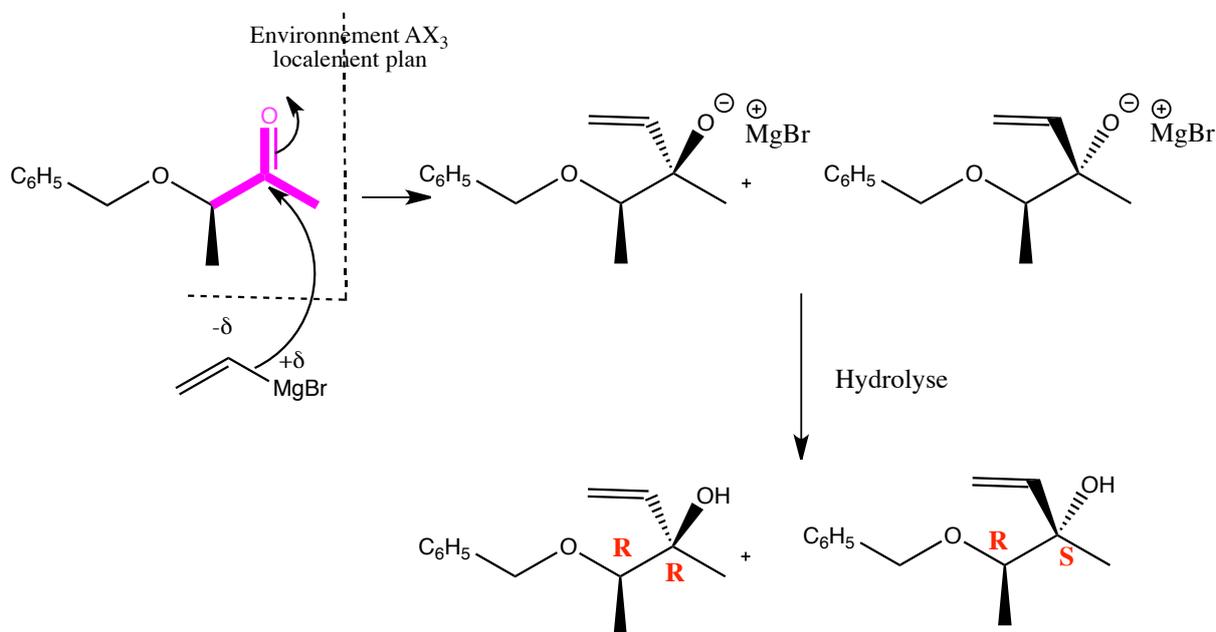


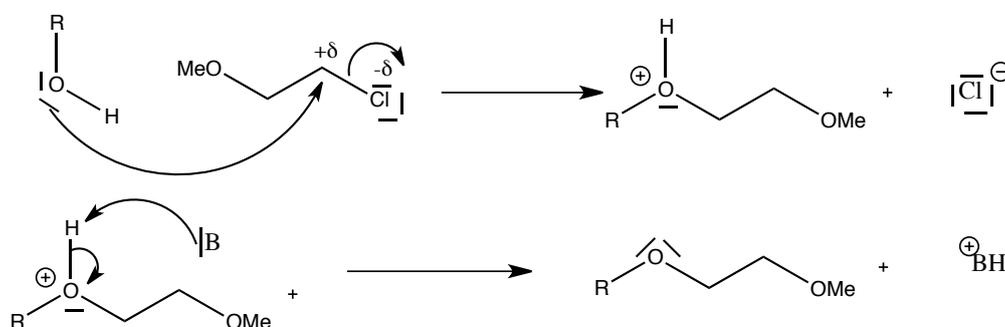
DS1 orga correction

- 1) L'organomagnésien s'additionne sur les deux faces du carbone du groupement carbonyle localement plan. Cette addition nucléophile n'est sans doute pas équiprobable du fait de la présence d'un autre centre stéréogène dans la molécule.



Après hydrolyse acide, les molécules obtenues sont diastéréoisomères.

- 2) D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, l'isomère (R,R) est celui identifié ci-dessus (justification des ordres de priorité apparente sur la copie)
- 3) Stéréosélectivité
- 4) Il s'agit d'une réaction de S_N. Le mécanisme réactionnel envisagé est sans doute plutôt une S_N2 car le carbocation issu de l'halogénoalcane est primaire et non stabilisé par mésomérie.
- 5) Mécanisme S_N2 :

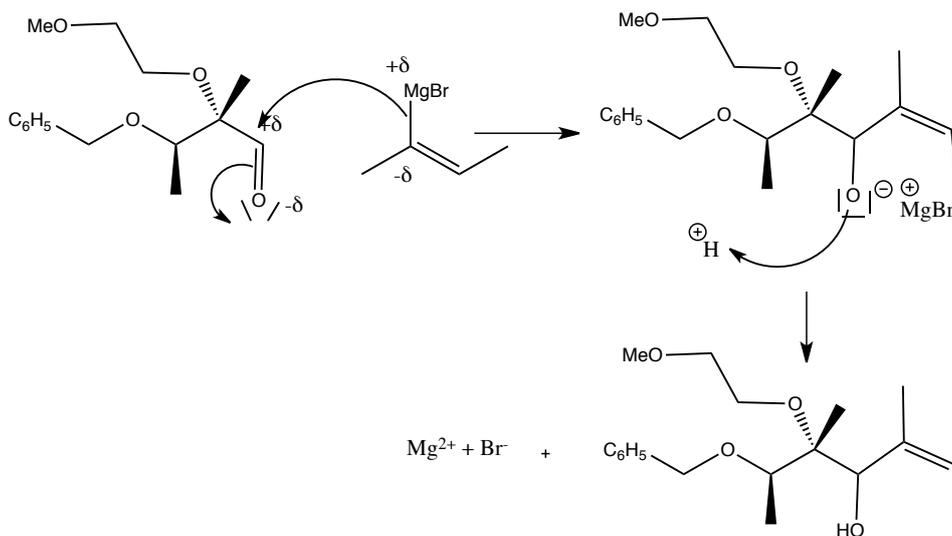


- 6) Il faut du magnésium en copeaux Mg(s). On peut également utiliser de l'éther diéthylique (CH₃CH₂)₂O. L'équation de la réaction s'écrit :



Afin d'obtenir un milieu rigoureusement anhydre, on place la verrerie et magnésium à l'étuve, le réfrigérant est surmonté d'une garde à chlorure de calcium anhydre et les réactifs sont anhydres (solvant conservé sur tamis moléculaires ; magnésium à l'étuve).

7) Mécanisme réactionnel :



8) Il s'agit d'une élimination favorisée par chauffage en milieu basique (NaOH)

9) Il s'agit d'une réaction d'oxydation (passage d'un alcool primaire à un aldéhyde).

$$10) R_f = \frac{\text{hauteur tache}}{\text{hauteur front du solvant}}$$

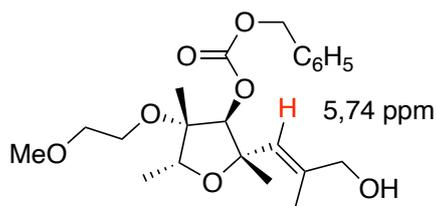
$$R_{f,14} = \frac{h_{14}}{H} = \dots \text{ et } R_{f,15} = \frac{h_{15}}{H} = \dots$$

AN : à faire en fonction de la taille de la figure à la fin ...

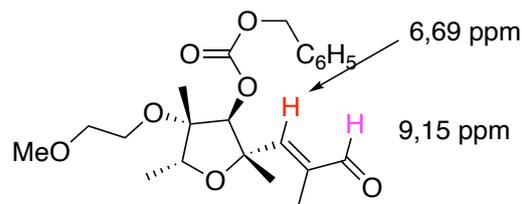
La plaque de silice possède de groupe hydroxyle qui favorise la création de liaisons hydrogène. Ainsi, l'alcool 14 développera plus d'affinité pour la plaque que l'aldéhyde

$$15 : R_{f,14} < R_{f,15}$$

11) Attribution des signaux de RMN ¹H



14



15

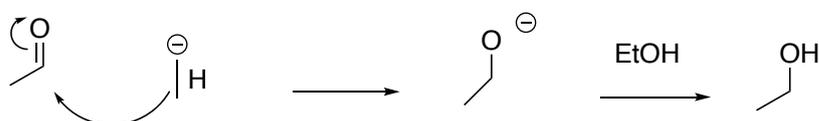
12) Bande large entre 2600 et 3200 cm^{-1} : vibration de la liaison O—H de l'acide carboxylique.

Bande à 1710 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O de l'aldéhyde.

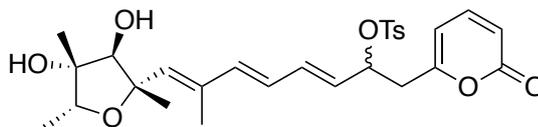
13) Réduction par tétrahydroborate de sodium dans l'éthanol : NaBH_4 , EtOH.

14) NaBH_4 est donneur d'hydrure H^- .

Mécanisme (A_N) :



15) Structure de **20** :

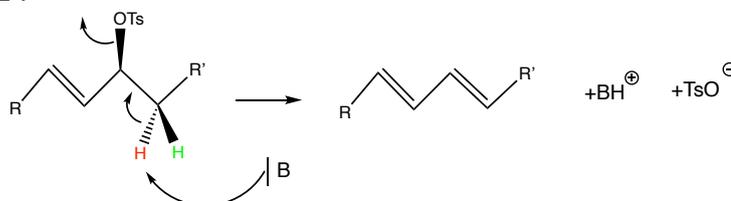


La pyridine permet de capter le chlorure d'hydrogène HCl qui se dégage lors de la formation de l'ester sulfonique **20**.

16) Il s'agit d'une activation nucléofuge. Le groupement -OTs active le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle -OH car son départ conduit à une base faible (stabilisée par mésomérie, voir cours)

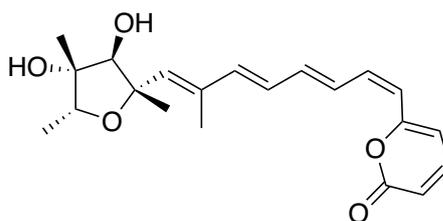
17) Le composé **19** comporte trois groupes hydroxyles. On peut penser que le chlorure de tosylo se fixe sur le moins encombré.

18) Mécanisme E2 :

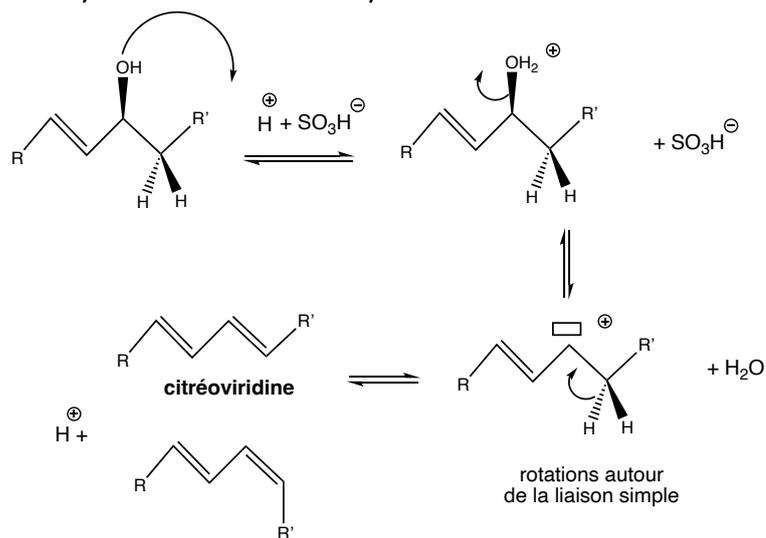


Le proton acide est en anti du groupe partant. Le carbone β comporte de protons acides, ce qui permet l'accès aux alcènes de configuration E et Z. D'après la règle de Zaitsev, le stéréoisomère de configuration E (=citréoviridine) est majoritaire.

19) On obtient aussi le stéréoisomère de configuration Z, qui est minoritaire.



20) Il s'agit d'une déshydratation acido-catalysée :

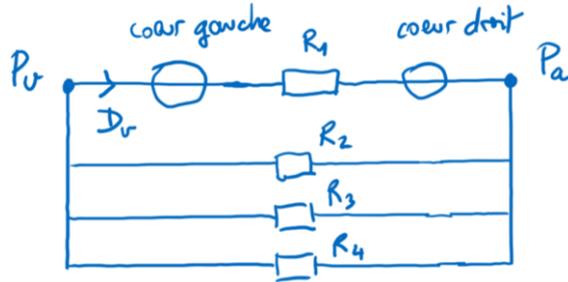


L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. On obtient deux alcènes dont la citréoviridine.

21) Non car les rotations possibles autour de la liaison $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ rend accessible les deux configuration E et Z. D'après la règle de Zaitsev, E est majoritaire mais pas exclusif.

DS n°1 – Partie Physique - Correction

22. Circuit électrique modélisant la circulation sanguine :



23. Les résistances de chaque organe, autre que les poumons, sont en dérivation : $\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}$

24. 1. Loi d'Ohm : $u = Ri$

24. 2. D_v : débit volumique $\leftrightarrow i$: intensité

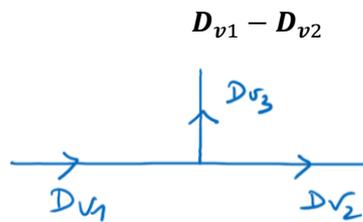
R_s : résistance hydraulique $\leftrightarrow R$: résistance électrique

$P_a - P_v$: différence de pression $\leftrightarrow u$ (différence de potentiel) : tension

25. Phase systolique :

d'après la loi des nœuds et l'analogie entre intensité et débit volumique : $D_{v1} = D_{v2} + D_{v3}$ où $D_{v3} = \frac{dV}{dt}$

On en déduit : $\frac{dV}{dt} =$



Phase diastolique : le clapet étant fermé : $D_{v1} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dt} = - D_{v2}$

26. Pour un condensateur : $i = C \frac{du}{dt}$

Analogies :

D_v : débit volumique $\leftrightarrow i$: intensité

C_0 : compliance $\leftrightarrow C$: capacité

dP^* : différence (ici infinitésimale) de pression $\leftrightarrow u$: tension (d'après 24.2)

du serait rigoureusement analogue à d^2P^* mais cela correspond toujours à une différence infinitésimale de pression

27. $\frac{dV}{dt} = D_{v1} - D_{v2}$ avec : $D_{v2} = \frac{P^* - P_v}{R_s}$ et $\frac{dV}{dt} = C_0 \times \frac{dP^*}{dt}$

Il vient : $C_0 \times \frac{dP^*}{dt} = D_{v1} - \frac{P^* - P_v}{R_s} \Rightarrow R_s C_0 \frac{dP^*}{dt} + (P^* - P_v) = R_s D_{v1}$

En remplaçant P^* par $P + P_v$, obtient : $R_s C_0 \frac{d(P+P_v)}{dt} + P = R_s D_{v1}$, P_v étant constant, on obtient : $R_s C_0 \frac{dP}{dt} + P = R_s D_{v1}$

28. D'après l'équation différentielle (1) précédente, $R_s C_0 \frac{dP}{dt}$ est homogène à une pression, donc RC est homogène à un temps.

29. $R_s C_0 \frac{dP}{dt} + P = R D_{v1} \Rightarrow \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} = \frac{R D_{v1}}{\tau}$

La solution de l'équation différentielle s'écrit : $P(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau}} + B$ où $B = R_s D_{v1}$

A $t=0$, $P(t=0) = P_1 \Rightarrow K + B = P_1 \Rightarrow K = P_1 - B = P_1 - R_s D_{v1}$

On en déduit : $P(t) = (P_1 - R_s D_{v1}) \times e^{-\frac{t}{\tau}} + R_s D_{v1}$

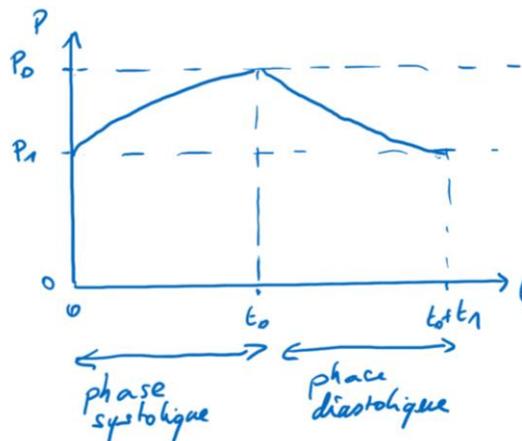
30. $P_0 = P(t = t_0) = (P_1 - R_s D_{v1}) \times e^{-\frac{t_0}{\tau}} + R_s D_{v1}$

31. Dans la phase diastolique, le clapet est fermé, on a donc : $D_{v1} = 0$, l'équation différentielle devient : $\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} = 0$.

La solution s'écrit : $P(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau}}$ à $t=0$ (nouvelle origine des temps) : $P(t=0) = K = P_0$.

On en déduit : $P(t) = P_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}}$

32.



33. La différence entre l'enregistrement de pression du patient et le modèle de Windkessel vient probablement du fait que le débit volumique D_{v1} n'est pas constant dans la phase systolique.

34. La pression artérielle systolique correspond à la pression artérielle maximale mesurée : $\Delta P_{a,sys} \approx 120 \text{ mmHg}$
La pression artérielle diastolique correspond à la pression artérielle minimale mesurée : $\Delta P_{a,dia} \approx 80 \text{ mmHg}$

35. $\Delta P_{a,moy} = \frac{\Delta P_{a,sys} + 2\Delta P_{a,dia}}{3} = 96 \text{ mmHg}$. Sur une période du signal de la mesure de la pression artérielle en fonction du temps ($\approx 1s$), la phase systolique dure approximativement deux fois moins de temps que la phase diastolique, ce qui justifie la formule utilisée pour déterminer la pression artérielle moyenne.

36. $f = \frac{1}{T}$ avec $T \approx 1 \text{ s}$ (par battement), on en déduit $f \approx 1 \text{ battements} \cdot s^{-1} = 60 \text{ battements} \cdot \text{min}^{-1}$.

37. $D_V = \frac{V_1}{\Delta t_{\text{battement}}} = \frac{V_1}{T} = V_1 \times f \Rightarrow V_1 = \frac{D_V}{f}$ l'AN donne : $V_1 = \frac{5,0}{60} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ L} = 83 \text{ mL}$

38. Si le spectre de la pression artérielle ne contenait pas d'harmonique, le signal de la mesure de la pression artérielle en fonction du temps serait une constante (correspondante à la valeur moyenne). Par conséquent le spectre contient des harmoniques.

39. Si l'on désire déterminer la pression artérielle moyenne (fréquence nulle), il faut supprimer tous les harmoniques donc appliquer un filtre passe-bas. Il faudrait une fréquence de coupure (si l'on suppose le filtre idéal) comprise entre 0 Hz et la fréquence du fondamental (ou harmonique de rang 1) soit 1 Hz.

40. Voir cours :

LDM : $v_e = v_R + v_s$

Loi sur R et C : $v_e = Ri_e + v_s = RC \frac{dv_s}{dt} + v_s \Rightarrow \frac{dv_s}{dt} + \frac{1}{RC} v_s = \frac{1}{RC} v_e$

RSF, passage en complexe : $\frac{dv_s}{dt} + \frac{1}{RC} v_s = \frac{1}{RC} v_e \Rightarrow jC\omega v_s + \frac{1}{RC} v_s = \frac{1}{RC} v_e \Rightarrow \left(jC\omega + \frac{1}{RC}\right) v_s = \frac{1}{RC} v_e$

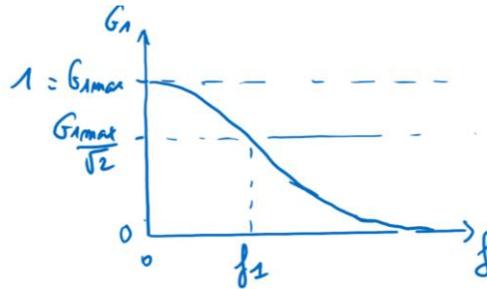
$\Rightarrow \underline{H_1} = \frac{v_s}{v_e} = \frac{\frac{1}{RC}}{jC\omega + \frac{1}{RC}} = \frac{1}{1 + jRC\omega}$

41. $G_1(\omega) = |H_1| = \frac{1}{\sqrt{1+(RC\omega)^2}}$

$\lim_{\omega \rightarrow 0} G_1 = 1 = G_{1max}$

$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} G_1 = 0$

Le filtre ainsi constitué est un filtre passe-bas.



42. $G_1(\omega_c) = \frac{G_{1max}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{1+(RC\omega_c)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{1}{1+(RC\omega_c)^2} = \frac{1}{2} \Rightarrow 1 + (RC\omega_c)^2 = 2 \Rightarrow (RC\omega_c)^2 = 1$

$\Rightarrow \omega_c = \frac{1}{RC} \Rightarrow f_1 = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1}{2\pi RC}$

AN : $f_1 = 1,59 \text{ Hz}$

La fréquence de coupure est trop élevée par rapport à l'intervalle défini précédemment [0 ; 1 Hz]

43. $G_2(\omega) = |H_2| = \frac{1}{\sqrt{(1-R^2C^2\omega^2)^2 + (3RC\omega)^2}}$

$\lim_{\omega \rightarrow 0} G_2 = 1 = G_{2max}$

$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} G_2 = 0$

Le filtre ainsi constitué est bien un filtre passe-bas en accord avec la courbe de réponse en gain donnée en Figure 7.

44. Graphiquement, on peut estimer la fréquence de coupure du filtre F_2 : $f_2 \approx 0,7 \text{ Hz}$, ce qui est en accord cette fois-ci avec l'intervalle désiré de la fréquence de coupure défini précédemment [0 ; 1 Hz]. Le filtre F_2 sera plus efficace pour sélectionner la valeur moyenne de la mesure de pression artérielle (mais pas uniquement, le filtre n'étant pas idéal).

