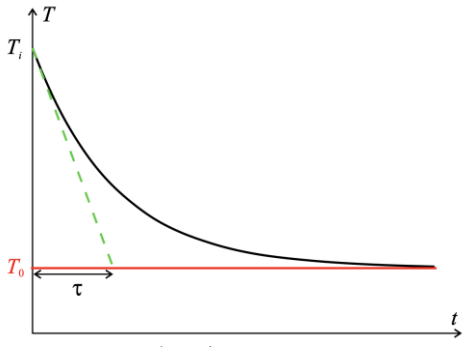
Problème 1

1. $C = mc = \rho Vc$
   AN : $\boldsymbol{C = 1000 \times 500 \times 4 \times 10^3 = 2 \times 10^9\ J \cdot K^{-1}}$

2. $T(t) = Ae^{-t/\tau} + T_0$
   A $t = 0$, $T_i = A + T_0$ donc $A = T_i - T_0$
   Ainsi : $\boldsymbol{T(t) = (T_i - T_0)e^{-t/\tau} + T_0 + T_0}$

3. Tracé de $T(t)$:



4. $T(t)$ a une évolution linéaire sur la figure 2 alors que son évolution est exponentielle dans le modèle. **Le modèle n'est pas validé**.

5. Système : [l'eau du bassin] qui subit un refroidissement de $T_i = 29{,}5\ °C$ à $T_f = 27{,}5\ °C$. Il s'agit d'une transformation monobare quasi-statique. L'application du premier principe donne :
   $$dH = \delta Q$$
   $$CdT = \delta Q$$
   Par intégration : $Q = C(T_f - T_i)$.
   AN : $\boldsymbol{Q = -2 \times 10^9\ \times 2 = -4 \times 10^9\ J}$

6. $W > 0$; $Q_c < 0$; $Q_f > 0$
7. $e = \frac{-Q_c}{W}$
8. Système [la PAC]. L'application du second principe donne : $\Delta S = S_{créée} + S_{échangée}$.
   Sur un cycle, $\Delta S = 0$.
   $$0 = S_{créée} + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c}$$
   De plus, $S_{créée} \geq 0$, on en déduit : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$

   NB : pour un cycle réversible, $S_{créée} = 0$, on en déduit : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$

9. Système [la PAC]. L'application du premier principe sur un cycle donne : $0 = W + Q_f + Q_c$.

$$e = \frac{-Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_f + Q_c} = \frac{1}{\frac{Q_f}{Q_c} + 1}$$

@Dans l'hypothèse d'un cycle réversible, $\frac{Q_f}{T_f}+\frac{Q_c}{T_c}=0$ donc $\frac{Q_f}{Q_c}=-\frac{T_f}{T_c}$

$$e=\frac{1}{1-\frac{T_f}{T_c}}=\frac{T_c}{T_c-T_f}$$

AN : $\boldsymbol{e=\frac{273+29}{29-25}=\frac{302}{4}\approx 75}$

10. Par lecture graphique, on lit $P_{élect}=12\ kW$. Le travail est un travail électrique.

$$e=\frac{-Q_c}{W}=\frac{P_c}{P_{élec}}$$

AN : $\boldsymbol{e=\frac{P_c}{P_{élec}}=\frac{144}{12}=12}$

11. Cogénération : $\eta_{ensemb}=\frac{P_{elec}+P_{therm}}{P_{prim}}\Longrightarrow \boldsymbol{P_{prim}=\frac{P_{elec}+P_{therm}}{\eta_{ensemb}}}$

AN : $\boldsymbol{P_{prim}=\frac{90+60}{0{,}9}\approx 165\ kW}$

Filières séparées : $P'_{prim}=P'_{prim,elec}+P'_{prim,therm}\Longrightarrow \boldsymbol{P'_{prim}=\frac{P_{elec}}{\eta_E}+\frac{P_{therm}}{\eta_Q}}$

AN : $\boldsymbol{P'_{prim}=\frac{60}{0{,}3}+\frac{90}{0{,}9}=200+100=300\ kW}$

12. Économie relative d'énergie avec le processus de cogénération : $\boldsymbol{\frac{P'_{prim}-P_{prim}}{P'_{prim}}\approx 50}\ \%$

13. La transformation de A à B est adiabatique réversible, le gaz est supposé parfait, et il n'y a pas d'autre travail que celui des forces pressantes. On peut donc appliquer les lois de Laplace. $TV^{\gamma-1}=constante$ sur cette étape.
On a donc : $T_BV_B^{\gamma-1}=T_AV_A^{\gamma-1}\Rightarrow T_B=T_A\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1}\Rightarrow \boldsymbol{T_B=T_Aa^{\gamma-1}}$
AN : $\boldsymbol{T_B=300\times 2=600\ K}$

14. De même on obtient, en considérant l'étape C$\longrightarrow D$: $\boldsymbol{T_D=T_C\left(\frac{1}{a}\right)^{\gamma-1}}$
AN : $\boldsymbol{T_D=2200\times 0{,}5=1100\ K}$

15. $\eta_{mot}=\frac{-W}{Q_C}=\frac{Q_C+Q_F}{Q_C}=1+\frac{Q_F}{Q_C}=$ par application du premier principe sur un cycle du moteur
Cherchons les expressions de Q_F et Q_C :
B$\longrightarrow C$: isochore
d'après le 1er principe : $\Delta U_{BC}=W_{BC}+Q_{BC}$
La transformation étant isochore, $W_{BC}=0$; on a donc : $\Delta U_{BC}=Q_{BC}$
D'après la 1ère loi de Joule (applicable aux GP) : $\Delta U_{BC}=C_V(T_C-\mathrm{T}_B)\Rightarrow Q_{BC}=C_V(T_C-\mathrm{T}_B)$

Cherchons le signe de Q_{BC} :

D'après l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$. Comme $V_C = \mathrm{V}_B$, et $P_C > \mathrm{P}_B$ d'après la figure 3, on a : $T_C > \mathrm{T}_B$. Par conséquent, $Q_{BC} > 0$, et donc $Q_{BC} = Q_C$

De la même manière, en étudiant l'étape isochore $D \longrightarrow A$, on obtient : $Q_F = Q_{DA} = C_V(T_A - \mathrm{T}_D)$

Au final : $\eta_{mot} = 1 + \frac{C_V(T_A - \mathrm{T}_D)}{C_V(T_C - \mathrm{T}_B)} \Rightarrow \boldsymbol{\eta_{mot} = 1 + \frac{T_A - \mathrm{T}_D}{T_C - \mathrm{T}_B}}$

16. AN : $\boldsymbol{\eta_{mot} = 1 + \frac{300-1100}{2200-600} = 1 - \frac{800}{1600} = 1 - 0,5 = 50\%}$

17. $P_{prim} = D_{comb} \times PCI$
AN : $\boldsymbol{P_{prim} = 4,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^6 = 200 \times 10^3\, W = 200\, kW}$
On trouve une valeur de P_{prim} dans le même ordre de grandeur que Q11.

Problème 2 :

18. $\mu_A^D(T,P) = \mu_A^\circ(T) + V_m^*\left(P - P^\circ\right)$ $\qquad$ $\mu_A^G(T,P) = \mu_A^\circ(T) + V_m^*\left(P - P^\circ\right) + RTlnx_A$

Or $x_A < 1$, donc : $\mu_A^G(T,P) < \mu_A^D(T,P)$

Il y a donc diffusion du solvant du compartiment de droite (potentiel chimique le plus élevé) vers le compartiment de gauche (potentiel chimique le plus faible).

19. A l'équilibre, il y a égalité des deux potentiels chimiques précédents : $\mu_A^G = \mu_A^D$

20. En notant P', la nouvelle pression dans le compartiment de droite, on a : $\mu_A^G(T, P' + \Pi) = \mu_A^D(T, P')$

$$\Longrightarrow \mu_A^\circ(T) + V_m^*\left(P' + \Pi - P^\circ\right) + RTlnx_A = \mu_A^\circ(T) + V_m^*\left(P' - P^\circ\right) \Longrightarrow V_m^*\Pi + RTlnx_A = 0$$

$$\Longrightarrow \Pi = -\frac{RT}{V_m^*}lnx_A = -\frac{RT}{V_m^*}\ln(1 - x_B) \approx \frac{RT}{V_m^*}x_B$$

Or $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$ car $n_A \gg n_B$ $\qquad$ et $\qquad$ $V_m^* = \frac{V}{n_A}$

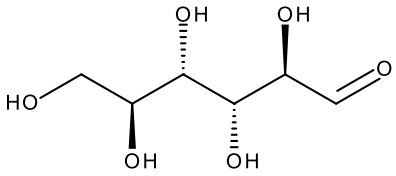
Il vient : $\Pi = \frac{RTn_A}{V}\frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{RTn_A}{V}\frac{n_B}{n_A} = \frac{RTn_B}{V} = RTC_B$

21. $C_B = \frac{C}{M} \Longrightarrow \boldsymbol{\Pi = RT\frac{C}{M}}$
AN : $\boldsymbol{\Pi} = 8 \times 300 \times \frac{10}{340} \times 10^3 = \frac{24 \times 10^6}{340} = \frac{12 \times 10^5}{17} = \boldsymbol{7,0 \times 10^4 Pa}$
Attention C s'exprime en mol·m^{-3}

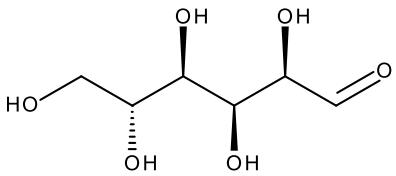
22. D'après la loi fondamentale de la statique des fluides appliqué à un fluide incompressible :
$\boldsymbol{\Pi = \rho_{sève} g h \Rightarrow h = \frac{\Pi}{\rho_{sève} g}}$ $\qquad$ AN : $\boldsymbol{h = 7\ m}$
Le phénomène d'osmose est insuffisant pour expliquer la montée de sève.

Problème 3 : Synthèse de la Brévétoxine B

23.



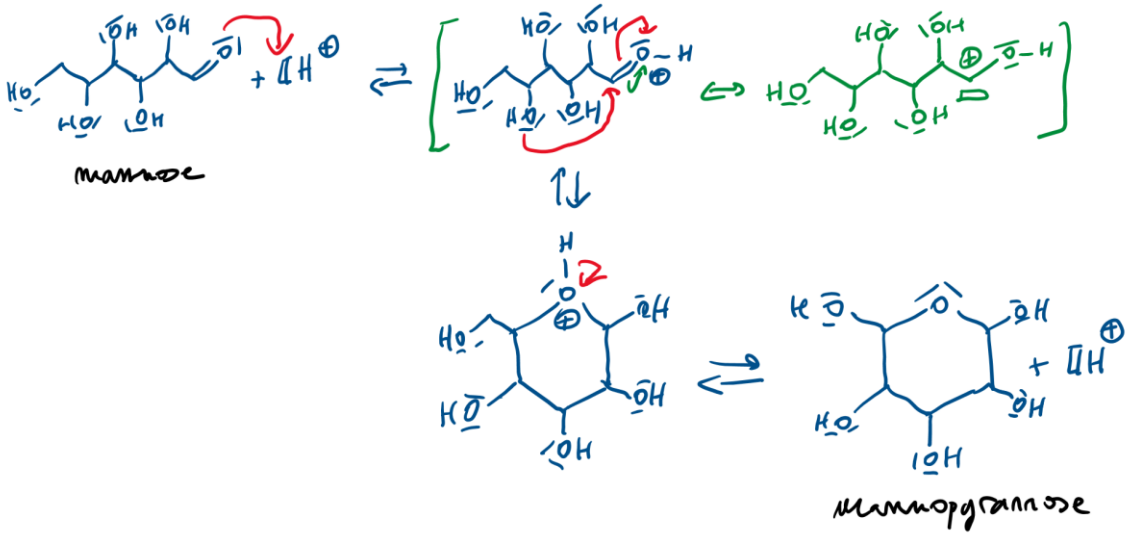
EnM



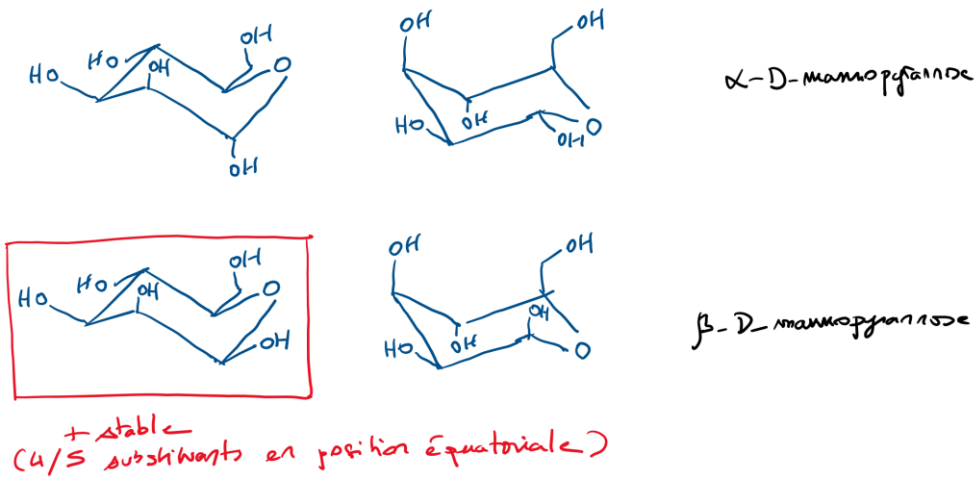
DiaM

24. Le **banc Köfler** permet de mesurer la **température de fusion** d'un composé.
EnM et le D-mannose sont deux énantiomères donc possèdent les **mêmes propriétés physiques** : leur **température de fusion** est **identique**. EnM et le D-mannose ne peuvent donc être différenciés par la mesure de leur température de fusion.
EnM / D-mannose et DiaM sont deux diastéréoisomères donc possèdent **deux températures de fusion différentes**. Par conséquent, le DiaM peut être différencié par la mesure de sa température de fusion des composés EnM / D-mannose.

25. Mécanisme de l'**hémi-acétalisation** :



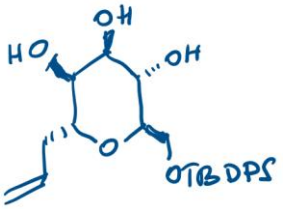
26. Représentations en perspective :



L'anomère est donc le plus stable est la forme β

27.

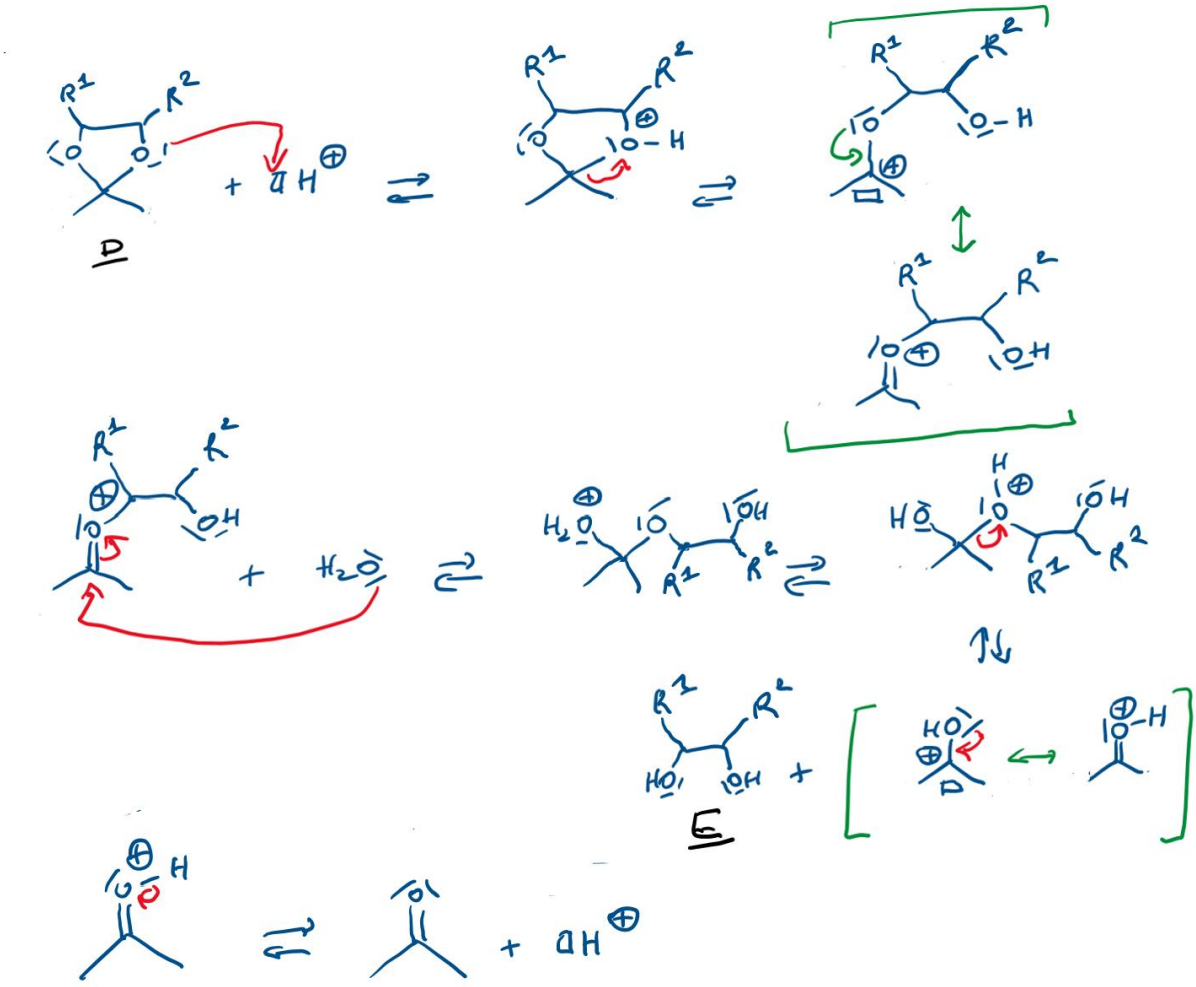
B :



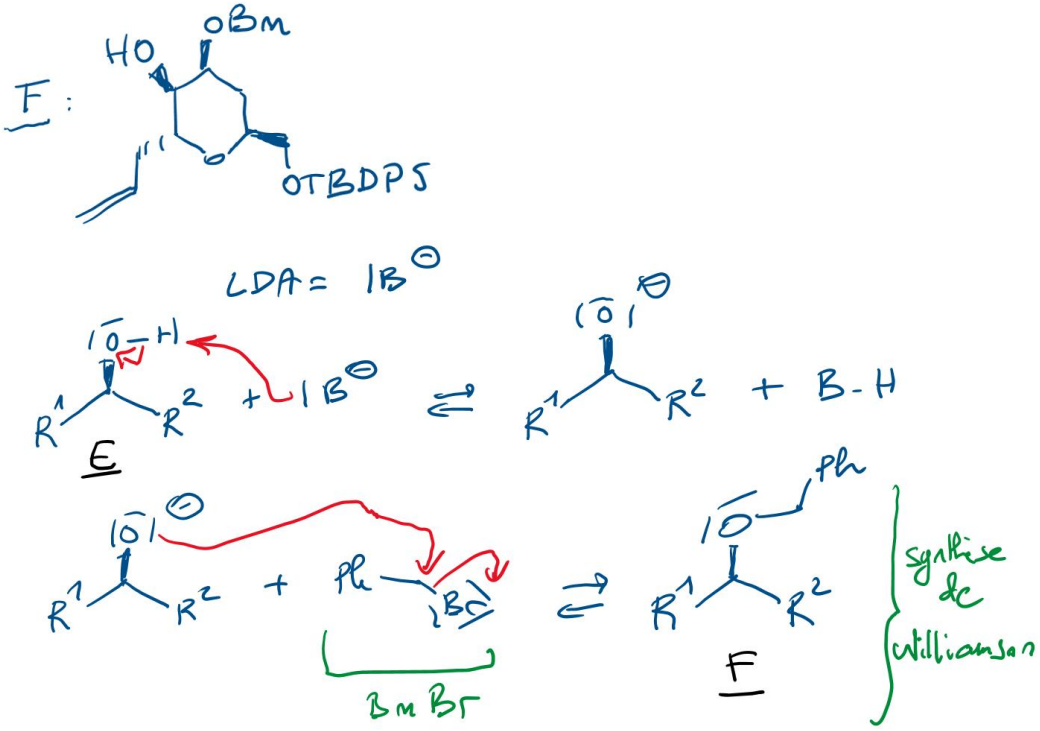
28. Le passage de **B** à **C** est une acétalisation. Les réactifs nécessaires sont **B** et la **propanone** pour obtenir **C**. La transformation doit se dérouler en **milieu acide** (et sans eau), usuellement en présence d'**APTS** (acide paratoluène sulfonique). Le montage à utiliser est un **appareil de Dean-Stark** qui permet d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, et ainsi d'augmenter la quantité d'acétal formé.

29. Le passage de **D** à **E** revient à **hydrolyser l'acétal** formé lors de l'étape de B à C. Pour réaliser cette transformation, il faut un excès d'eau et travailler en milieu acide, par exemple en présence d'APTS.

Mécanisme :

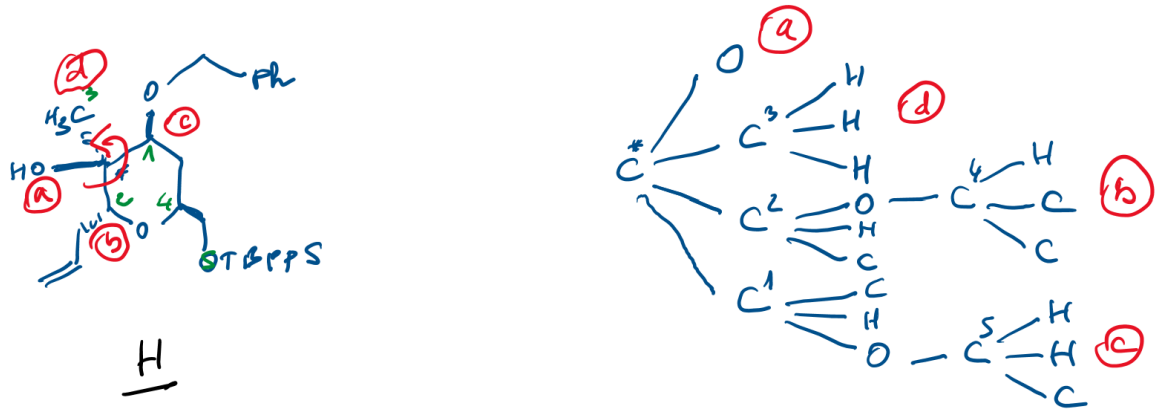


30.



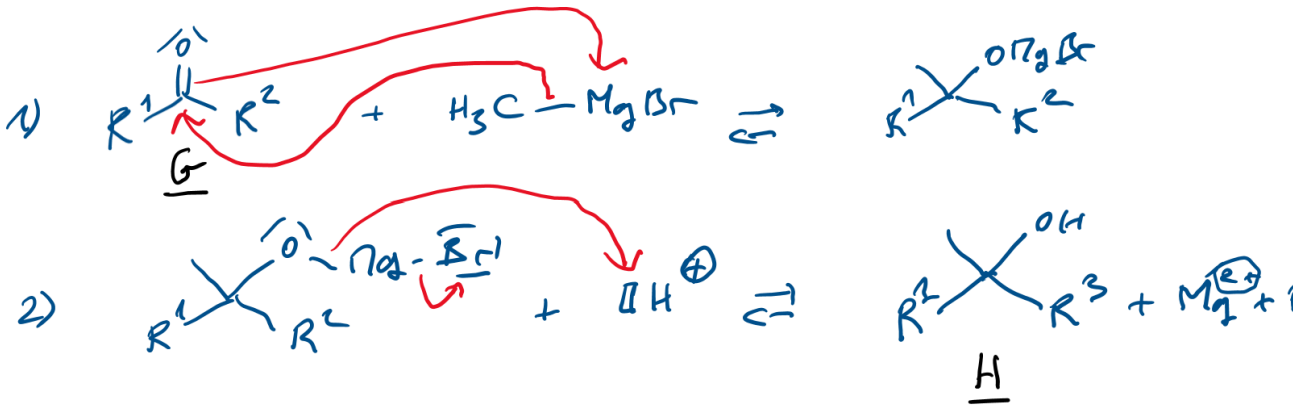
Remarque : le mécanisme SN2 reste majoritaire même si le carbocation primaire serait stabilisé par effets mésomères, le nucléophile étant particulièrement fort

31.

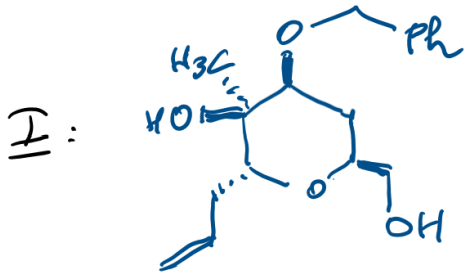


Rotation dans le sens anti-horaire, groupement d devant -> stéréodescripteur S.

32.



33. En s'aidant de la banque de réactions :

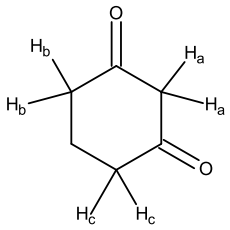


Problème 4 : Synthèse de la cyrnéine A

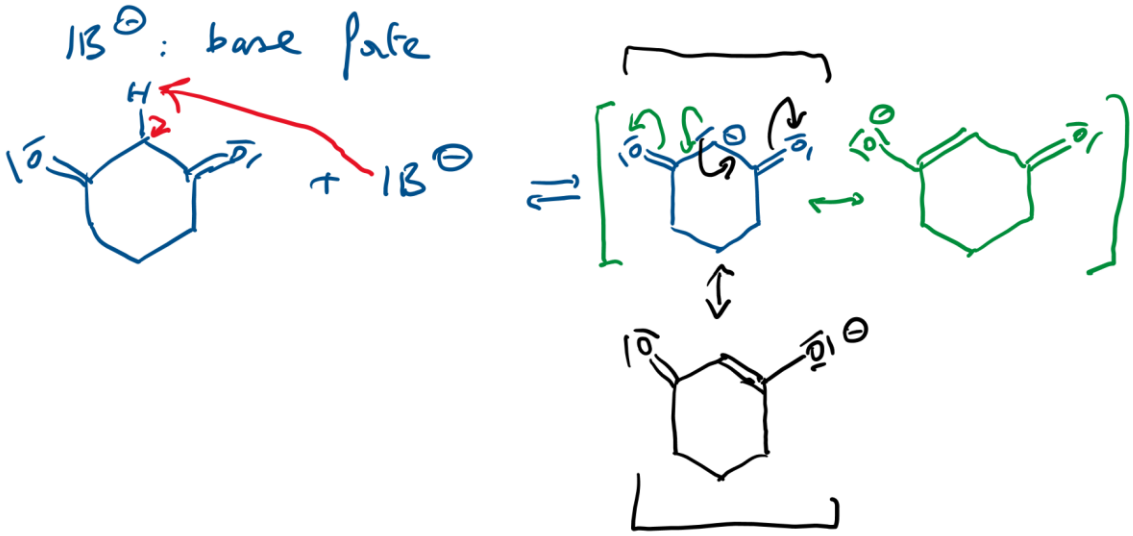
34. Groupes caractéristiques de la cyrnéine A :
    - groupe **hydroxyle** -OH
    - groupe **carbonyle** C=O (fonction aldéhyde -CHO)

35. Les protons $\mathbf{H_b}$ sont couplés à un proton H_c et un proton H_a : doublet de doublet (**dd**)
    Les protons $\mathbf{H_d}$ sont couplés à un proton H_c: doublet (**d**)
    Les protons $\mathbf{H_e}$ ne sont couplés à aucun autre proton : singulet (**s**)

36. Les protons acide se situent en position α du groupe carbonyle : outre les protons H_a, ce sont les protons H_b et H_c.

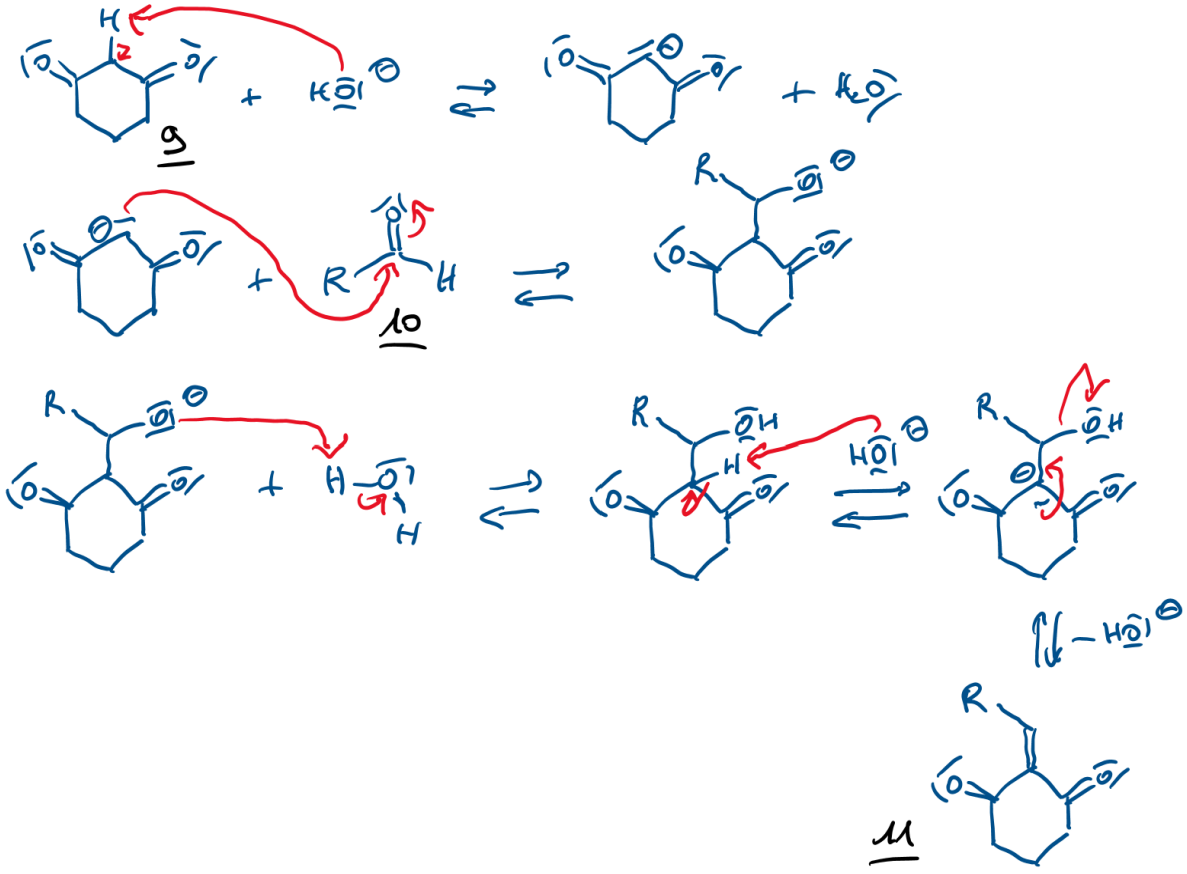


37.



L'action d'une base forte sur le composé **9** au niveau des protons H_a donnera un **anion énolate « doublement » stabilisé par effets mésomères**, donc bien plus stable que l'énolate qui serait obtenue par action de la base forte au niveau des protons H_b ou H_c. **Les protons H_a sont donc plus acides que les protons H_b et H_c.**

38.



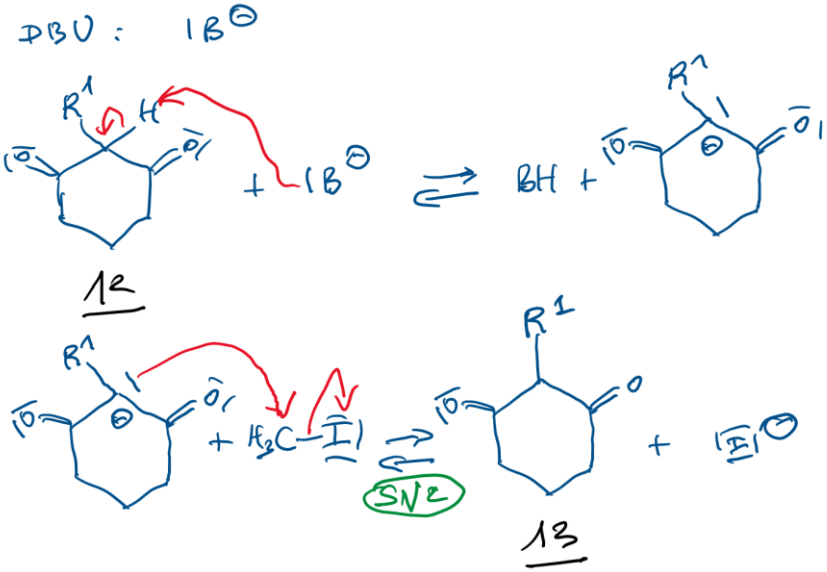
39. Précautions usuelles :
    1) former quantitativement l'énolate issu du composé **9**
    2) ajouter goutte-à-goutte l'aldéhyde **10**

Il n'est ici pas nécessaire de prendre ces précautions car **l'énolate très majoritaire sera celui issu de l'action de l'ion hydroxyde (base forte) sur le composé 9 au niveau des protons H_a**. Cet énolate est en effet bien plus stable que celui-ci issu de l'action des ions hydroxyde sur le composé **10**. Par ailleurs l'**aldéhyde 10** est ensuite bien **plus réactif** que la cétone **9** pour réaliser une aldolisation.

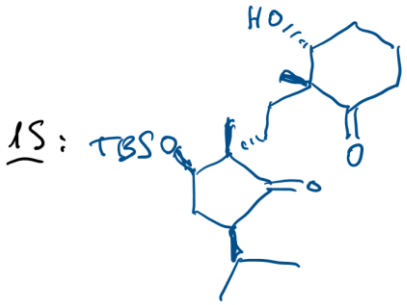
40. Lors de l'étape **11 -> 12**, une double liaison carbone-carbone réagit sans que l'autre ne le soit. Cette étape est **régiosélective** (remarque : « chimiosélective » accepté en considérant que l'environnement des deux doubles liaison carbone-carbone n'est pas le même).

41. Le passage de **12** à **13** est une C-alkylation.

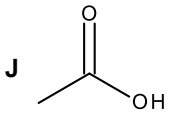
    Mécanisme :



42. Réduction d'une des fonctions cétone en alcool :



43. Estérification de Fischer :



    Autre méthode à partir d'un chlorure d'acyle dans la pyridine :

