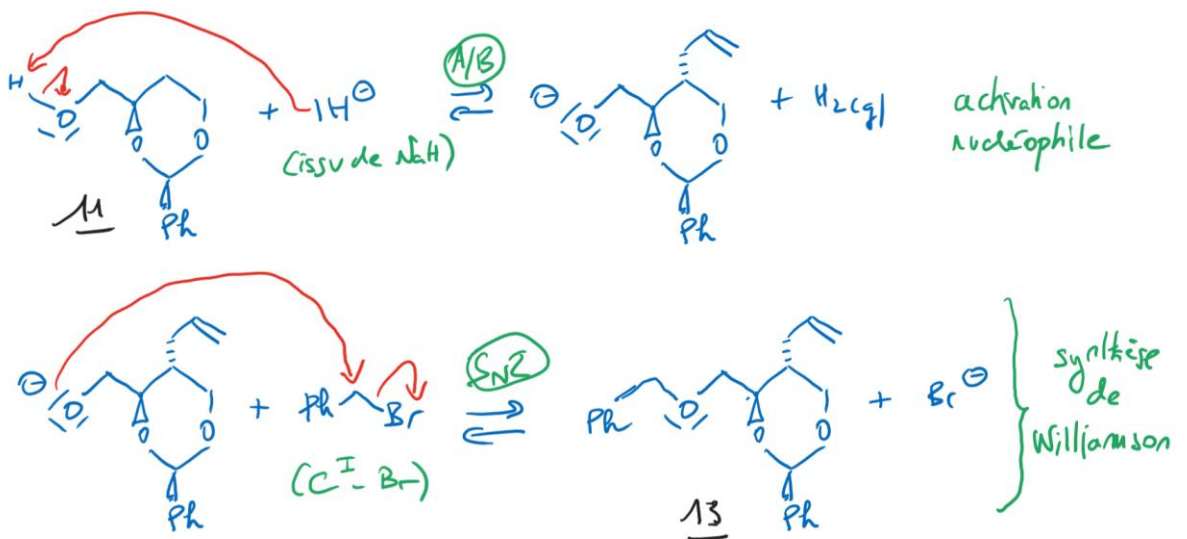
On aurait aussi pu obtenir le composé **11''** :



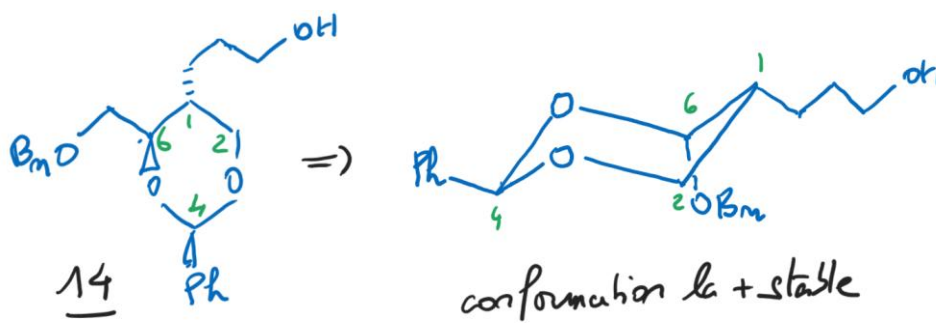
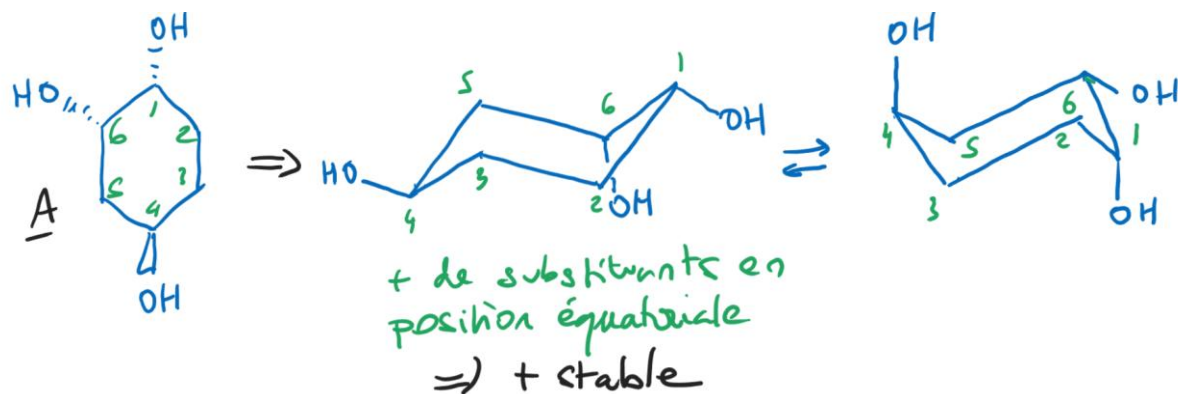
11 et **11'** sont deux diastéréoisomères (stéréoisomères de configuration non image l'un de l'autre dans un miroir plan) : l'étape **10** → **11** est donc aussi **diastéréosélective**.

36. Réactifs : **1) NaH 2) BnBr**

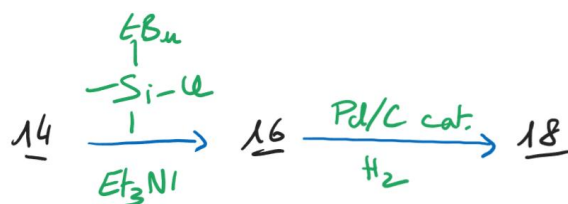
Mécanisme du passage à l'étheroxyde :



37.



38.



39. La transformation de l'alcool **18** en aldéhyde **4** est une **oxydation** (ménagée).