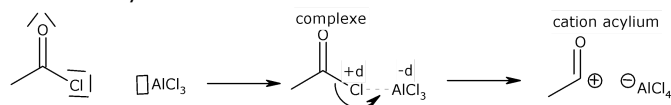


A. Synthèse de la Venlafaxine

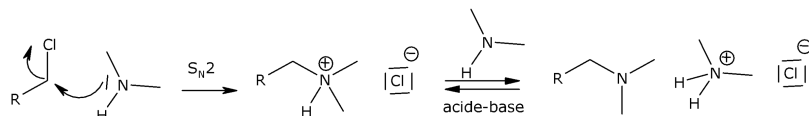
I. Première synthèse

- Il s'agit d'une acylation de Friedel Craft sur un dérivé aromatique monosubstitué par un groupement O-CH_3 , mésomère donneur. D'après les règles de Holleman, ce groupement est donc activant et ortho-para orienteur dans un mécanisme de substitution électrophile aromatique. Le produit para est manifestement majoritaire ce qui peut se justifier par des arguments d'ordre stérique (le groupement ajouté est relativement encombrant).
- Le chlorure d'aluminium est un catalyseur permettant d'exalter le caractère électrophile du carbone du chlorure d'acyle par formation d'un complexe voire du cation acylium :



Le produit **B** obtenu présente une fonction carbonyle qui peut former un complexe avec le catalyseur ($\text{C=O} \cdots \text{AlCl}_3$) ce qui bloque l'activité catalytique de ce dernier. Il est donc nécessaire d'introduire un peu plus d'un équivalent de chlorure d'aluminium par rapport à **A** et d'effectuer une hydrolyse acide (HCl_{aq}) à l'issue de la réaction pour détruire le complexe.

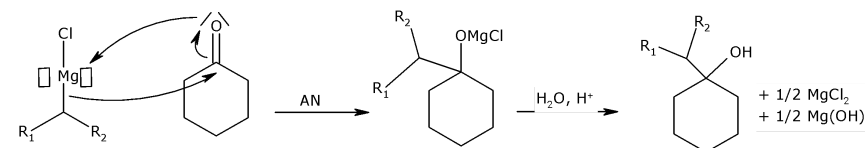
- La diméthylamine est alkylée par le dérivé chloré **B** $\text{R-CH}_2\text{-Cl}$, halogénoalcane primaire. Le mécanisme de substitution nucléophile est $\text{S}_{\text{N}}2$ (faible encombrement de l'halogénoalcane). La réaction libère des ions H^+ qui peuvent réagir avec l'amine que l'on introduit pour cette raison en excès. Cela permet également d'éviter une éventuelle polyalkylation qui conduirait à la formation d'un ammonium quaternaire.



- Il faut réduire la cétone, avec le borohydure de sodium NaBH_4 dans l'éthanol (noté EtOH) :
bilan : $4 \text{ C} + \text{NaBH}_4 + 4 \text{ EtOH} = 4 \text{ D} + \text{NaB(OEt)}_4$
- Pour substituer -OH par -Cl on peut utiliser un agent chlorant comme le chlorure de thionyle SOCl_2 , dans la pyridine (notée Π) :
bilan : $\text{D} + \text{SOCl}_2 + \Pi = \text{E} + \text{SO}_2 + \Pi\text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- Il s'agit de former le composé organomagnésien selon $\text{E} + \text{Mg} = \text{F}$.
Le solvant de la réaction est l'éther anhydre. Toute trace d'eau doit être évitée (verrerie à l'éthuve, gasses à CaCl_2). Le magnésium, en tournures, est introduit dans un ballon tricol (surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée) et recouvert d'éther. Le dérivé halogéné **E** dissous dans l'éther est placé dans l'ampoule à decanter et introduit goutte à goutte dans le mélange. On prévoit

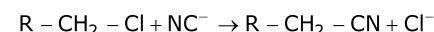
une agitation (magnétique ou mécanique) et éventuellement un bain marie pour démarrer la réaction. Lorsque celle-ci commence, son exothermicité permet d'assurer le reflux de l'éther, le bain marie est retiré. Un bain d'eau froide peut alors être nécessaire pour éviter que la réaction ne s'emballe.

7.

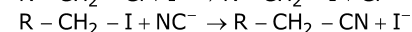
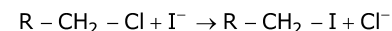


II. Une voie de synthèse alternative

- Il s'agit d'effectuer la substitution nucléophile :



Pour ce faire, on utilise NaI comme catalyseur qui permet d'effectuer la réaction précédente difficile en deux étapes plus faciles :

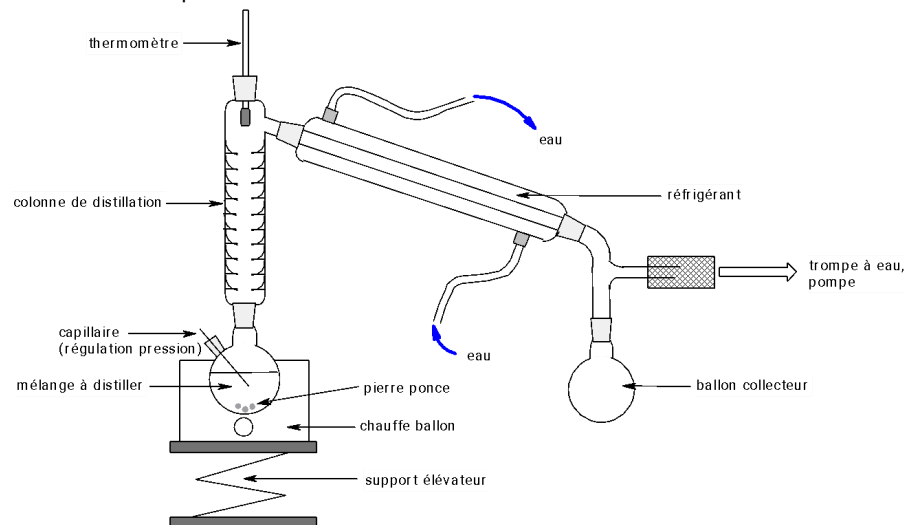


L'intermédiaire formé est $\text{R-CH}_2\text{-I}$.

De part sa grande polarisabilité, l'ion iodure est à la fois meilleur nucléophile que l'ion cyanure et meilleur nucléofuge que l'ion chlorure. Les deux étapes sont donc beaucoup plus faciles que la réaction initiale.

- L'acétone est un solvant miscible aux phases aqueuses et organiques. Il aurait perturbé la séparation liquide-liquide en modifiant la solubilité du produit recherché.
- La phase aqueuse contient les espèces ioniques (Na^+ , CN^- , I^- , Cl^-), la phase organique contient **G** et **H**.
- Pour assécher la phase organique on peut y introduire une quantité suffisante de sulfate de magnésium anhydre pour piéger l'eau restante puis éliminer le résidu solide par filtration sur papier filtre et récupérer ainsi le filtrat organique sec.

12. distillation sous pression réduite :



13. La mesure de l'indice de réfraction s'effectue avec un réfractomètre. Cette mesure permet d'identifier une espèce chimique et de contrôler sa pureté.

14. Sur le spectre de **H** on observe une bande à 2251 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ et absente du spectre de **G**.

La disparition de la bande à 667 cm^{-1} (ou de celle à 736 cm^{-1}) présente sur le spectre de **G** et absente de celui de **H** pourrait être attribuée à la disparition de la liaison $\text{C}-\text{Cl}$.

Par ailleurs les autres bandes des deux spectres (en particulier au-delà de 1200 cm^{-1}) se ressemblent, ce qui montre que la molécule a été peu modifiée. on peut donc raisonnablement affirmer que la transformation souhaitée a bien eu lieu.

15. En utilisant les tables on peut envisager comme bande caractéristique de la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ les bandes à 667 cm^{-1} ou 736 cm^{-1} présentes pour **G** et absentes pour **H**.

16. attribution des signaux :

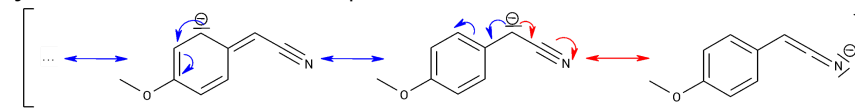
singulet à 3,8 ppm intégrant pour 3 H : protons équivalents du groupe méthyle, sans voisin, déblindés par la présence de O

singulet à 3,6 ppm intégrant pour 2H : protons équivalents du groupe CH_2 , sans voisins, déblindés par la présence de CN

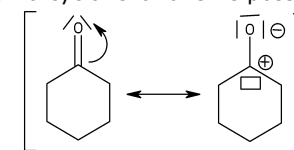
massif à 7 pm intégrant pour 4 H : protons du noyau aromatique.

17. La base forte permet « d'arracher » un proton en α de $\text{C}\equiv\text{N}$. Les effets $-\text{M}$ du groupement CN et du noyau aromatique stabilisent la base conjuguée de **I** et

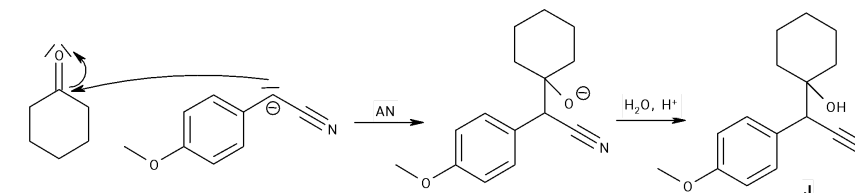
justifie le caractère acide du proton :



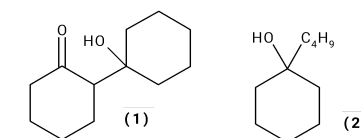
18. La cyclohexanone ne possède qu'un site électrophile, le carbone du carbonyle :



19.

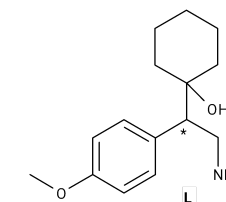


20. En mettant en présence la base $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ et la cyclohexanone on pourrait observer une réaction d'aldolisation (**1**), ou une réaction d'addition nucléophile de l'organolithien sur la fonction cétone (**2**), d'où les produits indésirables suivants :



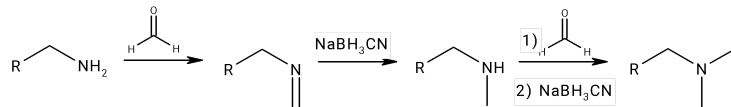
21. La réaction **K** $\rightarrow$ **L** est une réduction. (Je suppose que **J** et **K** sont une seule et même molécule ???)

22. **L** possède 1 C^* donc 2 stéréoisomères. Ce C^* est formé au cours de l'étape **H** $\rightarrow$ **I** $\rightarrow$ **J** qui n'est pas stéréosélective.

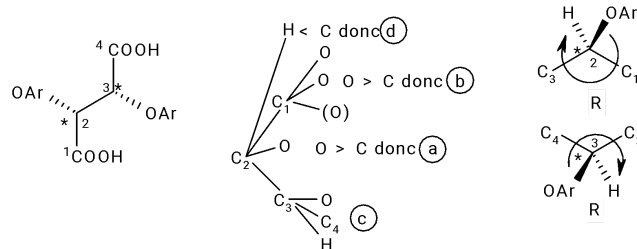


23. Il s'agit d'effectuer une amination réductrice : le méthanal réagit avec la fonction amine pour former une imine qui est ensuite réduite par NaBH_3CN . 2

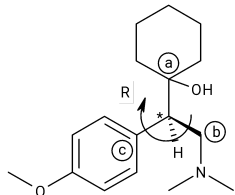
équivalents de méthanal par molécule **L** sont nécessaires.



24. Les deux carbones asymétriques sont identiquement substitués, on indique ci-dessous la classification des groupements selon les règles CIP (OAr représente $\text{CH}_3\text{-Ph-CO}$. **M** est le stéréoisomère R, R.



25. Le «-» signifie lévogyre, on détermine le signe du pouvoir rotatoire avec un polarimètre de Laurent.
26. On classe comme précédemment les groupements, la discrimination se fait au second rang ($\text{O} > \text{N} > \text{C}$) :



27. En notant $[+]$ et $[-]$ les concentrations de (+) et (-) venlafaxine et x_+ et x_- .

leurs fractions molaires : $ee = \frac{[-] - [+]}{[-] + [+]}$; $x_+ = \frac{[+]}{[-] + [+]}$; $x_- = \frac{[-]}{[-] + [+]}$,
d'où :

$$ee = \frac{[-]}{[-] + [+]} - \frac{[+]}{[-] + [+]} = x_- - x_+ = x_- - (1 - x_-) = 2x_- - 1 \Rightarrow x_- = \frac{ee + 1}{2} = 0,99$$

B. Étude cinétique de la réaction de FINKELSTEIN

28. La diminution de la concentration en espèces ioniques, et donc l'avancement de la réaction, peuvent être suivis par conductimétrie.

29. Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ stable car isoélectronique du gaz rare Néon (couche $n=2$ pleine)

30. Réaction en une étape bimoléculaire, l'application des lois de Van't Hoff donne :

$$v = k[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] \cdot [\text{I}^-]$$

31. On dresse le tableau d'avancement en concentration (sauf pour NaCl, solide)

	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	$+\text{Na}^+$	$+\text{I}^-$	$=\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	$+\text{NaCl (s)}$
$t = 0$	C_0	C_0	C_0	0	
t	$\text{C}_0 - x$	$\text{C}_0 - x$	$\text{C}_0 - x$	x	

32. $v = k(\text{C}_0 - x)^2$

$$v = k(\text{C}_0 - x)^2 = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{(\text{C}_0 - x)^2} = kdt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(\text{C}_0 - x)^2} = kt \Rightarrow \frac{1}{\text{C}_0 - x} - \frac{1}{\text{C}_0} = kt$$

33.

34. On réalise la régression linéaire suivante :

$$\begin{cases} X \leftarrow t \\ Y \leftarrow \frac{1}{\text{C}_0 - x} = \frac{1}{[\text{Na}^+]} \end{cases}, \text{ on obtient un bon coefficient de corrélation } (r = 0,9997$$

proche de 1) et une équation de droite : $\frac{1}{\text{C}_0 - x} = 8,80 \cdot 10^{-7} t + 3,04 \cdot 10^{-3}$, avec t en s et les concentrations en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On vérifie que l'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{\text{C}_0} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L}$$

vaut bien : $\frac{1}{\text{C}_0} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L}$. Le modèle proposé est donc bien vérifié.

35. On déduit de la pente de la droite :

$$k = 8,80 \cdot 10^{-7} \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = 8,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

36. D'après la loi d'Arrhénius : on réalise la régression linéaire suivante avec les trois valeurs connues de k pour 20, 30 et 40 °C :

$$\begin{cases} X \leftarrow \frac{1}{RT} \\ Y \leftarrow \ln k \end{cases}, \text{ on obtient un coefficient de corrélation proche de 1 } (r = -0,9991)$$

et la pente permet de déterminer : $E_a = 67,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

PHYSIQUE : La séquestration du dioxyde de carbone

A. Stockage au fond des océans

Condition de séquestration du CO₂ solide

37. 1 : solide ; 2 : liquide ; 3 : gaz ; 4 : fluide supercritique.

38. **c** est le point triple : Lorsque la température et la pression sont celles données par les coordonnées de ce point, on peut observer l'équilibre de CO₂ sous les 3 phases : solide, liquide et gazeuse.

b est le point critique, où s'arrête la courbe de vaporisation. Au-delà, il n'y a plus de distinction entre les phases gazeuse et liquide.

39. Dans un laboratoire à T = 293 K et P = 1 bar, l'état stable de CO₂ est l'état gazeux. On observe donc la sublimation du CO₂ solide en CO₂ gazeux.

40. CO₂ sera stocké dans l'océan, à une température de 280 K. Il est stable sous forme solide si la pression est telle que le point représentatif (T, P) dans le diagramme de phase est dans la zone 1. Il faut donc qu'il soit situé au dessus du point **a**, soit à une pression supérieure à P_a = 4.10³ bar (les coordonnées de **a** sont données sur la figure)

41. Avec z la profondeur (axe vertical orienté vers le bas), l'équation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :

$$dP = \rho_0 g_0 dz$$

On intègre cette équation entre (z = 0, P = P°) et un point quelconque (z, P) :

$$\int_{P^0}^P dP = \int_0^z \rho_0 g_0 dz \Rightarrow P - P^0 = \rho_0 g_0 z \quad \text{d'où} \quad P = P^0 + \rho_0 g_0 z$$

42. Il faut que la pression au fond de l'océan soit supérieure à P_a pour que CO₂ soit solide.

$$P = P^0 + \rho_0 g_0 z > P_a \Rightarrow z > \frac{P_a - P^0}{\rho_0 g_0} ; \quad \text{AN : } z > \frac{4.10^8 - 1.10^5}{1,03.10^3 \times 9,8} = \underline{\underline{4.10^4 \text{ m}}}$$

La plus grande profondeur des océans se situe dans la fosse des Mariannes à 1,1.10⁴ m. Le dispositif prévu risque d'être difficile à mettre en place...

Étude dynamique du bloc

43. Le bloc est soumis à :

son poids : $P = mg = \rho V g$, conservative

la poussée d'Archimède : $\Pi = -\rho_0 V g$ (opposée du poids de fluide déplacé)

la force de frottement fluide : $f = -kv$

44. Le poids et la poussée d'Archimède, dans la mesure où l'on suppose que les masses volumiques sont indépendantes de P, sont des forces constantes. Leur travail ne dépend donc pas du chemin suivi, elles sont conservatives.

Comme toute force de frottement, la force de frottement fluide n'est pas conservative

45. Dans le référentiel terrestre, l'énergie mécanique du système ne se conserve

$$\Delta E_m = W_{A \rightarrow B}^{(f)} \quad \text{pas : } \frac{\Delta E_m}{A \rightarrow B} = \frac{W}{A \rightarrow B}$$

46. En appliquant le principe fondamental de la dynamique au bloc :

$$(*) \quad \rho V a = \rho V g - \rho_0 V g - kv, \quad \text{avec } a \text{ l'accélération du bloc.}$$

Le mouvement est vertical donc : $a = \frac{dv}{dt}$, $v = \frac{dz}{dt}$, de plus : $g = g_0 \mathbf{u}_z$

La projection de (*) sur $\mathbf{u}_z$ s'écrit : $\rho V \frac{dv}{dt} = \rho V g_0 - \rho_0 V g_0 - k \frac{dz}{dt} \Rightarrow$

$$\frac{dz}{dt} + \frac{k}{\rho V} z = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot g_0$$

47. Lorsque la vitesse limite est atteinte, l'accélération est nulle :

$$\frac{k}{\rho V} v_{\text{lim}} = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot g_0 \Rightarrow v_{\text{lim}} = \frac{\rho V}{k} \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot g_0 \Rightarrow v_{\text{lim}} = \frac{V g_0}{k} \cdot (\rho - \rho_0)$$

$$\text{AN : } v_{\text{lim}} = \frac{650 \times 9,80}{8,0.10^4} \cdot (1,50.10^3 - 1,03.10^3) = \underline{\underline{37,4 \text{ m.s}^{-1}}}$$

48. En introduisant $\tau = \frac{\rho V}{k}$ et v_{lim} , l'équation différentielle vérifiée par $\frac{dz}{dt} = v$

$$\text{s'écrit} \quad \frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau} v = \frac{v_{\text{lim}}}{\tau}$$

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre dont les solutions

$$\text{sont : } v = A e^{\frac{-t}{\tau}} + v_{\text{lim}}. \quad \text{A } t = 0, v = 0 \text{ donc } A = -v_{\text{lim}} \text{ et} \quad v = v_{\text{lim}} \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right)$$

$$\frac{dz}{dt} = v = v_{\text{lim}} \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) \Rightarrow z(t) - z(t=0) = \int_0^t v_{\text{lim}} \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) dt = v_{\text{lim}} \cdot \left[t + \tau e^{\frac{-t}{\tau}}\right]_0^t,$$

49.

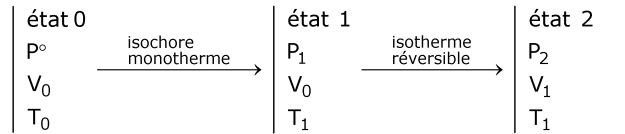
$$z(t) = v_{\text{lim}} \cdot \left(t + \tau e^{\frac{-t}{\tau}} - \tau\right)$$

d'où :

B. Stockage du CO₂ dans des aquifères salins

Première compression du dioxyde de carbone gazeux.

50. Le système étudié est constitué des n_0 mol de CO₂, les transformations qu'il subit sont :



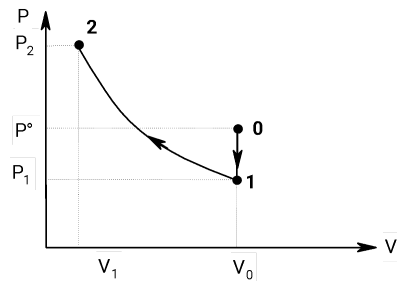
$$P_1 = \frac{n_0 R T_1}{V_0} = P^0 \frac{T_1}{T_0} = 1 \times \frac{280}{298} = 0,94 \text{ bar}$$

On peut évaluer :

$$P_2 = \frac{n_0 R T_1}{V_1} = P_1 \frac{V_0}{V_1} = 0,94 \times \frac{10}{2,5} = 3,8 \text{ bar}$$

et

D'où l'allure du diagramme :



51. De 0 à 1 la transformation est isochore donc $W_{01} = 0$. Le premier principe s'écrit alors $\Delta U_{01} = Q_{01}$. Le gaz étant parfait, d'après la première loi de Joule :

$$\Delta U_{01} = n_0 C_V \cdot (T_1 - T_0), \text{ avec } C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ d'après la relation de Mayer. d'où :}$$

$$Q_{01} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} \cdot (T_1 - T_0) \Rightarrow Q_{01} = \frac{P^0 V_0}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

$$\text{AN : } Q_{01} = \frac{10^5 \times 10}{1,32 - 1} \times \left(\frac{280}{298} - 1 \right) = -189 \text{ kJ}$$

$$S_{e01} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T_{fr}}$$

52. L'entropie échangée au cours de la transformation 0 → 1 est T_{fr} est la température à la frontière où ont lieu les échanges, c'est-à-dire ici la

$$S_{e01} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T_1} \Rightarrow S_{e01} = \frac{Q_{01}}{T_1},$$

température constante du thermostat T_1 . Donc :

$$\text{AN : } S_{e01} = \frac{-189 \cdot 10^3}{280} = -674 \text{ J.K}^{-1}$$

53. L'entropie créée S_{c01} se calcule par différence en utilisant le second principe :

$S_{c01} = \Delta S_{01} - S_{e01}$. Or pour un gaz parfait, la variation d'entropie en variables

$$T, V \text{ s'écrit : } \Delta S = n_0 C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + n_0 R \ln \frac{V_0}{V_1} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} = \frac{P^0 V_0}{T_0 (\gamma - 1)} \ln \frac{T_1}{T_0}.$$

$$S_{c01} = \frac{P^0 V_0}{T_0 (\gamma - 1)} \ln \frac{T_1}{T_0} - S_{e01};$$

$$\text{AN : } S_{c01} = \frac{10^5 \times 10}{298 \times (1,32 - 1)} \ln \frac{280}{298} + 674 = 211 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie échangée est négative car le gaz perd un transfert thermique au cours de son refroidissement. L'entropie créée est positive parce que la transformation est irréversible (transfert thermique avec un corps à une température différente)

54. La deuxième transformation 1 → 2 est isotherme donc d'après la première loi

de Joule : $\Delta U_{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12}$.

$$W_{12} = - \int_{V_0}^{V_1} P_{ext} dV = - \int_{V_0}^{V_1} P dV$$

Calcul de W_{12} : car la transformation est réversible.

$$W_{12} = -n_0 R T_1 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V}, \text{ car le gaz est parfait et la transformation est isotherme.}$$

$$D'où : W_{12} = -P_1 V_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \text{ et } Q_{12} = P_1 V_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$$

$$\text{AN : } W_{12} = -0,95 \cdot 10^5 \times 10 \times \ln \frac{2,5}{10} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kJ ; } Q_{12} = -1,3 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

55. L'entropie échangée avec le thermostat se calcule comme en 52. : $S_{e12} = \frac{Q_{12}}{T_1}$

$$\text{AN : } S_{e02} = \frac{-1,3 \cdot 10^6}{280} = -4,6 \text{ kJ.K}^{-1}$$

56. La transformation est réversible. L'entropie créée au cours de la transformation est nulle.

Équation d'état du dioxyde de carbone gazeux.

57. coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

58. Avec le modèle de Joule : $V = \frac{nRT}{P} + nb$ donc : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$, donc : $\alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{\frac{nRT}{P} + nb} \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T + \frac{bP}{R}}$

Et : $\chi_T = -\frac{1}{\frac{nRT}{P} + nb} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) \Rightarrow \chi_T = \frac{1}{P + \frac{bP^2}{RT}}$

59. Pour un gaz parfait ($PV = nRT$) : $\alpha^{GP} = \frac{1}{T}$ et $\chi_T^{GP} = \frac{1}{P}$ donc :

$$\frac{\alpha}{\alpha^{GP}} = \frac{1}{T + \frac{bP}{R}} \cdot T = \frac{1}{1 + \frac{bP}{RT}} < 1 \Rightarrow \alpha < \alpha^{GP}$$

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{GP}} = \frac{1}{P + \frac{bP^2}{RT}} \cdot P = \frac{1}{1 + \frac{bP}{RT}} < 1 \Rightarrow \chi_T < \chi_T^{GP}$$

60. Avec le modèle de Joule : $PV = nRT + nbP$, le produit PV , à T constant est une fonction affine de P . Les résultats expérimentaux montrent que PV est constant, ce qui est compatible à condition que $b = 0$: le modèle du gaz parfait est donc satisfaisant et la correction apportée par l'équation d'état du gaz de Joule (coefficient b) inutile ici.

Compressions suivantes du CO₂

61. c.f. figure page suivante

62. Si le gaz était parfait, son volume massique vérifierait :

$$V = \frac{RT}{PM} = \frac{8,314 \times 295}{59.10^5 \times 44.10^{-3}} = 9,45 \text{ L.kg}^{-1}$$

Or, à cette pression et cette température, le CO₂ est sous forme vapeur saturante, et son volume massique, d'après les données est de 4,7 L.kg⁻¹. Le CO₂ n'est donc pas assimilable à un gaz parfait dans ces conditions... on est bien trop près du point critique, la pression est très élevée.

63. Pour placer les points sur le diagramme, il faut calculer les volumes massiques

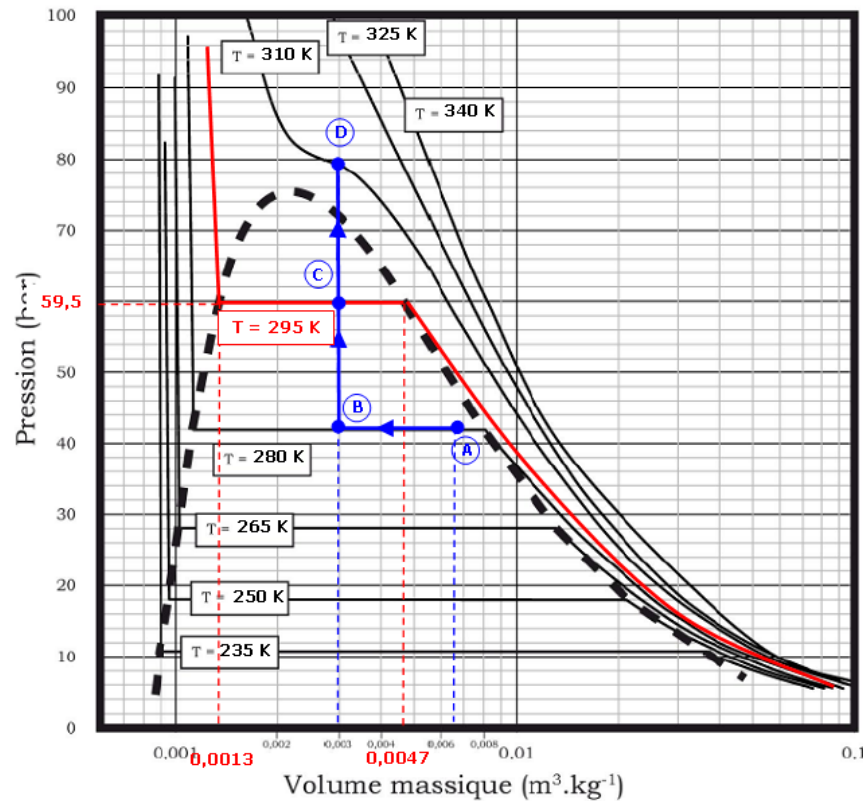
$$v = \frac{V}{m_0} \text{ correspondants à chaque état.}$$

La masse m_0 de dioxyde de carbone est

$$m_0 = n_0 M = \frac{P_0 V_0}{RT_0} M ; \text{ AN : } m_0 = \frac{10^5 \times 10}{8,31 \times 298} \times 44.10^{-3} = 17,8 \text{ kg}$$

D'où :

état	A	B	C	D
V (L)	120	53		
v (m ³ .kg ⁻¹)	6,7.10 ⁻³	3,0.10 ⁻³		
état physique	liquide + gaz	liquide + gaz	liquide + gaz	fluide supercritique



64. Sur le graphe, on lit :

état	A	B	C	D
P (bar)	42	42	59	79

65. En **A**, **B** et **C** le mélange est sous forme liquide vapeur. On détermine la composition du mélange en utilisant le théorème des moments :

Soit m_+ la masse de liquide et m_v la masse de vapeur : $m_0 = m_0 \frac{v_v - v}{v_v - v_+}$ et $m_v = m_0 - m_+$ où v est le volume massique du mélange, v_v et v_+ les volumes massiques de la vapeur et du liquide.

Etat	T(K)	v ($m^3.kg^{-1}$)	v_+ ($m^3.kg^{-1}$)	v_v ($m^3.kg^{-1}$)	m_+ (kg)	m_v (kg)
------	------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	------------	------------

A	280	$6,7.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	$8,1.10^{-3}$	3,6	14,2
B	280	$3,0.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	$8,1.10^{-3}$	13,0	4,8
C	295	$3,0.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$	$4,7.10^{-3}$	8,9	8,9

66.

état A	→ isotherme isobare →	état B
P_A, T_A		P_A, T_A
V_A		V_B
$m^A_v \text{ gaz} + m^A_l \text{ liquide}$		$m^B_v \text{ gaz} + m^B_l \text{ liquide}$

L'entropie échangée avec le thermostat T_A est $S_{eAB} = \frac{Q_{AB}}{T_A}$. Comme la transformation est isobare, $Q_{AB} = \Delta H_{AB}$. Or la transformation est un changement de phase : il s'agit de la liquéfaction d'une partie du gaz, de masse $m^B_l - m^A_l$ donc :

$\Delta H_{AB} = (m^B_l - m^A_l) \cdot L_{liq} = -(m^B_v - m^A_v) \cdot L_{vap}$, où L_{liq} et L_{vap} sont les enthalpies massiques de liquéfaction et de vaporisation.

$$S_{eAB} = \frac{-(m^B_v - m^A_v) \cdot L_{vap}}{T_A}$$

Donc :

$$\underline{AN} : \underline{S_{eB}} = - \frac{(13 - 3,6) \times \frac{25,2 \cdot 10^3}{44 \cdot 10^{-3}}}{280} = -19,2 \text{ kJ.K}^{-1}$$

Entre ces deux états, il s'est produit une liquéfaction d'une partie du gaz.

$$\Delta S_{AB} = \frac{(m^B_l - m^A_l) \cdot L_{liq}}{T_A} = - \frac{(m^B_v - m^A_v) \cdot L_{vap}}{T_A}$$

Par conséquent $\Delta S_{AB} = S_{eAB}$. Il n'y a donc pas d'entropie créée : $S_{cAB} = 0$, la transformation est réversible.

Remarque : il ya probablement une erreur dans la valeur de L_{vap} comme me l'a signalé Frédéric Grün (BCPST Orléans), la valeur donnée par le NIST pour l'enthalpie molaire de vaporisation à 280 K est $9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (la grandeur donnée dans l'énoncé est l'enthalpie de sublimation à 295 K) Avec cette valeur, l'entropie échangée est $-2,68 \cdot 10^3 \text{ kJ.K}^{-1}$.