

Devoir surveillé de chimie n°5

Samedi 24 Janvier 2026

Durée : 1h30

L'utilisation d'une calculatrice en mode examen est autorisée pour cette épreuve

Problème 1 : étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

DONNÉES relatives au problème 1

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S_m° à 298K, supposées indépendantes de la température

	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-395		-201	-242
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	214	131	238	189

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Le dioxyde de zirconium ZrO₂ ou zircone, est considéré, au même titre que le charbon solide C(s), comme un support stable de différents catalyseurs métalliques^{1,2} et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircone est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (1), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction (1), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous:



- Déterminer le nombre de degrés de libertés ou variance d'un système physico-chimique siège de la transformation modélisée par la réaction (1), pour lequel un état d'équilibre est atteint. Indiquer ce que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques, sans autre composé initialement présent.
- Calculer, à 298 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). Commenter les signes de ces grandeurs de réaction.
- Déterminer, à 298K, la constante d'équilibre thermodynamique K° de la réaction.

On considère un système dans lequel seuls les réactifs sont introduits initialement dans les proportions stœchiométriques, la quantité de matière initiale de dioxyde de carbone étant notée n_0 . On note le r le rendement en méthanol formé au cours de la réaction (1). La transformation se déroule à 298 K sous la pression totale $P = 1 \text{ bar}$.

- Définir le rendement r en méthanol formé à l'équilibre au cours de la réaction (1).
- Montrer que la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1) vérifie la relation :

$$Q_{r,eq} = \frac{4r^2(2-r)^2}{27(1-r)^4} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

En déduire l'expression de $\sqrt{Q_{r,eq}}$.

- Déterminer une valeur de r dans les conditions mises en œuvre par l'expérimentateur.

¹ Thèse, Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂, Sofiane ARAB, 2018

² Thèse, Hydrogénation catalytique de CO₂ en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD, Maxwell Josias QUEZADA FELIZ, 2020

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol r , exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $r(T)$ sont représentées **figure 1** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques.

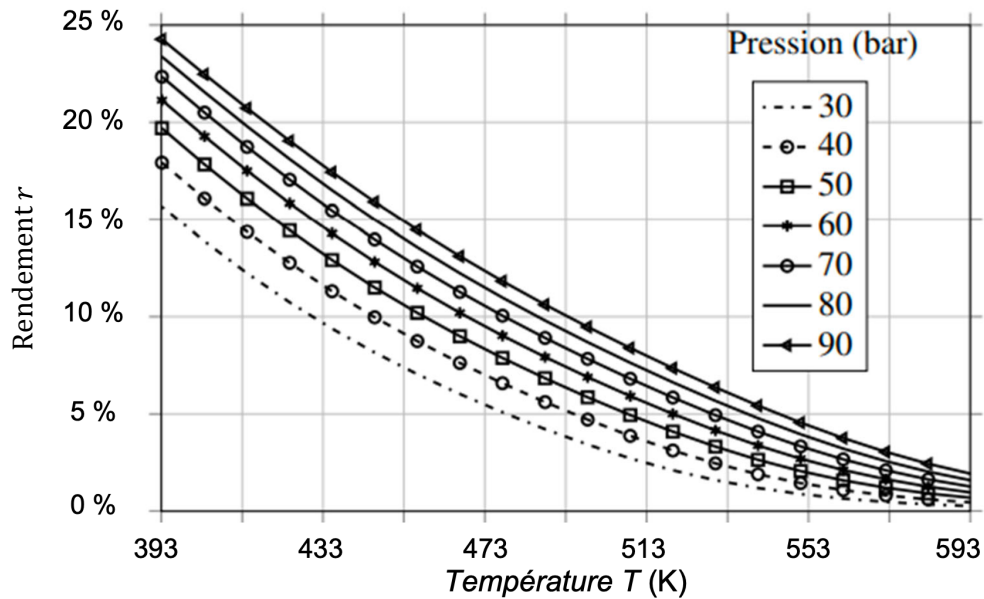


Figure 1 - Courbes représentatives du rendement en méthanol r à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

7. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol r à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.
8. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol r , à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 2** représente l'évolution du rendement en méthanol r , mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (1). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques.

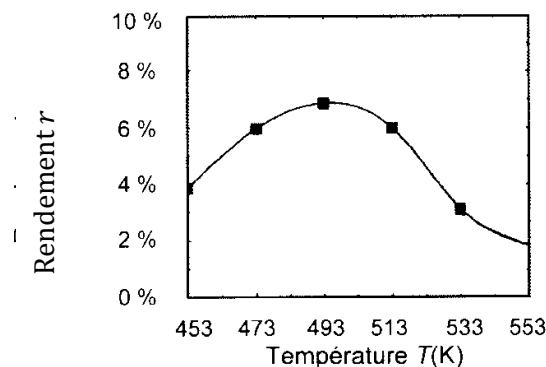


Figure 2- Rendement en méthanol r , en fonction de la température T , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (1)

9. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol r représentée **figure 2**.

Problème 2 : synthèse de l'acide jasmonique

DONNÉES relatives au problème 2

Données de spectroscopie RMN ^1H :

Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques

Atomes d'hydrogène	-CH=O	-CH=C-	-CO-O-CH-	-CH-C=C-	-CH-C
δ (ppm)	9,5 - 10,0	4,5 - 7,0	3,5 - 4,5	1,5 - 2,5	0,9 - 1,3

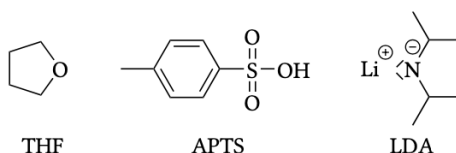
Données de spectroscopie infrarouge :

Gamme de nombres d'onde de quelques liaisons caractéristiques

Liaison	O-H(alcool)	C _{trigonal} -H	C _{tétraédrique} -H	C=C(non conjuguée)	C=C(conjuguée)
σ (cm ⁻¹)	3 300 - 3 600	3 000 - 3 100	2 800 - 3 000	1 640 - 1 680	1 600 - 1 650

Liaison	C=O(ester)	C=O(carbonyle)	C=O(carbonyle conjugué)
σ (cm ⁻¹)	1 700 - 1 750	1 700 - 1 730	1 660 - 1 700

Formules semi-développées de composés organiques :



Le jasmonate de méthyle **4** (figure 1) est impliqué dans la stratégie de défense des plantes. Le schéma de la synthèse du jasmonate de méthyle **4** proposé par A.I.Meyers³ et N.Nazarenko est décrit figures 2 et 3.

Les structures des composés THF, LDA et APTS sont présentées dans les données.

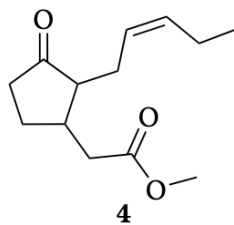


Figure 1 – Structure du jasmonate de méthyle **4**

- Justifier le caractère acide des protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé **5** (figure 2). Écrire la formule de l'anion **5'** obtenu par l'action du butyllithium (BuLi) sur la molécule **5**.
- En justifiant votre choix, écrire le mécanisme de la réaction entre l'anion **5'** et le réactif **6**.

Le composé **7** est ensuite transformé en un composé activé **8** qui peut réagir avec l'organomagnésien **9** pour donner le composé **10**.

³ Application to the Synthesis of Methyl Jasmonate A.I. Meyers, N. Nazarenko, J. Org. Chem, Vol 38, N°1, 1973

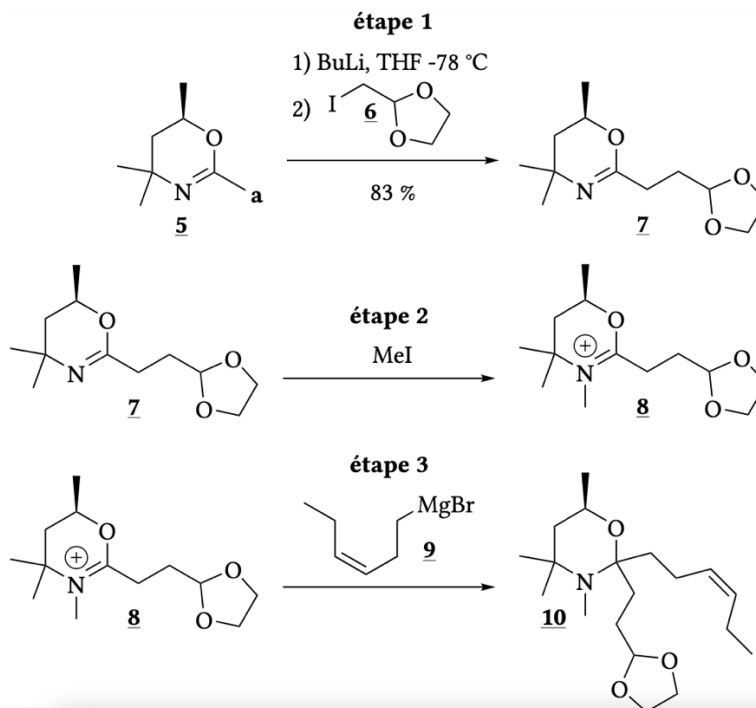


Figure 2 – Schéma de synthèse du composé **10**

- Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organomagnésien **9** à partir des réactifs de votre choix. Indiquer succinctement les précautions expérimentales à mettre en place et proposer, en justifiant, un solvant possible.
- Identifier, en justifiant, les sites nucléophile et électrophile impliqués dans la formation du composé **10**. En comparant les électrophilites respectives des composés **7** et **8**, proposer un intérêt à la réalisation de l'étape 2 avant l'ajout de l'organomagnésien.

Le composé **10** est obtenu sous forme de deux stéréoisomères de configuration dont l'un est majoritaire.

- Dessiner les deux isomères de **10** obtenus. Identifier la relation de stéréoisomérisie reliant les isomères de **10**. En déduire si une séparation par une technique usuelle de laboratoire des deux composés est envisageable.

En réalité, aucune séparation n'est réalisée.

- Discuter ce choix au regard de la suite de la synthèse (figure 3).

Le composé **10** présente une fonction N-O acétal (fonction similaire à un acétal pour lequel un atome d'oxygène a été substitué par un atome d'azote).

- En supposant une réactivité similaire entre la fonction N-O acétal et la fonction acétal, proposer un mécanisme de l'hydrolyse du N-O acétal lors de l'étape 4. Le mécanisme de l'hydrolyse de la fonction acétal n'est pas attendu.

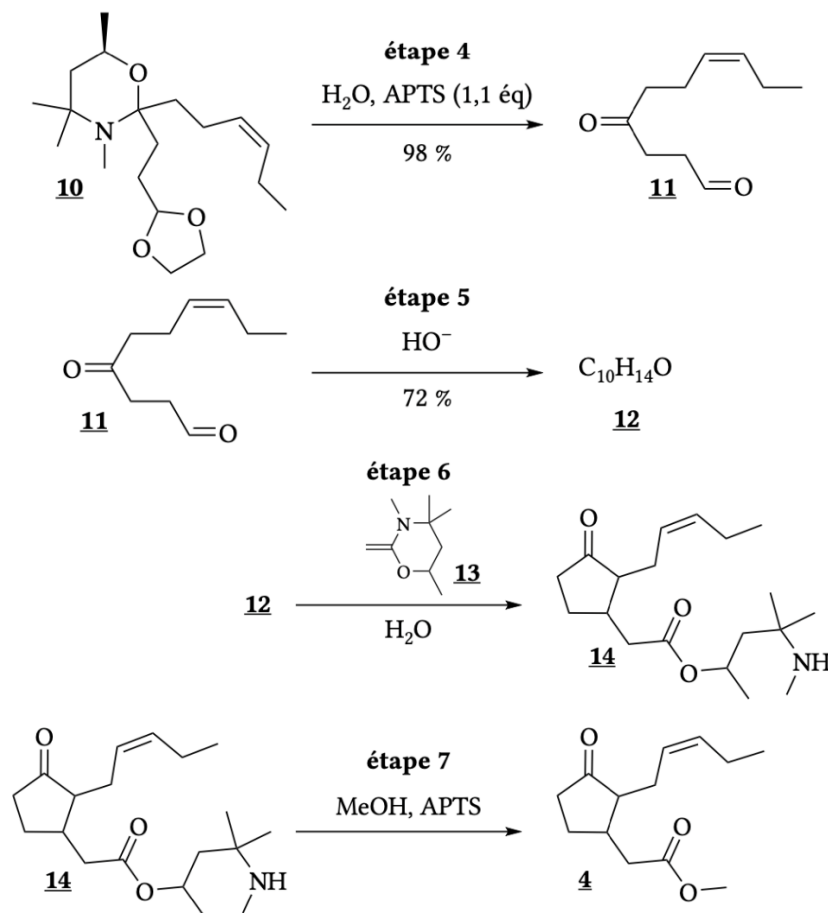


Figure 3 – **Schéma de synthèse du composé 4.** Abréviation utilisée : éq = équivalent.

Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Le jasmonate de méthyle **4** est obtenu par la suite d'étapes 5, 6 et 7 (figure 3). Il est analysé par spectroscopie RMN du ^1H dans le chloroforme deutérié CDCl_3 .

Signaux présents sur le spectre RMN du ^1H dans CDCl_3 :

$\delta(\text{ppm})$: 5,38 (2H, massif) ; 3,70 (3H, s) ; 1,52 – 2,8 (12H) ; 0,96 (3H, t, $J = 7 \text{ Hz}$)

8. Attribuer les signaux à 5,38 ppm, à 3,70 ppm et à 0,96 ppm du jasmonate de méthyle **4**. Pour chaque signal, il est attendu le déplacement chimique, l'intégration et une justification de la multiplicité. Présenter les résultats sous forme d'un tableau.

Le composé **12** (figure 3) est obtenu par une séquence de type aldolisation-crotonisation. Sa formule brute est $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Le spectre infrarouge du composé **12** présente, entre autres, des bandes remarquables vers 1690 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} . Ce

9. Donner la structure topologique plane du composé **12**. Attribuer les bandes d'absorption observées en infrarouge.

Lors de l'étape 6, le composé **12** est transformé pour obtenir le composé **14**. Le mécanisme de cette transformation implique de nombreuses étapes. Afin d'en simplifier son étude, une molécule modèle **15** est utilisée pour la représentation des premières étapes du mécanisme réactionnel présenté figure 4.

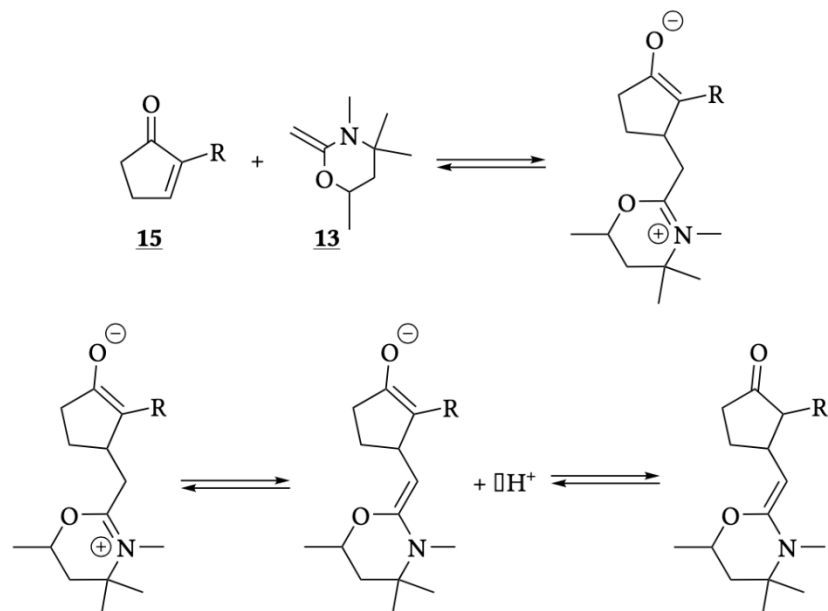
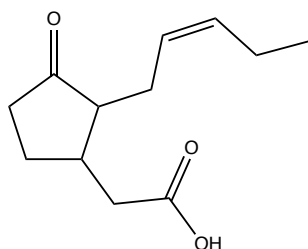


Figure 4 - Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6

10. Dans l'annexe à rendre avec la copie, (il s'agit d'une copie de la Figure 4) compléter le mécanisme réactionnel de la figure 4 en y faisant figurer les flèches courbes et les doublets non liants. Pour la première étape, indiquer les sites nucléophile et électrophile.

L'acide jasmonique **1** (figure 5) est obtenu par transformation du jasmonate de méthyle **4**.



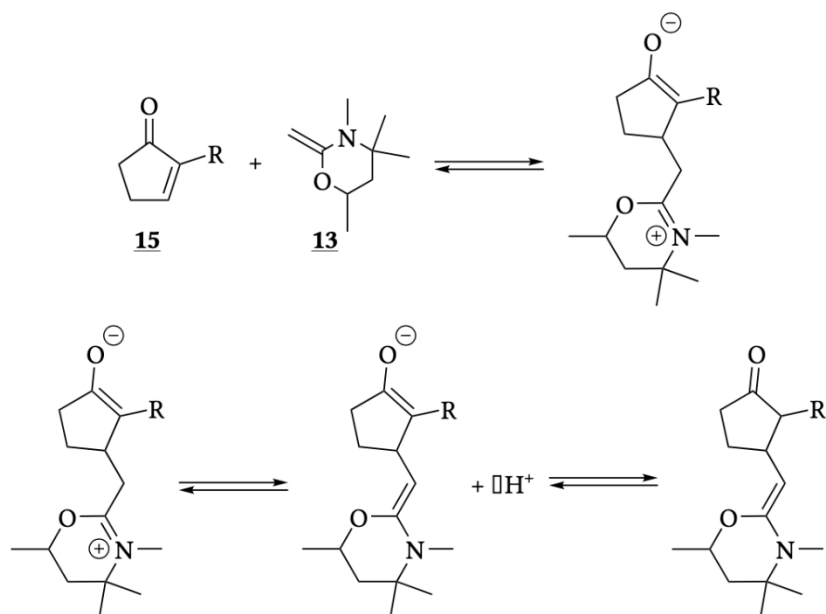
Acide jasmonique

Figure 5 - Structure de l'acide Jasmonique

11. Proposer les conditions expérimentales permettant la préparation de l'acide jasmonique **1** à partir du jasmonate de méthyle **4**.

NOM :

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE



DS 5 : Physique**Samedi 24 janvier 2026 – Calculatrices autorisées en mode examen****Durée : 1h30****Problème I – « S’il vous plaît ... dessine-moi un mouton ! »**

Le sujet s’intéresse à un mammifère particulier, le mouton, un des tous premiers domestiqués par l’homme, entre le 11^e et le 9^e siècle avant J.-C. en Mésopotamie. C’est un animal clé dans l’histoire de l’agriculture.

Document 1 (vigifermes.org, pour le bien-être de l’animal et de l’éleveur, consulté en 2018)

Exposition à de basses températures

Les moutons sont naturellement adaptés pour supporter de très basses températures mais leur résistance au froid dépend de plusieurs facteurs : la race, l’âge, l’état du pelage... Un mouton qui a une épaisse toison et qui est protégé de l’humidité pourra supporter des températures qui descendent en dessous de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, un mouton tondu doit être protégé du froid. [...]

La température d’un mouton en bonne santé se situe entre $38,5$ et $39,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sa longueur moyenne va de 1 m à $1,50\text{ m}$.

Nous allons essayer de construire un modèle thermodynamique pour expliquer comment la brebis maintient sa température de consigne $\theta_{eq} = 39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

I.1 - Propriétés de la toison de laine

La laine, matière première renouvelable, est une fibre aux propriétés uniques : flexible, légère, élastique, solide protégeant du chaud comme du froid, difficilement inflammable (s’enflamme à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), isolant phonique, absorbeur d’humidité, facile à teindre et 100% biodégradable. Les fils de laine ont un diamètre qui varie de $20\text{ }\mu\text{m}$ pour les moutons Mérinos à $40\text{ }\mu\text{m}$ pour les races écossaises.

Une toison de laine va être caractérisée par une valeur de conductivité thermique λ_l supposée homogène et une valeur de capacité thermique massique c_l . On considèrera par la suite une laine « moyenne » caractérisée par une conductivité thermique $\lambda_{laine} = 0,040\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1. Énoncer la loi de Fourier en symétrie axiale, relative à la diffusion thermique. Préciser la signification physique de chacun des termes ainsi que leurs unités.

On modélise la toison du mouton par un assemblage de parallélépipèdes de laine. On considère un parallélépipède, de longueur L , de hauteur ℓ et d’épaisseur e petite ($e \ll L$ et $e \ll \ell$), constitué d’un matériau homogène de conductivité λ_l , de masse volumique μ_l et de capacité thermique massique c_l (**figure 1**). Sa face intérieure en $z = 0$ est maintenue à une température T_{int} et sa face extérieure en $z = e$ à une température T_{ext} et on considère le régime permanent atteint. Les températures, sauf avis contraire, sont en $^{\circ}\text{C}$.

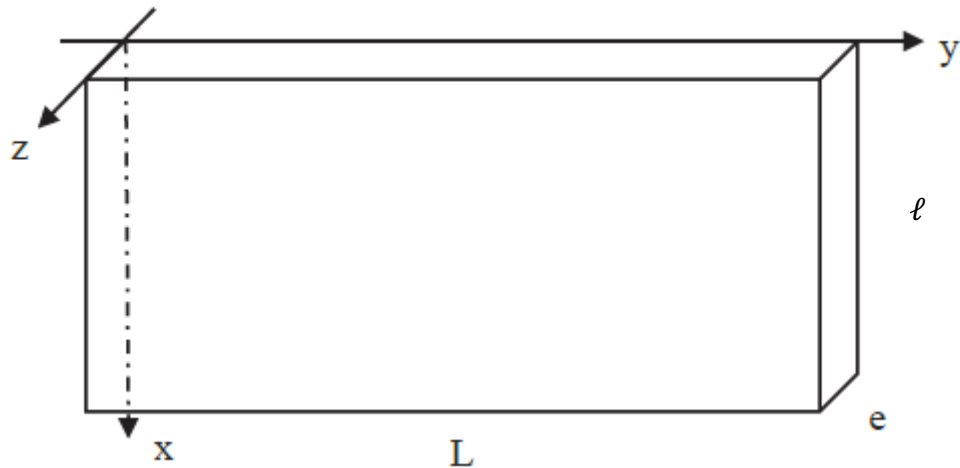


Figure 1 - Géométrie du conducteur thermique

2. Faire un bilan énergétique sur la tranche de matériau comprise entre z et $z + dz$ et montrer que le flux est conservatif en régime permanent.
3. Définir puis établir l'expression de la résistance thermique du matériau en fonction de ses caractéristiques géométriques et de sa conductivité thermique λ_l .

I.2 - Équilibre thermique d'une brebis (situation de confort)

On modélise la brebis debout par un parallélépipède plein, de température uniforme $\theta_{eq} = 39^\circ\text{C}$, de longueur $L = 100\text{ cm}$ et de section carrée de côté $\ell = 30\text{ cm}$. Le corps de la brebis est entouré d'une épaisseur qui vaut $e = e_M = 10\text{ cm}$ de laine.

La situation est représentée en **figure 3** et en **figure 4**.



Figure 3 - Modélisation de la brebis

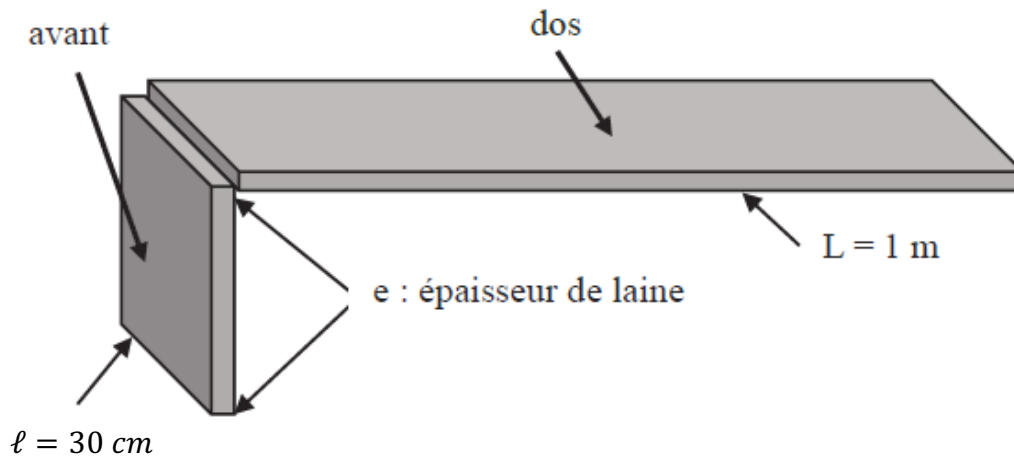


Figure 4 - Modélisation de la toison
Seules les parties lainières du dos et de l'avant ont été schématisées

4. Indiquer comment sont associées les différentes résistances thermiques correspondant aux pavés de laine décrits en figures 3 et 4. Justifier la réponse.
5. Exprimer la résistance R_{diff} de cette carapace de laine en négligeant les effets de bords, en fonction de L , ℓ , e et λ_l . Évaluer son ordre de grandeur.

Dans la suite du sujet, on prendra $S = 1,38 \text{ m}^2$. On doit tenir compte de deux autres phénomènes d'échanges thermiques : la conducto-convection (d'autant plus importante que le vent est fort) et le rayonnement thermique toujours présent.

La loi de Newton, relative au phénomène de conducto-convection, correspond à un flux thermique reçu par la brebis égal à

$$\varphi_{cc} = hS(T_{ext} - T_{air})$$

avec T_{ext} la température de la surface extérieure de la brebis en contact avec l'air de température T_{air} . On prendra un coefficient de Newton laine/air égal à $h = 4,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

6. En déduire en fonction de h , L et ℓ la résistance de conducto-convection R_{cc} à introduire dans notre modèle de brebis. Évaluer son ordre de grandeur.

Le phénomène de rayonnement introduit une résistance supplémentaire R_r . Comme la température de l'air est assez proche de celle de l'animal, la puissance P_r due au rayonnement thermique sortant de la surface extérieure de la brebis s'exprime sous la forme

$$P_r = KS(T_{ext} - T_{air})$$

avec S l'aire de la surface extérieure de la brebis, T_{ext} la température de cette surface en contact avec l'air de température T_{air} . La constante K a pour valeur $K = 5,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

7. Exprimer la résistance thermique de rayonnement R_r en fonction de K , L et ℓ . Faire l'application numérique.
8. Faire un schéma du montage de ces trois résistances placées entre la température interne de la brebis $T_{int} = \theta_{eq} = 39^\circ \text{C}$ et la température de l'air T_{air} . Évaluer numériquement la valeur R de la résistance équivalente de la brebis.

La brebis est dans un confort climatique pour la température de l'air égale à $T_0 = 5^\circ \text{C}$.

En plus des phénomènes de diffusion, conducto-convection et rayonnement, il y a évaporation d'eau par sudation.

La brebis émet de la vapeur d'eau par les voies respiratoires en toute situation avec un débit de masse égal à :

$$D_m = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

pour une température extérieure supérieure à $5,1^\circ\text{C}$.

L'enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température, vaut $\Delta_{vap}h^\circ = 2\,500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

9. Expliquer pourquoi le phénomène de sudation correspond à une perte thermique pour la brebis. Exprimer la puissance thermique perdue par évaporation en fonction de $\Delta_{vap}h^\circ$ et de D_m pour la brebis.

I.3 - Déséquilibre thermique d'une brebis (situations de stress et de danger)

La thermorégulation est due à des productions internes de chaleur (thermogenèse liée au métabolisme et à l'activité physique) et à des déperditions de chaleur au niveau de la respiration et de la peau (thermolyse).

Dans une situation où l'air environnemental est en dehors de la zone de confort, c'est-à-dire si la température de l'air T_{air} change, la brebis va se réchauffer ou se refroidir et éventuellement transpirer. On peut alors établir un modèle thermique de la brebis qui est le suivant :

Dans ce modèle, on négligera la capacité thermique de la toison devant celle du corps de la brebis. On assimile la brebis à un volume d'eau de masse volumique $\mu = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de capacité thermique massique $c = 4\,200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, de volume $V = \ell^2 \cdot L$ et de température uniforme dans son volume $T(t)$. On admet que dans ce modèle, les variations de température de l'ensemble de la brebis sont suffisamment lentes pour utiliser les notions de résistances. On note p_m la puissance apportée par le métabolisme et T_{air} la température extérieure de l'air. Dans le cadre de ce modèle, on peut montrer que la température $T(t)$ de la brebis suit l'équation différentielle :

$$\frac{dT(t)}{dt} + \frac{T(t) - T_{air}}{R\mu L\ell^2 c} = \frac{1}{\mu L\ell^2 c} (-D_m \Delta_{vap}h^\circ + p_m) \quad (A)$$

où R désigne la résistance thermique de la brebis.

10. Exprimer la variation d'enthalpie dH de la brebis dans ce modèle pendant une durée élémentaire dt , en fonction de c , μ , ℓ , L , dt et $\frac{dT}{dt}$.
11. Indiquer quels sont les différents transferts thermiques reçus par la brebis.
12. Retrouver alors l'équation différentielle (A) proposée ci-dessus.
13. Donner l'expression du temps caractéristique τ des variations de la température de la brebis. Faire l'application numérique et commenter.
14. Déterminer vers quelle température T_{lim} tend $T(t)$ aux temps longs d'après le modèle thermique. Préciser dans quel cas elle est plus grande que celle de l'air et interpréter physiquement la réponse.
15. Résoudre l'équation différentielle et tracer l'allure de $T(t)$. On supposera que la température initiale de la brebis vaut $T(t=0) = \theta_{eq} = 39^\circ\text{C}$, la puissance métabolique $p_m = 18 \text{ W}$ et $T_{air} = 17^\circ\text{C}$.

I.4 - Réponse d'un groupe de brebis (bonus si vous avez terminé tout le reste)

Les brebis se serrent les unes contre les autres en situation de stress thermique dû au froid extérieur. Supposons que le berger ait un troupeau de 6 brebis non tondues. Plusieurs regroupements sont possibles comme indiqué en figure 5.

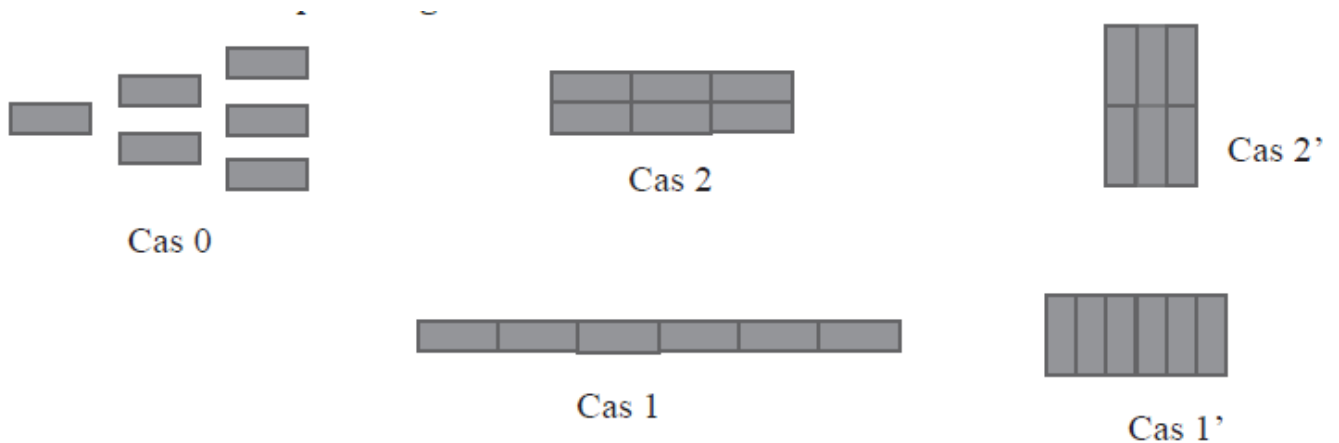


Figure 5 - Regroupements possibles de 6 brebis

16. Évaluer la diminution de surface en contact avec l'air par rapport aux brebis isolées dans les cas 1, 1', 2 et 2' en fonction de ℓ et $X = L/\ell = 3,3$ (Longueur L et section carrée de côté ℓ telles que définies dans la **figure 4**). Quel sera le cas de plus faible conductance thermique ? Dans quelle configuration les brebis ont-elles intérêt à se regrouper ? Quelle sera la diminution relative moyenne de métabolisme nécessaire au maintien de la température interne induite par le regroupement ? Certaines ont-elles intérêt à changer de place de temps en temps ?

Problème II – Traitement du signal reçu par une sonde ultrasonore

L'évaluation des risques de sténoses vasculaires chez un patient, nécessite d'estimer localement la vitesse de l'écoulement du sang. Pour cela, on utilise une technique d'échographie Doppler. Le principe de cette mesure est le suivant : une sonde émet une onde ultrasonore de célérité c et de fréquence f_0 . Une hématie (globule rouge) se déplaçant à la vitesse v renvoie cette onde à une fréquence f_2 légèrement différente. La connaissance du décalage en fréquence $|f_0 - f_2|$ permet de connaître la vitesse de l'hématie.

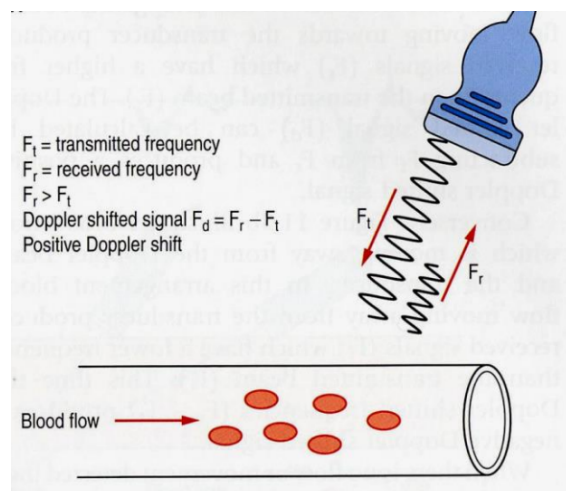
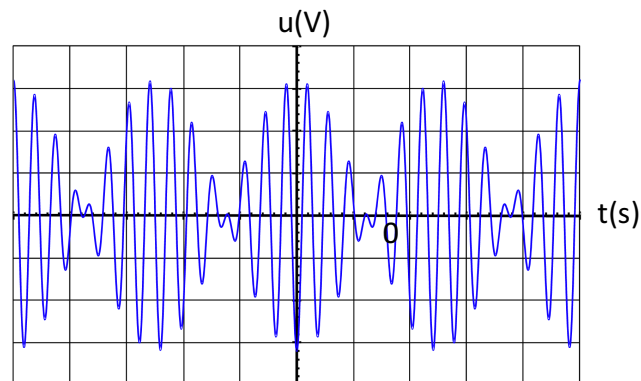


Figure : principe de la mesure de la vitesse des hématies

En pratique, le signal d'entrée qui parvient au récepteur est composé de différentes fréquences :

- la fréquence $f_0 + f_2$
- la fréquence $|f_0 - f_2|$.

L'allure de ce signal, enregistré sur un oscilloscope selon un montage non détaillé, est la suivante :



1. Indiquer si ce signal est périodique. Indiquer s'il est sinusoïdal. Répondre très succinctement.

On désire filtrer le signal pour ne garder que la composante qui décrit la vitesse des hématies.

On considère pour cela le filtre, représenté sur la *Figure 1*. On se place en régime sinusoïdal forcé, de pulsation ω . À toute fonction sinusoïdale $f(t) = f_0 \cos(\omega t + \phi)$, on associe sa représentation complexe $\underline{f} = f_0 \exp[j(\omega t + \phi)]$. Le filtre est constitué d'une résistance R et d'un condensateur de capacité C . On supposera que la tension à l'entrée provient de la mesure effectuée par la méthode Doppler et que ce signal est sinusoïdal de la forme $v_e(t) = v_0 \cos(\omega t)$. La tension de sortie est notée $v_s(t)$.

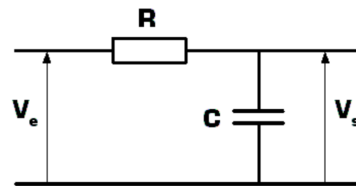
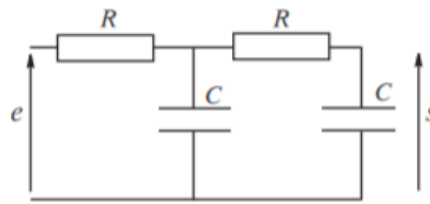


Figure 1 : schéma du filtre

2. Donner les équivalents d'un condensateur à basse et haute fréquences.
3. En déduire le comportement de ce filtre à basse et haute fréquence. Déterminer à quel type de filtre cela correspond et justifier son intérêt dans la situation présente.
4. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\underline{v_s}(t)$.
5. En déduire la fonction de transfert $\underline{H} = \frac{\underline{v_s}}{\underline{v_e}}$
6. Exprimer le gain G . Représenter l'allure de G en fonction de la fréquence et vérifier la cohérence de la réponse à la question 3.
7. Donner la définition et retrouver l'expression de la pulsation de coupure. En déduire la bande passante.
Application Numérique : Calculer la valeur de la fréquence de coupure pour une résistance $R = 3 \text{ k}\Omega$ et une capacité $C = 20 \text{ nF}$.
8. La fréquence de l'émetteur est égale à $f_0 = 4,0 \text{ MHz}$. Une mesure effectuée au niveau de l'aorte par la sonde conduit à une différence de fréquence $f_2 - f_0$ égale à $2,0 \text{ kHz}$. Le filtre précédent est-il efficace ?
9. Représenter le spectre du signal avant et après passage dans le filtre.

On utilise maintenant le filtre ci-dessous :



10. Préciser la nature de ce filtre.

Les deux dernières questions sont des bonus si vous avez traité tout le reste :

11. Montrer que sa fonction de transfert se met sous la forme :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + 3jx + (jx)^2} \quad \text{avec } x = RC\omega$$

12. Déterminer l'expression de sa fréquence de coupure et réaliser l'application numérique. Expliquer en quoi ce filtre est plus efficace que le premier étudié.