

DS3

3h

Consignes à lire avant de composer :

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les cinq problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

Problèmes 1 + 2 – Diffusion thermique

Problème 3 – Mécanique

Problème 4 – Thermochimie

Problème 5 – Chimie organique

Problème 1 – Refroidir un centre de données

Données :

Conductivité thermique du silicium : $\lambda(Si) = 148 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Conductivité thermique de l'aluminium : $\lambda(Al) = 237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Coefficient conducto-convectif air-métal (air renouvelé) : $h = 300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

Un centre de données — *data center* en anglais — est un lieu regroupant des installations informatiques chargées de stocker et de distribuer des données (*data*). Ces dernières années, l'expansion des services en ligne a entraîné une croissance exponentielle du nombre de centres de données, dégageant de grandes quantités de chaleur. La régulation en température de ces lieux est donc devenue un enjeu environnemental majeur.

À l'échelle des composants, il est nécessaire d'évacuer la chaleur dégagée, par les transistors des microprocesseurs notamment. Pour ce faire, des ventilateurs sont installés afin de renouveler en permanence l'air au contact des composants. De plus, des ailettes de refroidissement sont assemblées directement sur la surface des composants afin de pouvoir dissiper le plus possible de chaleur vers l'extérieur par transfert conducto-convectif.



Figure 1 : Data center (à gauche) ; ailettes de refroidissement (à droite, dimensions typiques $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm}$)

On modélise (figure 2) une de ces ailettes par un cylindre d'axe (Ox), de rayon a , de longueur $b \gg a$ et de conductivité thermique λ . Elle est accolée en $x = 0$ au composant de température $T_d = 60^\circ\text{C}$; le contact thermique en $x = 0$ est supposé parfait. Le reste de l'ailette est au contact de l'air que l'on suppose de température T_a uniforme.

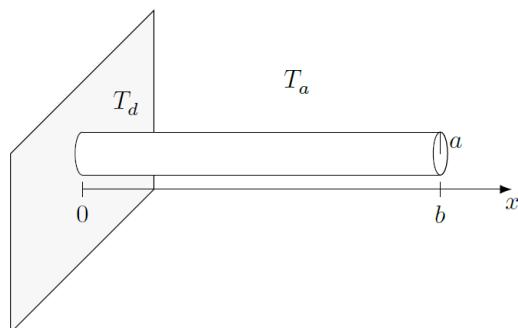


Figure 2 : Modélisation de l'ailette

En régime stationnaire, supposé atteint dans toute cette partie, la température $T(x)$ est considérée comme uniforme sur la section droite de l'ailette située à l'abscisse x pour tout $x \in [0, b]$.

- Énoncer la loi de Fourier qui caractérise le phénomène de conduction thermique le long de l'axe de l'ailette. On notera Φ_{th} le flux thermique.

L'air qui entoure le solide, constamment renouvelé et de température uniforme $T_a = 25^\circ C$, échange avec l'ailette un transfert conducto-convectif. Dans une fine couche de fluide au contact de la surface du solide, ce transfert latéral peut-être modélisé par la loi de Newton : $\Phi_{conv} = hS_{air} \times (T(x) - T_a)$. L'aire S_{air} correspond à la surface d'échange entre l'ailette et l'air. Ce flux conducto-convectif est une perte thermique pour l'ailette, dont la température $T(x)$ est supérieure à celle de l'air environnant T_a .

- Réaliser un bilan thermique sur une tranche de l'ailette comprise entre les abscisses x et $x + dx$, et montrer que :

$$\frac{d\Phi_{th}}{dx} = -2\pi ah \times (T(x) - T_a).$$

- Montrer alors que la température suit l'équation différentielle :

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{1}{\delta^2}T = -\frac{1}{\delta^2}T_a \quad \text{avec } \delta = \sqrt{\frac{\lambda a}{2h}}.$$

- a) Montrer, par deux méthodes différentes, que la grandeur δ est homogène à une longueur.
b) Donner la valeur numérique de δ dans le cas d'une ailette en silicium de rayon $a = 1,0 \text{ mm}$.

La solution de l'équation différentielle vérifiée par T s'écrit : $T(x) = Ae^{-\frac{x}{\delta}} + Be^{+\frac{x}{\delta}} + T_a$.

- Dans le cas où b la longueur de l'ailette vérifie $\frac{b}{\delta} \gg 1$, justifier que $B = 0$. En déduire la valeur de A et montrer dans ce cas que $T(x) = (T_d - T_a)e^{-\frac{x}{\delta}} + T_a$.

Dans toute la suite du problème, on se place dans le cas où $\frac{b}{\delta} \gg 1$.

On définit la résistance thermique R_{th} de l'ailette de refroidissement par $R_{th} = \frac{T_d - T_a}{\mathcal{P}}$, où \mathcal{P} désigne la puissance thermique totale évacuée par l'ailette dans l'air. En régime stationnaire, cette puissance \mathcal{P} évacuée est égale au flux thermique conductif entrant dans l'ailette : $\mathcal{P} = \Phi_{th}(x = 0)$.

- En utilisant l'expression $T(x) = (T_d - T_a)e^{-\frac{x}{\delta}} + T_a$ précédemment donnée, montrer alors que $R_{th} = \frac{\delta}{\lambda\pi a^2}$. Réaliser l'application numérique pour une ailette en silicium de rayon $a = 1,0 \text{ mm}$.

7. Un industriel a le choix de fabriquer deux types d'ailettes :

- une ailette en silicium de rayon $a = 1,0 \text{ mm}$;
- une ailette en aluminium de rayon $a = 0,5 \text{ mm}$.

Justifier que le choix de l'industriel se porte sur l'ailette en silicium de rayon $a = 1,0 \text{ mm}$.

8. Estimer le nombre d'ailettes ailette en silicium de rayon $a = 1,0 \text{ mm}$ à associer à un microprocesseur dissipant une puissance thermique de 200 W pour que la température de ce dernier n'excède pas 60 °C en régime stationnaire de fonctionnement. La température T_a sera fixée à 25 °C.

Problème 2 – Pertes calorifiques dans un spa

Données :

Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$



On considère un spa de diamètre intérieur $d_{int} = 1,4 \text{ m}$ et de diamètre extérieur $d_{ext} = 2,2 \text{ m}$, gonflé à l'air de conductivité thermique $\lambda_{air} = 0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La hauteur du spa gonflé est : $H = 1,0 \text{ m}$. Le spa, que l'on supposera rempli d'eau à ras bord pour en simplifier l'analyse, contient initialement une eau chauffée à $T_{int,0} = 38^\circ\text{C}$. Le spa est installé sur la pelouse du jardin. On suppose le sol et l'air extérieur à $T_{ext} = 25^\circ\text{C}$. On suppose dans un premier temps un régime stationnaire établi. On néglige l'épaisseur de l'enveloppe en plastique du spa.

9. Exprimer, en fonction des variables du problème, la résistance thermique de l'air contenu dans les parois verticales du spa notée R_p (on se placera en symétrie cylindrique). Réaliser l'application numérique.

La valeur numérique de cette résistance thermique vaut $R_p = 3,0 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$. On donne aussi la résistance thermique du « tapis » d'herbe sous l'installation $R_t = 5,0 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ ainsi que celle due aux échanges convectifs entre l'air et la paroi verticale du spa $R_{pc} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ et celle due aux échanges convectifs entre la surface de l'eau et l'air $R_s = 6,0 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

10. Exprimer la résistance thermique totale $R_{th,tot}$ du spa installé sur le « tapis » d'herbe. Réaliser l'application numérique.
11. Déterminer la puissance qu'il faut fournir pour maintenir constante la température de l'eau du spa.

Le système de chauffage du spa est arrêté. La température de l'eau $T_{int}(t)$ variant très lentement, on se place en régime quasi stationnaire.

12. Montrer que la température de l'eau dans le spa est de la forme $T_{int}(t) = (T_{int,0} - T_{ext}) \times e^{-\frac{t}{\tau}} + T_{ext}$. Donner l'expression du temps caractéristique τ en fonction des données du problème.

13. Donner la valeur numérique du temps caractéristique τ . Estimer, selon ce modèle, la durée Δt au bout de laquelle la température du spa redevient égale à celle de l'extérieur à cause des pertes thermiques. Commenter.

Pour minimiser les pertes calorifiques et donc la consommation d'énergie, le manuel préconise de couvrir le spa à l'aide de sa couverture lorsque personne ne l'utilise, ainsi que de l'installer sur une toile de sol constituée d'un tapis de bulles d'air.

14. Indiquer pourquoi ces deux améliorations contribuent à une meilleure isolation du spa.

Problème 3 – Spectrométrie de masse à temps de vol

Données :

Charge d'un proton :	$q_p = e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse d'un proton et d'un neutron :	$m_p = m_n = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse d'un électron :	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Numéro atomique :	$Z(Cl) = 17$
Masse molaire :	$M(^{35}\text{Cl}) = 35,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(^{37}\text{Cl}) = 37,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} : M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $N_a = 6,02 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse qui permet la détermination de la masse moléculaire des composés analysés, ainsi que leur identification et leur quantification. C'est une technique fréquemment utilisée dans de nombreux domaines de recherche fondamentale, en pharmacologie, en médecine légale, etc. L'objectif de cette partie est d'étudier le mouvement des ions dans l'analyseur d'un spectromètre de masse à temps de vol, puis d'exploiter le spectre de masse du dichlore naturel pour en déduire sa composition isotopique.

Principe de la spectrométrie de masse à temps de vol

Dans un spectromètre à temps de vol (figure 1), les molécules de l'échantillon à analyser sont ionisées avant d'être introduites (au point I) dans la zone d'accélération où règne un champ électrostatique uniforme \vec{E} . Une fois accélérées, elles pénètrent (au point O) dans une zone de vol où ne règne aucun champ électrique. L'entrée dans cette seconde zone déclenche un chronomètre qui permet de mesurer le temps de vol des particules jusqu'au détecteur (point F). Ce dernier permet, via la mesure de l'intensité du courant électrique, de déterminer le nombre d'ions collectés.

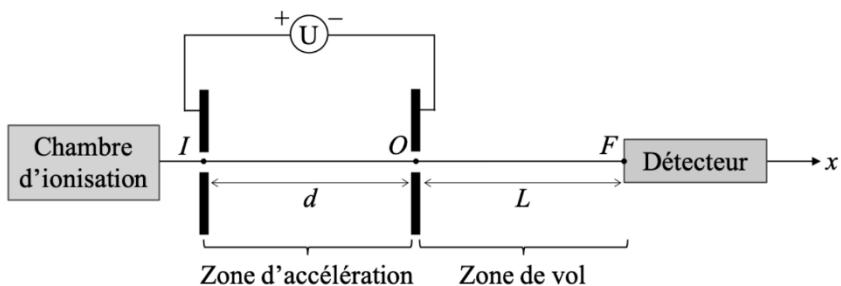


Figure 1 : Schéma de l'analyseur d'un spectromètre de masse à temps de vol

On étudie le mouvement d'une particule assimilée à un point matériel M de masse m et de charge q positive dans le référentiel lié au spectromètre supposé galiléen. On considère que la particule est introduite dans l'analyseur au point I sans vitesse initiale.

Dans un premier temps, on s'intéresse au mouvement de la particule dans la zone d'accélération. Le champ électrique qui y règne est créé par deux armatures planes séparées d'une distance d et soumises à une différence de potentiel positive $U = V_+ - V_-$. On négligera

le poids de la particule devant la force électrique qu'elle subit. La force électrique s'écrit : $\vec{F}_e = q \frac{U}{d} \vec{u}_x$. On néglige tout frottement dans la zone d'accélération.

15. Appliquer le principe fondamental de la dynamique au mouvement de la particule pour établir l'équation horaire de sa vitesse $v(t)$, puis celle de sa position $x(t)$. On prendra l'origine de l'axe horizontal au point I. L'origine des temps est choisie quand l'ion est au point I sans vitesse initiale.

16. Exprimer alors le temps t_a passé par la particule dans la zone d'accélération, en fonction de U , d , q et m . Réaliser l'application numérique pour le méthane avec $U = 20 \text{ kV}$ et $d = 1,0 \text{ cm}$. On admettra, qu'une fois ionisé, le méthane porte une unique charge positive.

17. Montrer alors que la vitesse v_O avec laquelle la particule arrive au point O est :

$$v_O = \sqrt{\frac{2qU}{m}}.$$

Réaliser l'application numérique pour le méthane ionisé en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ puis en $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$.

18. Établir l'expression W_e du travail de la force électrique \vec{F}_e entre les points I et O. Exploiter le théorème de l'énergie cinétique et retrouver l'expression de v_O .

On souhaite maintenant modéliser le mouvement de la particule dans la zone de vol de longueur L où l'on considère qu'il ne règne ni champ électrique, ni champ de pesanteur. On repère sa position par l'abscisse $x(t)$. On prendra l'origine de l'axe horizontal au point O. L'origine des temps est choisie quand l'ion est au point O avec la vitesse initiale v_O .

19. En négligeant tout frottement, déterminer alors l'expression du temps de vol t_f passé par la particule dans la zone de vol en fonction de U , L , q et m . Réaliser l'application numérique pour le méthane ionisé avec $U = 20 \text{ kV}$ et $L = 1,0 \text{ m}$.

20. On souhaite, à présent, évaluer l'influence des frottements sur le temps passé par la particule dans la zone de vol. Les frottements sont modélisés par la force $\vec{F}_f = -k \cdot \vec{v}$ où $k = 2,6 \times 10^{-22} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ et \vec{v} est le vecteur vitesse.

En prenant en compte les frottements suivant ce modèle, déterminer :

- a) les expressions de $v(t)$ puis de $x(t)$ dans la zone de vol ;
- b) l'expression du temps de vol t_f passé par la particule dans la zone de vol en fonction de U , L , q , k et m . Réaliser l'application numérique pour le méthane ionisé avec $U = 20 \text{ kV}$ et $L = 1,0 \text{ m}$. Commenter.

Exploitation du spectre de masse du dichlore

À l'état naturel, il existe deux isotopes stables du chlore, le chlore 35 et le chlore 37. Le noyau de chlore 35 possède 17 protons, 18 neutrons et celui de ^{37}Cl possède 17 protons et 20 neutrons.

- 21.** Expliquer en quoi un spectromètre à temps de vol permet de différencier les isotopes présents dans un échantillon de chlore naturel. Comment faut-il choisir la valeur de L pour optimiser le fonctionnement de l'appareil ? Justifier.

On donne sur la figure 2 le spectre de masse de la molécule de dichlore naturelle.

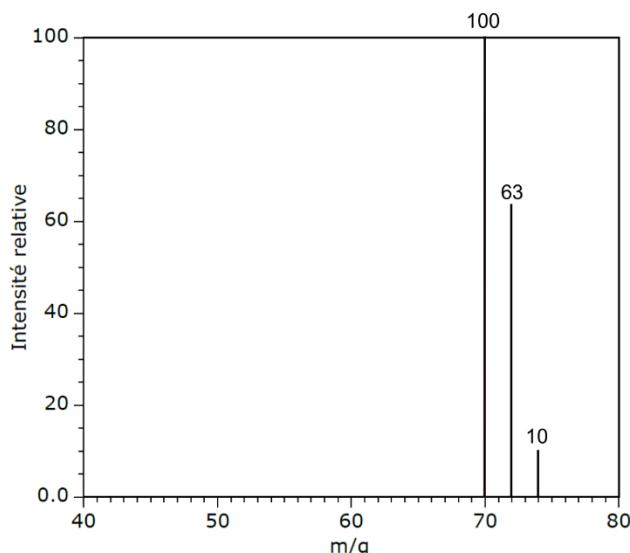


Figure 2 : Spectre de masse de la molécule de dichlore naturelle

- 22.** Justifier la présence de trois pics aux abscisses observées sur la figure 2. On admettra que l'abscisse « m/q » correspond à la masse molaire des molécules détectées.

Dans un échantillon de molécules de dichlore, on note N_{35-35} le nombre de molécules présentant 2 noyaux ^{35}Cl , N_{35-37} le nombre de molécules formées des deux types de noyaux et N_{37-37} le nombre de molécules présentant 2 noyaux ^{37}Cl .

- 23. a)** Exprimer x la proportion en atomes ^{35}Cl dans un échantillon de molécules de dichlore en fonction de N_{35-35} , N_{35-37} et N_{37-37} .

- b)** À partir des intensités relatives des trois pics, déterminer la proportion de ^{35}Cl dans le chlore naturel.

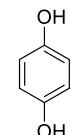
- c)** En déduire la proportion de ^{37}Cl dans le chlore naturel.

- 24.** Expliquer alors la valeur de la masse molaire du chlore disponible dans les tables de $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

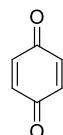
Problème 4 – Le coléoptère bombardier

Données

Q : Quinone et QH₂ : Hydroquinone



hydroquinone



quinone

Enthalpies standards de formation à 298 K exprimées en kJ·mol⁻¹ : Δ_fH°

H ₂ O (ℓ)	H ₂ O ₂ (aq)	QH ₂ (aq)	Q(aq)
- 285	- 136	-371	-193

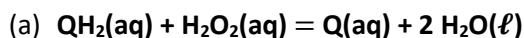
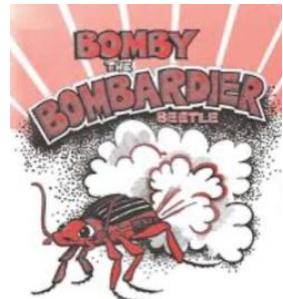
Capacité thermique à pression constante d'une solution aqueuse assimilée à celle de l'eau pure :

$$C_{p,m} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Densité d'une solution aqueuse assimilée à celle de l'eau pure : $d = 1$

Masse molaire de l'eau H₂O : $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

En cas de stress, les coléoptères bombardiers expulsent environ 1 mL d'une solution aqueuse brûlante au niveau de l'abdomen. Cette solution aqueuse est un mélange de composés issus d'une réaction entre l'hydroquinone (notée QH₂) et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Ce mélange est acheminé en petite quantité dans une chambre de réaction où se situent des enzymes qui catalysent la réaction entre les réactifs présents dans la solution (réaction (a)). Il se forme alors instantanément et quantitativement de la quinone (notée Q) et de l'eau. L'équation de réaction modélisant la transformation est :

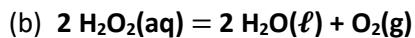


On suppose que le liquide est assimilable à une solution aqueuse à 298 K dont les concentrations en quantité de matière initiales sont : $C_{\text{QH}_2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

25. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (a) Δ_rH°_a, à 298 K.

26. Déterminer l'avancement maximal de la réaction (a). En déduire la valeur de la variation d'enthalpie de la réaction (a) ΔH_a, à 298 K.

Simultanément et instantanément, la présence d'autres enzymes catalyse la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène restant en dioxygène gazeux. Cette transformation est supposée quantitative (réaction (b)).



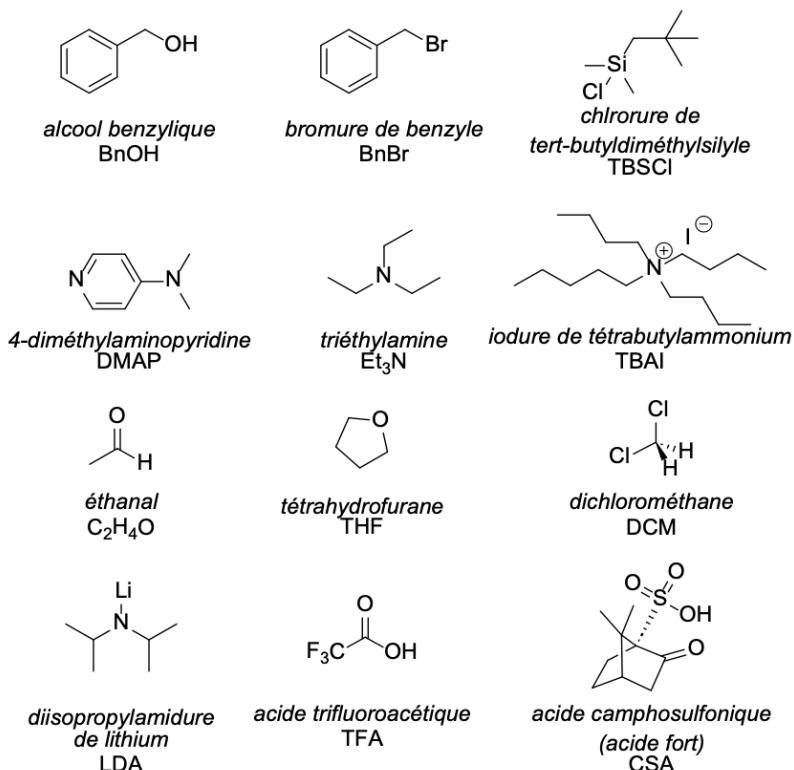
27. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (b) Δ_rH°_b, à 298 K.

- 28.** Déterminer l'avancement maximal de la réaction (b). En déduire la valeur de la variation d'enthalpie de la réaction (b) ΔH_b , à 298 K.
- 29.** Indiquer alors la variation d'enthalpie pour l'ensemble des deux réactions (a) et (b), à 298 K.
- 30.** En détaillant clairement vos hypothèses, estimer la température du liquide brûlant.
- 31.** Confronter le résultat obtenu aux hypothèses du modèle.

Problème 5 – Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine

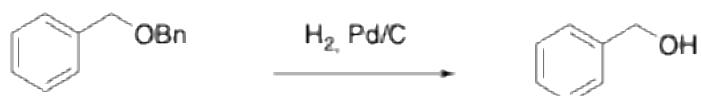
Données :

Structures :

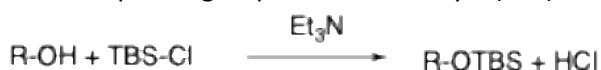


Banque de réactions :

Réaction de déprotection d'un éther benzylique par hydrogénéation catalytique catalysée par palladium sur charbon :



Réaction de protection d'un alcool par un groupement éther silyle (TBS)

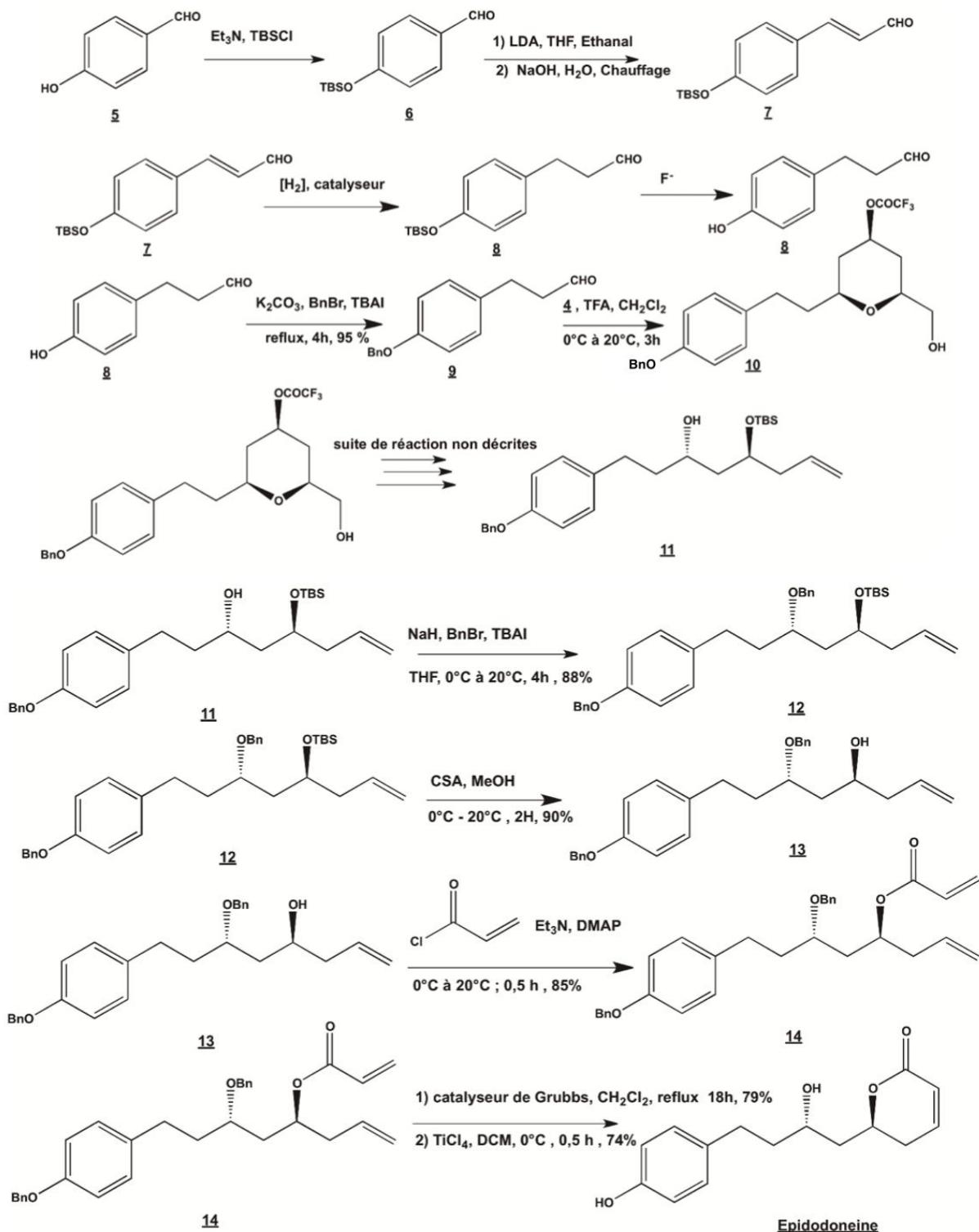


La dodonéine et son isomère l'épidodonéine font partie de la famille des lactones (esters cycliques) insaturées. Ces deux molécules ont été extraites d'un arbre le *tapinanthus dodoneifolius* que l'on trouve en Afrique de l'Ouest. Cette plante médicinale est connue pour le traitement des maladies respiratoires et cardiovasculaires, le choléra, les diarrhées, les douleurs abdominales et des blessures abdominales.

La synthèse de l'épidodonéine décrite dans ce sujet est extraite de la publication suivante : *Dhanraj O. Biradar et al., Tetrahedron* 132 (2023), 133242.

Partie A – synthèse de l'épidodonéine

Schéma de la synthèse :



32. Le composé 7 est obtenu par aldolisation suivie d'une crotonisation à partir du composé 6. Proposer un mécanisme pour passer du composé 6 au composé 7.

33. Expliquer le but de l'étape de 5 → 6.

34. Lors des étapes 8 → 9 et 11 → 12, les fonctions alcools sont protégées en éthers benzyliques. Indiquer pourquoi, au cours de l'étape 8 → 9, K_2CO_3 (une base faible) est utilisée alors que dans l'étape 11 → 12, on lui préfère la base forte NaH .

35. Expliquer le but de l'étape de 12 → 13.

36. Proposer un mécanisme pour l'étape 13 → 14.

37. Indiquer le rôle de la triéthylamine pour l'étape 13 → 14.

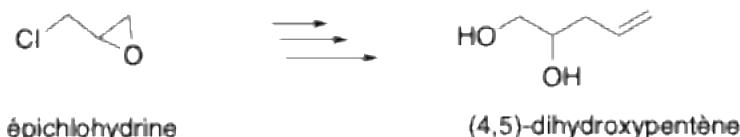
38. Dans la description microscopique de l'étape 13 → 14, la DMAP active l'électrophilie du chlorure d'acyle selon une mécanisme d'addition/élimination non étudié ici. Indiquer, en justifiant, l'atome d'azote nucléophile de la DMAP. La structure de la DMAP est fournie au début du sujet.

L'épidodonéine n'est pas stable en milieu acide aqueux.

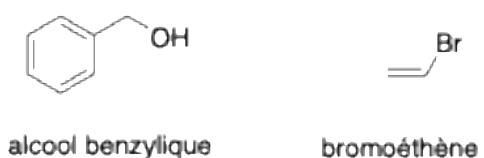
- 39.** Identifier les fonctions chimiques susceptibles d'être dégradées et proposer deux produits de dégradation possibles.

Partie B – stratégie de synthèse du précurseur de l'épidodonéine

La synthèse de l'épidodonéine nécessite de l'épichlorhydrine qui forme après plusieurs étapes de synthèse le (4,5)-dihydroxypentène, utilisé dans les étapes **10** → **11**.



On dispose de tout réactif minéral et des réactifs organiques suivants :



- 40.** Proposer une stratégie de synthèse pour l'obtention du (4,5)-dihydroxypentène à partir de l'épiclorhydrine, incluant des conditions opératoires détaillées.
41. Expliquer l'intérêt des éventuelles étapes de protection proposées dans cette stratégie.

Fin du sujet