

### Problème 1 : Refroidir les centres de données

1. Loi de Fourier en symétrie axiale :  $\Phi_{th} = -\lambda S \frac{dT}{dx}$
2. **Système** : tranche de l'ailette comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ , étudié entre les instants  $t$  et  $t + dt$   
 Transformation **monobare** ( $P_{ext} = cste$ ) avec équilibre mécanique à l'instant initial et final :  $dH = \delta Q$  (absence de travail utile)  
 $\Rightarrow \delta Q(x) - \delta Q(x + dx) - hS_{air} \times (T(x) - T_a)dt = 0$  avec  $S_{air} = 2\pi a dx$   
 $\Rightarrow \Phi_{th}(x)dt - \Phi_{th}(x + dx)dt - h2\pi a dx \times (T(x) - T_a)dt = 0$   
 $\Rightarrow \Phi_{th}(x) - \Phi_{th}(x + dx) - h2\pi a dx \times (T(x) - T_a) = 0$   
 $\Rightarrow \Phi_{th}(x + dx) - \Phi_{th}(x) = -h2\pi a dx \times (T(x) - T_a) \Rightarrow d\Phi_{th} = -h2\pi a \times (T(x) - T_a)dx$   
 $\Rightarrow \frac{d\Phi_{th}}{dx} = -2\pi a h \times (T(x) - T_a)$
3.  $\Phi_{th} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \Rightarrow \frac{d\Phi_{th}}{dx} = -\lambda S \frac{d^2T}{dx^2} \Rightarrow -\lambda S \frac{d^2T}{dx^2} = -2\pi a h \times (T(x) - T_a)$   
 $\Rightarrow \frac{d^2T}{dx^2} - \frac{2\pi a h}{\lambda S} T = -\frac{2\pi a h}{\lambda S} T_a \quad \text{avec } S = \pi a^2$   
 $\Rightarrow \frac{d^2T}{dx^2} - \frac{2h}{\lambda a} T = -\frac{2h}{\lambda a} T_a$   
 ce qui correspond à l'équation différentielle attendue  $\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{1}{\delta^2} T = -\frac{1}{\delta^2} T_a \quad \text{avec } \delta = \sqrt{\frac{\lambda a}{2h}}$
4. a) 1<sup>ère</sup> méthode : pour que l'équation différentielle précédente soit homogène, la dimension de  $\delta$  doit être celle d'une longueur.  
2<sup>ème</sup> méthode :  $\delta = \sqrt{\frac{\lambda a}{2h}} \Rightarrow [\delta] = \frac{[\lambda]^{\frac{1}{2}} [a]^{\frac{1}{2}}}{[h]^{\frac{1}{2}}} = \frac{([puissance][L]^{-1}[\theta]^{-1})^{\frac{1}{2}} [L]^{\frac{1}{2}}}{([puissance][L]^{-2}[\theta]^{-1})^{\frac{1}{2}}} = \frac{[puissance]^{\frac{1}{2}} [\theta]^{-\frac{1}{2}}}{[puissance]^{\frac{1}{2}} [L]^{-1} [\theta]^{-\frac{1}{2}}} = [L]$   
 b) AN pour une ailette en silicium :  $\delta = \sqrt{\frac{148 \times 1,0 \times 10^{-3}}{2 \times 300}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ m}$
5. Si  $\frac{b}{\delta} \gg 1$ , alors  $e^{+\frac{x}{\delta}} \rightarrow \infty$  lorsque  $x \rightarrow b$ , ce qui est physiquement impossible, une température ne pouvant être infinie  $\Rightarrow B = 0$   
 $\Rightarrow T(x) = Ae^{-\frac{x}{\delta}} + T_a$   
 Condition aux limites :  $T(x = 0) = T_d$   
 $\Rightarrow T_d = A + T_a \Rightarrow A = T_d - T_a \Rightarrow T(x) = (T_d - T_a)e^{-\frac{x}{\delta}} + T_a$
6.  $\Phi_{th} = -\lambda S \frac{dT}{dx} = -\lambda S \times \left(-\frac{1}{\delta}\right) \times (T_d - T_a)e^{-\frac{x}{\delta}} \Rightarrow \Phi_{th}(x = 0) = \lambda S \frac{T_d - T_a}{\delta} = \lambda \pi a^2 \frac{T_d - T_a}{\delta}$   
 $\Rightarrow R_{th} = \frac{T_d - T_a}{P} = \frac{T_d - T_a}{\Phi_{th}(x=0)} = \frac{\delta}{\lambda \pi a^2}$   
 AN :  $R_{th} = \frac{\sqrt{\frac{148 \times 1,0 \times 10^{-3}}{2 \times 300}}}{148 \pi \times (1,0 \times 10^{-3})^2} = 34 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$
7. Pour évacuer la chaleur efficacement, il faut que  $P$  soit la plus grande possible donc que  $R_{th}$  soit la plus petite possible (pour une valeur donnée de  $T_d - T_a$ ).  
 $R_{th}(Al) = \frac{\sqrt{\frac{237 \times 0,5 \times 10^{-3}}{2 \times 300}}}{237 \pi \times (0,5 \times 10^{-3})^2} = 76 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1} > R_{th}(Si)$  : il faut choisir l'ailette en silicium de rayon 1mm plutôt que l'ailette en aluminium de rayon 0,5 mm.
8. Pour N ailettes en dérivation :  $R_{th} = \frac{R_{th,ailette}}{N}$   
 Or  $R_{th} = \frac{T_d - T_a}{P} = \frac{R_{th,ailette}}{N} \Rightarrow N = \frac{R_{th,ailette} \times P}{T_d - T_a}$   
 AN :  $N = \frac{34 \times 148}{60 - 25} \approx 1,4 \times 10^2$  (plus élevé que sur la photo)

## Problème 2 : Pertes calorifiques dans un spa

**9.** En régime stationnaire et en absence de source interne ou de fuite thermique, le flux thermique se conserve :

$$\Phi_{th} = cst. \text{ Par ailleurs, selon la loi de Fourier : } \Phi_{th} = -\lambda_{air} S \frac{dT}{dr} = -\lambda_{air} \times 2\pi r H \frac{dT}{dr}$$

$$\Rightarrow dT = -\frac{\Phi_{th}}{2\pi\lambda_{air}H} \frac{dr}{r} \text{ avec } \Phi_{th} = cst$$

$$\Rightarrow \int_{T_{int}}^{T_{ext}} dT = -\frac{\Phi_{th}}{2\pi\lambda_{air}H} \int_{d_{int}/2}^{d_{ext}/2} \frac{dr}{r} \Rightarrow T_{ext} - T_{int} = -\frac{\Phi_{th}}{2\pi\lambda_{air}H} \ln\left(\frac{d_{ext}}{d_{int}}\right) \Rightarrow R_p = \frac{T_{int} - T_{ext}}{\Phi_{th}} = \frac{1}{2\pi\lambda_{air}H} \ln\left(\frac{d_{ext}}{d_{int}}\right)$$

$$\text{AN : } R_p = 2,8 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

**10.** La résistance totale correspond à l'association en parallèle de :

- $R_p + R_{pc}$  (association série de la résistance conductive de l'air des parois + de la résistance convective due aux échanges air-parois extérieures) ;
- $R_t$  due au tapis d'herbe ;
- $R_s$  due aux échanges convectifs entre la surface de l'eau et l'air.

$$\Rightarrow \frac{1}{R_{th,tot}} = \frac{1}{R_p + R_{pc}} + \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s} \Rightarrow R_{th,tot} = \frac{1}{\frac{1}{R_p + R_{pc}} + \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s}} \quad \text{AN : } R_{th,tot} = 0,027 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

$$\text{11. } R_{th,tot} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{\mathcal{P}} \Rightarrow \mathcal{P} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th,tot}} \quad \text{AN : } \mathcal{P} = \frac{38 - 25}{0,027} = 4,8 \times 10^2 \text{ W}$$

**12. Système** : eau étudiée entre les instants  $t$  et  $t + dt$

$$\text{Transformation monobare } (P_{ext} = cste) : dH = \delta Q = -\Phi_{th} dt = -\frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th,tot}} dt$$

$$\Rightarrow m_{eau} c_{eau} dT_{int} = -\frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th,tot}} dt \Rightarrow \frac{dT_{int}}{dt} + \frac{T_{int}}{m_{eau} c_{eau} R_{th,tot}} = \frac{T_{ext}}{m_{eau} c_{eau} R_{th,tot}}$$

$$\text{La solution de cette équation différentielle s'écrit : } T_{int}(t) = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + T_{ext} \text{ avec } \tau = m_{eau} c_{eau} R_{th,tot}$$

$$\text{A l'instant initial : } T_{int}(t = 0) = T_{int,0} = A + T_{ext} \Rightarrow A = T_{int,0} - T_{ext}$$

$$\Rightarrow T_{int}(t) = (T_{int,0} - T_{ext}) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + T_{ext} \text{ avec } \tau = m_{eau} c_{eau} R_{th,tot} = \rho_{eau} \pi \left(\frac{d_{int}}{2}\right)^2 H c_{eau} R_{th,tot}$$

$$\text{13. AN : } \tau = 1,7 \times 10^5 \text{ s} = 47,2 \text{ h} \approx 2 \text{ j} ; \Delta t \approx 5\tau \approx 10 \text{ j}$$

Cette durée est très certainement trop élevée, des pertes thermiques ont été oubliées, principalement celle par évaporation. Le transfert thermique par rayonnement n'a pas été considéré, ni bien sûr aucune influence climatique tel que le vent, deux phénomènes qui peuvent influencer notamment le phénomène d'évaporation.

**14.** En présence de la couverture et de la toile de sol :

$$\frac{1}{R'_{th,tot}} = \frac{1}{R_p + R_{pc} + R_{couverture}} + \frac{1}{R_t + R_{toile}} + \frac{1}{R_s} \Rightarrow R'_{th,tot} = \frac{1}{\frac{1}{R_p + R_{pc} + R_{couverture}} + \frac{1}{R_t + R_{toile}} + \frac{1}{R_s}} > R_{th,tot}$$

$$\Rightarrow \tau' > \tau \Rightarrow \Delta t' > \Delta t : \text{le spa est mieux isolé.}$$

**Problème 3 : Spectrométrie de masse à temps de vol. Composition isotopique du chlore naturel**

**15. Référentiel :** terrestre supposé galiléen

**Système :** particule

**Bilan des forces extérieures :**  $\vec{F}_e$

**Principe fondamental de la dynamique :**  $m\vec{a} = \vec{F}_e$

$$\Rightarrow m\ddot{x} = \frac{qU}{d} \Rightarrow \ddot{x} = \frac{qU}{md} \Rightarrow v(t) = \dot{x} = \frac{qU}{md}t + v(t=0) = \frac{qU}{md}t \text{ avec } v(t=0) = v(I) = 0$$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{qU}{2md}t^2 \text{ avec } x(t=0) = x(I) = 0$$

**16.**  $x(t=t_a) = \frac{qU}{2md}t_a^2 = d \Rightarrow t_a = d \times \sqrt{\frac{2m}{qU}}$

$$\text{AN : } t_a = 1,0 \times 10^{-2} \times \sqrt{\frac{2 \times \frac{16 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}}}{1,6 \times 10^{-19} \times 20 \times 10^3}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ s} = 13 \mu\text{s}$$

**17.**  $v_o = \dot{x}(t_a) = \frac{qU}{md}t_a = \frac{qU}{md} \times d \times \sqrt{\frac{2m}{qU}} = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$

$$\text{AN : } v_o = 4,9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1,8 \times 10^6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$$

**18.**  $W_e = \vec{F}_e \cdot \vec{IO}$  car  $\vec{F}_e = \text{cste}$   $\Rightarrow W_e = \frac{qU}{d} \times d = qU$

TEC :  $\Delta E_c = W_e$  ( $\vec{F}_e$  unique force à considérer)

$$\Rightarrow E_c(O) - E_c(I) = qU \Rightarrow \frac{1}{2}mv_0^2 = qU \Rightarrow v_o = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

**19.** Le PFD donne :  $m\vec{a} = \vec{0} \Rightarrow v(t) = v_o \Rightarrow x(t) = v_o t \Rightarrow t_f = \frac{x(F)}{v_o} = \frac{L}{v_o} = L \times \sqrt{\frac{m}{2qU}}$

$$\text{AN : } t_f = 2,04 \times 10^{-6} \text{ s} = 2,04 \mu\text{s}$$

**20. a)** PFD :  $m\vec{a} = \vec{F}_f = -k\vec{v} \Rightarrow \frac{dv}{dt} + \frac{k}{m}v = 0$  en projection sur (Ox)  $\Rightarrow v(t) = v_o \times e^{-\frac{k}{m}t}$  (à  $v(t=0) = v_o$ )  $\Rightarrow x(t) = -\frac{m}{k}v_o \times e^{-\frac{k}{m}t} + B$

$$x(t=0) = 0 = -\frac{m}{k}v_o + B \Rightarrow B = \frac{m}{k}v_o \Rightarrow x(t) = \frac{m}{k}v_o \times \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right)$$

**b)**  $x(t_f) = L = \frac{m}{k}v_o \times \left(1 - e^{-\frac{k}{m}t_f}\right) \Rightarrow 1 - e^{-\frac{k}{m}t_f} = \frac{Lk}{mv_o} \Rightarrow e^{-\frac{k}{m}t_f} = 1 - \frac{Lk}{mv_o}$

$$\Rightarrow t_f = -\frac{m}{k} \ln \left(1 - \frac{Lk}{mv_o}\right) \quad \text{avec } v_o = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \Rightarrow t_f = -\frac{m}{k} \ln \left(1 - \frac{Lk}{m \sqrt{\frac{2qU}{m}}}\right) = -\frac{m}{k} \ln \left(1 - \frac{Lk}{\sqrt{2mqU}}\right)$$

$$\text{AN : } t_f = -\frac{\frac{16 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}}}{2,6 \times 10^{-22}} \ln \left(1 - \frac{1 \times 2,6 \times 10^{-22}}{\frac{16 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}} \times 4,9 \times 10^5}\right) = 2,1 \times 10^{-6} \text{ s} = 2,1 \mu\text{s}$$

L'influence des frottements est donc négligeable.

**21.** D'après les questions précédentes, le temps de vol dépend de la masse de la particule. Des particules de masses différentes arriveront donc à des instants différents au niveau du détecteur ; on peut donc différencier des isotopes entre eux.

**22.** Deux isotopes différents formant le chlore naturel, il y aura trois sortes de dichlore :  $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ ,

$^{37}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$  et  $^{35}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$ . Leurs masses étant différentes, il y aura donc trois pics visibles sur le spectre de masse du dichlore. Les rapports m/q pour les ions moléculaires issus des molécules précédentes valent respectivement 70, 74 et 72, ce qui correspond bien aux valeurs sur le spectre fourni.

23. a)  $x = \frac{2N_{35-35} + N_{35-37}}{N_{tot}} = \frac{2N_{35-35} + N_{35-37}}{2N_{35-35} + 2N_{35-37} + 2N_{37-37}}$

b) D'après le spectre, le rapport du nombre de molécules  $^{35}\text{Cl}$ - $^{35}\text{Cl}$  au nombre de molécules  $^{35}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$  vaut  $\frac{N_{35-35}}{N_{35-37}} = \frac{100}{63}$  et le rapport du nombre de molécules  $^{35}\text{Cl}$ - $^{35}\text{Cl}$  au nombre de molécules  $^{35}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$  vaut  $\frac{N_{35-35}}{N_{35-37}} = \frac{100}{10}$

$$\Rightarrow x = \frac{2N_{35-35} + N_{35-37}}{2N_{35-35} + 2N_{35-37} + 2N_{37-37}} = \frac{2N_{35-35} + \frac{63}{100}N_{35-35}}{2N_{35-35} + 2 \times \frac{63}{100}N_{35-35} + 2 \times \frac{10}{100}N_{35-35}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{2 + \frac{63}{100}}{2 + 2 \times \frac{63}{100} + 2 \times \frac{10}{100}} = 0,76$$

c)  $y = 1 - x = 0,24$

24. La masse molaire moyenne du chlore naturel, formé des isotopes  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  dans les proportions établies précédemment vaut donc :  $M_{moy} = xM(35\text{Cl}) + yM(37\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

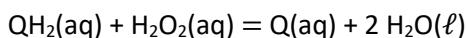
#### Problème 4

25. L'application de la loi de Hess donne  $\Delta_r H^\circ_a = -256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

26. Quantité de matière de  $\text{QH}_2(\text{aq})$  :  $n_1 = C_{\text{QH}_2}V = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  :  $n_2 = C_{\text{H}_2\text{O}_2}V = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Un tableau d'avancement sur la réaction (a) donne :



El)	$n_1$	$n_2$	0	0
-----	-------	-------	---	---

EF)	0	$n_2 - n_1$	$n_1$	$2n_1$
-----	---	-------------	-------	--------

Ainsi l'avancement  $\xi_a = n_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

D'autre part  $\Delta H_a = \xi_a \Delta_r H^\circ_a$

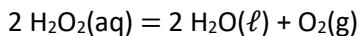
AN :  $\Delta H_a = -256 \text{ J}$

27. L'application de la loi de Hess donne  $\Delta_r H^\circ_b = -298 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On rappelle que l'enthalpie standard de formation du  $\text{O}_2(\text{g})$  est nul car c'est un corps simple dans son état standard de référence.

28. Quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  restant après (a) :  $n_2 - n_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Un tableau d'avancement sur la transformation (b) donne :



El)	$n_2 - n_1$	0	0
-----	-------------	---	---

EF)	0	$n_2 - n_1$	$\frac{1}{2}(n_2 - n_1)$
-----	---	-------------	--------------------------

Ainsi d'avancement  $\xi_b = \frac{1}{2}(n_2 - n_1) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

D'autre part  $\Delta H_b = \xi_b \Delta_r H^\circ_b$

AN :  $\Delta H_b = -149 \text{ J}$

**29.**  $\Delta H_{transfo} = \Delta H_a + \Delta H_b$

**30.** Hypothèses :

- Transformation monobare :  $\Delta H = Q$
- Transformation très rapide pouvant être considérée comme adiabatique :  $\Delta H = Q = 0$
- La quantité matière d'eau formée par (a) et (b) ( $2n_1 + n_2 - n_1 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) est négligeable devant la quantité de matière d'eau contenue dans la solution ( $n = \frac{m}{M} = \frac{1}{18} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ).

Le bilan enthalpique consiste à envisager un chemin fictif :

- Les transformations se déroulent à  $T_i = 298 \text{ K} = \text{cste}$  :  $\Delta H_{transfo} = \Delta H_a + \Delta H_b$
- Les produits assimilés à 1 mL (soit  $m = 1 \text{ g}$ ) de solution aqueuse sont chauffés de  $T_i$  à  $T_f$  :

$$\Delta H_{échauf} = mC_{p,m}(T_f - T_i)$$

Par extensivité de l'enthalpie :  $\Delta H = \Delta H_{transfo} + \Delta H_{échauf}$

$$\begin{aligned}\Delta H_a + \Delta H_b + mC_{p,m}(T_f - T_i) &= 0 \\ T_f &= T_i - \frac{\Delta H_a + \Delta H_b}{mC_{p,m}}\end{aligned}$$

AN :

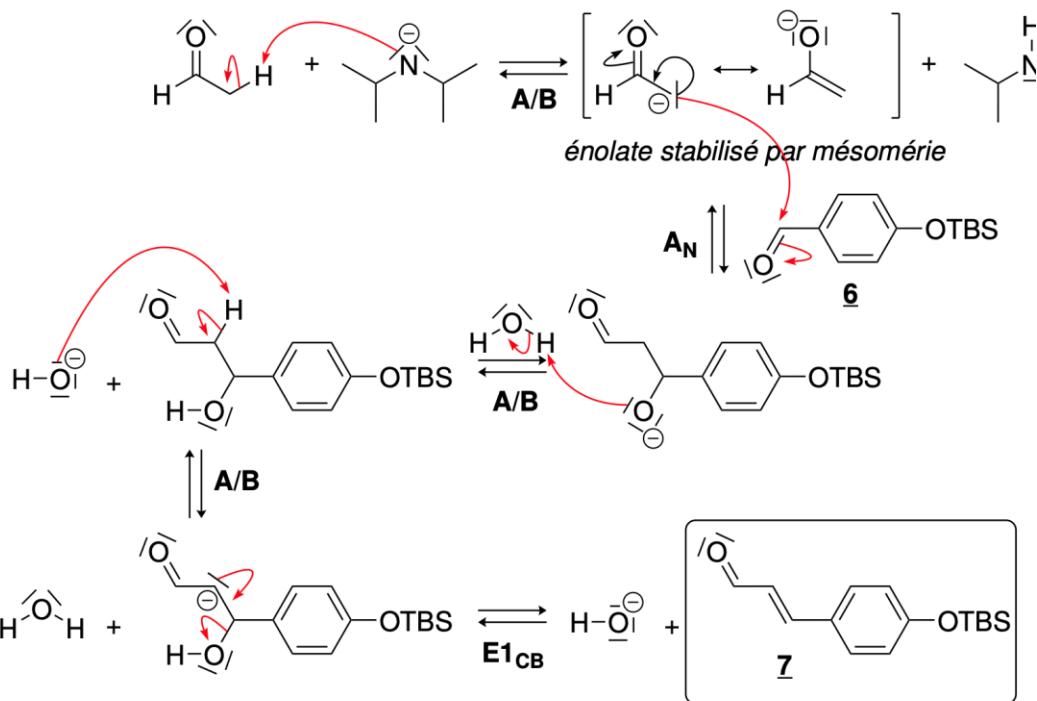
$$T_f = 298 + \frac{256 + 149}{4,18}$$

$$T_f = 395 \text{ K soit } 122^\circ\text{C}$$

**31.** A cette température, la solution devrait se vaporiser. Si cela n'est pas observé c'est que la température réellement obtenue est inférieure à 100 °C. En effet, les transformations n'est pas rigoureusement adiabatique et 100 % de la chaleur libérée par les transformations (a) et (b) n'est pas transmis à la solution.

#### Problème 5

**32.** Il s'agit d'une aldolisation suivie d'une crotonisation.

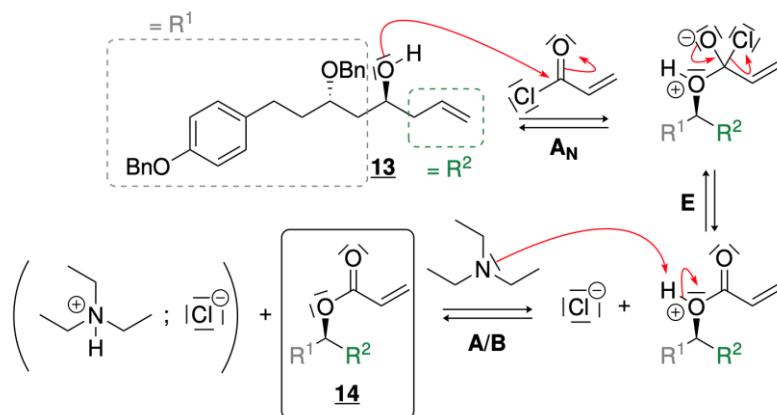


**33.** Au début de la synthèse, le phénol est protégé sous forme d'éther silyle, nécessaire pour pouvoir résister au dihydrogène gazeux en présence de catalyseur métallique (transformation **7** → **8**) (seule transformation réalisée entre la protection et la déprotection)

**34.** Le pKa d'un couple phénol / phénolate ( $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$ ) est plus bas que celui du couple alcool / alcoolate car la base phénolate est stabilisée par mésomérie. Ainsi, une base faible suffit pour déprotonner le phénol.

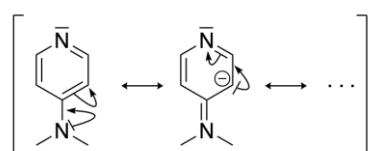
**35.** Transformation **12** → **13** : il s'agit de déprotéger sélectivement la fonction alcool protégée sous forme d'éther silyle (ne résistant pas aux acides, ici le CSA).

**36.** Il s'agit d'une formation d'ester par réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle. On observe le mécanisme classique d'addition-élimination :



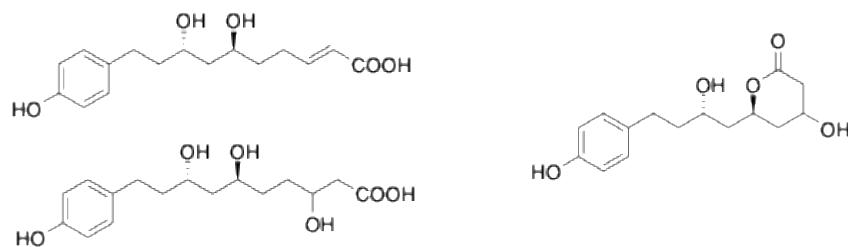
**37.** L'utilisation d'un solvant basique ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) empêche la formation de  $\text{HCl}$  gazeux.

**38.** Pour la DMAP, c'est l'atome d'azote inclus dans le cycle qui est le plus susceptible de fixer un proton, car le doublet non liant de l'autre atome d'azote est inclus dans un système conjugué :

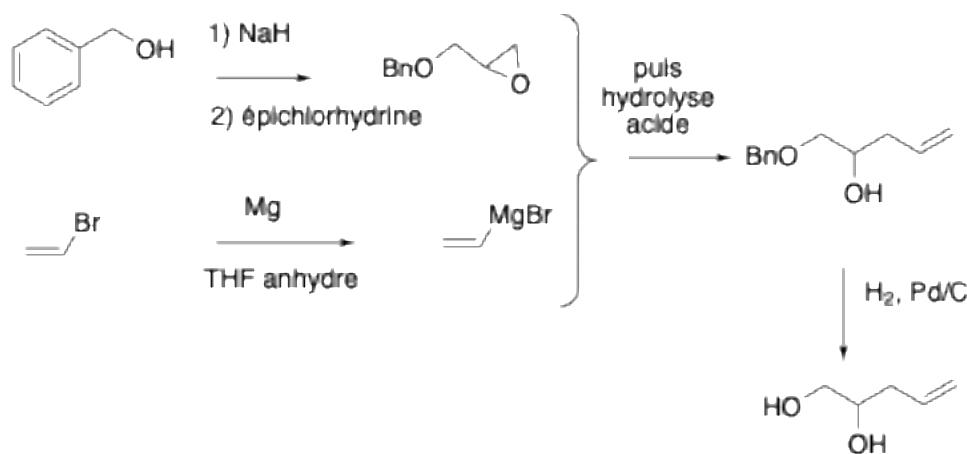


**39.** L'épidodonéine présente un alcène et une fonction ester, susceptible de réagir en milieu acide aqueux : hydrolyse des esters et hydration des alcènes.

Exemples de produits de dégradation possibles :



**40.** Stratégie possible :



**41.** La formation de l'éther benzylique ROBn permet d'éviter la substitution nucléophile de l'épichlohydrine par l'organomagnésien au niveau de l'atome de chlore.