DS2

3h

Consignes à lire avant de composer :

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

Problème 1 – Machines thermiques
Problème 2 – Potentiels chimiques
Problèmes 3 et 4 – Chimie organique

Problème 1 – Étude thermique d'une piscine

Les trois parties sont totalement indépendantes.

Partie A : bilan thermique d'une piscine

Le bassin étudié est situé sur l'Île de la réunion, dans la commune de Saint-Paul.

Données relatives à la partie A :

- Dimensions du bassin : 12,5 m de large et 25 m de long. On retiendra une surface $S = 300\ m^2$ et un volume $V = 500\ m^3$.
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c \approx 4{,}0 \times 10^3\ J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
- Masse volumique de l'eau liquide : $\rho = 1{,}0 \times 10^3\ kg \cdot m^{-3}$

On note $T(t)$ la température de l'eau du bassin et T_0 la température de l'air extérieur. On note C la capacité thermique totale de l'eau du bassin.

1. A l'aide des données de l'énoncé, donner la valeur numérique de C.

De nuit, en l'absence de pompe à chaleur, un bilan thermique permet de montrer que $T(t)$ suit l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_0}{\tau}$$

Avec $\tau = RC$ où R est la résistance thermique équivalente du bassin qui rend compte des échanges thermiques de l'eau avec le milieu extérieur. On suppose T_0 constante et on note T_i la température à $t = 0$ et $T_i > T_0$.

2. Résoudre l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.
3. Tracer l'allure du graphique qui donne T en fonction de t pour la solution $T(t)$. Indiquer sur le graphique la valeur initiale de $T(t)$ et la valeur finale de $T(t)$ aux temps longs.
4. En vous appuyant sur la figure 2, discuter la validité du modèle utilisé ici.

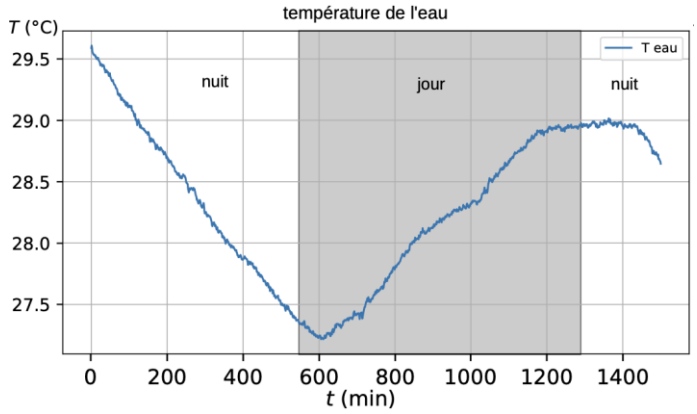


Figure 2 : évolution de la température de l'eau au cours du temps

On s'intéresse à l'évolution de la température de l'eau $T(t)$ entre les instants $t_i = 0$ et $t_f = 500\ min$ pendant la nuit.

5. Calculer le transfert thermique perdu par l'eau du bassin durant ce refroidissement.

Partie B : pompe à chaleur d'une piscine

Afin que Mme Castellani puisse se baigner à toute heure, l'eau de la piscine est maintenue à une température proche de $T_c = 29\,°C$ grâce à une pompe à chaleur (PAC). Cette dernière fonctionne entre la source chaude (l'eau de la piscine) à T_c et la source froide (l'air atmosphérique) à $T_f = 25\,°C$. On considère un cycle de fonctionnement de la pompe à chaleur. On note Q_c le transfert thermique reçu par la PAC de la part de la source chaude et Q_f celui reçu par la PAC de la part de la source froide, et W le travail reçu par la PAC depuis le réseau électrique.

6. Donner les signes de Q_c, Q_f et W sans justification.
7. Définir l'efficacité e (ou coefficient de performance COP) de la PAC en fonction de grandeurs parmi Q_c, Q_f et W.
8. Démontrer l'inégalité de Clausius.
9. Établir alors l'expression de l'efficacité e dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible Réaliser l'application numérique pour e.

La pompe à chaleur est étudiée en conditions réelles, sans l'hypothèse de réversibilité. La figure 2 donne l'évolution de la puissance électrique consommée par la PAC en fonction du temps.

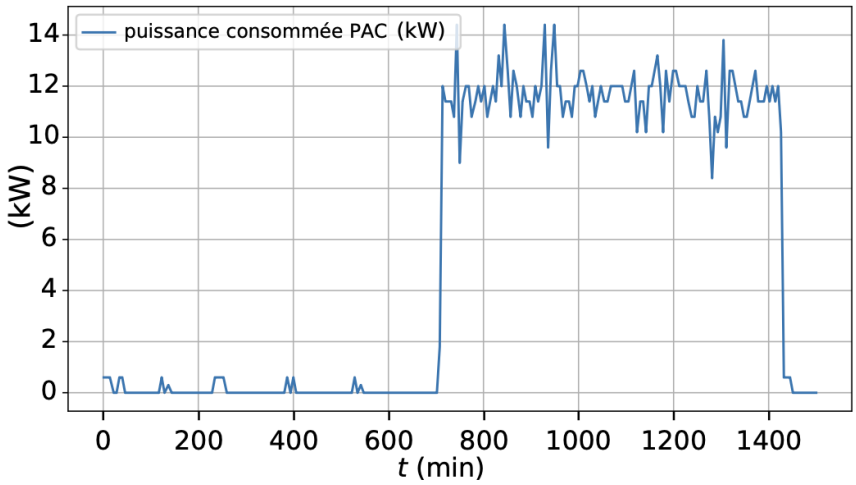


Figure 2 : puissance électrique consommée par la PAC en fonction du temps

L'application du premier principe industriel permet d'évaluer la puissance thermique reçue par l'eau du bassin à $144\ kW$.

10. Calculer l'efficacité réelle de la PAC.

Partie C : le biogaz issu de la méthanisation

Document 1 : cogénération

Le biogaz produit par méthanisation peut être valorisé sur une exploitation agricole, comme combustible primaire d'une unité de cogénération. La cogénération est un principe de production simulanée d'électricité et de chaleur, cette chaleur étant issue de la production électrique. L'idée de la cogénération se base sur le fait que la production électrique dégage une grande quantité de chaleur, habituellement dissipée dans l'environnement. En réponse à une demande thermique (chauffage, procédé industriel…) elle propose d'utiliser le cycle de génération électrique également comme source thermique.

Le schéma ci-dessous illustre deux solutions envisageables pour la production d'énergie électrique et thermique, soit avec une centrale de cogénération, soit avec une centrale à filières séparées.

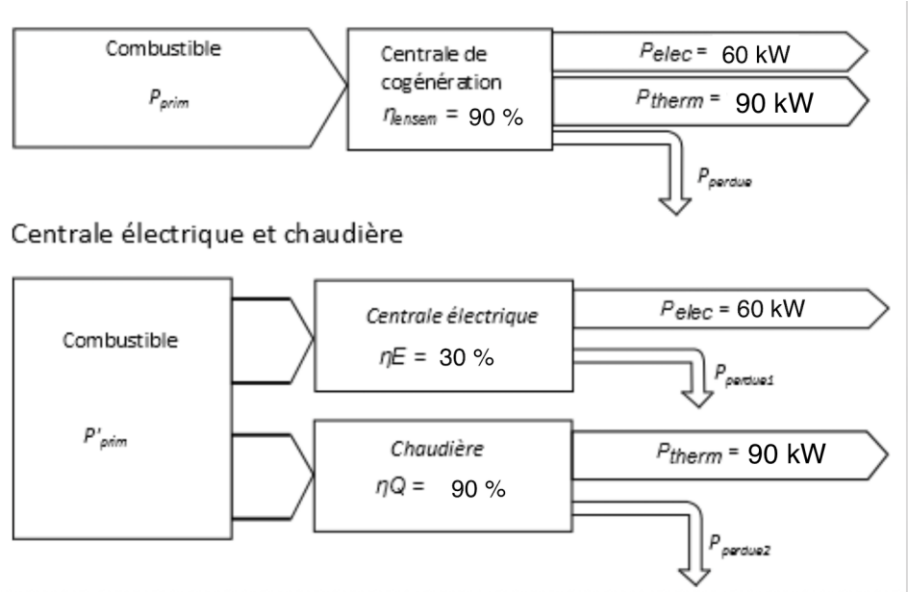


figure 3 : comparaison d'une centrale de cogénération et d'une installation avec filières séparées

On utilise les notations suivantes

- P_{prim} : puissance primaire fournie par le combustible utilisée pour la cogénération
- P'_{prim} : puissance primaire fournie par le combustible utilisée pour l'installation avec filières séparées
- P_{elec} : puissance électrique produite par le dispositif étudié.
- P_{therm} : puissance thermique fournie par le dispositif étudié
- Pour la cogénération :
  - $\eta_{ensem} = \frac{P_{elec} + P_{therm}}{P_{prim}}$: rendement de la centrale de cogénération
- Pour l'installation à filières séparées :
  - η_E : rendement énergétique de la centrale électrique
  - η_Q : rendement énergétique de la chaudière

11. Calculer pour chaque cas envisagé dans la figure 3 du **document 1** la puissance primaire fournie par le combustible pour faire fonctionner l'installation (P_{prim} et P'_{prim}).

12. Estimer alors l'économie relative d'énergie que permet dans ce cas l'utilisation d'un dispositif de cogénération exprimée en pourcentage.

<u>Document 2</u> : unité de cogénération avec un moteur à gaz

On étudie un dispositif de cogénération dans lequel le biogaz alimente un moteur à gaz. Le moteur est couplé à un alternateur pour la production de l'énergie électrique. Un système de refroidissement par circulation d'eau permet de récupérer l'énergie thermique sur l'installation. On supposera que le moteur à gaz fonctionne selon le cycle théorique de Beau de Rochas (figure 4).

- admission du biogaz à pression constante.
- De A à B : compression adiabatique réversible du biogaz.
- De B à C : combustion du biogaz à volume constant.
- De C à D : détente adiabatique réversible des gaz de combustion.
- De D à A : refroidissement isochore.

On supposera que le biogaz se comporte comme un gaz parfait.

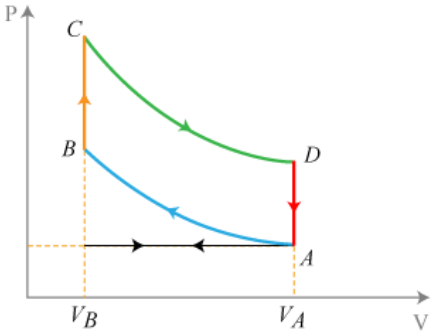


figure 4 : cycle de Beau de Rochas théorique pour le moteur à gaz.

Données

T_A = 300 K ; T_C = 2200 K ; rapport de compression a = V_A/V_B = 12 ; coefficient $\gamma = C_p/C_v$ = 1,3.

<u>Document 3 : Loi de Laplace</u>

Au cours de la transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait de coefficient γ, dans le cas où seules les forces pressantes extérieures travaillent, on a la relation suivante :

$$TV^{\gamma-1} = constante$$

13. En utilisant les **documents 2 et 3**, établir l'expression de la température au point B, notée T_B, en fonction de la température au point A, notée T_A, du rapport de compression a et du coefficient γ. Réaliser l'application numérique. On donne $(12)^{0,3} \approx 2$.

14. Déterminer, de manière similaire, l'expression littérale de la température au D, notée respectivement T_D en fonction de la température au point C, notée T_C, du rapport de compression a et du coefficient γ. Réaliser l'application numérique. On donne $(12)^{0,3} \approx 2$.

Pour la suite, on admettra que $T_c > T_D > T_B > T_A$.

15. Définir le rendement du moteur η_{mot}. Etablir son expression littérale et montrer que celle-ci s'écrit :

$$\eta_{mot} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

16. Donner la valeur numérique du rendement du moteur η_{mot}.

On suppose que le combustible utlisé est du méthane pur.On donne le pouvoir calorifique massique P.C.I du méthane (c'est-à-dire l'énergie thermique totale dissipée lors de la combustion de 1 kg de méthane) : P.C.I = 50 MJ·kg^{-1}. On indique par ailleurs que le débit d'injection du méthane vaut : $D_{comb} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ kg \cdot s^{-1}$.

17. Retrouver par le calcul, la puissance primaire P_{prim} fournie par le combustible à l'installation.

Problème 2 – Montée de sève dans les arbres

Les érables ont à leur base, au début du printemps, une sève riche en saccharose. On s'intéresse ici à la montée de la sève dans les érables qui peuvent atteindre plus de 20 m de haut.

Données

- Intensité de la pesanteur : $g \approx 10\ m \cdot s^{-2}$
- Masse volumique de la sève assimilée à celle de l'eau : $\rho = 10^3\ kg \cdot m^3$
- Masse molaire du saccharose : $M \approx 340\ g \cdot mol^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- Loi fondamentale de la statique des fluides : $\pi = \rho g h$

On considère un récipient formé de deux compartiments, gauche et droite, de même volume V et à la même température T, séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable au solvant A mais imperméable à un soluté B. Le compartiment de gauche contient une solution du soluté B dans A, celui de droite le solvant A pur sous la pression P. En présence d'un soluté B, le potentiel chimique du solvant A est donné par la relation : $\mu_A(T,P) = \mu_A^{\circ}(T) + V_{m,A}\left(P - P^{\circ}\right) + RTln(x_A)$, où R est la constante des gaz parfaits et x_A est la fraction molaire en solvant A et $V_{m,A}$ le volume molaire de A.

18. On se place à une pression P et une température T données identiques dans les deux compartiments. Prévoir alors le sens de la diffusion du solvant A entre les deux compartiments.

19. Une fois le système à l'équilibre, écrire la condition d'équilibre que doit vérifier le potentiel chimique du solvant A.

20. Une surpression Π apparaît dans le compartiment de gauche, appelée pression osmotique. En supposant que la solution est très diluée et que la membrane est indéformable, montrer que la pression osmotique est de la forme $\Pi = C_B RT$ où C_B est la concentration en quantité de matière en soluté B. On indique que : $ln(1+x) \approx x\ si\ x \ll 1$.

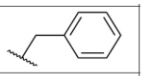
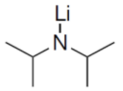
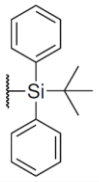
21. La concentration en masse du sucre (saccharose) dans une sève normale, assimilée à une solution aqueuse, est environ de $C_m = 10\ g \cdot L^{-1}$. Calculer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau du sol autour des racines pour une température T = 300 K. On donne $12/17 \approx 0{,}7$.

22. Évaluer la hauteur h à laquelle la sève monte dans un arbre et conclure.

Problèmes 3 : synthèse de la brévétoxine B

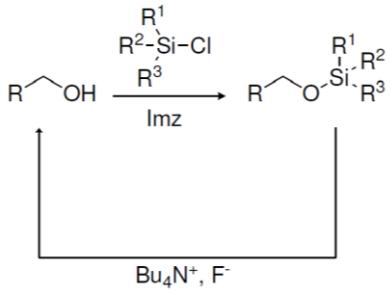
<u>Document n°1</u> :

Abréviations

-Bn	benzyl	
LDA	diisopropylamidure de lithium	
Imz	imidazole	
-TBDPS	tert-butyldiphénylsilyle	
THF	tétrahydrofurane	

Banque de réactions

Formation d'un éther silylé à partir d'un alcool primaire et inversement



La brévétoxine B (structure donnée en **figure 1**) est une toxine produite par une algue nommée *Karenia brevis*. C'est une neurotoxine marine persistante qui peut devenir un danger pour toute la chaîne alimentaire, y compris l'être humain, si elle atteint des concentrations trop élevées. En effet, cette microalgue est à l'origine du phénomène de « marées rouges » : sa prolifération massive colore l'eau en raison de ses pigments, menaçant l'écosystème à la base de la chaîne alimentaire marine. Sa synthèse totale en 1995 a permis de mieux comprendre son action et sa structure moléculaire complexe.

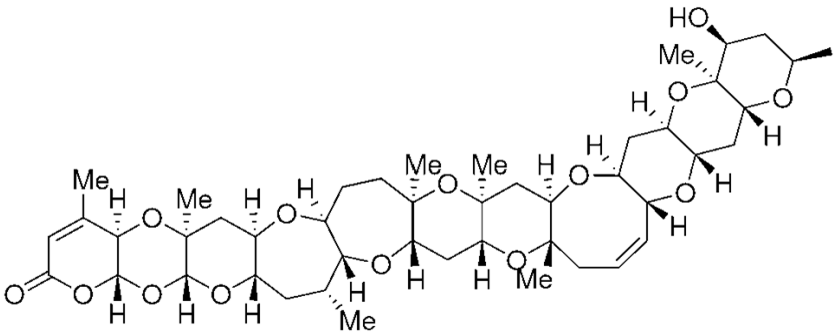


Figure 1 : Structure de la brévétoxine B

La synthèse de la brévétoxine B utilise du D-mannose comme substrat de départ. Il s'agit d'un sucre, dont la structure est représentée **figure 2**.

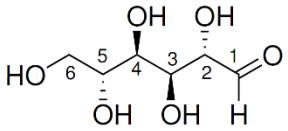


Figure 2 : Structure du D-mannose

23. Représenter l'énantiomère, noté EnM, et un diastéreoisomère, noté DiaM, du D-mannose. Aucune justification n'est attendue pour cette question.

24. Indiquer si EnM, DiaM et le D-mannose peuvent être différenciés en utilisant le banc Köfler. Justifier votre réponse.

En milieu acide, la molécule de D – mannose a la possibilité de se cycliser pour donner deux anomères appelé α et β, deux formes cycliques. Ils sont représentés ci-dessous.

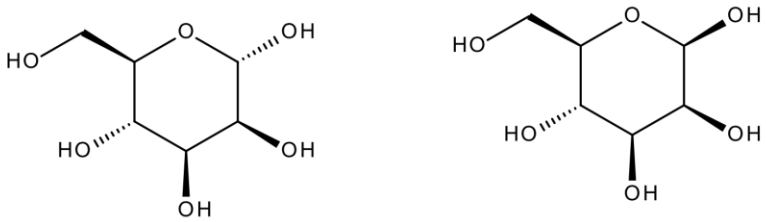
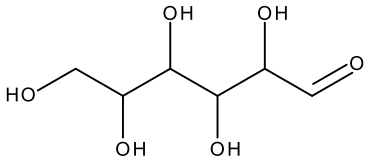


Figure 3 : Structures de l'α-D-mannopyranose (à gauche) et du β-D-mannopyranose (à droite)

25. Proposer un mécanisme d'obtention de l' α-D-mannopyranose à partir du D-mannose. Aucune considération stéréochimique n'est attendue pour cette question et le D-mannose sera écrit dans le mécanisme sous la forme :



26. Représenter l'α-D-mannopyranose et le β-D-mannopyranose dans leur conformation chaise la plus stable. En déduire l'anomère le plus stable entre les formes α et β.

La synthèse de la brévétoxine B débute par une suite de réactions à partir la molécule notée **A** issue du D-mannose. La séquence réactionnelle de la molécule **I**, précurseur de la brévétoxine B, est détaillée en **figure 4**. On s'aidera du **document n°1** fourni en début d'énoncé.

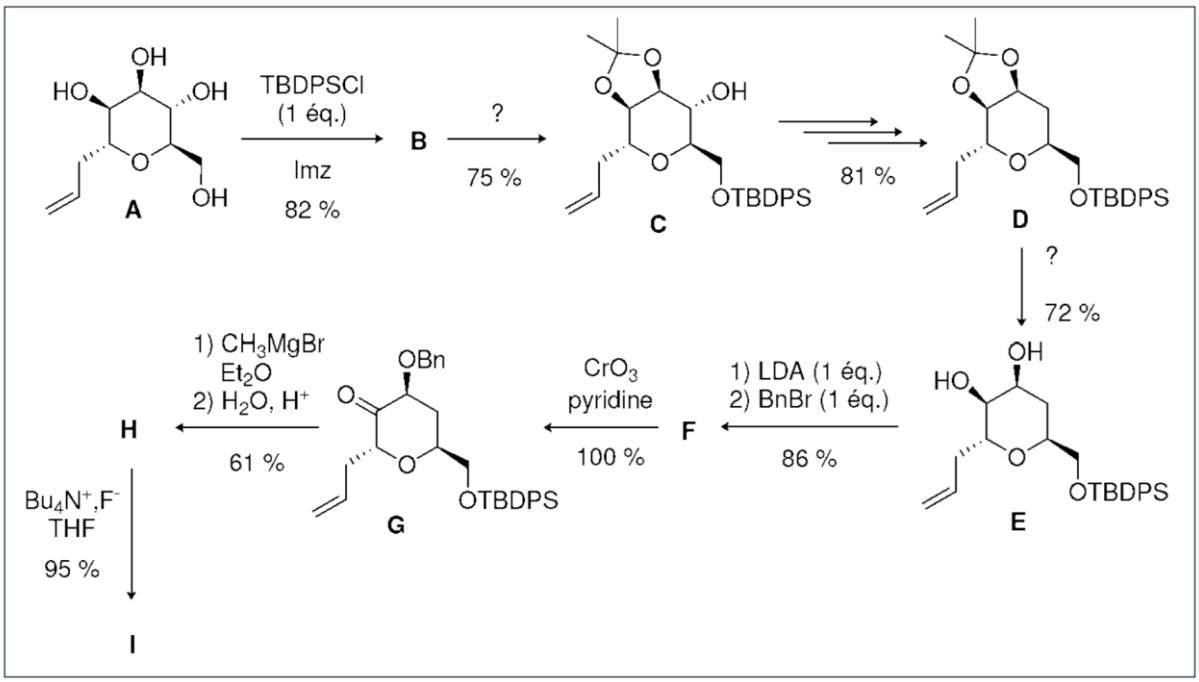


Figure 4 : séquence réactionnelle de la synthèse du précurseur **I** de la brévétoxine B

27. Proposer la structure du produit **B** obtenu à l'issue de la première étape. Aucune justification n'est attendu quant à la régiosélectivité de cette étape.

28. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour la transformation du compose **B** en **C**. Donner le nom de cette transformation.

29. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour l'obtention du produit **E**. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **D** en **E**. On pourra prendre l'initiative de simplifier l'écriture de la molécule **D.**

30. Représenter le produit **F** sans justifier la régiosélectivité observée puis et proposer un mécanisme pour son obtention à partir de **E**. On pourra prendre l'initiative de simplifier l'écriture de la molécule **E.**

31. Représenter le produit **H**, sachant que le carbone stéréogène formé est de stéréodescripteur (S).

32. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape de transformation de **G** en **H** sans considération de la stéréochimie. On pourra prendre l'initiative de simplifier l'écriture de la molécule **G.**

33. Représenter le produit **I**.

Problème 4 – Synthèse de la Cyréine A

Ces dernières années, l'identification d'activateurs cognitifs permettant l'amélioration de la mémoire ou des capacités neuronales est devenu un champ d'études majeur. Malgré la controverse inhérente à leur utilisation, ces molécules ouvrent également des perspectives thérapeutiques prometteuses pour le traitement de maladies neurodégénératives, telles que l'atrophie neuritique. Dans ce domaine, il a été montré que la cyrnéine A, produit naturel initialement extrait du champignon *Sarcodon cyrneus*, favorise la croissance des neurites dans les cellules du phéochromocytome, cellules dont l'origine est commune à celle des neurones. La cyrnéine A peut être synthétisée à partir de la (–)-(*R*)-carvone (**figure 5**).

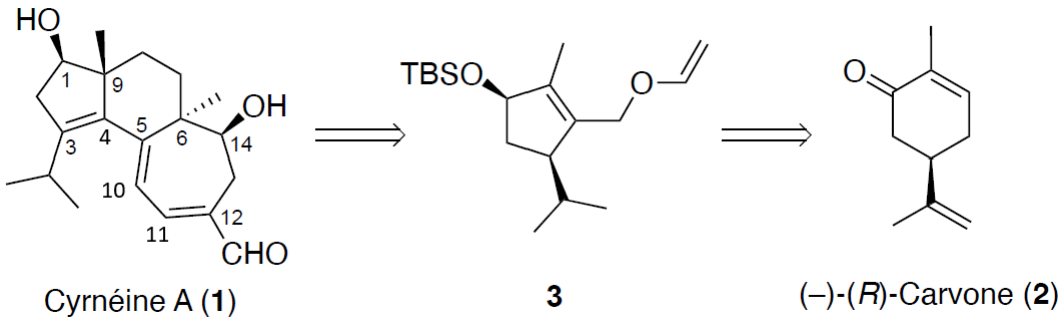


Figure 5 : Synthèse de la cyrnéine A à partir de la (–)-(*R*)-carvone

34. Donner le nom des deux groupes caractéristiques présents sur la cyrnéine A.

35. Indiquer les multiplicités attendues pour les signaux des protons H_b, H_d et H_e en RMN du proton de la (–)-(*R*)-carvone (**figure 6**). Justifier votre réponse.

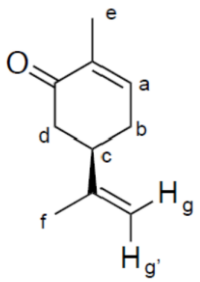
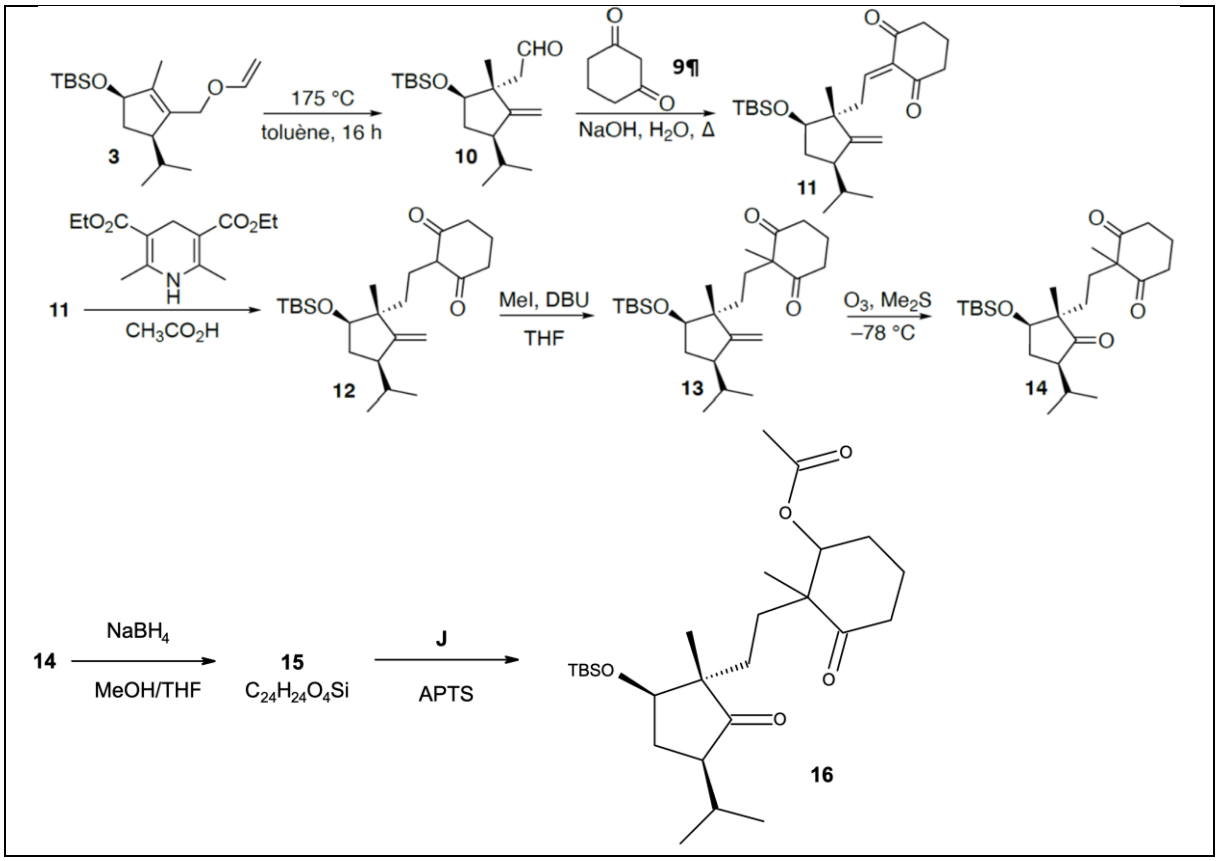


Figure 6 : Structure de la (–)-(*R*)-carvone

Le début de la séquence réactionnelle permettant d'obtenir la cyrnéine A à partir du composé **3** est donné **figure 7**. Cette séquence permet d'obtenir un précurseur de la cyrnéine, le composé **16**.



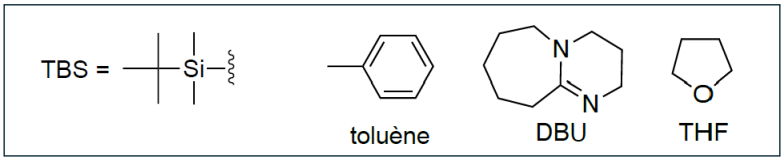


Figure 7 : Séquence réactionnelle de la transformation du composé **3** et abréviations

Le composé **3** est transformé en **10** par une réaction non étudiée ici. Le composé **11** est obtenu à partir de l'aldéhyde **10** et de la cyclohexane-1,3-dione **9**.

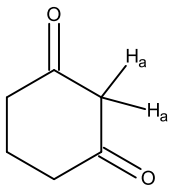


Figure 8 : Structure de la cyclohexane-1,3-dione **9**

36. Identifier sur la cyclohexane-1,3-dione **9** (**figure 8)**, les protons acides autres que les protons H_a, pouvant mener à un anion énolate en présence d'une base forte.

37. Donner la structure de l'anion énolate obtenu par action d'une base forte sur la cyclohexane-1,3-dione **9** au niveau d'un proton H_a. Justifier le caractère plus acide des protons H_a vis-à-vis des autres protons identifiés dans la question précédente.

38. L'aldéhyde **10** est transformé en **11** par une réaction d'aldolisation croisée suivie d'une crotonisation. Proposer un mécanisme modélisant cette transformation. On pourra simplifier pour cela l'écriture de la molécule **10**.

39. Indiquer les précautions expérimentales qui seraient usuellement prises pour réaliser l'aldolisation croisée désirée. Expliquer pourquoi, même en l'absence de ces précautions, le composé **11** est obtenu de manière très majoritaire à l'issue de l'aldolisation croisée suivie de la crotonisation.

Donnée : $pK_a(AH_a(aq)/A^-(aq)) = 5{,}3$ à 25 °C en notant AH_a, le composé **9**.

40. Qualifier la sélectivité de l'étape **11** → **12.**

41. On indique que DBU est une base forte. Proposer alors un mécanisme pour l'étape **12** → **13.** Indiquer le nom de cette transformation. On pourra simplifier pour cela l'écriture de la molécule **12** et noter la base $DBU|$.

42. Proposer une structure pour le composé **15** sans justifier la régiosélectivité observée.

43. Donner le nom de la transformation composé **15** en **16**. Indiquer la structure du réactif **J** qui en réagissant avec le composé **15** permet d'obtenir le produit **16**. Proposer une autre méthode permettant de réaliser la transformation du composé **15** en **16**.

Fin du sujet