

Correction du devoir surveillé de chimie n°5

Problème 1 : étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

1. On calcule la variance v , nombre de degrés de liberté maximal :

Nombre de paramètres intensifs : $X = 6$ (T , P , et 4 fractions molaires en phase gaz : x_{CO_2} , x_{H_2} , $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}$).

Nombre de relations entre ces paramètres intensifs : $Y = 2$

- La relation de Guldberg et Waage permet d'écrire à l'équilibre : $K^\circ(T) = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{v_i}$
- La somme des fractions molaires dans chaque phase vaut 1, donc ici en phase gaz : $\sum_{i,g} x_{i,g} = 1$

La variance v vaut alors $v = X - Y = 4$.

Dans le cas particulier où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, il apparaît deux relations supplémentaires entre paramètres intensifs :

- $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$
- $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{CO}_2}$

Donc le nombre de relations supplémentaires entre paramètres intensifs vaut $r = 2$ et le nombre de degrés de liberté du système devient $X - Y - r = 2$. Pour déterminer complètement l'équilibre, il faut fixer 2 paramètres intensifs (T et P par exemple).

2. D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ$
 $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)})$
 $\Delta_r H^\circ = -48 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \Rightarrow$ la transformation est exothermique.

De même : $\Delta_r S^\circ = \sum_i v_i S_{i,m}^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = -180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\sum_i v_{i,\text{gaz}} = -2$, donc la quantité totale de matière gazeuse diminue et le désordre diminue, ce qui est cohérent avec $\Delta_r S^\circ < 0$.

3. Par définition $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ AN : À $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r G^\circ = 5640 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{AN : } K^\circ = 0,103 \text{ à } 298\text{K}$$

4. Tableau descriptif de l'évolution du système.

	$\text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) = \text{CH}_3\text{OH}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$				quantité totale de gaz
mol					
EI	n_0	$3n_0$	0	0	$4n_0$
EF	$n_0 - \xi_f$	$3n_0 - 3\xi_f$	ξ_f	ξ_f	$4n_0 - 2\xi_f$
	$n_0(1-r)$	$3n_0(1-r)$	$n_0 r$	$n_0 r$	$2n_0(2-r)$

$$\text{Rendement } r = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{formée}}}{n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{si transformation totale}}} = \frac{\xi_f}{n_0}$$

5. Expression du quotient réactionnel à l'équilibre $Q_{r,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{v_i}$

avec, pour toutes ces espèces en phase gaz : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = x_i \frac{P}{p^\circ}$

où $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}}$ est la fraction molaire en phase gaz, avec $n_{\text{tot,gaz}} = n_0(4 - 2r)$ et $P_{\text{tot}} = P^\circ$.

Ainsi
$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{P(\text{H}_2\text{O})_e P(\text{CH}_3\text{OH})_e (P^\circ)^2}{P(\text{CO}_2)_e P(\text{H}_2)_e^3}$$

D'où
$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{\left(\frac{n_0 r}{2n_0(2-r)} \times P\right)^2 \cdot (P^\circ)^2}{\left(\frac{n_0(1-r)}{2n_0(2-r)} \times P\right) \times \left(\frac{3n_0(1-r)}{2n_0(2-r)} \times P\right)^3} = \frac{4r^2(2-r)^2}{27(1-r)^4} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

Enfin
$$\sqrt{Q_{r,\text{eq}}} = \frac{2r(2-r)}{\sqrt{27}(1-r)^2} \times \frac{P^\circ}{P}$$

6. À l'équilibre, d'après la relation de Guldberg et Waage : $Q_{r,\text{eq}} = K^\circ \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{2r(2-r)}{\sqrt{27}(1-r)^2} \times \frac{P^\circ}{P}$

À l'aide du solveur d'équation de la calculatrice, on trouve deux solutions $r = 0,262$ et $r = 1,738$. Le rendement étant nécessairement inférieur ou égal à 1, on en déduit $r = 26,2\%$.

7. Analyse de la figure 1 : à T fixée, on voit que lorsque la pression augmente (passage de 30 à 90 bars), le rendement en méthanol à l'équilibre augmente.

Partons d'une situation d'équilibre chimique avec $P = P_1$ à T fixée : $Q_r(P_1, \xi) = K^\circ(T)$

Perturbation par augmentation de la pression $P = P_2 > P_1$: $Q_r(P_2, \xi) < Q_r(P_1, \xi) = K^\circ(T)$

Le système évolue donc dans le sens direct de l'écriture de l'équation, ce qui justifie l'augmentation du rendement en méthanol.

8. Analyse de la figure 1 : à P fixée, on voit que lorsque la température augmente, le rendement en méthanol à l'équilibre diminue.

Partons d'une situation d'équilibre chimique avec $T = T_1$ à P fixée : $Q_r(P, \xi) = K^\circ(T_1)$

Perturbation par augmentation de la température $T = T_2 > T_1$

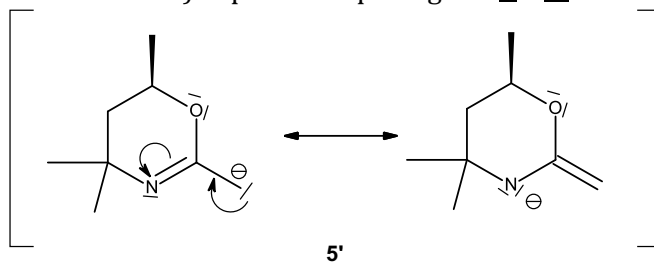
D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow K^\circ(T_2) < K^\circ(T_1) = Q_r(P, \xi)$ puisque $\Delta_r H^\circ < 0$

Ainsi, le système évolue dans le sens indirect de l'écriture de l'équation, ce qui justifie une diminution du rendement en méthanol lors d'une augmentation isobare de la température.

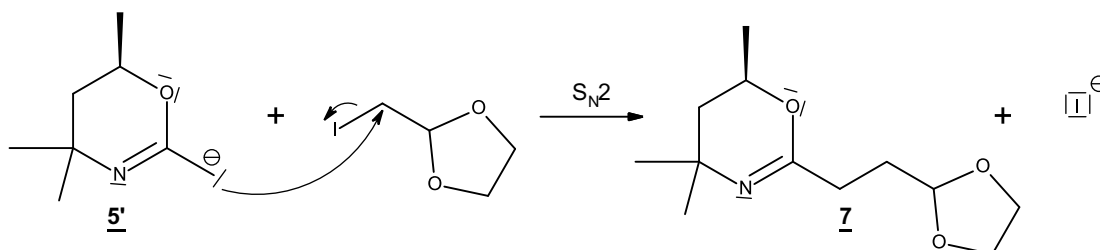
9. Du point de vue thermodynamique, les basses températures conduisent *a priori* à des rendements élevés en méthanol (cf question 8). Toutefois, du point de vue cinétique, une réaction est généralement d'autant plus rapide que la température est élevée. C'est sans doute la raison pour laquelle le rendement est faible à trop basses températures et à trop hautes températures. La température de 493K semble permettre d'atteindre un rendement optimal.

Problème 2 : synthèse de l'acide jasmonique

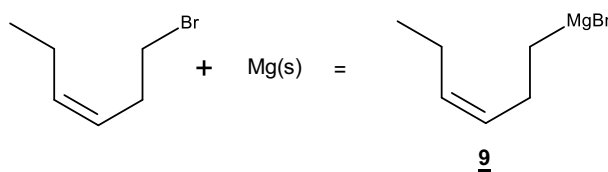
1. Les protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé **5** sont particulièrement acides car la base conjuguée (**5'**) est délocalisable par mésomérie. Le butyllithium (BuLi) agit en tant que base forte (ce qui devrait être mentionné dans l'énoncé) et permet le passage de **5** à **5'**.



2. C-alkylation selon un mécanisme limite plutôt de type S_N2 : le dérivé halogéné **6** est primaire et l'anion **5'** est un bon nucléophile.



3. Équation de la réaction de formation de l'organomagnésien **9** :

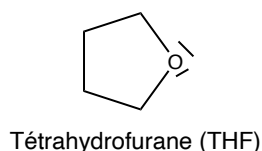
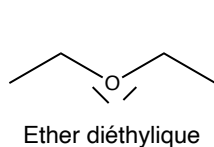


Précautions expérimentales :

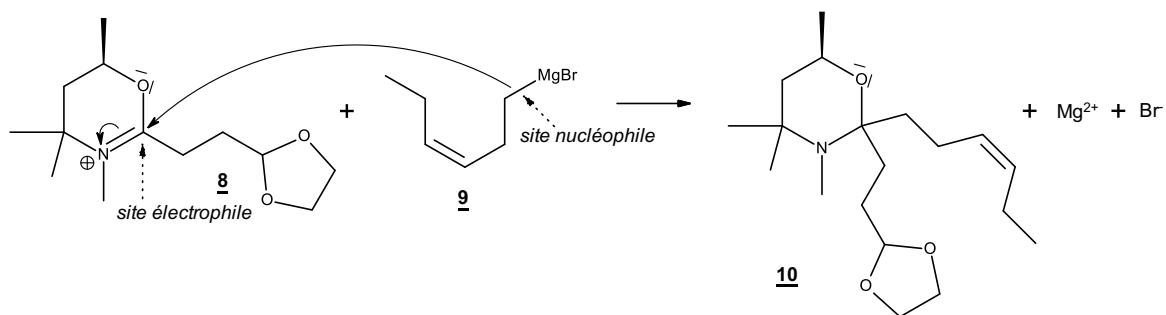
- éviter toute trace d'eau qui détruirait l'organomagnésien très basique : solvant anhydre, garde à chlorure de calcium (ou courant de gaz de diazote ou d'argon), verrerie et magnésium secs ;
- addition goutte-à-goutte du dérivé halogéné à l'aide d'une ampoule de coulée isobare pour éviter le couplage de Würtz ;
- prévoir un bain eau-glace afin de pouvoir refroidir le mélange réactionnel en cas d'emballement, la réaction étant fortement exothermique.

Solvant :

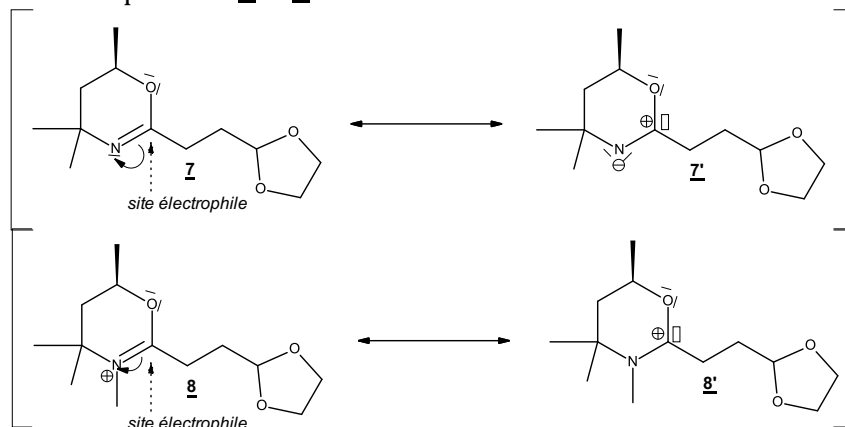
- aprotique et non électrophile pour ne pas réagir avec l'organomagnésien nucléophile et base forte ;
- porteur de doublets non liants pour stabiliser l'organomagnésien (et ainsi combler les lacunes électroniques du magnésium)



4. L'atome de magnésium est moins électronégatif que l'atome de carbone justifiant le caractère nucléophile de la liaison C-Mg dans l'organomagnésien **9**.
L'atome de carbone est moins électronégatif que l'atome d'azote et l'atome d'oxygène justifiant le caractère électrophile de l'atome carbone identifié en tant que tel dans le composé **8**.
Le mécanisme n'est pas demandé mais permettrait aussi de confirmer l'identification des deux sites, électrophile et nucléophile.

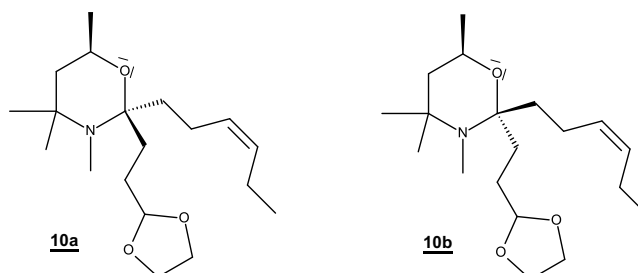


Comparaison de l'électrophilie de **7** et **8** :



Dans **8**, l'atome d'azote est plus électronégatif que dans **7** : l'atome de carbone qui lui est lié est donc plus électrophile. La S_N permet de faire une activation électrophile.

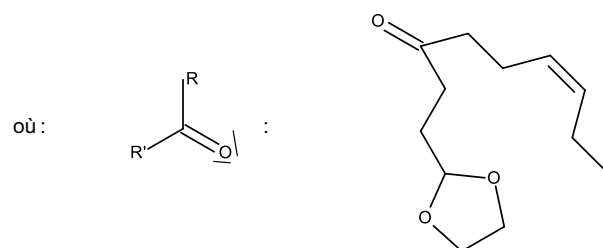
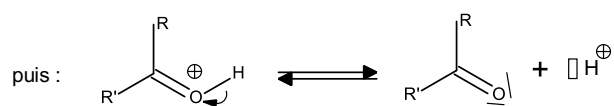
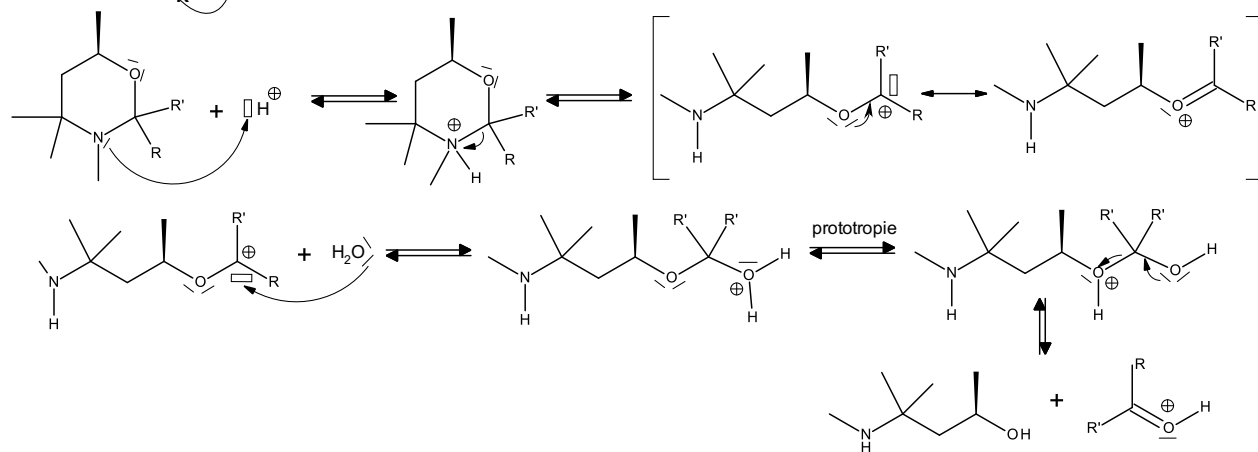
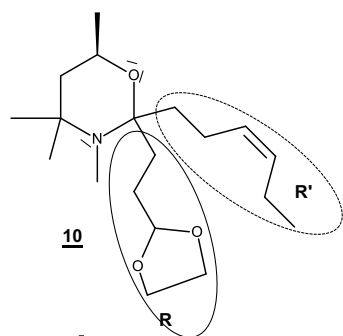
5. Isomères de **10** obtenus :



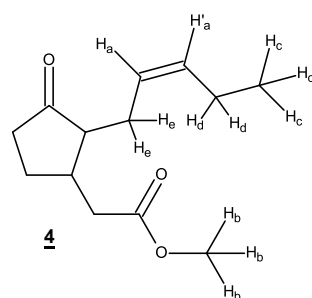
10a et **10b** sont deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan. **10a** et **10b** sont donc diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (et chimiques) différentes. Ils sont donc séparables par des techniques usuelles de laboratoire.

6. **10a** et **10b** conduisent au même composé **11** lors de l'étape 4. Il n'est donc pas nécessaire de séparer les deux diastéréoisomères **10a** et **10b**.
7. Mécanisme de l'hydrolyse du N-O acétal :

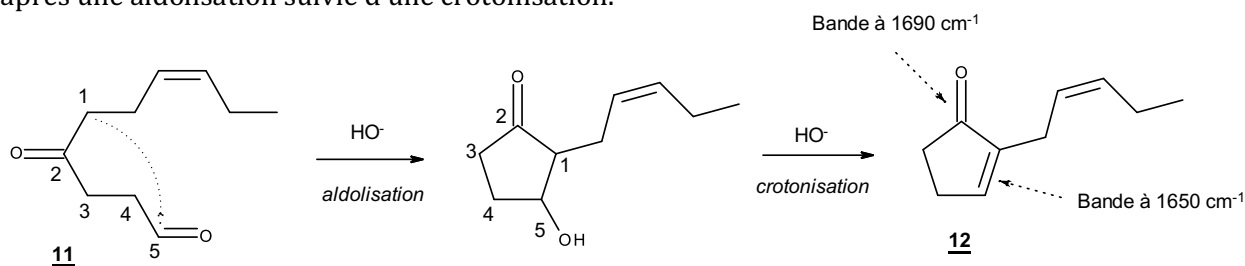


8.



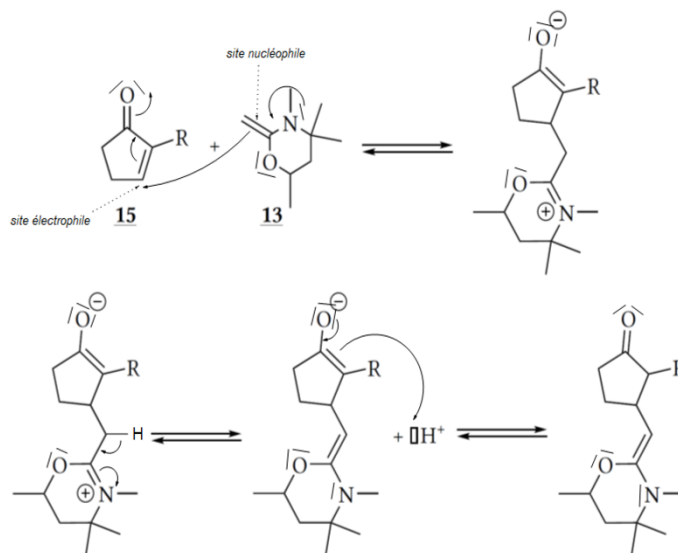
Déplacement chimique	Données de spectroscopie RMN ^1H	Intégration	Multiplicité	Interprétation
$\delta_a = 5,38 \text{ ppm}$	$-\text{CH}=\text{C}-$ $\delta = 4,5 - 7,0 \text{ ppm}$	2H H_a et H'_a non équivalents	m	H_a couplé à H'_a et aux 2 protons H_e H'_a couplé à H_a et aux 2 protons H_d 12 pics dans ce massif
$\delta_b = 3,70 \text{ ppm}$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-$ $\delta = 3,5 - 4,5 \text{ ppm}$	3H	s	3 protons H_b équivalents non couplés
$\delta_c = 0,96 \text{ ppm}$	$-\text{CH}-\text{C}$ $\delta = 0,9 - 1,3 \text{ ppm}$	3H	t	3 protons H_c équivalents couplés aux deux protons H_d

9. D'après les données de spectroscopie infrarouge, le composé **12** possède une liaison C=C conjuguée ou non (bande à 1650 cm^{-1}) ainsi qu'une liaison C=O conjuguée (bande à 1690 cm^{-1}). **12** est obtenu à partir de **11** après une aldolisation suivie d'une crotonisation.



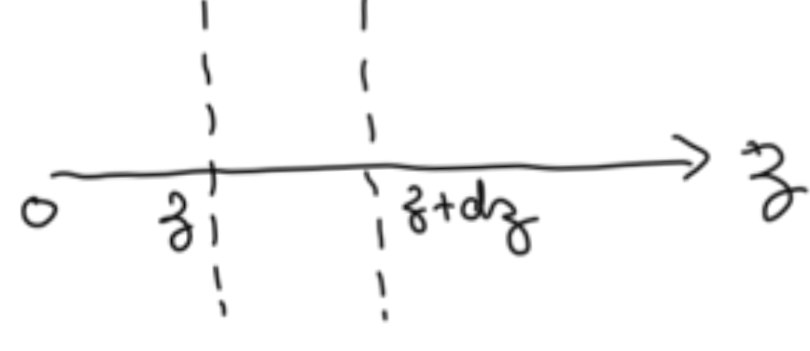
Equation modélisant la transformation : **11** = **12** + H_2O

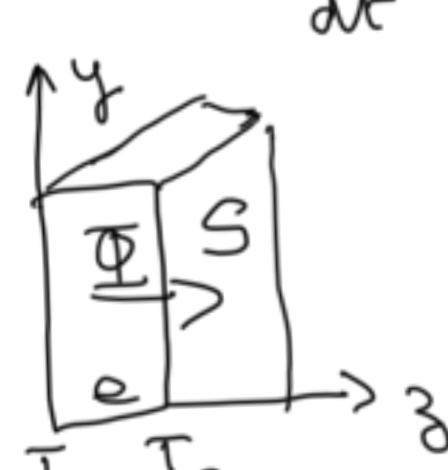
10.



11. **4** à **1** : hydrolyse basique de la fonction ester en ion carboxylate en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium (saponification) en chauffant modérément (montage à reflux) puis passage en milieu acide.

① $\Phi_{th} = - \lambda S \frac{dT}{dz}$ flux thermique en W = chaleur qui traverse la section S (en m^2) par unité de temps
 λ : conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$
 $\frac{dT}{dz}$ gradient de T° suivant (oz) en $K.m^{-1}$

②  faisons un bilan énergétique sur le matériau compris entre z et $z+dz$.
 $dH = \delta Q_p + \delta W' = \delta Q_e - \delta Q_s + \delta Q_{acc} - \delta Q_{cons}$
donc $dH = \Phi(z) dt - \Phi(z+dz) dt$
en R.P. $\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow \Phi(z) = \Phi(z+dz) = c^{te}$ le flux est conservatif

③  $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{th}}$ définition

loi de Fourier: $\Phi_{th} = - \lambda S \frac{dT}{dz} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{\Phi_{th}}{\lambda S} \int_0^e dz$
donc $T_2 - T_1 = - \frac{\Phi_{th}}{\lambda S} e$

d'où $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{th}} = \frac{e}{\lambda S}$

- ④ Des résistances thermiques en série sont traversées par le même flux thermique.
Des résistances thermiques en // sont soumises à la même Δ de température.

Ici les résistances thermiques des pavés de laine sont soumises à $T_i - T_{ext}$ et sont donc en parallèle

- ⑤ Il y a en tout 6 pavés de laine.

4 pavés de surface $L \times l$ et d'épaisseur e
2 " " " $l \times l$ " " e

$$\frac{1}{R_{diff}} = \frac{4}{R_{th1}} + \frac{2}{R_{th2}} = \frac{4}{\frac{e}{\lambda L l}} + \frac{2}{\frac{e}{\lambda l^2}} = \frac{\lambda}{e} (4Ll + 2l^2)$$

$$= \frac{2\lambda l}{e} (2L + l)$$

donc $R_{diff} = \frac{e}{2\lambda l (2L + l)}$

A.N. $e = e_H = 0,1m$ $R_{diff} = \frac{0,1}{2 \times 0,04 \times 0,3 (2,3)} = 1,8 K.W^{-1}$

- ⑥ La surface d'échange est $S = 4Ll + 2l^2 = 1,38 m^2$ d'après le texte

$\Phi_{cc} = hS (T_{ext} - T_{air})$

donc $R_{cc} = \frac{T_{ext} - T_{air}}{\Phi_{cc}} = \frac{1}{hS} = \frac{1}{h(4Ll + 2l^2)}$

A.N. $R_{cc} = \frac{1}{4 \times 1,38} = 0,18 K.W^{-1}$

⑦ $R_r = \frac{T_{ext} - T_{air}}{P_r} = \frac{1}{KS} = 0,14 W.m^{-1}.K^{-1}$

- ⑧ R_{cc} et R_r sont soumises à la même Δ de T° $T_{ext} - T_{air}$
Elles sont donc en // La résistance équivalente est placée en série

avec R_{diff} :  $R = R_{diff} + \frac{R_r \cdot R_{cc}}{R_r + R_{cc}}$
A.N. $R = 1,9 K.W^{-1}$

- ⑨ Pour se vaporiser, l'eau a besoin de chaleur qu'elle prend à l'organisme de la brebis.

$\Phi = \frac{SQ}{dt} = \frac{D_m \Delta v_{ap} h^0}{dt} = D_m \Delta v_{ap} h^0$ flux reçu par l'eau pour se vaporiser

⑩ $dH = C dT = c m dT = c \mu l^2 L \frac{dT}{dt} dt = dH$

⑪ $SQ = SQ_{metabolisme} - SQ_{vap} - SQ_{perte}$

- ⑫ faisons un bilan thermique sur la brebis pendant dt :

$dH = SQ = p_m dt - D_m \Delta v_{ap} h^0 dt - \frac{T - T_{air}}{R} dt$

$\Rightarrow c \mu l^2 L \frac{dT}{dt} dt = p_m dt - D_m \Delta v_{ap} h^0 dt - \frac{(T - T_{air})}{R} dt$

$\Rightarrow c \mu l^2 L \frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{R} = p_m - D_m \Delta v_{ap} h^0$

$\Rightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{R \cdot c \mu l^2 L} = \frac{1}{\mu l^2 L \cdot c} (p_m - D_m \Delta v_{ap} h^0)$

⑬ $\tau = R \cdot c \mu l^2 L$

brebis non tondue $\tau = 1,9 \times 4200 \times 10^3 \times 0,09 = 7,210^5 s$
soit plus de 8 jours !

- ⑭ Lorsque $T = T_{lim}$, $\frac{dT}{dt} = 0$ donc en remplaçant dans l'équa. diff:

$T_{lim} = T_{air} + R (p_m - D_m \Delta v_{ap} h^0)$

$T_{lim} > T_{air}$ si $p_m > D_m \Delta v_{ap} h^0$

le métabolisme produit + de chaleur que la chaleur utilisée par l'eau pour se vaporiser et les pertes (ceci grâce à l'épaisseur de la laine)

⑮ $\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_{lim}}{\tau}$

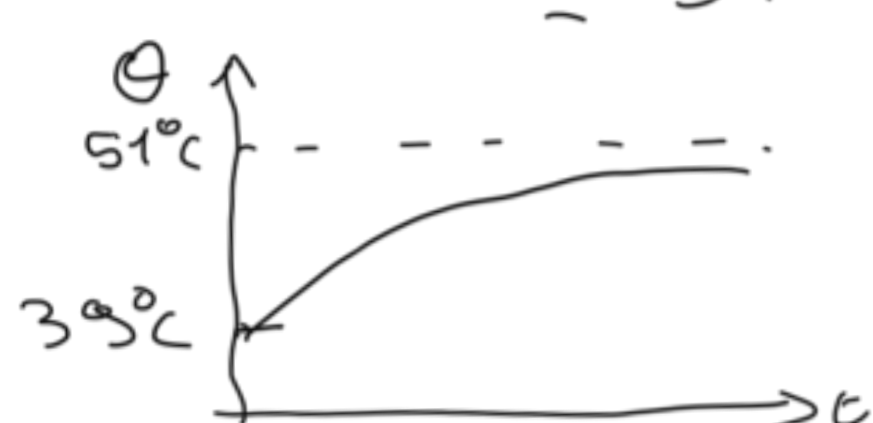
$T(t) = A e^{-t/\tau} + T_{lim}$

à $t=0$ $T = T_{eq} = A + T_{lim} \Rightarrow A = T_{eq} - T_{lim}$

$\Rightarrow T(t) = (T_{eq} - T_{lim}) e^{-t/\tau} + T_{lim}$

$\Theta(t) = (\Theta_{eq} - \Theta_{air}) e^{-t/\tau} + \Theta_{lim}$ (les 273,15 s'éliminent)

A.N. $\Theta_{lim} = 17 + 1,9 (18 - 5,8 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^6)$
 $= 51^\circ C$ (trop pour une brebis !)



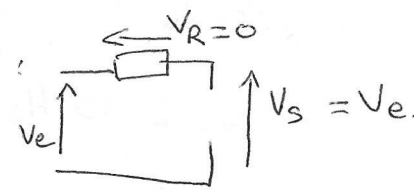
Problème 2

① ce signal est périodique mais n'est pas sinusoïdal

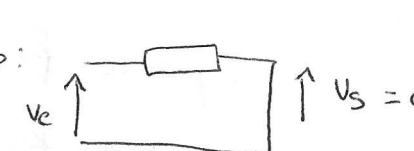
② à basse fréquence $\neg \neg \neg \Rightarrow \neg \neg \neg$

à haute fréquence $\neg \neg \neg \Rightarrow \neg \neg \neg$

③ à basse fréquence :



à haute fréquence :



c'est un filtre passe-bas.

D'après le texte, le signal d'entrée est composé d'une fréquence $f_0 + f_2$ et d'une fréquence $|f_0 - f_2|$ directement liée à V .
le filtre permettra d'éliminer le signal de fréquence $f_0 + f_2$.

④ On utilise la loi des mailles :

$$\underline{V}_S + \underline{V}_R = \underline{V}_e \quad \text{avec} \quad \underline{V}_R = R \underline{i} = RC \frac{d\underline{V}_S}{dt}$$

donc $\boxed{RC \frac{d\underline{V}_S}{dt} + \underline{V}_S = \underline{V}_e} \quad (1)$

⑤ Or $\frac{d\underline{V}_S}{dt} = j\omega \underline{V}_S \quad (1) \Leftrightarrow RC j\omega \underline{V}_S + \underline{V}_S = \underline{V}_e$

soit $\boxed{\underline{H} = \frac{\underline{V}_S}{\underline{V}_e} = \frac{1}{1 + jRC\omega}}$

⑥ $|\underline{H}| = G = \frac{V_{sm}}{V_{em}}$ et $\arg(\underline{H}) = \varphi_s - \varphi_e$ déphasage entre le signal de sortie et d'entrée.
rapport des amplitudes.

⑦ $G = \frac{1}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}}$

$G(\omega=0) = 1$ et $\lim_{\omega \rightarrow +\infty} G = 0$
c'est bien un filtre passe-bas.

⑧ la pulsation de coupure ω_c est telle que $G(\omega_c) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}}$.

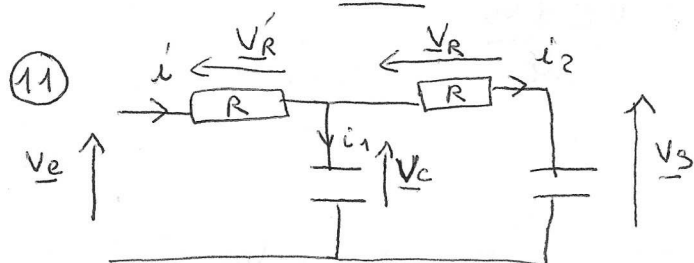
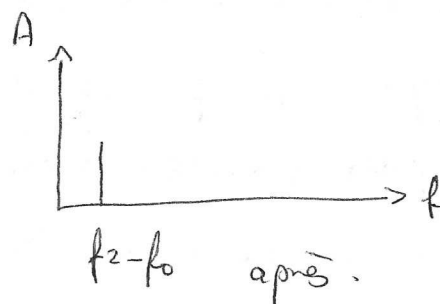
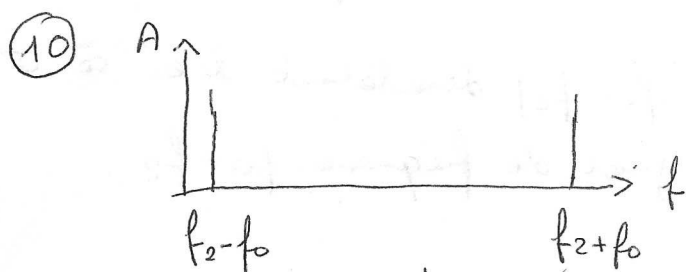
$$\text{ici } \frac{1}{\sqrt{1+R^2C^2\omega_c^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow R^2C^2\omega_c^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\omega_c = \frac{1}{RC}}$$

A.N. $f_c = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{RC} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{3 \cdot 10^3 \times 20 \cdot 10^{-9}} = 2652 \text{ Hz}.$

⑨ $f_2 - f_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ Hz}$ et $f_0 = 4 \cdot 10^6 \text{ Hz}.$

donc $f_2 + f_0 = f_2 - f_0 + 2f_0 = 2 \cdot 10^3 + 8 \cdot 10^6$

on a bien $f_2 - f_0 < f_c \Rightarrow$ la fréquence $f_2 - f_0$ est conservée.
 $f_2 + f_0 > f_c \Rightarrow$ la fréquence $f_2 + f_0$ est supprimée.



(1) $\underline{V_e} = \underline{V_s} + \underline{V_R} + \underline{V_R'}$ (grande maille)

$\underline{V_R} = R \underline{i_2} = RC \frac{d\underline{V_s}}{dt} = jRC\omega \underline{V_s}$

de $\oplus$ $\underline{V_e} = \underline{V_s} + \underline{V_R}$ (Maille de droite)

$\Rightarrow \underline{V_c} = \underline{V_s} (1 + jRC\omega)$

G. $\underline{i_1} = C \frac{d\underline{V_c}}{dt} = C j\omega \underline{V_c} = jC\omega (1 + jRC\omega) \underline{V_s}$

donc $\underline{V_R'} = R \underline{i_1} = R (jC\omega (1 + jRC\omega) \underline{V_s} + jC\omega \underline{V_s})$

On reporte les expressions de $\underline{V_R}$ et $\underline{V_R'}$ dans (1):

$\underline{V_e} = \underline{V_s} + jRC\omega \underline{V_s} + jRC\omega \underline{V_s} + (jRC\omega)^2 \underline{V_s} + jRC\omega \underline{V_s}$

$= \underline{V_s} [1 + 3jRC\omega + (jRC\omega)^2] \Rightarrow \boxed{\underline{H} = \frac{\underline{V_s}}{\underline{V_e}} = \frac{1}{1 + 3jx + (jx)^2}}$

donc $G = \frac{1}{\sqrt{(1-x^2)^2 + 9x^2}}$

$G(0) = 1$ et $\lim_{x \rightarrow +\infty} G = 0$ c'est bien 1 filtre passe-bas

⑫ $G(x_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow 1 - 2x^2 + x^4 + 9x^2 = 2 \Rightarrow x^4 + 7x^2 - 1 = 0$

on pose $X = x^2 : X^2 + 7X - 1 = 0 \Rightarrow X = \frac{-7 + \sqrt{49+4}}{2}$ racine positive.

donc $x_c = RC\omega_c = \sqrt{X} = 0,37 \Rightarrow \boxed{\omega_c = \frac{0,37}{RC}}$ filtre + efficace que le 1^{er} filtre car BP plus