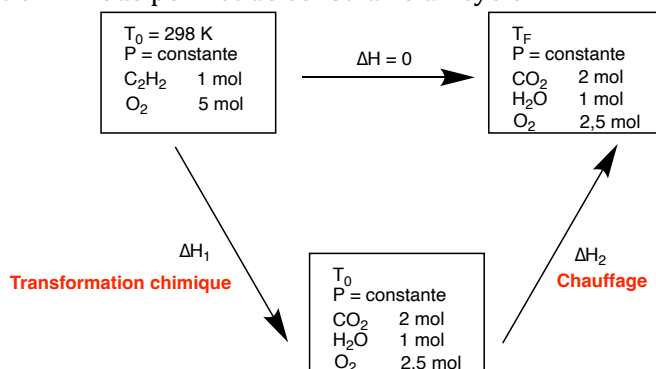


# Correction du devoir surveillé de chimie n°4

## Problème 1 : la lampe à acétylène

- D'après la loi de Hess  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$  AN  $\Delta_r H^\circ = -1255,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_r H^\circ < 0$  : la transformation est exothermique.
  - Premier principe de la thermodynamique en système fermé :  $\Delta U = Q + W_u + W_p$   
Transformation monobare sans travail utile :  $\Delta H = Q$   
Transformation adiabatique :  $\Delta H = Q = 0$
- |     |                                                                                                                            |          |        |       |  |                              |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|-------|--|------------------------------|
| mol | $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |          |        |       |  |                              |
| EI  | $n_0$                                                                                                                      | $5n_0$   | $0$    | $0$   |  | avec $n_0 = 1,0 \text{ mol}$ |
| EF  | $0$                                                                                                                        | $2,5n_0$ | $2n_0$ | $n_0$ |  |                              |

L'extensivité de la fonction H nous permet de construire un cycle :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

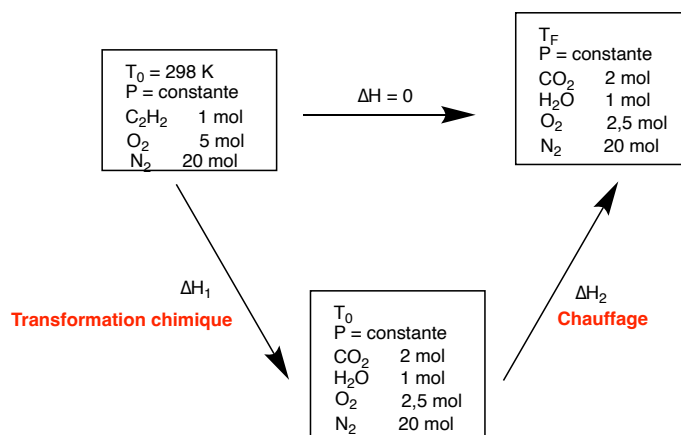
$$\xi_f \Delta_r H^\circ + [n(O_2)_f C_p^\circ(O_2) + n_f(H_2O) C_p^\circ(H_2O) + n_f(CO_2) C_p^\circ(CO_2)](T_f - T_0) = 0$$

$$n_0 \Delta_r H^\circ + [2,5n_0 C_p^\circ(O_2) + n_0 C_p^\circ(H_2O) + 2n_0 C_p^\circ(CO_2)](T_f - T_0) = 0$$

$$T_f = \frac{-\Delta_r H^\circ}{2,5C_p^\circ(O_2) + C_p^\circ(H_2O) + 2C_p^\circ(CO_2)} + T_0$$

$$T_f = 7130 \text{ K}$$

- On constate que la température calculée est très largement supérieure à celle indiquée dans l'article : la transformation n'est en réalité pas adiabatique. Une partie de la chaleur libérée par la réaction exothermique est perdue par fuites thermiques, et ne sert donc pas à échauffer le milieu final. La température réellement atteinte est donc bien inférieure à celle prévue ici. On peut supposer également que la combustion ne se fait pas dans le dioxygène pur mais dans celui de l'air.
- Si la combustion se fait dans l'air, il faut alors rajouter du diazote au bilan de matière dressé dans la question 2, soit  $n(N_2) = 4n(O_2) = 20 \text{ mol}$ . Le diazote est inerte chimiquement mais sera chauffé dans la deuxième étape (transformation physique).



$$T_f = \frac{-\Delta_r H^\circ}{2,5C_p^\circ(O_2) + C_p^\circ(H_2O) + 2C_p^\circ(CO_2) + 20C_p^\circ(N_2)} + T_0 \text{ par analogie avec l'expression proposée à la question 2/}$$

$$\text{AN} \quad T_f = 1950 \text{ K}$$

Si on tient compte des fuites, la température de  $2000^\circ\text{C}$  est parfaitement plausible

$$5. \quad m_{\text{utile}}(\text{CaC}_2) = \frac{80}{100} \times 0,48 = 0,384 \text{ kg}$$

$$n_{\text{utile}}(\text{CaC}_2) = \frac{384}{64,1} = 6,00 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{formé}} = n_{\text{utile}}(\text{CaC}_2) = 6,00 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad V = \frac{6,00 \times 8,31 \times (50 + 273)}{1,2 \times 10^5} = 0,134 \text{ m}^3 = 134 \text{ L}$$

$$\text{Durée de fonctionnement} \quad D_v = \frac{V}{\Delta t} \quad \Delta t = \frac{V}{D_v} \quad \Delta t = \frac{134}{14} = 9,6 \text{ heures} = 9 \text{ h } 36 \text{ min}$$

$$6. \quad \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{introduit}}}{2} = n(\text{CaC}_2)_{\text{utile}}$$

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{introduit}} = 2n(\text{CaC}_2)_{\text{utile}} = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \times V(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2n(\text{CaC}_2)_{\text{utile}} M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})}$$

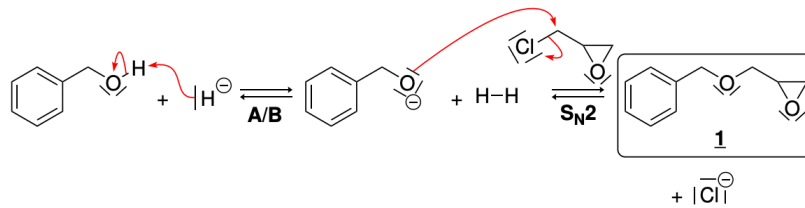
$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2 \times 6,00 \times 18}{1000} = 216 \text{ mL}$$

Il faut donc remplir le réservoir à deux reprises.

7. La réaction de formation de l'acétylène produit une espèce gazeuse (l'acétylène) : le volume du milieu réactionnel augmente donc au cours de la réaction, et si on remplit totalement la calebonde de solide au départ, on risque une surpression trop forte qui endommagerait le dispositif.

## Problème 2 : Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine

8. Préparation d'un éther-oxyde selon la méthode de Williamson



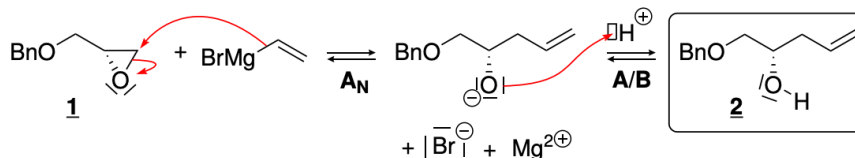
9. Selon les règles de Cahn, Igold et Prelog :  $\text{O} > \text{CH}_2\text{OBn} > \text{CH}_2\text{O} > \text{H}$ . Descripteur S.

10. Pour la synthèse de l'organomagnésien, il faut du magnésium solide  $\text{Mg(s)}$  et de l'éther diéthylique  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ou du THF (tétrahydrofurane, formule topologique ci-contre).



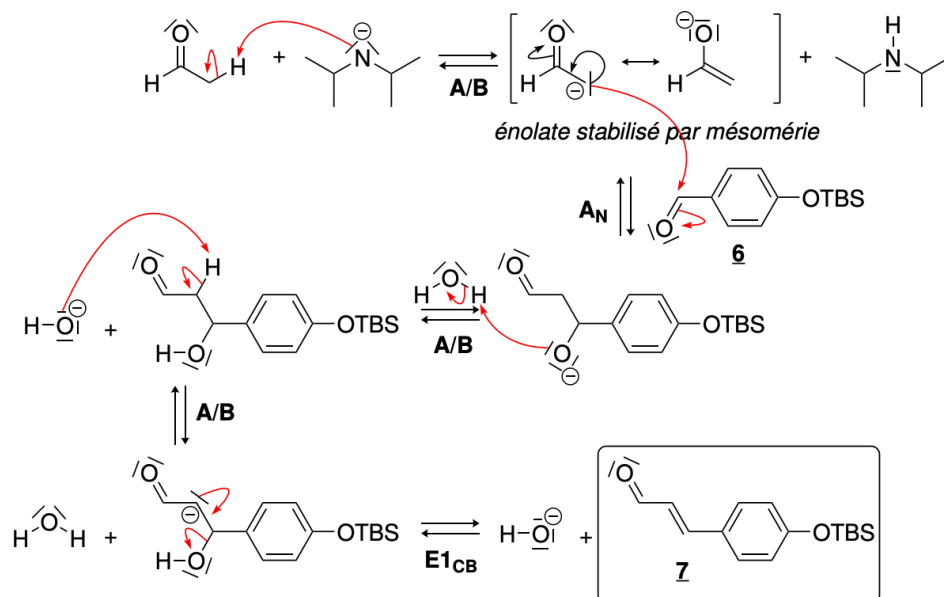
Par ailleurs il faut :

- travailler en milieu anhydre qui détruirait l'organomagnésien par réaction acide-base (surmonter le réfrigérant d'une garde à chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ , verrerie placée à l'étuve, utilisation d'un solvant conservé dans des conditions telles qu'il est anhydre)
  - verser le dérivé halogéné goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée isobare afin d'éviter qu'il réagisse sur l'organomagnésien (couplage de WURTZ) ;
  - travailler sous atmosphère inerte pour éviter la réaction entre l'organomagnésien et le dioxygène de l'air ou encore le dioxyde de carbone présent dans l'air.
11. Le mécanisme  $2 \rightarrow 3$  consiste en une substitution nucléophile provoquant l'ouverture de la fonction époxyde, suivie d'une hydrolyse acide (réactif manquant : toute source de proton comme  $\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$ ,  $\text{HCl}$  dilué, etc.). L'ouverture de l'époxyde se fait préférentiellement sur l'atome de carbone le moins encombré stériquement.



12. La première étape consiste à un aménagement de fonction qui forme un alcool protégé en étheroxyde benzylique afin de ne pas le voir altéré par l'organomagnésien. L'étape  $3 \rightarrow 4$  consiste en la transformation de l'étheroxyde benzylique en alcool. C'est une déprotection de l'alcool.

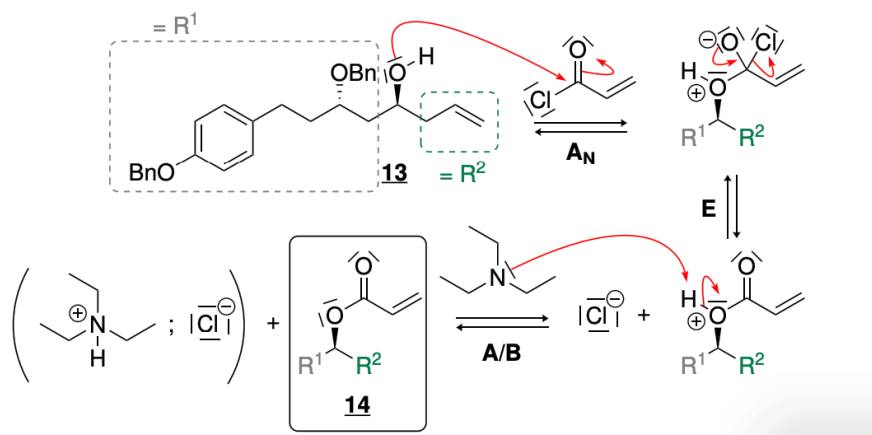
13. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation-crotonisation (ou condensation aldolique). Son mécanisme est le suivant :



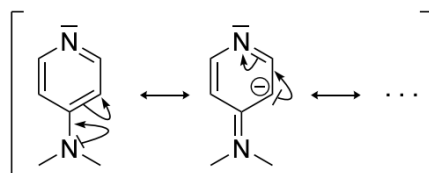
14. Le proton à arracher est celui d'une fonction phénol. Le  $pK_a$  associé est donc de l'ordre de 10. Une base faible suffit, ce qui n'est pas le cas pour les alcools dont la base conjuguée n'est pas stabilisée par mésomérie. Si NaH est utilisé, alors il risquerait de déprotoner également le proton en  $\alpha$  de l'aldéhyde, ce qui poserait des problèmes de sélectivité.

15. L'étape **11**→**12** permet de protéger l'alcool. L'étape **12**→**13** permet de déprotéger l'autre alcool.

16. Il s'agit d'un mécanisme d'addition suivie d'élimination



17. Le rôle de la DMAP et de la triéthylamine est de capter le proton résiduel (base de Brønsted) afin d'éviter la formation de chlorure d'hydrogène gazeux HCl(g). L'atome d'azote qui est en jeu est celui au sein du cycle car son doublet non liant est davantage disponible que l'autre, qui est délocalisé.



18. La fonction phénol est protégée par le groupement -TBS lors de l'étape **5** → **6** (car ce groupement résiste aux bases fortes comme LDA utilisée en étape **6**→**7**) puis par le groupement étheroxyde benzylique Bn lors de l'étape **8**' → **9** (car ce groupement résiste également aux bases comme NaH utilisé dans l'étape **11**→**12**).

**Correction du DS 4 : Physique**
**Partie I - Réfrigérateur à compresseur**

1. Le fluide prélève de l'énergie thermique à la source froide :  $Q_f > 0$  et en cède à la source chaude :  $Q_c < 0$ . Le transfert thermique du froid vers le chaud est possible grâce au travail reçu par le fluide :  $W > 0$ .

2. La source froide est l'air à l'intérieur du réfrigérateur. La source chaude est l'air de la cuisine.

3. Dans le condenseur, le fluide cède de l'énergie thermique à l'air ambiant afin de passer de vapeur à liquide. Sa température est donc supérieure à celle de l'air ambiant.

4. L'expression générale du premier principe lorsqu'il est appliqué à un fluide en écoulement stationnaire unidimensionnel est la suivante :

$$\left[ h + \frac{1}{2}c^2 + gz \right]_e^s = w_u + q$$

$h$  désigne l'enthalpie massique,  $\frac{1}{2}c^2$  l'énergie cinétique massique (avec  $c$  la vitesse du fluide),  $gz$  l'énergie potentielle massique (avec  $z$  l'altitude de fluide),  $w_u$  le travail utile massique,  $q$  le transfert thermique massique.

5. Au niveau de la source froide, c'est-à-dire l'évaporateur, il n'y a pas de pièce mobile et on peut négliger les variations d'altitude et de vitesse du fluide donc le premier principe pour un fluide en écoulement s'écrit :

$$[h]_e^s = h_1 - h_4 = q_f = 390 - 240 = 150 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Au niveau de la source chaude, c'est-à-dire le condenseur, on a :

$$[h]_e^s = h_3 - h_2 = q_c = 240 - 440 = -200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Dans le compresseur, la transformation est adiabatique donc :

$$[h]_e^s = h_2 - h_1 = w = 440 - 390 = 50 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6. L'efficacité correspond à l'énergie utile sur l'énergie coûteuse. Pour un réfrigérateur,

$$e_1 = \frac{q_f}{w} = \frac{150}{50} = 3$$

7. On s'intéresse maintenant au système fermé {fluide dans son ensemble} et on applique le premier principe sur un cycle :

$$\Delta U = Q_c + Q_f + W = 0$$

Le second principe appliqué au fluide sur un cycle réversible donne :

$$\Delta S = S_{ech} + S_c = S_{ech} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

L'efficacité est définie par :

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

En utilisant le premier principe :  $W = -Q_c - Q_f$  donc on obtient :

$$e = \frac{Q_f}{-Q_f - Q_c} = \frac{Q_f}{Q_f \left( -1 - \frac{Q_c}{Q_f} \right)}$$

D'après le second principe :  $\frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f}$  pour un cycle réversible.

Ainsi :

$$e_{max} = \frac{1}{-1 + \frac{T_c}{T_f}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

8. En faisant l'application numérique, on obtient :

$$e_{max} = \frac{276}{(296 - 276)} = 13,8$$

L'efficacité réelle est inférieure à l'efficacité maximale (qui correspond à un cycle réversible) car un cycle réel n'est pas réversible (à cause des frottements dans le compresseur et de la détente qui est aussi irréversible en réalité).

9. Pour un système fermé,

$$\Delta S = S_{ech} + S_c = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c$$

10. Pour un cycle, on a  $\Delta S = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c$

11. On cherche à isoler  $\frac{Q_c}{Q_f}$  :

$$\frac{Q_c}{T_c} = -S_c - \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_f}{T_f} \left( \frac{S_c T_f}{Q_f} + 1 \right) \Leftrightarrow \frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f} \left( \frac{S_c T_f}{Q_f} + 1 \right)$$

Par identification :

$$\alpha = \frac{S_c T_f}{Q_f} + 1$$

12. D'après la question 7, on a :

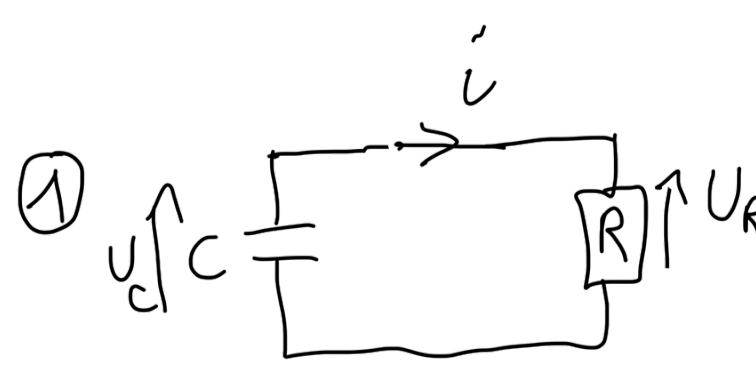
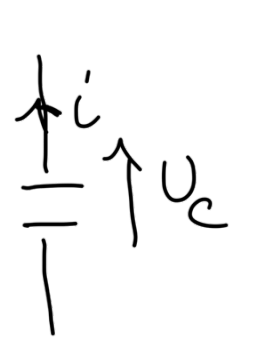
$$e_2 = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}} = \frac{1}{-1 + \alpha \frac{T_c}{T_f}} = \frac{T_f}{\alpha T_c - T_f} = \frac{276}{1,55 \times 296 - 276} = 1,51$$

13. Sans givre, la consommation électrique est  $W_1 = \frac{Q_F}{e_1}$  et en présence de givre, elle est de

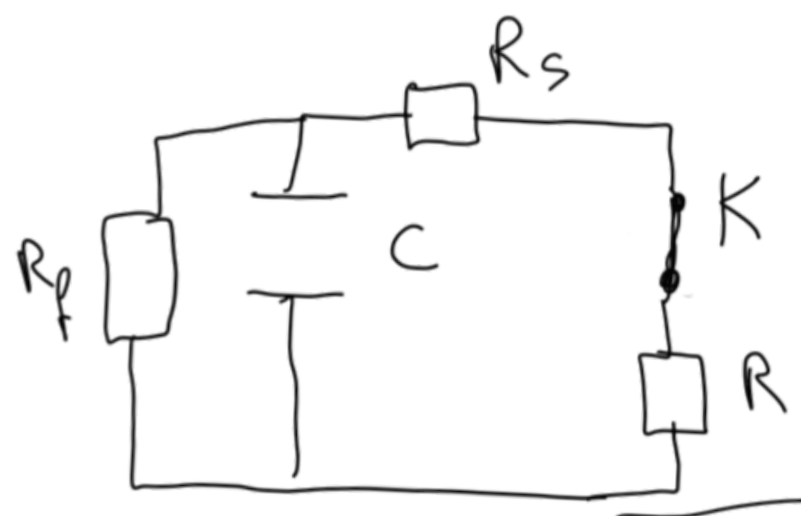
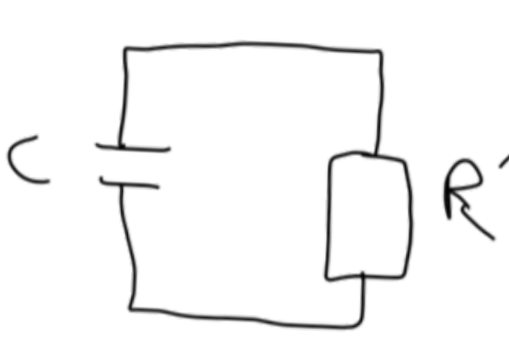
$W_2 = \frac{Q_F}{e_2}$ . Comme  $e_2 = \frac{e_1}{2}$ , alors  $W_2 = 2W_1$ .

La surconsommation est donc égale à  $W_2 - W_1 = W_1$  et vaut 100%.

## Partie II

①  à  $t=0^-$   $U_C = U_0$  donc à  $t=0^+$   $U_C = U_0$   
(continuité de la tension aux bornes d'un condensateur)  
 $U_R = U_C \Rightarrow R i = U_C \Rightarrow R C \frac{dU_C}{dt} + U_C = 0$  car  $i = -C \frac{dU_C}{dt}$    
donc  $\boxed{\frac{dU_C}{dt} + \frac{U_C}{\tau} = 0}$  avec  $\tau = RC$

②  $C = 10 \text{ F}$  et  $5\tau = 20 \text{ ms} = 20 \times 10^{-3} \text{ s} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s} = 5RC$   
donc  $\boxed{R = \frac{\tau}{C} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{5 \times 10} = 24 \Omega = R}$

③   $\Leftrightarrow$   avec  $\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R+R_s}$   
donc  $\boxed{R' = \frac{R_f(R+R_s)}{R+R_s+R_f}}$

④  $\tau' = R'C = \frac{R_f C (R+R_s)}{R+R_s+R_f}$

⑤ La décharge se fait en  $\sim 5\tau'$ , donc  $\tau'$  doit être assez élevé  
donc  $R'$  élevé ; or  $\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R+R_s}$

Pour  $R$  et  $R_s$  données, lorsque  $R_f \nearrow \frac{1}{R'} \searrow$  donc  $R'$  et  $\tau' \nearrow$   
donc  $R_f$  doit être la + grande possible

⑥ Lorsque on n'utilise pas la lampe, cela revient à considérer l'interrupteur ouvert, donc le circuit devient :

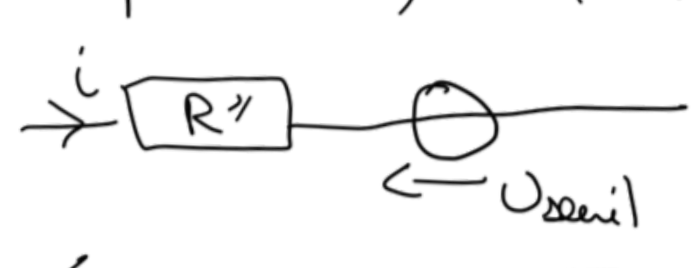
  $R_f$  avec  $\tau = R_f C$  le condensateur se décharge même si on n'utilise pas la lampe.

d'après la publicité, la lampe reste tout de même chargée plusieurs semaines. Supposons  $5\tau = 3600 \times 24 \times 7$  (1 semaine)

$R_f = \frac{\tau}{C}$  donc  $R_f = \frac{3600 \times 24 \times 7}{5 \times 10}$

$R_f \approx 12 \cdot 10^3 \Omega$  valeur minimale pour que la lampe reste chargée 1 semaine lorsqu'on ne l'utilise pas.

⑦ La puissance dissipée par effet Joule dans  $R_s$  est égale à  $R_s i^2$   $i$  : courant circulant dans la lampe  
Elle doit être la + faible possible, donc  $R_s$  doit être faible

⑧ d'après le schéma  pour  $U_d > U_{seuil}$

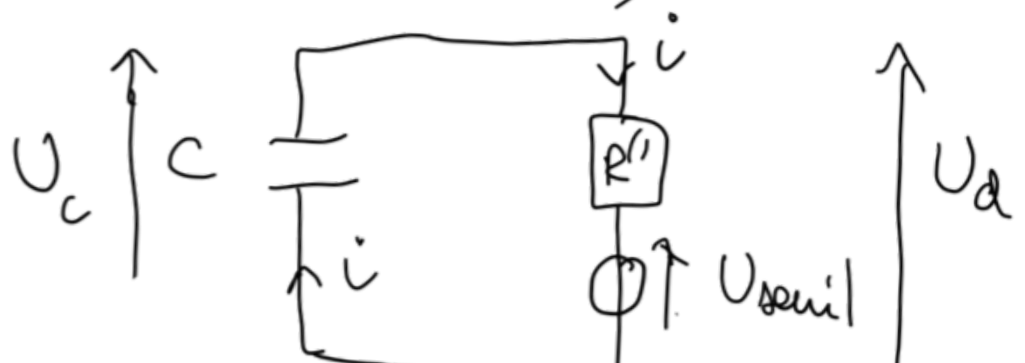
$U_d = U_{seuil} + R'' i$

$\Rightarrow \boxed{i = -\frac{U_{seuil}}{R''} + \frac{1}{R''} U_d}$  donc  $i = f(U_d)$  de pente  $\frac{1}{R''}$

sur la caractéristique, on relève pente  $= \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(250-0) \cdot 10^{-3}}{2,8-2,3} = \frac{0,25}{0,5} = 0,5$

donc  $\boxed{R'' = \frac{1}{0,5} = 2 \Omega}$

⑨ pour  $U_d > U_s$ , le schéma de décharge est :

 LDM:  $U_d = U_C$   
 $U_{seuil} + R'' i = U_C$   $i = -C \frac{dU_C}{dt}$   
donc  $U_{seuil} - R'' C \frac{dU_C}{dt} = U_C$

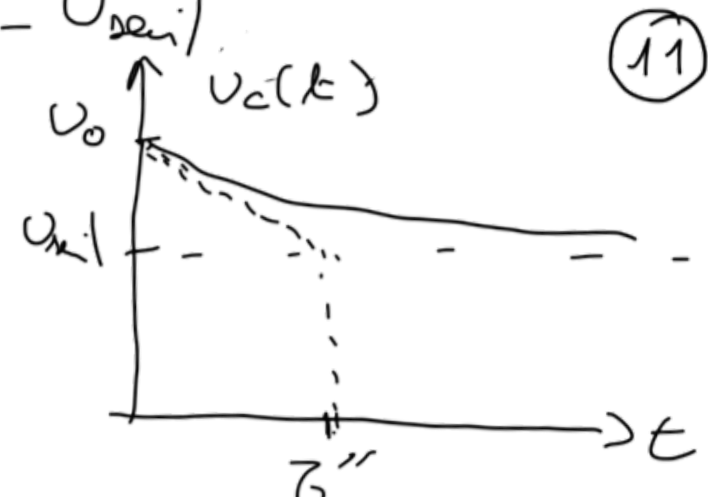
donc  $\boxed{\frac{dU_C}{dt} + \frac{U_C}{\tau''} = \frac{U_{seuil}}{\tau''}}$  avec  $\boxed{\tau'' = R'' C}$

⑩  $u_C(t) = A e^{-t/\tau''} + U_{seuil}$

à  $t=0$   $U_C = U_0 \Rightarrow U_0 = A + U_{seuil} \Rightarrow A = U_0 - U_{seuil}$

donc  $\boxed{u_C(t) = (U_0 - U_{seuil}) e^{-t/\tau''} + U_{seuil}}$

$U_0 = 3,3 \text{ V}$  et  $U_{seuil} = 2,3 \text{ V}$



⑪ la lampe n'émet plus de lumière lorsque  $U_d = U_C < U_{seuil} + 0,1$   
à la limite,  $U_C - U_{seuil} = 0,1 = (U_0 - U_{seuil}) e^{-t/\tau''}$

$\Rightarrow \ln\left(\frac{U_0 - U_{seuil}}{0,1}\right) = \frac{t}{\tau''} \Rightarrow \boxed{t = \tau'' \ln\left(\frac{U_0 - U_{seuil}}{0,1}\right)}$

A.N.  $\boxed{t = 46 \text{ s}}$  !

⑫  $E_C = \frac{1}{2} C U_0^2$   $E_f = \frac{1}{2} C U_f^2$  avec  $U_f = U_{seuil} + 0,1 = 2,4 \text{ V}$

$\% = \frac{E_f}{E_C} \times 100 = \frac{U_f^2}{U_0^2} \times 100 = \frac{(2,4)^2}{(3,3)^2} \times 100 = 52,9 \%$