

Problème 1

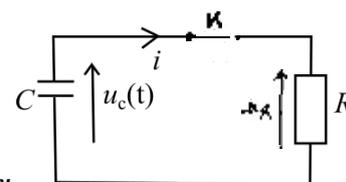
Partie A - Lampe de secours rechargeable

1. LDM : $u_c - u_R = 0$

Loi d'Ohm : $u_c - Ri = 0$

Loi sur C : $u_c + RC \frac{du_c}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{du_c}{dt} + \frac{1}{\tau} u_c = 0$ avec $\tau = RC$

Attention : convention générateur imposé pour le condensateur $i = -C \frac{du_c}{dt}$



2. Solution de l'équation différentielle : $u_c(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau}}$

Continuité de la tension aux bornes du condensateur : $u_c(t = 0^-) = U_0 = u_c(t = 0^+) = K$

$$\Rightarrow u_c(t) = U_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}}$$

3. $\epsilon_0 = \frac{1}{2} C U_0^2$ AN : $\epsilon_0 = \frac{1}{2} \times 10 \times 3,3^2 = 54,5 \text{ J}$

4. $P = \frac{\epsilon(t=\Delta t)}{\epsilon_0} = \frac{\frac{1}{2} C u_c(t=\Delta t)^2}{\frac{1}{2} C U_0^2} = \frac{u_c(t=\Delta t)^2}{U_0^2} = \frac{(U_0 \times e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})^2}{U_0^2} = e^{-2\frac{\Delta t}{\tau}}$

$$\Rightarrow -2\frac{\Delta t}{\tau} = \ln P \Rightarrow \tau = RC = -2\frac{\Delta t}{\ln P} \Rightarrow R = -2\frac{\Delta t}{C \times \ln P}$$

AN : $R = 346 \Omega$

5. La résistance R de valeur « importante » va engendrer des pertes d'énergie par effet Joule sous forme de chaleur qui ne seront pas émises sous forme de lumière.

6. Dans la partie de la caractéristique intensité – tension, où la diode est passante ($u_d > U_{seuil} = 2,3 \text{ V}$), on peut modéliser la courbe, représentant i en fonction de u_d par une fonction affine : $i = a \times u_d + b$. Par ailleurs, l'équivalence donnée en figure 3 implique : $u_d = U_{seuil} + R' i \Rightarrow i = \frac{u_d - U_{seuil}}{R'} = \frac{1}{R'} u_d - \frac{1}{R'} U_{seuil}$.

Par identification des deux expressions, on en déduit : $a = \frac{1}{R'}$. La lecture graphique donne :

• $a = \frac{(200-0) \times 10^{-3}}{2,7-2,3} = 0,50 \Rightarrow R' = \frac{1}{a} = 2,0 \Omega$

Les pertes par effet Joule sont très réduites dans la DEL (voir Q4 et Q5 pour la lampe à incandescence)

7. LDM : $u_c - u_{R'} - U_{seuil} = 0$

Loi d'Ohm : $u_c - R' i - U_{seuil} = 0$

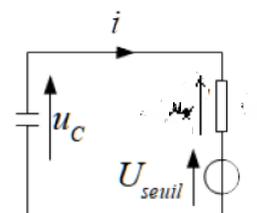
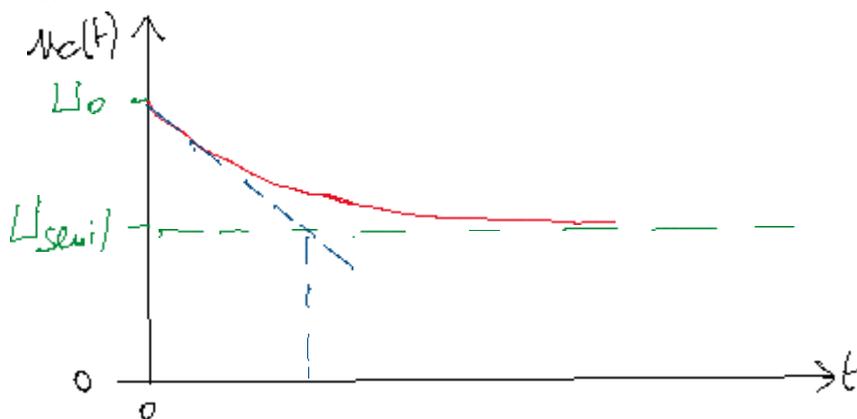
Loi sur C : $u_c + R' C \frac{du_c}{dt} = U_{seuil} \Rightarrow \frac{du_c}{dt} + \frac{1}{\tau'} u_c = \frac{U_{seuil}}{\tau'}$ avec $\tau' = R' C$

8. Solution de l'équation différentielle : $u_c(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau'}} + U_{seuil}$

Continuité de la tension aux bornes du condensateur : $u_c(t = 0^-) = U_0 = u_c(t = 0^+) = K +$

$U_{seuil} \Rightarrow K = U_0 - U_{seuil} \Rightarrow u_c(t) = (U_0 - U_{seuil}) \times e^{-\frac{t}{\tau'}} + U_{seuil}$

9.



$$10. P = \frac{\varepsilon(t=\Delta t_e)}{\varepsilon_0} = \frac{\frac{1}{2}C(U_{seuil}+0,1)^2}{\frac{1}{2}CU_0^2} = \left(\frac{U_{seuil}+0,1}{U_0}\right)^2 \quad \text{AN : } P = 53 \% > 50 \% : \text{valeur en accord}$$

avec le cahier des charges (mieux que la lampe à incandescence)

$$u_c(t = \Delta t_e) = (U_0 - U_{seuil}) \times e^{-\frac{\Delta t_e}{\tau'}} + U_{seuil} = U_{seuil} + 0,1$$

$$\Rightarrow (U_0 - U_{seuil}) \times e^{-\frac{\Delta t_e}{\tau'}} = 0,1 \Rightarrow e^{-\frac{\Delta t_e}{\tau'}} = \frac{0,1}{U_0 - U_{seuil}}$$

$$\Rightarrow \Delta t_e = -\tau' \times \ln\left(\frac{0,1}{U_0 - U_{seuil}}\right) \Rightarrow \Delta t_e = -R'C \times \ln\left(\frac{0,1}{U_0 - U_{seuil}}\right) \quad \text{AN : } \Delta t_e = 46 \text{ s}$$

Valeur loin des 20mn attendues ...

Partie B - Indicateur de suivi pH-métrique et de la régulation du pH

$$11. \text{ Pont diviseur de tension : } e = E \times \frac{R_V}{R_V+r} \quad \text{AN : } e = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mV}$$

$$\text{On souhaite : } \frac{e}{E} \geq 0,9 \Rightarrow \frac{R_V}{R_V+r} \geq 0,9 \Rightarrow R_V \geq 0,9 \times R_V + 0,9 \times r \Rightarrow 0,1 \times R_V \geq 0,9 \times r$$

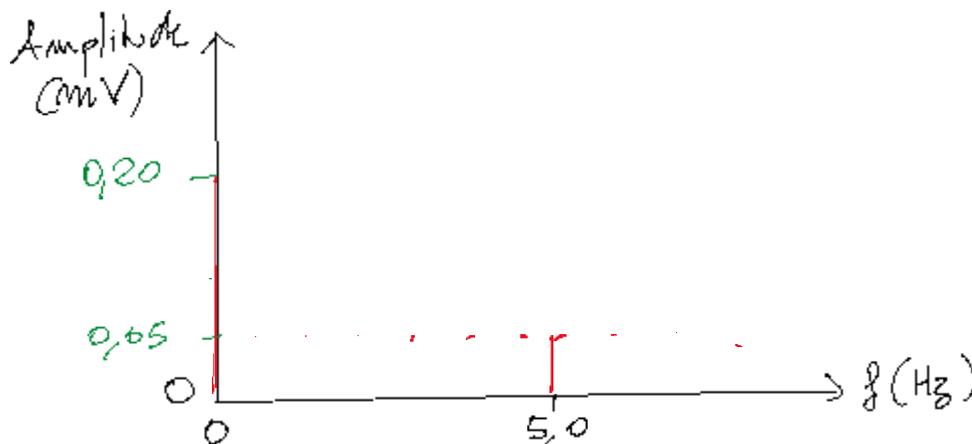
$$\Rightarrow R_V \geq 9 \times r = 90 \text{ M}\Omega$$

12. Le signal de la figure 6 se décompose comme la somme d'un signal constant et égal à 0,20 mV (composante continue) et d'une sinusoïde d'amplitude 0,05 mV et de fréquence : $f_1 = \frac{1}{T_1} =$

$$\frac{1}{1,41/7} = 5,0 \text{ Hz (fondamental ou harmonique de rang 1)}$$

$$A_1 = 0,20 \text{ mV} \quad A_2 = 0,05 \text{ mV} \quad \omega_1 = 2\pi f_1 = 31 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le spectre associé est le suivant :



13. RSF \rightarrow complexes

$$\text{LDM : } \underline{u}_e = \underline{u}_R + \underline{u}_s$$

$$\text{Loi sur d'Ohm : } \underline{u}_e = R\underline{i} + \underline{u}_s$$

$$\text{Loi sur C : } \underline{i} = jC\omega\underline{u}_s \Rightarrow \underline{u}_e = \underline{u}_s + jRC\omega\underline{u}_s$$

$$\Rightarrow \underline{u}_e = (1 + jRC\omega)\underline{u}_s \Rightarrow \underline{H} = \frac{\underline{u}_s}{\underline{u}_e} = \frac{1}{1 + jRC\omega}$$

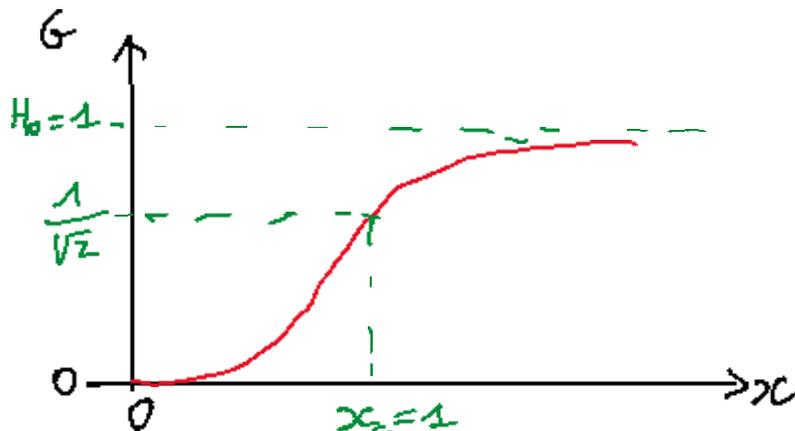
$$\text{Par identification : } H_0 = 1 \quad \text{et} \quad \omega_0 = \frac{1}{RC}$$

$$14. G = [H] = \left[\frac{1}{1+jx} \right] = \frac{[1]}{[1+jx]} = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} G(x) = H_0 = G_{max} = 1$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} G(x) = 0$$

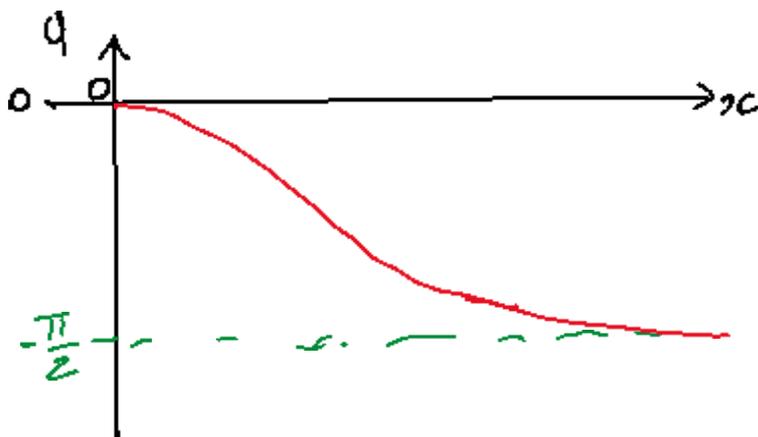
Filtre passe-bas



$$\varphi(x) = \arg(H) = \arg\left(\frac{1}{1+jx}\right) = \arg(1) - \arg(1+jx) = -\arctan(x)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \varphi(x) = 0$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \varphi(x) = -\frac{\pi}{2}$$



$$15. G(x_c) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{1+x_c^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow 1 + x_c^2 = 2 \Rightarrow x_c^2 = 1 \Rightarrow x_c = 1 \Rightarrow \omega_c = \omega_0 = \frac{1}{RC}$$

$$16. \text{Le régime est un régime sinusoïdal forcé donc } \omega'_2 = \omega_1 = 31 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour déterminer A'_1 et A'_2 , on va traiter le devenir de chacune des composantes du signal d'entrée :

$$A'_1 = A_1 \times G(x=0) = A_1 \times 1 = A_1 = 0,20 \text{ mV}$$

$$A'_2 = A_2 \times G(x=x_1) = A_2 \times \frac{1}{\sqrt{1+(x_1)^2}}$$

$$\text{Avec : } x_1 = \frac{\omega_1}{\omega_0} = RC\omega_1 \quad \text{AN : } x_1 = 10$$

$$\Rightarrow A'_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mV} \approx \frac{A'_1}{40} \quad \text{alors que } A_2 \approx \frac{A_1}{4}$$

Le filtre a bien joué son rôle et a permis de diminuer d'un facteur 10 le poids des fluctuations sinusoïdales par rapport à la composante continue

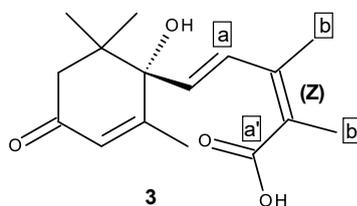
$$\psi_2 = -\arctan(x_1) = 84,3^\circ$$

Problème 2

Partie A - Des molécules intervenant dans la signalisation hormonale

- Groupe 1 : carbonyle Groupe 3 : carboxyle Groupe 4 : hydroxyle
- 2 : plane \rightarrow achirale 3 : non superposable à son image à travers un miroir plan \rightarrow chirale
- Éléments stéréogènes : C⁴ ; ⁷C=C⁸ ; ⁹C=C¹⁰ (⁵C=C⁶ est bloqué dans sa configuration)

Descripteur stéréochimique de la double liaison ⁹C=C¹⁰ :

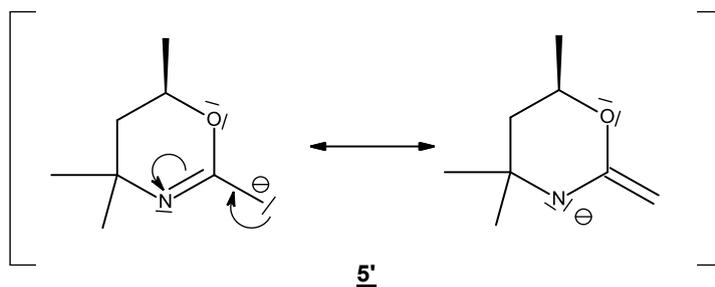


Nombre de stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique 3 :

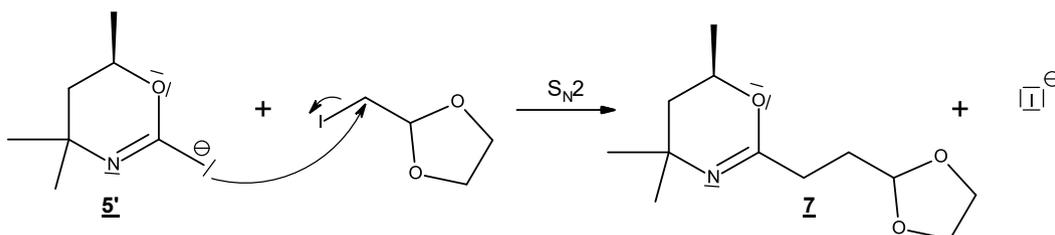
$$2^3 - 1 = 7$$

Partie B - Synthèse de l'acide jasmonique 1

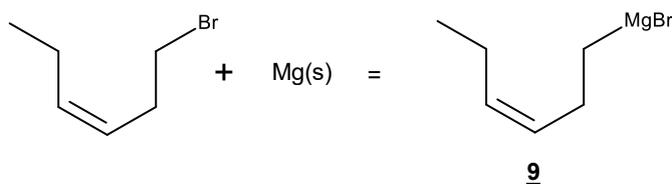
- Les protons portés par l'atome de carbone noté a du composé 5 sont particulièrement acides car la base conjuguée (5') est stabilisée par effet mésomère. Le butyllithium (BuLi) agit en tant que base forte et permet le passage de 5 à 5'.



- C-alkylation selon un mécanisme limite de type S_N2 : le dérivé halogéné 6 est primaire et l'anion 5' est un bon nucléophile.



- Équation de la réaction de formation de l'organomagnésien 9 :

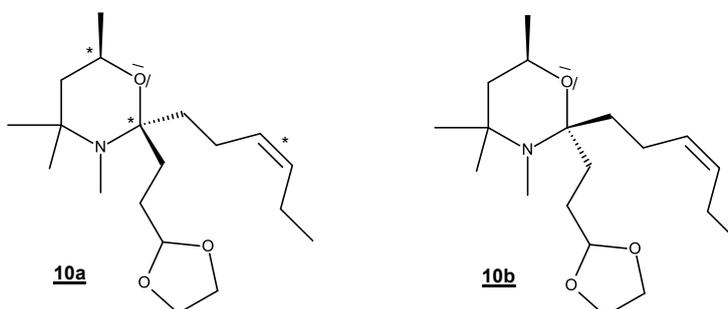


Précautions expérimentales :

- Éviter toute trace d'eau qui détruirait l'organomagnésien très basique : solvant anhydre, garde à chlorure de calcium (ou courant de gaz de diazote ou d'argon), verrerie et magnésium secs
- Addition goutte-à-goutte du dérivé halogéné à l'aide d'une ampoule de coulée isobare pour éviter le couplage de Würtz

Solvant :

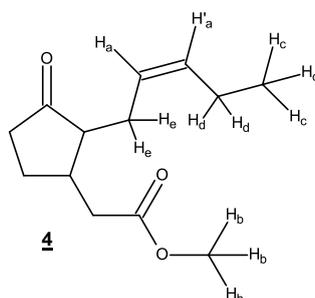
- Anhydre et non électrophile pour ne pas réagir avec l'organomagnésien
- Base de Lewis pour stabiliser l'organomagnésien (et ainsi combler les lacunes électroniques du magnésium)

7. Isomères de **10** obtenus :

10 possède 3 éléments stéréogènes : une double liaison carbone-carbone et deux carbones (*). Seul un de ces trois éléments stéréogènes est modifié entre **10a** et **10b**. **10a** et **10b** sont donc diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (et chimiques) différentes. Ils sont donc séparables par des techniques usuelles de laboratoire.

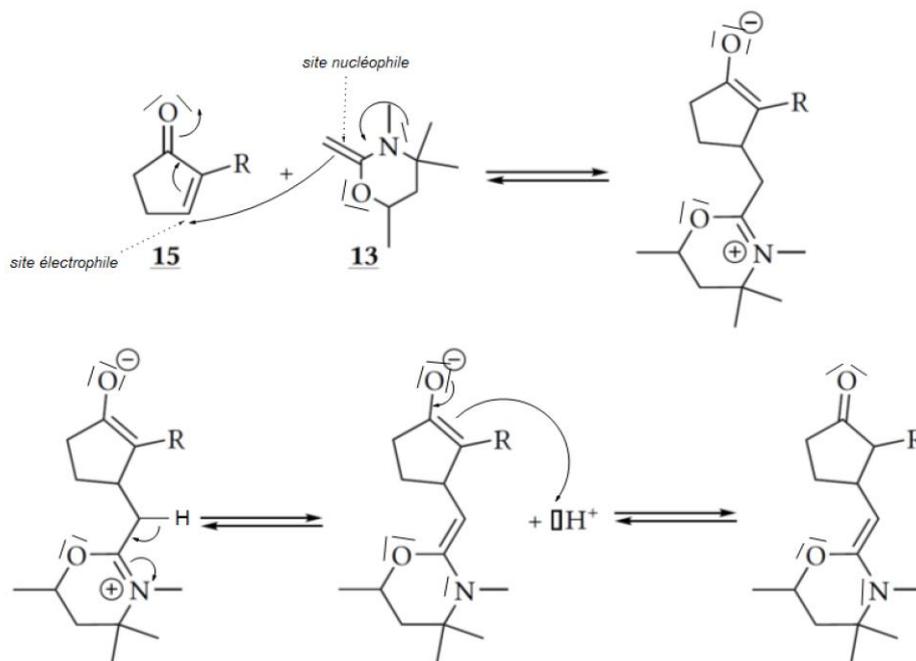
- 10a** et **10b** conduisent à la même molécule **11** lors de l'étape 4. Il n'est donc pas nécessaire de séparer les deux diastéréoisomères **10a** et **10b**.
- RMN :



| Déplacement chimique | Données de spectroscopie RMN 1H | Intégration | Multiplicité | Interprétation |
|--------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| δ_a = 5,38 ppm | $-CH = C -$ $\delta = 4,5 - 7,0$ ppm | 2H H_a et H'_a non équivalents | m | H_a couplé à H'_a et aux 2 protons H_e H'_a couplé à H_a et aux 2 protons H_d 12 pics dans ce massif |

| | | | | |
|--------------------------|----------------------------------------------|----|---|------------------------------------------------------------------|
| δ_b = 3,70 ppm | $-CO - O - CH -$ $\delta = 3,5 - 4,5$ ppm | 3H | s | 3 protons H_b équivalents non couplés |
| δ_c = 0,96 ppm | $-CH - C$ $\delta = 0,9 - 1,3$ ppm | 3H | t | 3 protons H_c équivalents couplés aux deux protons H_d |

10.



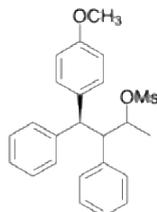
Partie C - Synthèse du Tamoxifène

11. La bande à 1695 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison $C=O$ et la bande à 1640 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison $C=C$.

12. Rendements :

$$\eta_{3a} = \frac{n_{3a}}{n_2} = \frac{m_{3a}}{M_3 n_2} = \frac{1,32}{242 \times 8,32 \times 10^{-3}} = 66\% \quad \eta_{3b} = \frac{n_{3b}}{n_2} = \frac{m_{3b}}{M_3 n_2} = \frac{0,451}{242 \times 8,32 \times 10^{-3}} = 22\%$$

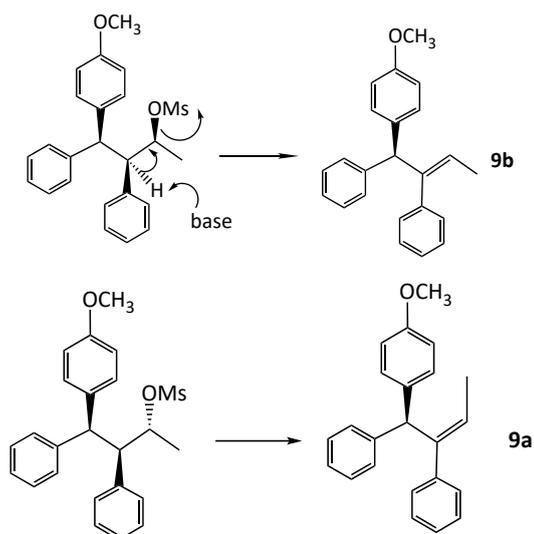
13. Il s'agit d'une activation nucléofuge. MsO^- est un bon groupe partant car une donne naissance à une base stabilisée par mésomérie. Structure de **8** :



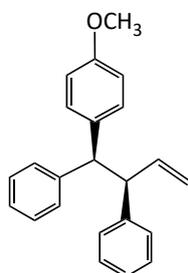
La triéthylamine permet d'éviter la formation de HCl.

14. Il s'agit d'une élimination.

15. Il s'agit d'une élimination en milieu basique modélisable par un mécanisme limite E2.

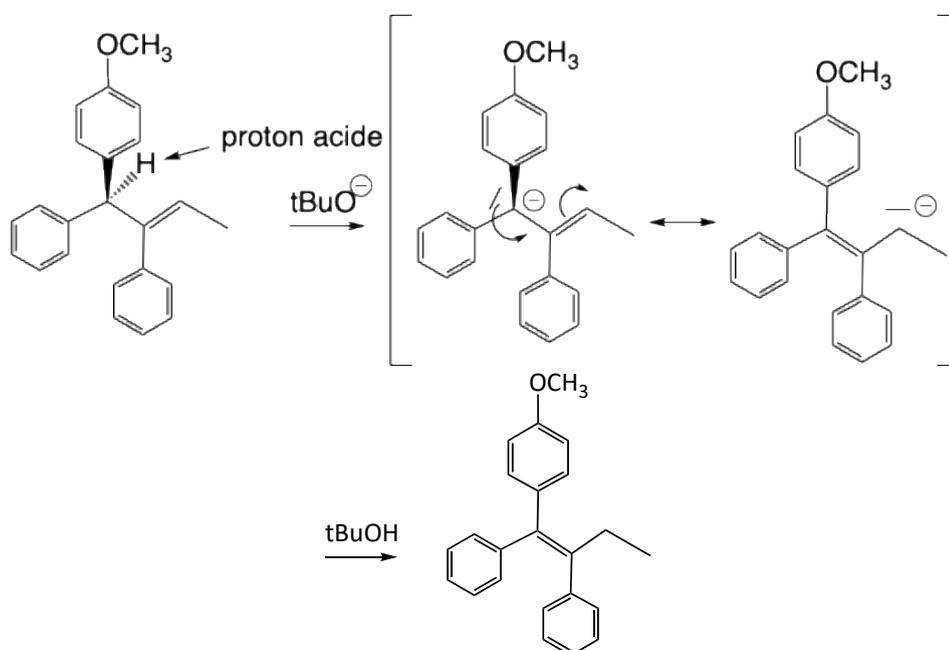


16. Structure de **9c** :



D'après la règle de Zaitsev, l'alcène majoritaire présente la double liaison C=C la plus stable : **9b**. La liaison double formée est conjuguée et de configuration E.

17.



18. Il s'agit d'une substitution.

19. On peut mesurer le point de fusion du solide obtenu à l'aide d'un banc Köfler.