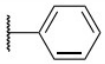
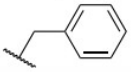
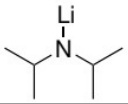
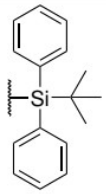
Devoir surveillé n°2

Chimie

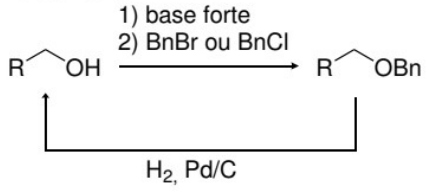
Problème n°1 : synthèse de la Brévétoxine B
(d'après concours G2E 2026)

ABRÉVIATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

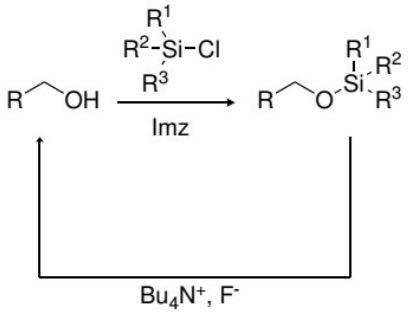
-Me	méthyl	$-CH_3$
-Et	éthyl	$-C_2H_5$
-Bu	butyl	$-C_3H_7$
-tBu	tertiobutyl	
-Ph	phényl	
-Bn	benzyl	
LDA	diisopropylamidure de lithium	
Imz	imidazole	
pyr	pyridine	
-TBDPS	tert-butyldiphénylsilyle	
THF	tétrahydrofurane	

BANQUE DE RÉACTIONS

- Formation d'étheroxyde à partir d'un alcool et inversement :



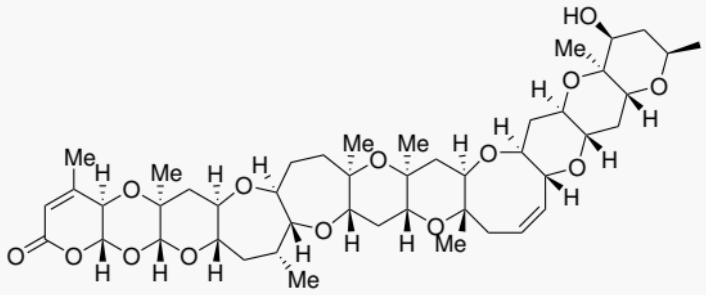
- Formation d'un éther silylé à partir d'un alcool et inversement :



Pour l'écriture des mécanismes, on pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissants.

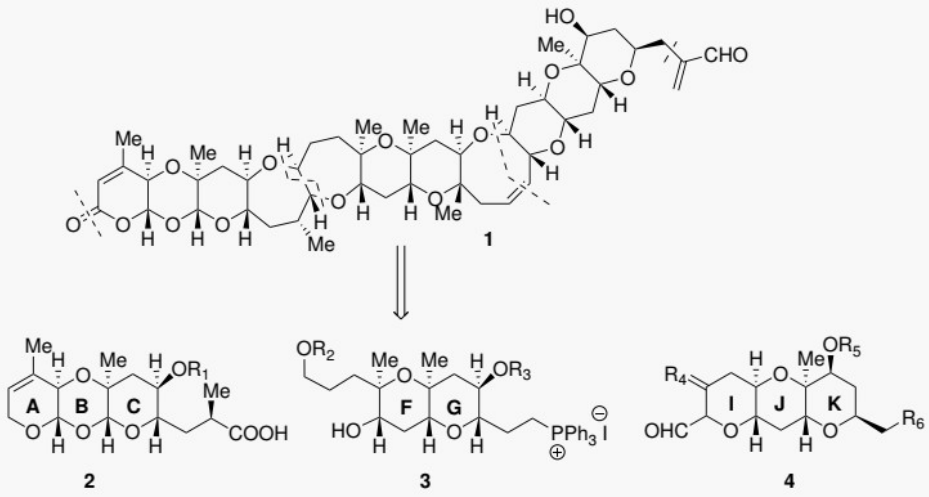
La brévétoxine B est une molécule dont la synthèse a été mise au point pour la première fois en 1995, après une dizaine d'années de recherches, par K. C. NICOLAOU et son équipe, pionnier de la synthèse totale. Ce composé naturel est un poison produit par une algue nommée *Karenia brevis*. C'est une neurotoxine marine persistante qui peut devenir un danger pour toute la chaîne alimentaire dont l'être humain si elle atteint des concentrations trop élevées. En effet, elle fait partie des espèces à l'origine du phénomène de « marées rouges » : la prolifération de neurotoxines entraîne entre autres la décoloration du phytoplancton, à la base de la chaîne alimentaire marine. Le squelette de la brévétoxine B se compose de 11 hétérocycles contigus trans-fusionnés contenant tous un atome d'oxygène et de 23 centres stéréogènes (figure 3).

Figure 3 : structure de la brévétoxine B synthétisée par K. C. NICOLAOU



La stratégie de synthèse utilisée a été de diviser la molécule en trois synthons synthétisés séparément puis de les assembler (figure 4).

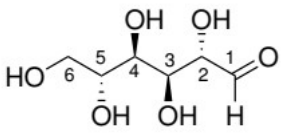
Figure 4 : principe de rétrosynthèse



L'objectif de ce problème est de s'intéresser à la synthèse du synthon **4**.

I/ Étude structurale de la molécule de départ

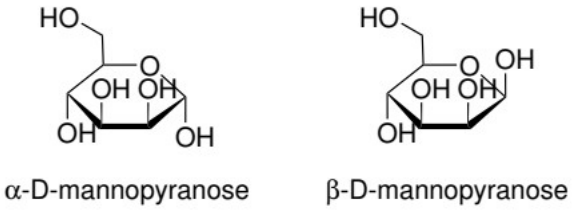
Cette synthèse utilise du D-Mannose comme substrat de départ. Il s'agit d'un sucre, dont la structure est représentée ci-contre.



D-mannose

1. Lister l'ensemble des centres stéréogènes et dénombrer les stéréoisomères de configuration de la molécule de D-mannose. Représenter l'énantiomère et un diastéréoisomère de la forme linéaire de cette molécule.
2. Indiquer le descripteur stéréochimique du carbones n°2 de la molécule de D-mannose. Justifier.

En milieu acide, la molécule de D-mannose a la possibilité de se cycliser pour donner deux anomères appelés α et β, deux formes cycliques. Ils sont présentés ci-contre.



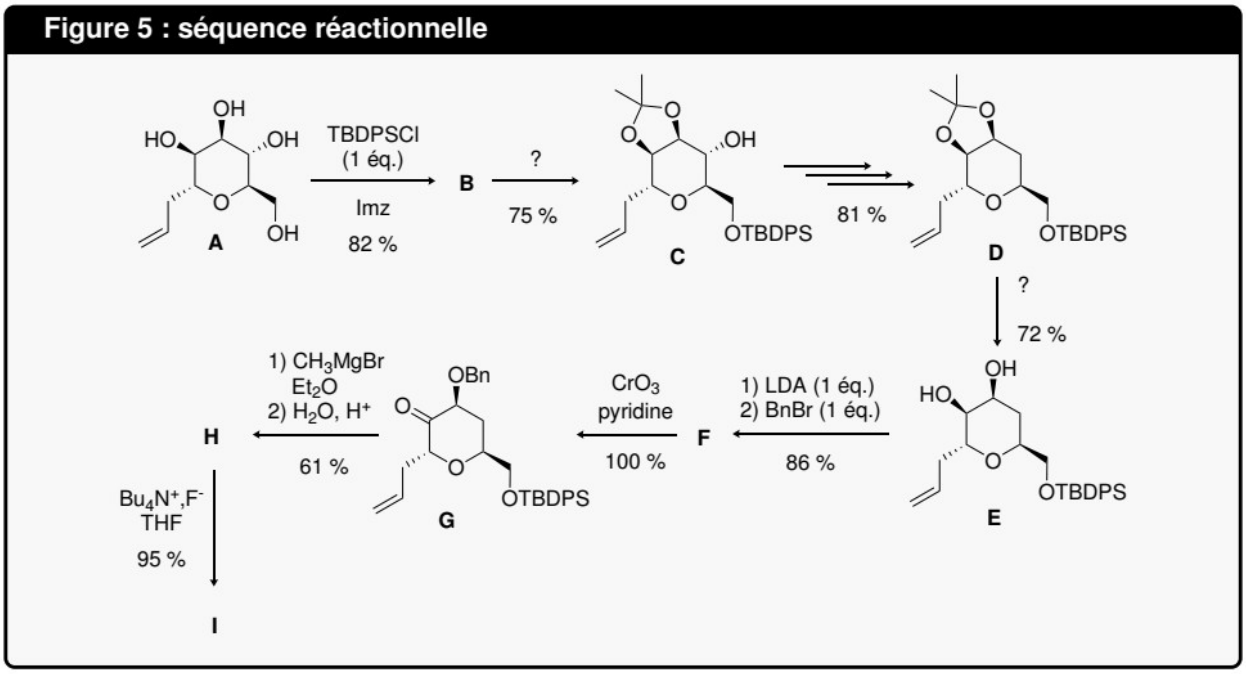
α-D-mannopyranose β-D-mannopyranose

3. Proposer un mécanisme d'obtention de l'α-D-mannopyranose à partir du D-mannose. On ne détaillera pas l'aspect stéréochimique de la transformation.
4. Représenter les deux conformères en conformation chaise pour chaque forme α et β. Indiquer en justifiant l'anomère le plus stable entre les formes α et β.

II/ Étude de quelques étapes de la synthèse du synthon 4

La synthèse du synthon **4** débute par une suite de réactions à partir la molécule notée **A** issue du D-mannose. La séquence réactionnelle étudiée dans cette sous-partie est détaillée en figure 5. Une banque de réaction est fournie en début d'énoncé.

Figure 5 : séquence réactionnelle



5. Proposer la structure du produit **B** obtenu à l'issue de la première étape. Proposer une justification quant à la régiosélectivité de cette étape.
6. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour la transformation du composé **B** en **C**. Ecrire le mécanisme de réactionnel pour la transformation de **B** en **C**.
7. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour l'obtention du produit **E**.
8. Représenter le produit **F** et proposer un mécanisme pour son obtention à partir de **E**.
9. Justifier que l'étape **F** → **G** soit une étape d'oxydation.

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

11. Représenter le produit **I**.

12. Indiquer le rôle de l'étape **A** → **B** au regard de l'ensemble de la séquence réactionnelle.

13. La protection de l'une des fonctions alcool lors de l'étape de transformation de **E** en **F** aurait pu être faite à l'aide d'une réaction d'estérification selon la méthode de Fisher, par réaction de **E** avec l'acide éthanoïque en milieu acide. Représenter le produit, noté **F'**, qui aurait été obtenu et donner le mécanisme de sa formation. Comment peut-on améliorer le rendement de cette réaction d'estérification ?

14. Pourquoi cette méthode de protection par estérification n'aurait pas été judicieuse au vu de la suite de la synthèse ?

Problème n°2 : synthèse de la cyrnéine A
(d'après concours Mines Ponts PC 2026)

Pour l'écriture des mécanismes, on pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissants.

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 ***(1)****, 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. De nombreuses recherches se sont intéressées à sa synthèse ainsi qu'à celles de ses dérivés. Parmi ces travaux, l'équipe de Gademann a décrit la synthèse totale de la cyrnéine A* ***(1)*** *à partir de la (–)-(R)-carvone (2), molécule appartenant au « réservoir de chiralité », via la formation de l'intermédiaire* ***3*** *(Schéma 1). L'étude détaillée de cette synthèse fait l'objet de cette première partie.*

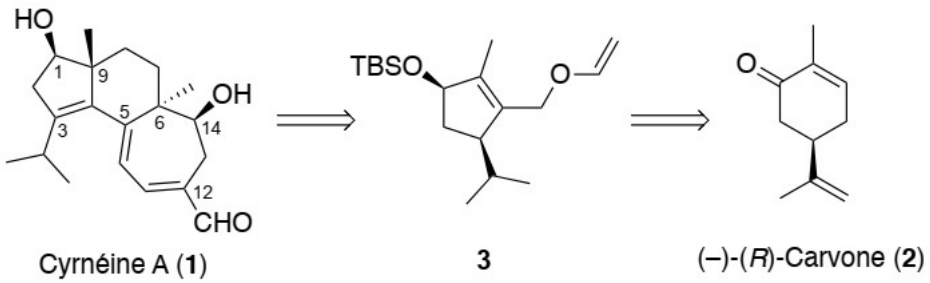


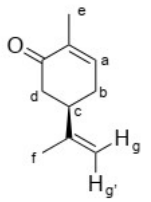
Schéma 1*. Synthèse de la cyrnéine A à partir de la (–)-(R)-carvone.*

Le spectre de RMN du proton de la (–)-(R)-carvone (2) (300 MHz, CDCl3) présente les signaux suivants (δ en ppm) :

6,74 (1H, t) ; 4,79 (1H, s l) ; 4,74 (1H, s l) ; 2,81–2,98 (2H, m) ; 2,32–2,43 (1H, m) ; 1,79–2,01(2H, m) ; 1,77 (3H, s) ; 1,73 (3H, s).

(s = singulet ; s l = singulet large ; t = triplet ; m = multiplet)

1. A l'aide des tables RMN fournies en annexe, attribuer le plus précisément possible l'ensemble des signaux du spectre RMN 1H de la (–)-(R)-carvone **(2)** en utilisant la numérotation proposée. Justifier les attributions.



Une partie de la synthèse consiste en l'introduction et la fonctionnalisation d'un cycle à six chainons, qui, par expansion, sera le précurseur du cycle à sept chainons de la cyrnéine A (Schéma 2). La première étape de cette séquence met en œuvre un réarrangement sigmatropique concerté, appelé réarrangement de Claisen qui permet d'obtenir l'aldéhyde **10**. La fonction aldéhyde du composé **10** est ensuite transformée en ènedione **11**.

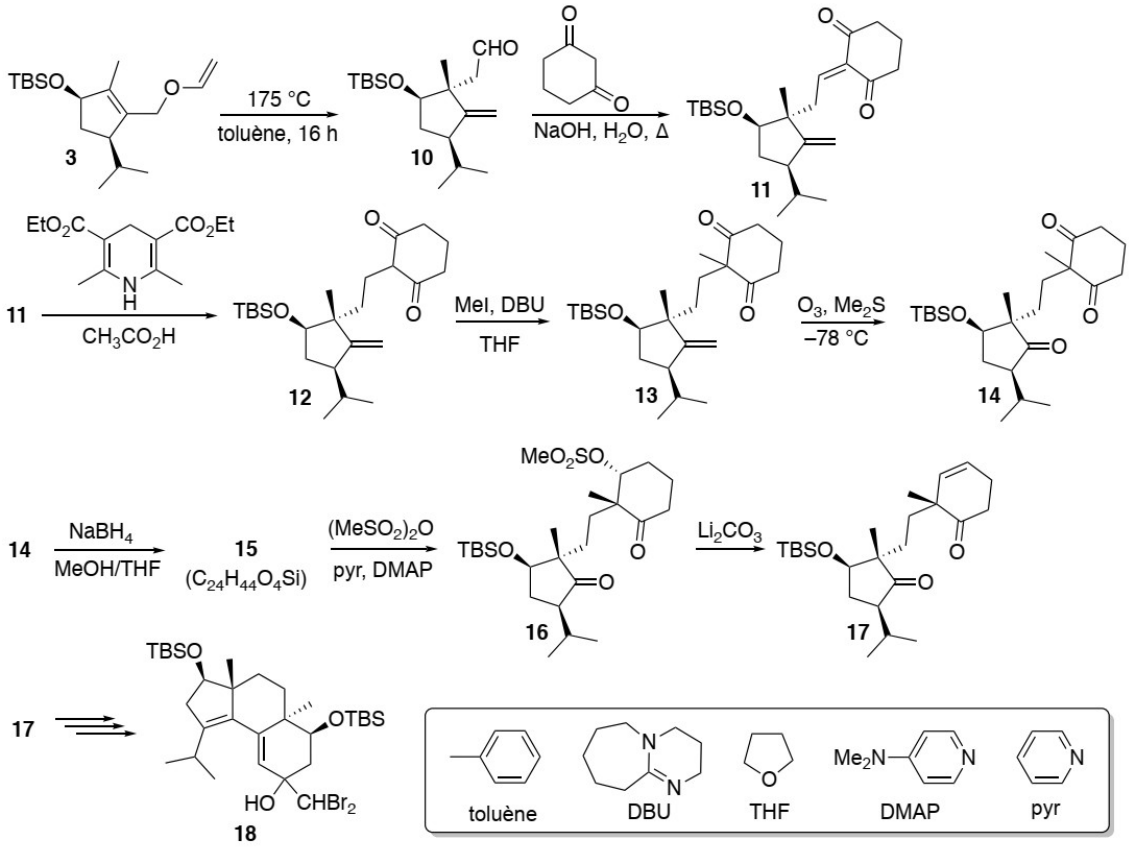


Schéma 2**. Obtention du composé **18

2. Ecrire un mécanisme pour la formation de l'ène-dione **11** à partir de l'aldéhyde **10** en présence d'une solution aqueuse de soude au reflux. Comment nomme-t-on cette réaction ?

3. Le DBU est une base forte de la chimie organique. Préciser le site basique de ce dernier en justifiant.

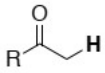
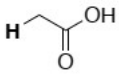
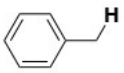
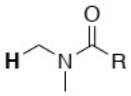
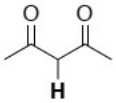
4. Ecrire un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir de la dione **12**. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

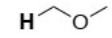
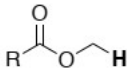
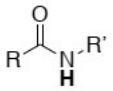
5. Représenter le composé **15**.

6. La transformation de **15** à **16** aurait pu également être réalisée à l'aide du chlorure de mésyle $Me(SO_2)_2Cl$. Quel est l'intérêt de cette étape ?

7. Donner le mécanisme de la transformation de **16** en **17** (pKa (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3).

Annexe : RMN 1H (gamme de déplacements chimiques)

Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3
	1,5–2,4
	1,9–3,1
	1,9–2,8
	2,3–2,9
	2,3–3,7
	3,3–4,2

Proton	δ (ppm)
	3,4–4,2
	3,9–5,2
	4,5–7,2
	6,5–9,0
	9,0–10,5
	6–10
	10–12

Physique : Autour des machines thermiques

Partie n°1 : Description d'un cycle thermodynamique

On considère un fluide circulant au cours d'un cycle thermodynamique et qui reçoit les transferts thermiques Q_c et Q_f respectivement des sources chaude de température T_c et froide de température T_f ainsi que le travail mécanique W.

Q1. Rappeler les schémas de fonctionnement d'un moteur et d'un récepteur en précisant, dans chaque cas, les signes de Q_c, Q_f et W.
Q2. Donner la définition de l'efficacité e d'un récepteur et du rendement r d'un moteur en fonction des grandeurs nécessaires parmi Q_c, Q_f et W.
Q3. En déduire l'expression du rendement r en fonction de T_f, T_c, Q_c et S_c l'entropie créée au cours d'un cycle moteur.
Q4. Exprimer le rendement de Carnot, rendement du moteur pour un cycle décrit de façon réversible, en fonction de T_f et T_c.

Partie n°2 : Le moteur de Stirling *(d'après concours Centrale Supelec TSI 2022)*

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314 \ \ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait de coefficient γ: $C_{v,m} = \dfrac{R}{\gamma - 1}$
- 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) : $\Delta S = n C_{Vm} \ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\dfrac{V_f}{V_i}\right)$

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.

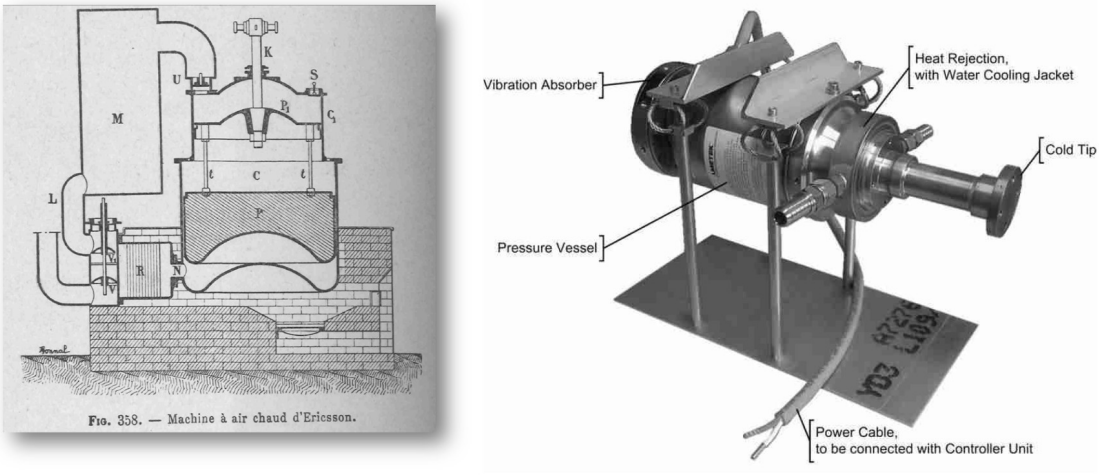


Figure 1 - Gravure de 1899 d'un Moteur Ericsson M1851 avec régénérateur type Stirling (Wikipedia) et moteur Stirling de l'entreprise Sunpower fournissant le projet KRUSTY (ResearchGate)

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.

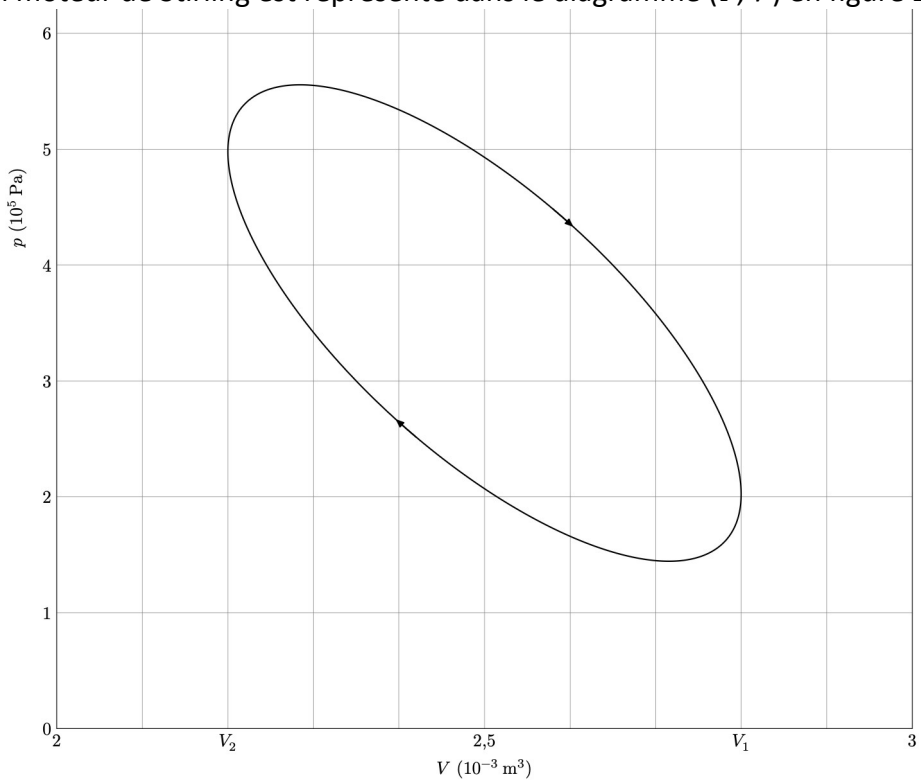


Figure 2 – Allure du cycle réel du moteur de Stirling dans un diagramme (P, V).

Q5. Justifier que ce cycle est celui d'un moteur.

Q6. 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 adiabatique γ subissent les transformations suivantes :

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

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

La **figure A** du **document réponse** est une reproduction de la **figure 2** sur laquelle est indiqué le point de coordonnées (V_1, P_1) caractérisant le gaz avant la compression isotherme 1 → 2.

Q7. Représenter sur la **figure A du document réponse** à rendre avec la copie, une **allure possible** du diagramme correspondant au cycle idéal en justifiant.
Remarque : Il n'est pas possible de représenter la forme exacte du cycle car T_3 n'est pas connue. Par ailleurs , cette question n'est pas bloquante pour la suite du problème.

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

Q8. Donner la définition du travail reçu par le fluide au cours de la compression W_{12} puis l'exprimer en fonction de n, R, T_1 et r. Préciser son signe.

Q9. 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. Préciser son signe.

Q10. Vérifier que la compression (1 → 2) est bien réversible.

Q11. De façon analogue à la question Q8, exprimer W_{34}, le travail reçu par le fluide lors de la détente, en fonction de n, R, T_3 et r. 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. Préciser les signes de W_{34} et Q_{34}.

Q12. 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.

Q13. De façon analogue, exprimer le transfert thermique Q_{41} reçu par le fluide au cours du refroidissement isochore en fonction de n, R, T_1, T_3 et γ. Préciser son signe.

Détermination du rendement

Q14. Définir puis exprimer le rendement du moteur de Stirling idéal en fonction de T_1, T_3, r et γ.

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 → 1) est récupérée par le gaz lors du chauffage isochore (2 → 3). Si le régénérateur est idéal, cette récupération est totale.

Q15. 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.

Q16. 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.

<u>Partie n°3</u> : Cogénération par centrale vapeur *(d'après concours Centrale Supelec TSI 2021)*

En 1776, Alessandro Volta collectait du méthane dans les marais et remarqua que celui-ci brûlait dans l'air. Plus tard, en 1884, Ulysse Gayon, étudiant de Louis Pasteur, produisit du méthane par fermentation du fumier. Il a mis en évidence que la combustion de ce gaz produisait de la chaleur et de la lumière.
Un digesteur est une cuve que l'on appelle également réacteur à biogaz ou encore méthaniseur. On introduit dans cette cuve des déchets organiques. La fermentation de ces substrats organiques en milieu anaérobie, c'est-à-dire dans un milieu privé de dioxygène O_2, permet la production entre autres d'un biogaz : le méthane CH_4 ou gaz naturel. Son utilisation peut être considérée comme une source d'énergie alternative.
Ce problème s'intéresse à sa **valorisation énergétique** en faisant intervenir une **cogénération par centrale vapeur**.

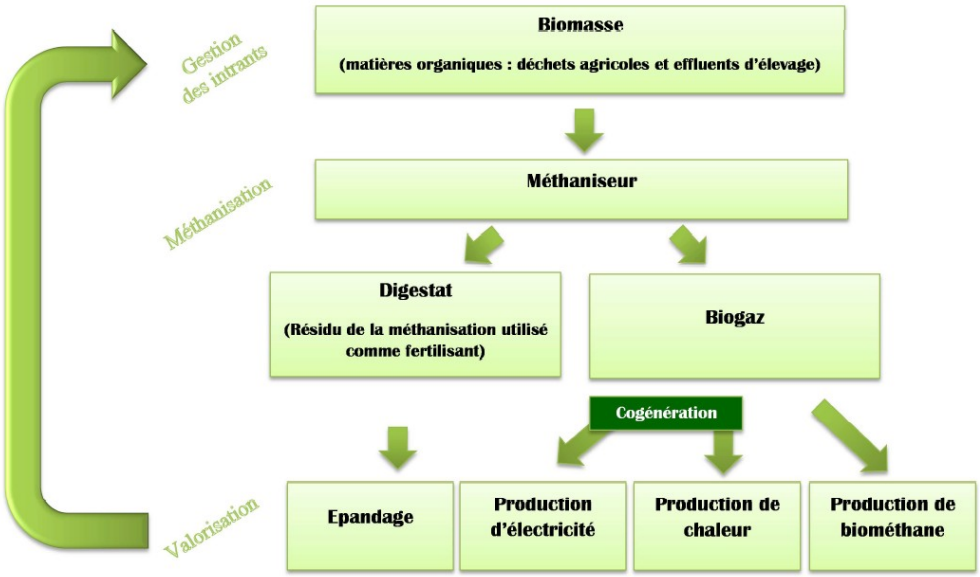


Figure 1 : La méthanisation « à la ferme »

Le principe de la cogénération au gaz naturel est de produire à la fois de l'électricité et de l'eau chaude. On utilise pour cela une centrale à vapeur et on récupère de l'énergie mécanique dans sa turbine et de l'énergie thermique au niveau du condenseur.

Le cycle de base d'une centrale à vapeur parcouru par de l'eau est schématisé figure 2. Il consiste essentiellement en une chaudière où le combustible est brûlé générant ainsi de la vapeur d'eau surchauffée (2 → 3) qui est ensuite détendue dans une turbine à vapeur dont l'arbre fournit le travail moteur (3 → 4). La vapeur d'eau sortant de la turbine est totalement liquéfiée dans un condenseur (4 → 1) avant qu'une pompe ne lui redonne la pression de chaudière (1 → 2). Le refroidissement du condenseur est assuré par une source froide externe.

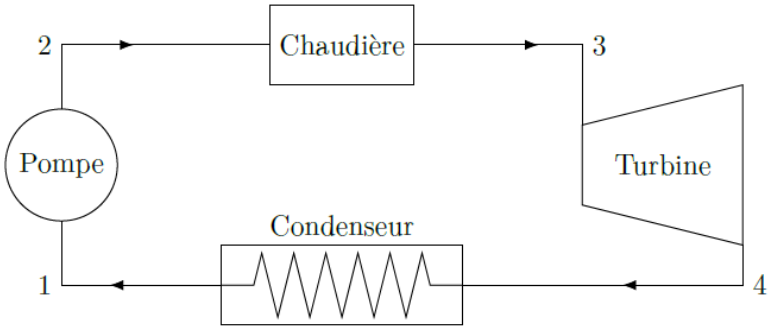


Figure 2 Schéma d'une centrale à vapeur

On supposera les transformations subies par le système dans la turbine et dans la pompe comme étant adiabatique et réversible.

On négligera le travail de la pompe devant le travail de la turbine : $|W_p| \ll |W_t|$.

Le fluide est en écoulement stationnaire avec un débit massique $D_{m1} = 1{,}0\, kg.s^{-1}$. On négligera les variations de vitesse et d'altitude du fluide.

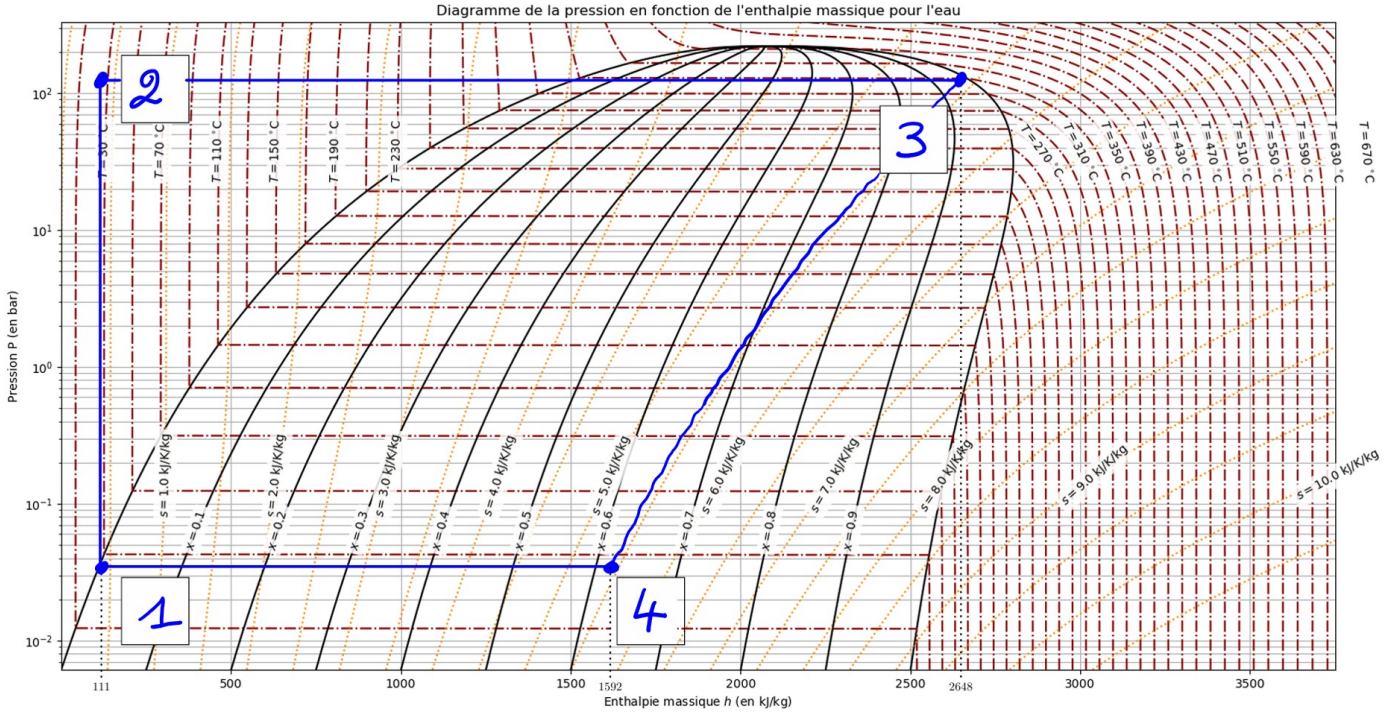
On donne l'expression de l'entropie S en $J.K^{-1}$ d'une masse donnée d'eau liquide à la température T :

$$S(T) = S(T_0) + C_{eau} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

avec C_{eau} la capacité thermique de l'eau en $J.K^{-1}$. On donne la capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{eau} = 4{,}18\, kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

I. Diagramme des frigoristes

On donne ci-dessous le cycle parcouru par le fluide sur le diagramme $\log(P) = f(h)$ pour cette centrale vapeur.



- Au point 1 en sortie de condenseur, l'eau est à l'état liquide saturant, sous une faible pression à la température T_f.
- La pompe (1 → 2) comprime l'eau à environ 128 bar. La température T reste sensiblement constante pendant cette compression. Le point 2 se situe à l'intersection de l'isotherme $T = 300\, K$ (environ 30 °C) et de l'isobare $P = 128\, \text{bar}$.
- Dans la chaudière (2 → 3), l'eau sous pression est portée à haute température, l'échauffement comportant les deux étapes :
  - chauffage du liquide à pression constante ;
  - évaporation de l'eau jusqu'à la dernière goutte de liquide.
- L'évolution dans la turbine (3 → 4) est modélisée par une détente adiabatique réversible.

Q17. Commenter l'allure des étapes 2→ 3 et 3 → 4.

Q18. A l'aide du diagramme et du premier principe industriel, déterminer l'expression puis la valeur

numérique du transfert thermique massique q_c reçu par le fluide dans la chaudière.

Q19. Déterminer l'expression puis la valeur numérique du travail massique w_t reçu de la part de la turbine.

Q20. Quelle puissance mécanique P_t reçoit la turbine ? Faire l'application numérique.

Q21. Dans quel état est le système au point 4 ? Préciser alors la nature de la transformation 4 → 1.

II. Récupération de l'énergie thermique

On s'intéresse ici à l'énergie thermique que l'on peut récupérer au niveau du condenseur afin de produire de l'eau chaude pour alimenter une installation de chauffage domestique (figure 3).

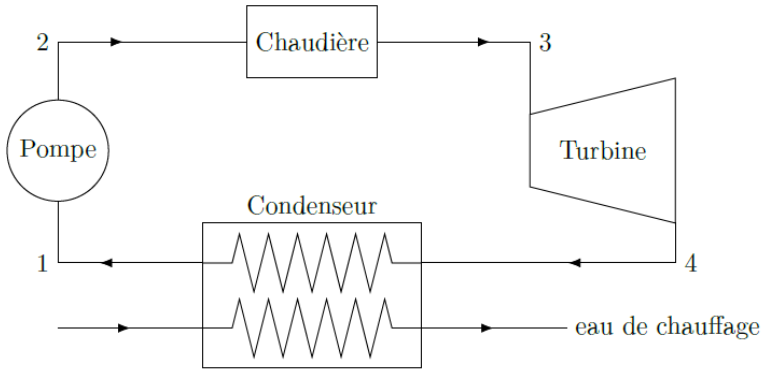


Figure 3 Centrale à vapeur avec récupération de l'énergie thermique dans le condenseur

Le condenseur est un échangeur thermique supposé parfaitement calorifugé, schématisé figure 4.

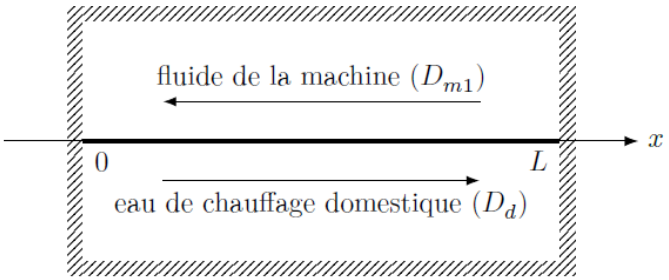


Figure 4 Schéma du condenseur

On suppose les fluides en écoulement stationnaire. On puise l'eau de chauffage domestique à la température $T_d(x=0)=5{,}0\,°C$, avec un débit massique D_d. Elle ressort de l'échangeur à la température $T_d(x=L)=60\,°C$.

Q22. Appliquer le premier principe industriel dans l'échangeur thermique, d'abord au fluide de la machine, puis à l'eau de chauffage. En déduire la puissance thermique reçue par l'eau de chauffage domestique P_d.

Q23. Calculer le débit massique D_d que doit posséder l'eau de chauffage domestique.

Q24. Exprimer puis calculer e_{cogen}, l'efficacité de la machine utilisant le principe de cogénération. Commenter.

NOM Prénom :

Document réponse à rendre avec la copie

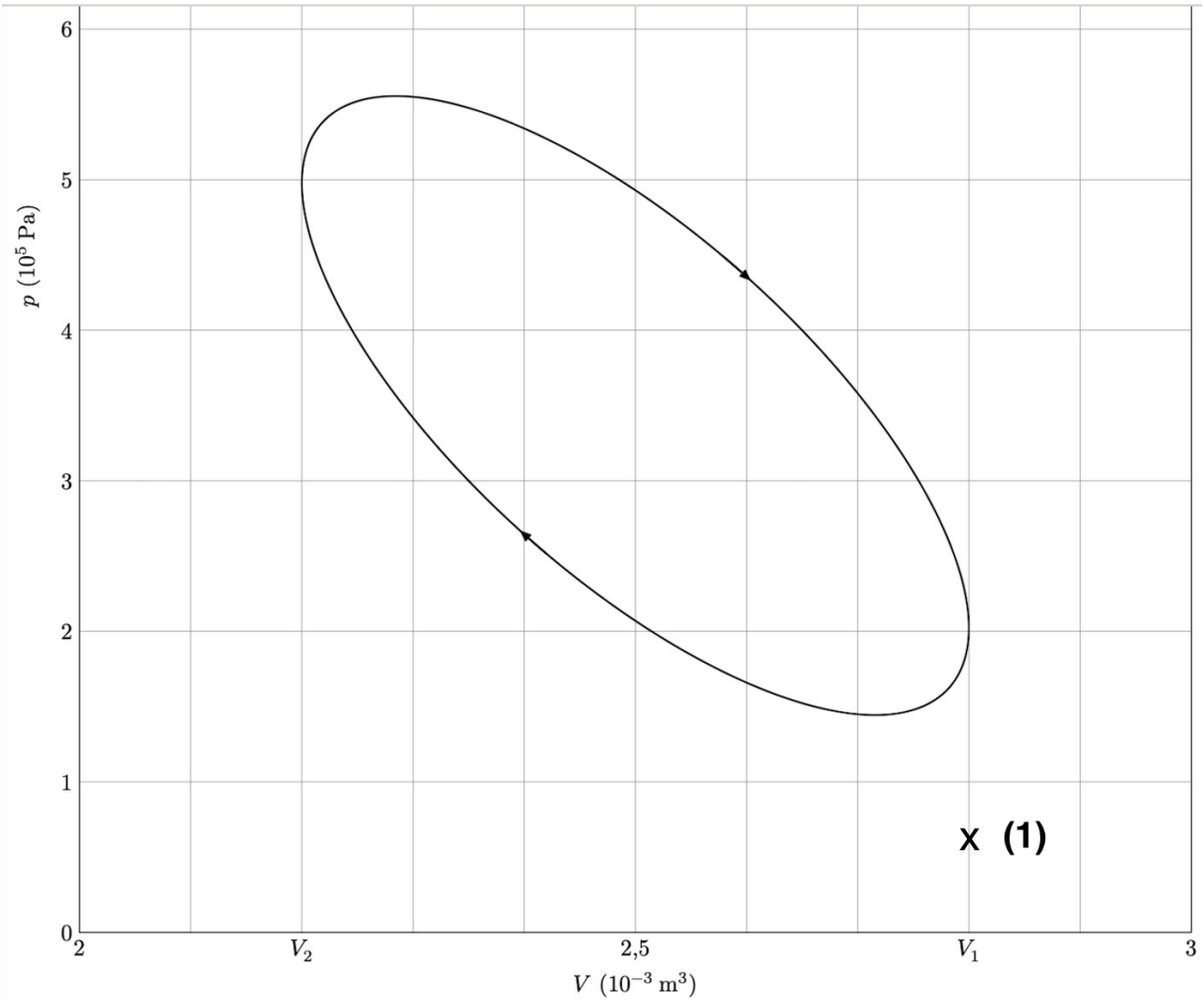


Figure A – Allure du cycle réel du moteur de Stirling dans un diagramme (P, V).