

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 – Machines thermiques

Problème 2 – Potentiels chimiques

Problème 3 – Chimie organique

Problème 1 – Le moteur de Stirling

Données

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

Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait de coefficient γ : $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1}$

Variation d'entropie de n moles d'un gaz supposé parfait entre un état initial (T_i, V_i, P_i) et un état final (T_f, V_f, P_f) : $\Delta S = nC_{v,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Le moteur Stirling

Au début du XIX^e siècle, les chaudières des machines à vapeur, soumises à de trop fortes pressions, explosent assez souvent. Robert Stirling a ainsi imaginé en 1816 un moteur dépourvu de chaudière où la chaleur est apportée de l'extérieur de la machine (moteur à « air chaud »). L'utilisation de ce moteur restera limitée, en particulier en raison de la trop faible puissance des modèles proposés, insuffisante pour concurrencer la machine à vapeur et le moteur à combustion interne.

Le moteur Stirling bénéficie actuellement d'un nouvel intérêt car il présente de nombreux avantages. Il peut utiliser n'importe quelle source d'énergie produisant de la chaleur, combustion de tout matériau mais également énergie solaire, nucléaire, géothermique, etc. Il produit peu de vibrations et est silencieux (pas d'explosion interne ni d'échappement gazeux, absence de valves et soupapes). Grâce à l'utilisation de matériaux modernes qui supportent de grands écarts de température et qui améliorent les transferts thermiques, son rendement est comparable, voire supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Son entretien est facile et il s'use moins que les moteurs à explosion.

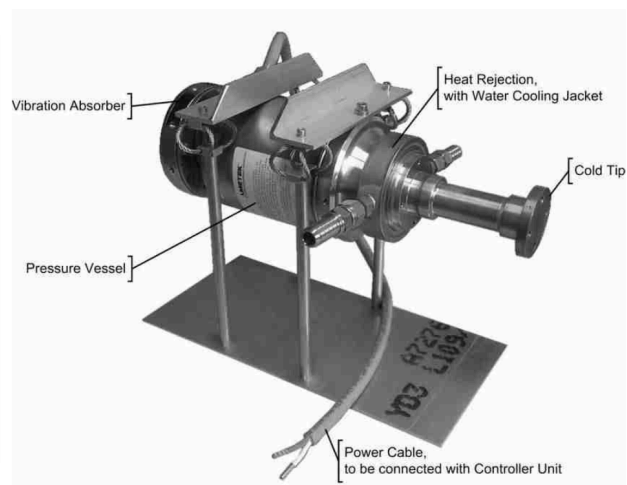
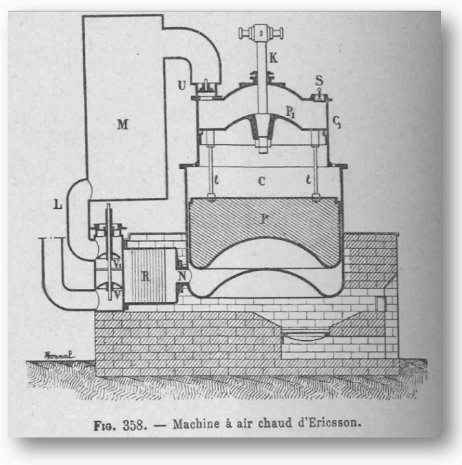


Figure 1 - Gravure de 1899 d'un Moteur Ericsson M1851 avec régénérateur type Stirling (Wikipedia) et moteur Stirling de l'entreprise Sunpower fournissant le projet KRUSTY (ResearchGate)

Description du moteur

Une enceinte étanche est séparée en deux chambres, une chambre chaude (chauffée par l'extérieur), de volume maximal V_1 , et une chambre froide équipée d'un dissipateur thermique (ailettes), de volume minimal V_2 . Chaque chambre est dotée d'un piston permettant de faire varier son volume et le fluide peut circuler librement d'une chambre à l'autre. Le piston de la chambre froide est le piston de travail, il entraîne le piston de la chambre chaude appelé « déplaceur » car son rôle est de faire circuler le fluide entre les deux chambres. Lors du transvasement, le fluide passe de la chambre chaude à la température T_3 à la chambre froide à la température $T_1 < T_3$ et réciproquement.

Un cycle réel d'un moteur de Stirling est représenté dans le diagramme (P, V) en figure 2.

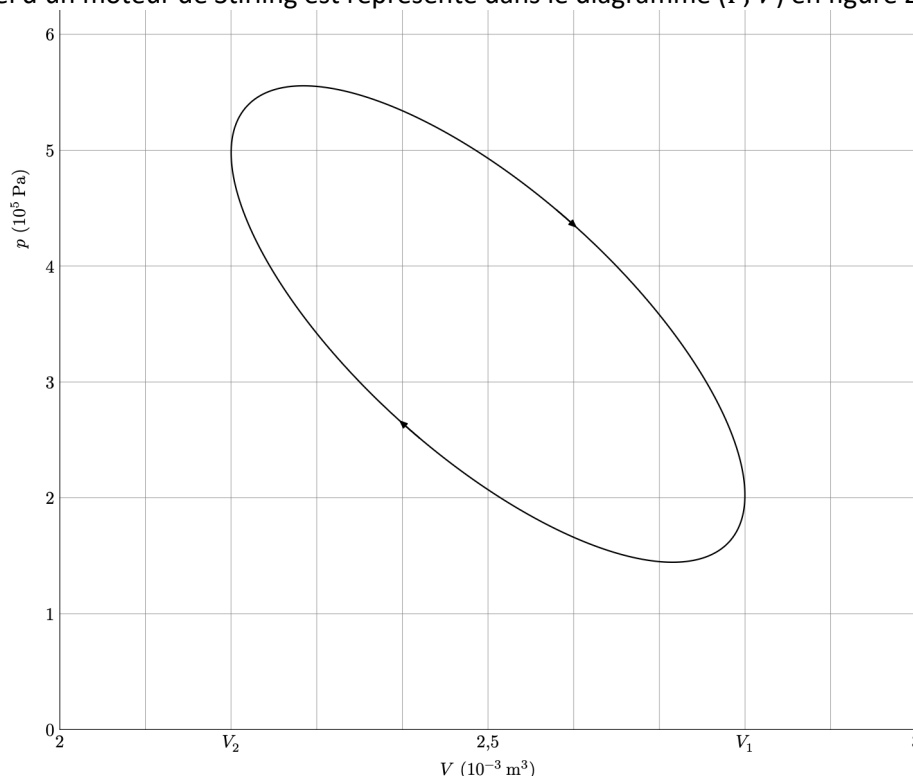


Figure 2 – Allure du cycle réel du moteur de Stirling dans un diagramme (P, V) .

1. Justifier que ce cycle est celui d'un moteur.
2. Estimer la valeur du travail fourni par le moteur pendant un cycle en expliquant la démarche.

Modélisation du cycle

On étudie le cycle de Stirling idéal. Au cours de celui-ci, n moles de gaz parfait de coefficient γ subissent les transformations suivantes :

- une compression $(1 \rightarrow 2)$ isotherme réversible à la température T_1 de V_1 à V_2 ,
- un échauffement $(2 \rightarrow 3)$ isochore jusqu'à l'état 3 de température T_3 ,
- une détente $(3 \rightarrow 4)$ isotherme réversible à la température T_3 , de V_2 à V_1 ,
- un refroidissement $(4 \rightarrow 1)$ isochore jusqu'à l'état 1.

Il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression.

L'annexe détachable à rendre avec la copie est une reproduction de la figure 3 sur laquelle est indiqué le point de coordonnées (V_1, P_1) caractérisant le gaz avant la compression isotherme $1 \rightarrow 2$.

3. Représenter sur l'annexe détachable à rendre avec la copie, une allure possible du diagramme correspondant au cycle idéal en justifiant.

On note $r = \frac{V_1}{V_2}$ le rapport de compression entre les volumes fixés par le constructeur.

4.
 - a. Exprimer le travail W_{12} , le travail reçu par le fluide au cours de la compression, en fonction de n, R, T_1 et r .
 - b. En déduire le transfert thermique Q_{12} reçu par le fluide au cours de cette compression en fonction de n, R, T_1 et r .
 - c. Préciser les signes des grandeurs W_{12} et de Q_{12} .

5. Vérifier que la compression ($1 \rightarrow 2$) est bien réversible.
6. Exprimer Q_{23} , le transfert thermique reçu par le fluide au cours de l'échauffement isochore, en fonction de n , R , T_1 , T_3 et γ . Préciser son signe.
7.
 - a. Exprimer W_{34} , le travail reçu par le fluide au cours de la détente, en fonction de n , R , T_3 et r .
 - b. En déduire le transfert thermique Q_{34} reçu par le fluide au cours de cette détente en fonction de n , R , T_3 et r .
 - c. Préciser les signes de W_{34} et Q_{34} .
8. Exprimer le transfert thermique Q_{41} reçu par le fluide au cours du refroidissement en fonction de n , R , T_1 , T_3 et γ . Préciser son signe.

Détermination du rendement

9. Définir puis exprimer le rendement du moteur de Stirling idéal en fonction de T_1 , T_3 , r et γ .
10. Définir et exprimer le rendement de Carnot, rendement du moteur pour un cycle décrit de façon réversible, en fonction de T_1 et T_3 , les températures des chambres froide et chaude respectivement.

En réalité, le moteur de Stirling utilisé dans le projet KRUSTY mené par la NASA contient un régénérateur. Dans ce cas, la chaleur perdue par le gaz lors du refroidissement isochore ($4 \rightarrow 1$) est récupérée par le gaz lors du chauffage isochore ($2 \rightarrow 3$). Si le régénérateur est idéal, cette récupération est totale.

11. Que devient le rendement du cycle idéal dans ce cas ? Commenter.

Dans les conclusions du test de la NASA réalisé en 2018 concernant le projet KRUSTY, les ingénieurs indiquent que le rendement du moteur de Stirling vaut en réalité environ 40 % du rendement de Carnot. De plus, la puissance mécanique obtenue est d'environ 180 W.

12. En prenant une température chaude de 640°C et une température froide de 60°C , calculer la puissance thermique fournie par la source chaude au moteur de Stirling.

Problème 2 – Dessalement de l'eau de mer

Les deux parties sont indépendantes

Données :

Si $x \rightarrow 0$ alors $\ln(1 - x) \approx -x$ Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Partie A – étude d'un corps pur sous deux phases

Un système fermé est composé d'un corps pur A sous deux phases (1) et (2), à température et pression constantes. On note n_1 la quantité de matière du constituant A dans la phase (1) et n_2 la quantité de matière du constituant A dans la phase (2).

13. Exprimer la variation élémentaire d'enthalpie libre dG de ce système en fonction, entre autres, des potentiels chimiques de A dans les deux phases $\mu_{A(1)}^*$ et $\mu_{A(2)}^*$ en utilisant l'identité thermodynamique.
14. Quelle propriété possède $G(T, P, n_1, n_2)$ lorsque le système est à l'équilibre ? En déduire une relation entre $\mu_{A(1)}^*$ et $\mu_{A(2)}^*$ à l'équilibre.
15. Lorsque cette condition n'est pas réalisée, dans quel sens le système évolue-t-il ?

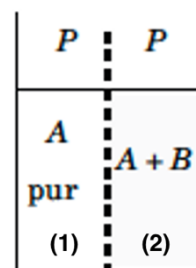
Partie B – osmose inverse

On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température T constante :

- compartiment (1) : solvant A pur,
- compartiment (2) : mélange idéal de A et de B.

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A. La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.

16. Montrer que le système ne peut qu'évoluer et décrire cette évolution.



L'expression du potentiel chimique d'un constituant dans une phase condensée tenant compte de l'influence de la pression est donnée :

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

Avec $V_{m,i}$ le volume molaire du constituant i dans la phase condensée et P° la pression de référence égale à 1 bar.

On désigne par P_1 et P_2 les pressions dans les compartiments (1) et (2) à l'équilibre.

17. La pression osmotique est la surpression observée à l'état final dans le compartiment (2). Montrer que la pression osmotique $\pi = P_2 - P_1$ s'exprime comme : $\pi = RT C_B$, où C_B désigne la concentration en quantité de matière de B dans le compartiment (2).

Si plusieurs solutés sont présents dans le compartiment (2), l'expression de la pression osmotique devient $\pi = RT \sum_i C_i$ où C_i représente la concentration en quantité de matière du soluté i exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

18. Calculer la pression osmotique π pour une solution aqueuse de chlorure de sodium à $0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 298 K .
19. Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que $P_2 - P_1$ soit supérieure à π ? En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par *osmose inverse* qui se développe actuellement dans de nombreux pays du Moyen Orient. Quelles limitations voyez-vous à ce procédé ?

Problème n°3 - Chimie organique

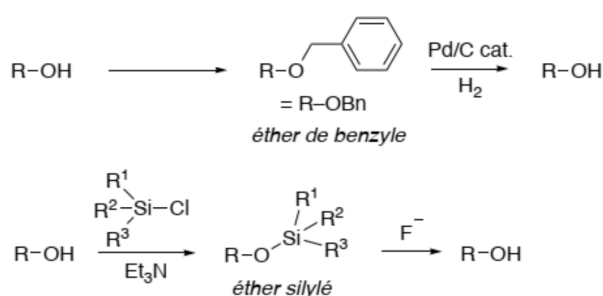
Quelques étapes intervenant dans la synthèse de (+)-tubérolactomicine A

Données :

- Masses molaires de composés présentés dans la Figure 2 ($g \cdot mol^{-1}$) :
 $M(6) = 134$; $M(7) = 190$; $M(\text{éthanol}) = 46$
- Masse volumique de l'éthanol : $\rho_{\text{éthanol}} = 0,80 g \cdot cm^{-3}$

Document 1 : Formation d'étheroxydes et protection de la fonction alcool

Dans une synthèse, les groupements hydroxy sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers de benzyle ($R-OBn$) ou les éthers silylés ($R-OSiR^1R^2R^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.



Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse (H_2 , Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont retirés en présence d'ions fluorures (Bu_4NF), permettant de régénérer la fonction alcool. Parmi les éthers silylés courants on rencontre le triméthylsilyle ($R^1 = R^2 = R^3 = Me$), le *tert*-butyldiméthylsilyle ($R^1 = tBu$, $R^2 = R^3 = Me$) abrégé TBS ou le *tert*-butyldiphénylsilyle ($R^1 = tBu$, $R^2 = R^3 = Ph$) abrégé TBDPS.

La (+)-tubérolactomicine A (Figure 1) a été isolée de bouillons de culture d'une souche d'actinomycètes de *Nocardia sp. MK703-102F1* et a montré une activité antimicrobienne forte et spécifique contre *Mycobacterium sp.* Sa structure, qui a été déterminée par cristallographie de diffraction aux rayons X, est constituée d'une macrolactone (ester cyclique) à 16 chaînons fusionnée avec un squelette transdécalone.

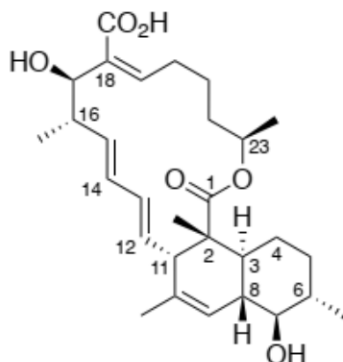


Figure 1 : structure de la (+)-tubérolactomicine A

On s'intéresse dans ce problème à la synthèse d'un des précurseurs de la (+)-tubéactomicine, l'aldéhyde **4** réalisée, en plusieurs étapes, à partir d'une source de chiralité commerciale, l'acide (R)-malique **6** (Figure 2).

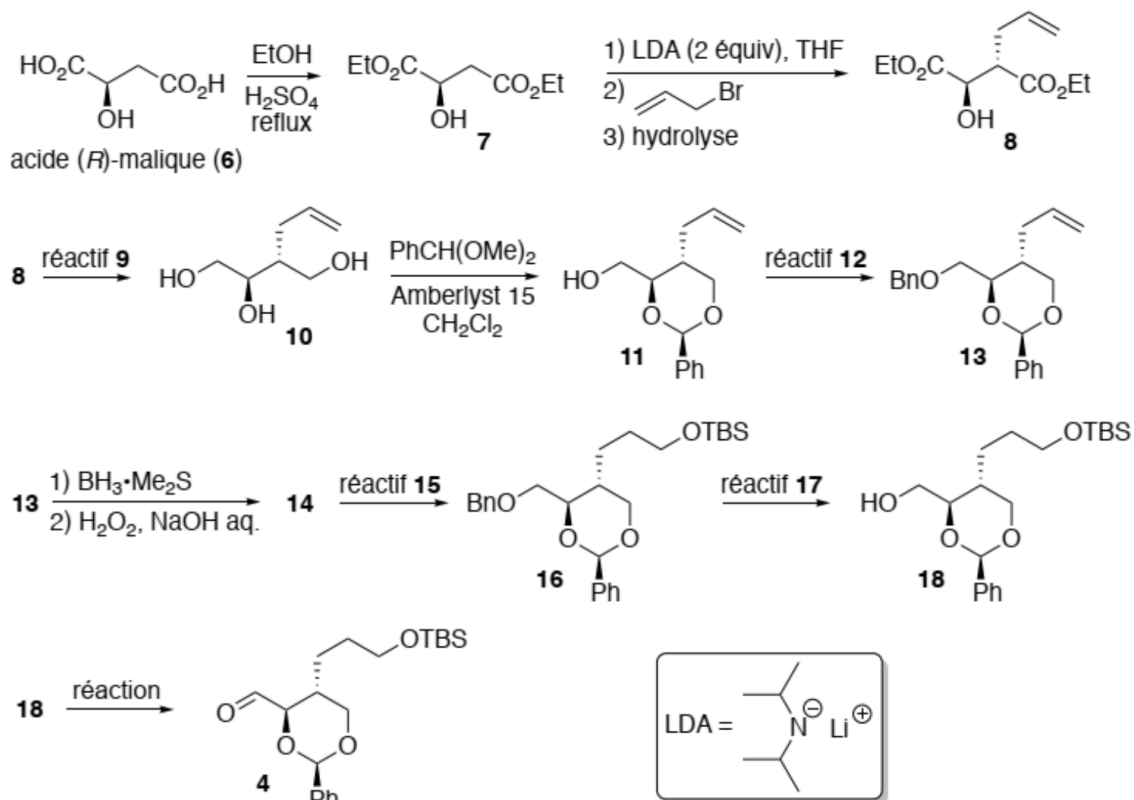


Figure 2 : Synthèse de l'aldéhyde **4** à partir de l'acide (R)-malique **6**

Notations utilisées dans la Figure 2 :

Et- : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

Ph :

L'acide (R)-malique (**6**) est dans un premier temps estérifié à l'aide d'éthanol en utilisant le protocole suivant : à une solution d'acide (R)-malique (**6**) (6,7 g) dans l'éthanol (300 mL) sont ajoutés 1,4 mL d'acide sulfurique à 99,8 %. Le mélange est chauffé au reflux pendant 2 heures, concentré sous vide puis purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner 8,6 g du diester **7** sous forme d'une huile incolore.

20. Donner le stéréodescripteur du carbone stéréogénique **16** de la (+)-tubéactomicine représentée Figure 1. Justifier votre réponse.
21. La (+)-tubéactomicine A est-elle une molécule chirale ? Justifier votre réponse.

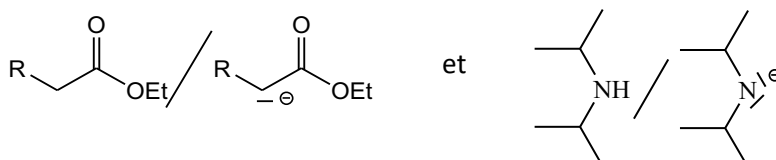
Synthèse de l'intermédiaire **7**

22. Donner l'équation bilan de la réaction modélisant la formation du diester **7** à partir de **6**.
23. Calculer le rendement η obtenu lors de la formation du diester **7** à partir de **6**. Quelles sont les conditions utilisées qui permettent usuellement d'optimiser le rendement de cette réaction ?
24. Proposer une méthode, autre que la chromatographie sur couche mince, pour caractériser simplement le diester **7** au laboratoire du lycée.

25. Proposer un mécanisme modélisant la formation du diester **7** à partir de **6**. On décrira uniquement la formation d'une fonction ester et **6** sera simplifié sous la forme RCOOH.
26. Proposer une autre méthode qui aurait permis de synthétiser le diester **7** à partir de **6**. Aucun mécanisme n'est attendu pour cette question.

Synthèse de l'intermédiaire **8**

27. Donner un ordre de grandeur du pKa pour les quatre couples suivants : alcool/alcoolate, acide carboxylique/carboxylate, ainsi que :



28. Justifier alors l'emploi de deux équivalents de LDA lors de l'étape **7** → **8**.
29. Proposer un mécanisme pour la formation de **8** à partir de **7**.

Synthèse de l'intermédiaire **10**

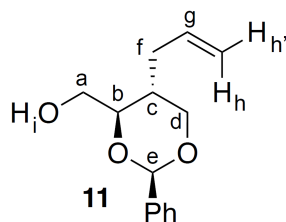
La transformation du diester **8** en triol **10** peut être réalisée en présence de tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH₄) dans le tétrahydrofurane (THF), suivie d'une hydrolyse acide (réactif **9** dans la Figure 2).

30. Proposer un mécanisme modélisant la transformation du diester **8** en triol **10**. On décrira uniquement la transformation d'une fonction ester et **8** sera simplifié sous la forme RCOOEt. Par ailleurs, pour écrire ce mécanisme, on modélisera le tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH₄) par l'ion hydrure H⁻.

Synthèse de l'intermédiaire **11**

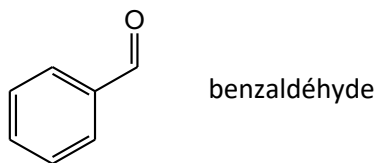
L'acétalisation du triol **10** en hydroxyacétal **11** est effectuée en utilisant du (diméthoxyméthyl)benzène et de l'Amberlyst 15, une résine échangeuse d'ions capable de fournir des protons. Le spectre RMN du proton du produit **11** (300 MHz, CDCl₃) présente notamment les deux signaux suivants (δ en ppm) :

3,70–4,00 (5H, m), 5,48 (1H, s) (s = singulet ; m = multiplet)



31. Le multiplet observé autour de δ = 3,70–4,00 ppm et intégrant pour 5H est attribué aux protons H^a, H^b et H^d. Déterminer le nombre total de pics théoriques attendus pour ce signal. Justifier votre réponse. On précise que, dans les conditions d'enregistrement du spectre RMN, le proton H_i n'est pas visible et n'est couplé avec aucun autre proton.
32. Attribuer l'autre signal observée à 5,48 ppm du spectre RMN 1H du composé **11** en utilisant la numérotation proposée. Justifier votre réponse.
33. Quel est le nom de la fonction chimique formée lors de l'étape **10** → **11** ?

34. Cette fonction peut aussi être obtenue, de manière plus classique, par action du benzaldéhyde sur **10** en milieu acide.

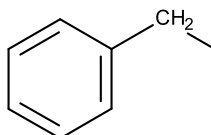


Ecrire alors le mécanisme de cette réaction dans les conditions usuelles. On pourra utiliser une notation simplifiée pour **10**. Aucune considération stéréochimique du produit n'est attendu pour cette question.

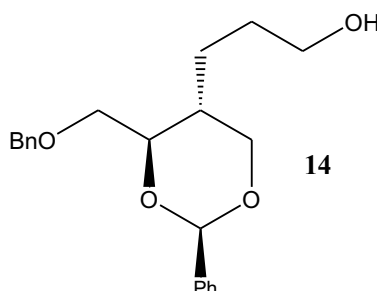
35. L'utilisation de l'*Amberlyst 15* a permis d'obtenir sélectivement le composé **11**. Qualifier en justifiant le (ou les) type(s) de sélectivité de la transformation **10** → **11**.

Synthèse des intermédiaires **13** à **18**

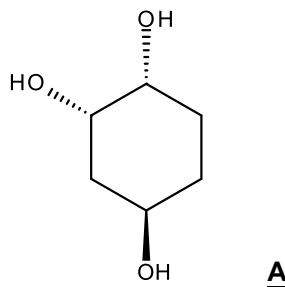
36. Proposer des conditions expérimentales ainsi qu'une structure pour le réactif **12** permettant la transformation de **11** en **13**. Donner alors le mécanisme de la réaction **11** → **13**. On précise que la structure du groupement -Bn, appelé groupement benzyle, est la suivante :



On donne ci-dessous la formule topologique du produit **14** :



37. Donner, en justifiant, une représentation en perspective de la conformation la plus stable de la molécule **A** donnée ci-dessous. Proposer alors une représentation en perspective de la conformation la plus stable de la molécule **14**.



38. Proposer les réactifs (réactif **15** et réactif **17**) permettant la transformation de **14** en **18** (on s'aidera du Document 1).
39. Quel type de réaction permet la transformation de l'alcool **18** en aldéhyde **4** ?

Fin du sujet

Annexe détachable à rendre avec la copie

