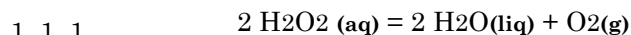


Chimie : l'eau oxygénée

1. Décomposition de l'eau oxygénée

1. 1 Aspect thermodynamique



Par combinaison des de formation :

$$= - 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$= 2 (\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) - \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}))$$

1. 1. 2 $= - RT \ln K_1^\circ$

$$K_1^\circ = 1036$$

1. 2 Aspect cinétique

1. 2. 1 $r = k [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = k (C_i - x)^2 = -$

1. 2. 2 $- = k dt$

et par intégration :

$$- = k t$$

1. 2. 3 Si $t = t_{1/2}$ $x = C_i / 2$

$$t_{1/2} =$$

1. 2. 4 Si $t = t_{3/4}$ $x = 3 C_i / 4$

$$t_{3/4} =$$

1. 2. 5 Donc si l'ordre est 2 :

$$= 3$$

1. 2. 6 La lecture du tableau valide l'hypothèse de l'ordre 2 :

$$t_{1/2} = 25 \text{ min}$$

$$t_{3/4} = 75 \text{ min}$$

$$t_{3/4} = 3 t_{1/2}$$

1. 2. 7 $C_i = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; $t_{1/2} = 25 \text{ min}$;

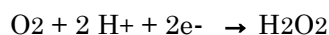
$$k =$$

$$k = 2.10^{-2} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$$

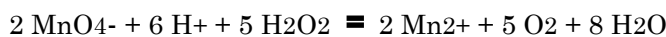
$$k = 3,3.10^{-7} \text{ mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$$

2. Dosages de l'eau oxygénée

2. 1 Peroxyde d'hydrogène en tant que réducteur



Par combinaison linéaire :



2. 1. 2 L'acide sulfurique fournit les protons consommés par la réaction et permet de maintenir les conditions thermodynamiques (potentiel, pH) d'une réaction quantitative.

L'acide doit être en assez large excès, mais la quantité ajoutée n'a pas à être connue avec précision.

2. 1. 3 À l'équivalence l'avancement de la réaction peut s'écrire :

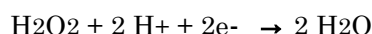
$$C'_0 =$$

$$C'_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

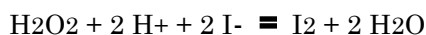
$$C_0 = 10 C'_0 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\xi = V_{\text{eq}1} C_1 = 0,16 \text{ mmol} = V_0 C'_0 \quad \text{d'où :}$$

2. 2 Peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant



Par combinaison linéaire :



$$= -RT \ln K^\circ = -RT \ln_{10} \lg K^\circ$$

$$\lg K^\circ =$$

$$= -2 (E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}) \mathfrak{J}$$

$$\ln_{10} RT/\mathfrak{J} = 0,06 \text{ V ;}$$

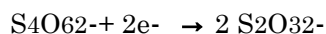
$$\lg K^\circ = 38$$

$$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \text{ V ;}$$

$$K^\circ = 10^{38}$$

$$E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,63 \text{ V ;}$$

La réaction est quantitative (à un pH suffisamment acide) et donc susceptible de permettre le dosage.



Par combinaison linéaire :



2. 2. 3 La quantité d'iode formé (par la réaction envisagée au 2. 1. 1) et dosé (par la réaction envisagée au 2. 2. 2) peut s'écrire :

$$C'_0 =$$

$$C'_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_0 = 10 C'_0 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n\text{I}_2 = V_{\text{eq}2} C_2 = 0,08 \text{ mmol} = V_0 C'_0 \quad \text{d'où :}$$

Les résultats sont exactement les mêmes par les deux méthodes.

2. 3 Désignation commerciale

Si la solution est suffisamment diluée, sa masse volumique sera voisine de celle de l'eau soit $\rho = 1\,000\text{ kg.m}^{-3}$.

1 L de solution a donc alors une masse de $1\text{ kg} = 1\,000\text{ g}$ et contient donc :
(3/100) $1\,000\text{ g} = 30\text{ g}$ d'eau oxygénée, soit compte tenu de la masse molaire ($M = 34\text{ g.mol}^{-1}$) environ 0,88 mol de H_2O_2 ; cela correspond à une concentration de $0,88\text{ mol.L}^{-1}$.

L'ordre de grandeur est correct (mais on peut imaginer qu'une légère décomposition a déjà eu lieu depuis la mise en flacon).

3. Utilisation en chimie organique

3. 1 Stéréochimie

3. 1. 1

Pseudoéphédrine

classement des groupes par ordre de priorité

Carbone 1 : - OH - carbone 2 - Ph - H

configuration **S**Carbone 2 : - NHCH₃ - carbone 1 - CH₃ - Hconfiguration **S**

Remarque :

Sur la représentation donnée ci-dessus, pour chacun des carbones asymétriques concernés :

le proton, qui est quatrième suivant l'ordre de priorité, est situé **en avant du plan de la figure**, celle-ci n'est donc pas observée suivant la direction spécifiée par les règles C.I.P. ; il faut donc inverser la conclusion et ne pas conclure à une configuration **R** comme une simple observation de la représentation pourrait le faire croire.

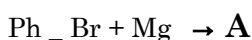
3. 1. 2

L'éphédrine et la pseudoéphédrine sont des **diastéréoisomères** (stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir).

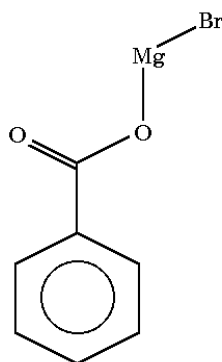
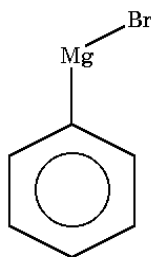
Plus précisément l'éphédrine et la pseudoéphédrine sont des **épimères**. Cette désignation caractérise deux molécules stéréoisomères ayant au moins 2 carbones asymétriques chacune (ici 2 exactement) qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul de ces carbones asymétriques.

3. 2 Synthèse de l'acide métachloroperbenzoïque MCPBA

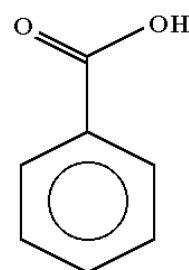
3. 2. 1



(dans l'éther anhydre)



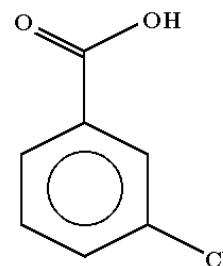
on obtient **B**
après acidification :



3. 2. 2 $\text{B} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C} + \text{HCl}$ (en présence de AlCl_3 anhydre)

Cette réaction est une substitution électrophile ; la régiosélectivité de cette réaction obéit aux règles de HOLLEMAN.

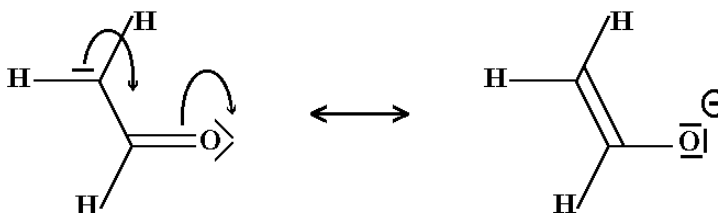
Le groupe carboxylique COOH exerce sur le cycle un effet mésomère attractif ($-\text{M}$) d'où une désactivation (**B** est une molécule moins réactive que le benzène) et une orientation en méta (sites moins désactivés que les sites ortho et para).



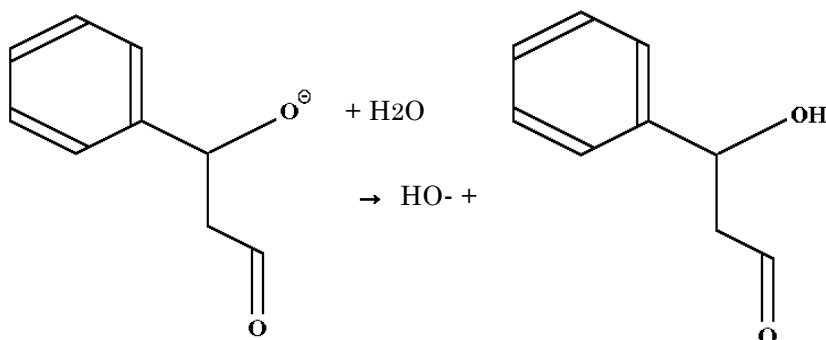
3. 3 Synthèse du 1-phénylprop-1-ène

3. 3. 1

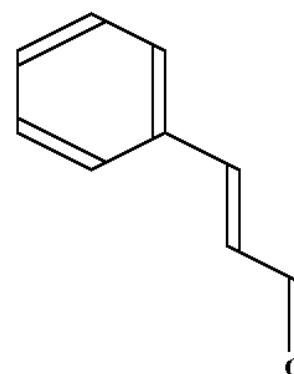
Seul l'éthanal possède un hydrogène en α susceptible de donner -en milieu basique- un énolate stabilisé par mésomérie (cf. ci-contre).



Par addition nucléophile de cet énolate sur le benzaldéhyde on obtient un alcoolate (cf. ci-contre) puis un aldol après un échange protonique.



La déshydratation de cet aldol est thermodynamiquement très favorisée (obtention d'un aldéhyde conjugué) et peut s'effectuer en milieu acide ou basique (mécanisme E1Cb) ; on obtient **D** (cf. ci-contre) :

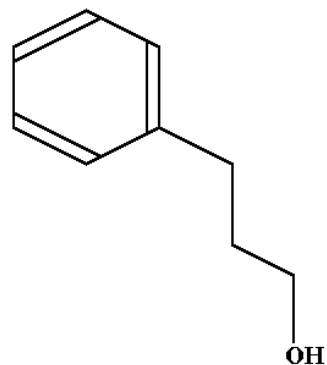


3. 3. 2

La réduction de l'aldéhyde **D** peut être effectuée par hydrogénation catalytique :

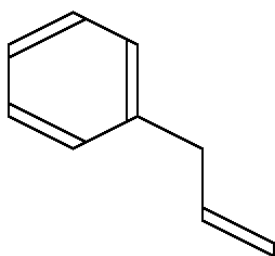
D + **E** (cf.ci-contre)

La réaction doit être effectuée sous des conditions énergiques (80°C / 5 bars par exemple) mais pas trop, car vers 150°C - 200°C il y aurait de plus l'hydrogénation du cycle aromatique.

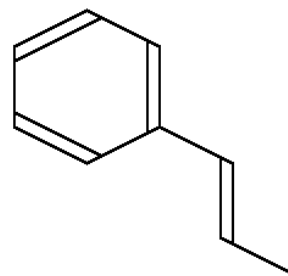


3. 3. 3

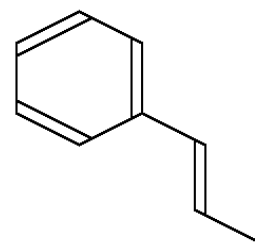
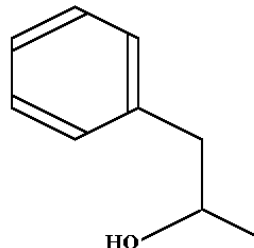
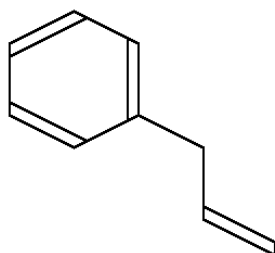
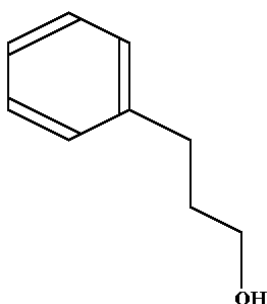
La
déshydratation
de l'alcool **E**
devrait donner
l'alcène **F'**
ci-contre :



Mais en fait on
obtient l'alcène **F**.
L'obtention de **F** est
thermodynamiquement
favorisée car **F** est
stabilisé par mésomérie.



La réaction s'effectuant à température très élevée (couramment 150°C), on peut envisager que les conditions du contrôle thermodynamique sont proches. On peut supposer alors que 2 alcools et deux alcènes (**F** et **F'**) sont quasiment en équilibre ; le produit le plus stable (à cette température) **F** étant nettement majoritaire.

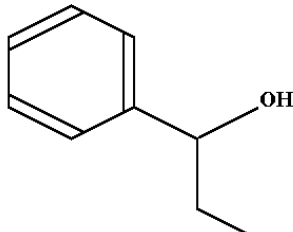


On peut envisager aussi une élimination E1 à partir de **E** bien que ce dernier soit un alcool primaire ; le départ de H₂O pouvant s'accompagner d'une transposition donnant un carbocation secondaire. On obtiendrait alors l'alcène **F** sans passer par **F'**.

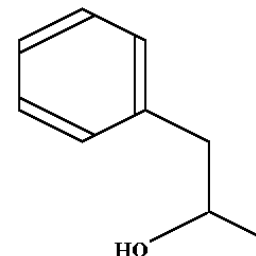
3. 4 Synthèse de l'amphétamine

3. 4. 1

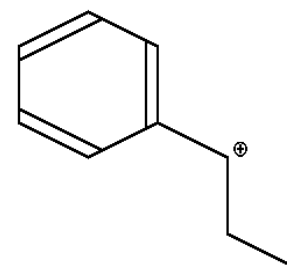
L'hydratation de **E**
donne l'alcool **F**
(ci-contre) :



et non l'alcool
H (ci-contre) :

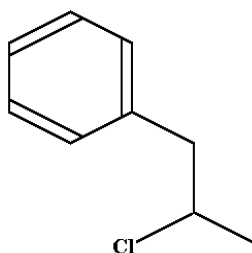


En effet la protonation de **E**, s'effectue sur la carbone 2 et non sur le carbone 1 (qui porte le groupe phényle) ; on obtient ainsi un carbocation très bien stabilisé par mésomérie :

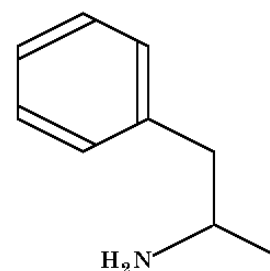


puis **F** par fixation de H₂O et départ d'un proton.

3. 4. 2

F

(réaction
d'HOFMANN)

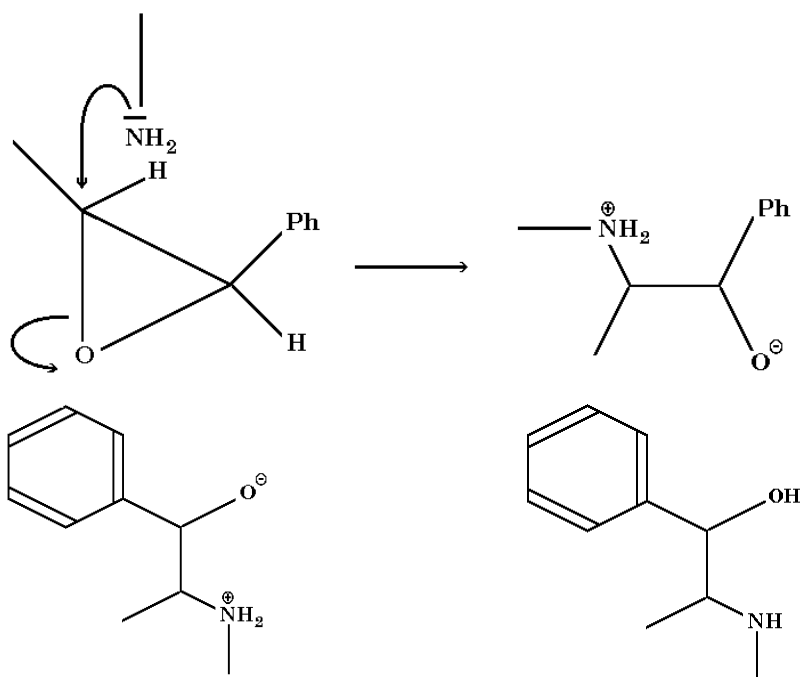


3. 5 Synthèse de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine

Une substitution nucléophile sur l'un des carbones du cycle permet l'ouverture de celui-ci :

La régiosélectivité est due à l'encombrement du groupe phényle.

On obtient l'éphédrine (ou l'un de ses stéréoisomères) après un échange protonique :



Physique : pompe à chaleur / diffusion de neutrons

1. Chauffage d'une maison par une pompe à chaleur

1. 1 Pertes thermiques

1. 1. 1 Le premier principe s'écrit ici très simplement (évolution isobare) :

$$dH = \delta Q$$

La définition de C permet d'écrire :

L'expression de la chaleur élémentaire (transfert thermique) est donnée par l'énoncé :

$$dH = C dT$$

$$\delta Q = -\alpha C (T - T_0) dt$$

On en déduit l'équation différentielle :

$$C dT + \alpha C (T - T_0) dt = 0$$

que l'on peut écrire :

$$+ \alpha T = T_0$$

1. 1. 2 L'équation différentielle est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants. On utilise la méthode classique pour la résoudre :

- solution particulière :
- solution générale de l'équation homogène associée :
- solution générale de l'équation :
- solution physiquement adaptée (telle que $T = T_i$ à l'instant initial) :

$$T_0$$

$$A \exp (-\alpha t)$$

$$T_0 + A \exp (-\alpha t)$$

$$T_0 + (T_i - T_0) \exp (-\alpha t)$$

en conclusion :

$$T = T_0 + (T_i - T_0) \exp (-\alpha t)$$

1. 2 Régime permanent

En régime permanent :

$$dH = \delta Q_{\text{total}} = 0$$

avec :

$$\delta Q_{\text{total}} = PC dt - \alpha C (T_C - T_0) dt$$

et :

$$PC = \alpha C (T_C - T_0)$$

$$C = 107 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\alpha = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$T_0 = 280 \text{ K}; \quad T_C = 295 \text{ K}$$

$$PC = 1,5.104 \text{ W}$$

$$PC = 15 \text{ kW}$$

1. 3 Fonctionnement réversible

1. 3. 1

Exemple de cycle ditherme réversible : le cycle de CARNOT

(Le cycle représenté correspond à une pompe à chaleur ; le fluide caloporteur reçoit du travail)

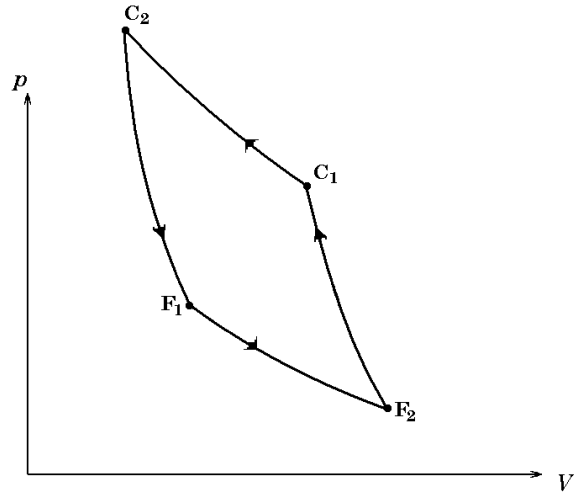
$C_1 \rightarrow C_2$: transformation isotherme (avec contact avec la source chaude de température T_C)

$C_2 \rightarrow F_1$: transformation adiabatique réversible

$F_1 \rightarrow F_2$: transformation isotherme (avec contact avec la source froide de température T_F)

$F_2 \rightarrow C_1$: transformation adiabatique réversible

Il n'y a pas de transfert thermique sur les adiabatiques, en revanche il y a un échange thermique **réversible** sur les isothermes car le fluide caloporteur et la source (froide ou chaude) sont à la même température.



1. 3. 2

Premier principe

$$Q_F + Q_C + W = 0 \quad \text{(I)}$$

Sur un cycle : $\Delta U = 0$

Second principe

$$S_{eF} + S_{eC} + S_{cr} = 0$$

Sur un cycle : $\Delta S = 0$

Les entropies échangées sont :

$$S_{eF} = \quad ; \quad S_{eC} =$$

Il n'y a pas d'entropie créée (fonctionnement réversible) :

$$S_{cr} = 0$$

et donc :

$$+ = 0 \quad \text{(II)}$$

1. 3. 3

efficacité = ce qui est recherché divisé par ce qui est dépensé

- ce qui est recherché : $|Q_C| = -Q_C$ (chaleur cédée à la source chaude)
- ce qui est dépensé : W (travail fourni par le compresseur)

$$e_C = \quad \text{d'où :} \quad = 1 +$$

En utilisant (II) : $= -$;

$$= 1 -$$

et donc :

$$e_C =$$

L'efficacité est supérieure à 1

$$\text{AN : } e_C = 20$$

(si ce n'était pas le cas, la pompe n'aurait aucun intérêt).

1. 3. 4

Alors que la chaleur Q_C est définie négativement car elle est effectivement cédée par le fluide à la source chaude, la puissance associée P_C est définie positivement d'où :

$$e_C =$$

$$P_M =$$

$$\text{AN : } P_M = 1 \text{ kW} = 1\,000 \text{ W}$$

1. 3. 5

Les expressions de S_{eF} et S_{eC} ont été données plus haut (question 1. 3. 2) on en déduit :

Il s'agit d'une pompe à chaleur donc par définition :

et donc :

Dans le cas du fonctionnement réversible $S_{eF} + S_{eC} = 0$ et donc :

$$k =$$

$$Q_C \leq 0$$

$$Q_F \geq 0$$

$$k = -$$

$$k_C = 1$$

1. 4

Fonctionnement irréversible

1. 4. 1

Que le fonctionnement soit réversible ou non :

(cf. 1. 3. 3)

soit compte tenu de la définition de k :

et donc :

$$= 1 +$$

$$= 1 - k$$

$$e =$$

Vérification numérique :

$$T_0 = 280 \text{ K} ; \quad T_C = 295 \text{ K} ; \quad k = 0,79$$

$$e = 4,0$$

1. 4. 2

$$S_{eF} + S_{eC} + S_{cr} = 0$$

$$\text{or } S_{cr} \geq 0$$

et donc :

$$S_{eF} + S_{eC} \leq 0$$

puisque $Q_C \leq 0$:

$$S_{eC} \leq 0$$

par division par S_{eC} :

$$+ 1 \geq 0$$

après multiplication par -1 :

$$k - 1 \leq 0$$

et donc :

$$k \leq 1$$

Enfin, compte tenu de la définition de k (par une valeur absolue) :

$$k \geq 0$$

et donc :

$$0 \leq k \leq 1$$

Les cas limites sont : • $k = 1$

pas de création d'entropie ;
fonctionnement réversible

• $k = 0$

$$Q_F = 0 ;$$

pas de chaleur échangée avec la source froide,
ce n'est pas une pompe à chaleur

1. 4. 3

De $S_{eF} + S_{eC} + S_{cr} = 0$ on déduit :

$$S_{cr} = - S_{eF} - S_{eC}$$

et, en utilisant la définition de k :

$$S_{cr} = S_{eC} (k - 1)$$

d'où : $S_{cr} = (-k + 1)$ ou encore :

$$S_{cr} = - (1 - k)$$

Cette dernière expression a l'avantage de permettre une vérification facile du signe de S_{cr} (forcément positive en raison du second principe de la thermodynamique).

1. 4. 4

Que le fonctionnement soit réversible
ou non :

$$P_M = P_C (1 - k)$$

$$\text{Soit ici } T_0 = 280 \text{ K} ; \quad T_C = 295 \text{ K} ; \quad k = 0,79$$

$$P_M = 5 \text{ kW} = 5\,000 \text{ W}$$

$$e = 4,0 ; \quad P_C = 20 \text{ kW}$$

En fonctionnement réel (irréversible) la pompe est moins performante qu'en fonctionnement idéalisé (réversible).

2. Diffusion de neutrons dans un milieu

2. 1 Unités

flux de neutrons en neutrons.s-1 soit :	s-1	
j densité de flux de neutrons en	m-2.s-1	j en m-2.s-1
n en neutrons.m-3 soit :	m-3	n en m-3
		en m-4
		D en m2.s-1

Le signe " - " est indispensable ; il traduit le fait que la diffusion se fait des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées.

2. 2 Deuxième loi de FICK

Système (élémentaire)

volume élémentaire : dV

nombre de neutrons : dN

variation du nombre de neutrons : $d(dN)$
pendant dt

Flux de neutrons

en général

à l'entrée du système

à la sortie du système

Nombre de neutrons entrant pendant dt

Nombre de neutrons sortant pendant dt

$$dV = S dx$$

$$dN = n dV = n S dx$$

$$d(dN) = S dx dn$$

$$d(dN) = S dx dt$$

$$\Phi = j S$$

$$\Phi(x) = j(x) S$$

$$\Phi(x + dx) = j(x + dx) S$$

$$\delta N_{\text{entrée}} = j(x) S dt$$

$$\delta N_{\text{sortie}} = j(x + dx) S dt$$

Bilan de matière

Principe : la variation du nombre de neutrons du système n'est due qu'aux entrées et sorties.

$$d(dN) = \delta N_{\text{entrée}} - \delta N_{\text{sortie}} \Rightarrow$$

$$S dx dt = j(x) S dt - j(x + dx) S dt$$

$$dx = j(x) - j(x + dx)$$

après simplification :

$$= -$$

et grâce à un développement limité au premier ordre :

(équation de conservation de la matière)

En écrivant la première loi de FICK et en négligeant une éventuelle variation du coefficient D :

$$= - D$$

$$= D$$

et donc :
(2ème loi de FICK)

2. 3 Régime permanent

En régime permanent : $\frac{dn}{dt} = 0$

on en déduit que : $\frac{dn}{dx} = 0$

(l'emploi des dérivées partielles est inutile car, le régime étant permanent, n ne dépend forcément pas de t)

et donc :

$$n = Ax + B$$

(A et B étant des constantes à déterminer)

soit, compte tenu des conditions aux limites :

$$n = x + n_0$$

$n = n_0$ en $x = 0$ et $n = n_L$ en $x = L$

on en déduit que :

$$= =$$

et donc :

$$j = -D$$

2. 4 Absorption et production de neutrons

Le bilan envisagé plus haut doit être écrit en tenant compte des termes supplémentaires correspondant à l'absorption et à la production :

$$d(dN) = \delta N_{\text{entrée}} - \delta N_{\text{sortie}} - \delta_2 N_a + \delta_2 N_p$$

$$S dx dt = j(x) S dt - j(x + dx) S dt - dV dt + k dV dt$$

$$\text{après simplification par } \frac{dV}{dt} = dx S \text{ on obtient } = - + (k - 1)$$

obtient (avec un développement, limité au premier ordre, de j) :

et après écriture de la première loi de FICK

$$= D + (k - 1)$$

:

Régime permanent (avec absorption de neutrons)

2. 5 si le régime est permanent :
 $\frac{dn}{dt} = 0$; $\frac{dj}{dt} = 0$

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + (k - 1) n = 0$$

2. 6

2. 6. 1

$$k = 0$$

$$\frac{dn}{dx} = 0$$

Pour résoudre cette équation différentielle, on considère l'équation caractéristique associée :

$$r^2 - (k - 1) = 0$$

dont les racines sont :

$$r = \pm \sqrt{k - 1}$$

la solution de l'équation différentielle est donc :

$$n = A \exp(\sqrt{k - 1} x) + B \exp(-\sqrt{k - 1} x)$$

(A et B étant des constantes à déterminer)

L'absence de neutrons à l'extrémité de la tige impose :

$$B = 0$$

on en déduit :

$$n = A \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

et par application de la première loi de

$$j = A \sqrt{k - 1} \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

FICK :

et compte tenu de la condition imposée

$$j = j_0 \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

en $x = 0$:

2. 6. 2

La densité des neutrons est

$$n = A \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

ou :

$$n = n_0 \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

où n_0 est la densité de neutrons en

$$j_0 = n_0 \sqrt{k - 1}$$

$x = 0$ avec :

$$0,01 = \exp(\sqrt{k - 1} x)$$

$$\text{si } n = n_0 \text{ en } x = \delta$$

en prenant le logarithme népérien de

$$\ln 100 = \sqrt{k - 1} \delta$$

l'expression et en multipliant par -1 :

d'où :

$$\delta = \ln(100) / \sqrt{k - 1}$$

2. 6. 3

AN :

$$\text{eau} \quad \delta = 3 \text{ cm}$$

$$\text{carbone} \quad \delta = 80 \text{ cm}$$

$$\delta = 14 \text{ cm}$$

$$\delta = 3,7 \text{ m}$$

L'eau est le matériau le plus absorbant.

2. 7

$$k > 1$$

$$\boxed{A \sin x + B \cos x = 0}$$

En posant :

on peut écrire les solutions de cette équation différentielle sous la forme :

$$n = A \sin x + B \cos x$$

(A et B étant des constantes à déterminer)

La fonction $n(x)$ recherchée s'annule en

$$x = 0 \quad \text{et en} \quad x = \pi$$

il est facile de vérifier que cela n'est possible que si la fonction $n(x)$ est paire :

$$n = B \cos x$$

C'est en $x = 0$ que la densité de neutrons est maximale d'où :

$$n = n_0 \cos x$$

ou encore :

$$\boxed{n = n_0 \cos x}$$

Puisque n ne s'annule que deux fois, c'est que :

c'est à dire :

$$L = L_C = \pi \lambda = \pi$$