

# DS1

**2h30**

## **Consignes à lire avant de composer :**

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les deux problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 2h30.

**Problème 1 – Électricité**  
**Problème 2 – Chimie organique**

# Problème 1 – Électricité

Les deux parties sont totalement indépendantes

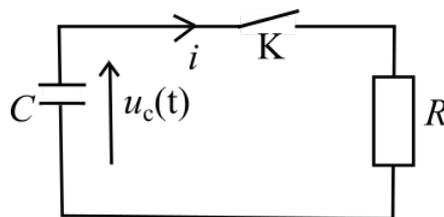
## Partie A - Lampe de secours rechargeable

Dans un bateau de plaisance, il est recommandé d'avoir à bord une lampe pour être vu en cas de détresse ou tout simplement pour se déplacer par nuit noire à l'intérieur ou sur le pont du bateau. Pour ne pas avoir à gérer des piles défaillantes ou des accumulateurs non chargés, une " lampe à secouer " peut s'avérer utile. Un extrait d'une description publicitaire de cet objet est rapporté ci-dessous.

### Extrait d'une publicité pour une lampe à secouer

*En secouant la lampe 30 secondes (un peu comme une bombe de peinture), de l'énergie électrique est produite et stockée dans un condensateur. Vous obtenez alors environ 20 minutes de lumière. Si vous n'utilisez pas toute l'énergie produite, elle restera stockée dans le condensateur pendant plusieurs semaines pour être ensuite immédiatement disponible sur simple pression du bouton marche/arrêt. En pratique, on souhaite que le pourcentage d'énergie restante dans le condensateur lorsque la lampe cesse d'émettre de la lumière par rapport à l'énergie initiale accumulée, soit égal à 50%.*

Tout d'abord, on souhaite étudier la faisabilité d'utiliser une lampe à incandescence pour répondre au cahier des charges décrit dans l'extrait ci-dessus. On part d'une situation où on suppose que le condensateur vient d'être chargé et que la tension à ses bornes est  $U_0 = 3,3 \text{ V}$ . On cesse alors d'agiter la lampe et donc de recharger le condensateur. La capacité du condensateur utilisé dans ces lampes vaut  $C = 10 \text{ F}$  (on parle alors de supercondensateur). On étudie la décharge de ce condensateur dans un conducteur ohmique de résistance  $R$  pouvant modéliser une lampe à incandescence. Le circuit étudié est donc représenté par le schéma de la figure 1. La partie de circuit utile lors de la phase de charge du condensateur n'est pas représentée :



**Figure 1** - Circuit électrique équivalent lors de la phase de décharge du condensateur

À l'instant initial  $t_0 = 0 \text{ s}$ , on ferme l'interrupteur  $K$  et la décharge commence.

1. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par  $u_C(t)$  pendant la décharge s'écrit :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C}{\tau} = 0$$

Préciser l'expression de  $\tau$ .

2. Déterminer l'expression littérale de la solution de cette équation différentielle.

- Donner l'expression de l'énergie  $\varepsilon_0$  stockée initialement dans le condensateur. Réalisez l'application numérique.
- Le cahier des charges précise qu'au bout d'une durée de  $\Delta t = 20 \text{ min}$ , le pourcentage  $P$  d'énergie restante dans le condensateur lorsque la lampe cesse d'émettre de la lumière, par rapport à l'énergie initiale accumulée, soit égal à 50 %. En utilisant les réponses aux questions précédentes, déterminer alors la valeur de la résistance  $R$  du conducteur ohmique nécessaire.
- Proposez une explication physique quant à l'abandon de la lampe à incandescence dans le cadre d'une application de stockage et de restitution d'énergie sur plusieurs cycles.

Pour la suite des questions, le condensateur est toujours initialement chargé sous une tension  $U_0 = 3,3 \text{ V}$ . On remplace par contre maintenant le conducteur ohmique de résistance  $R$ , qui modélisait une lampe à incandescence, par une DEL (diode électroluminescente). Une DEL est un dispositif opto-électronique fait de matériau semi-conducteur, capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. La caractéristique intensité – tension de la DEL utilisée, est donnée figure 2.

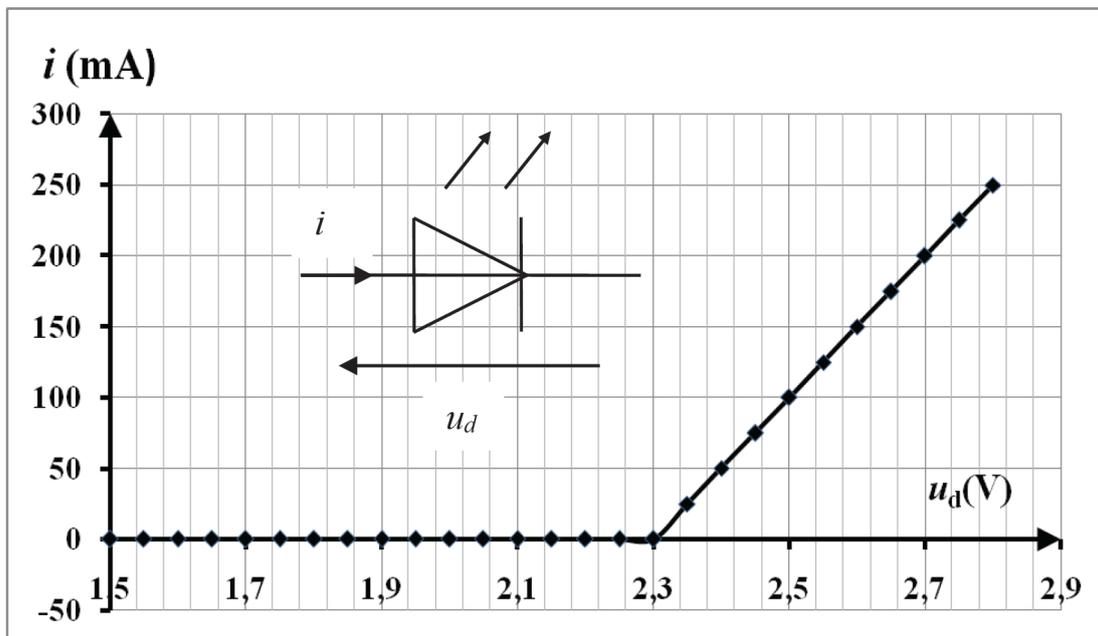


Figure 2 – Caractéristique  $i = f(u_d)$  de la diode électroluminescente (DEL)

Pour cette diode, on appelle  $U_{seuil} = 2,3 \text{ V}$ , la tension minimale au-delà de laquelle la diode est dite passante. Dans ce sens passant, pour lequel  $u_d > U_{seuil}$ , la diode peut être modélisée par un modèle type Thévenin tout en se comportant comme un récepteur (figure 3).

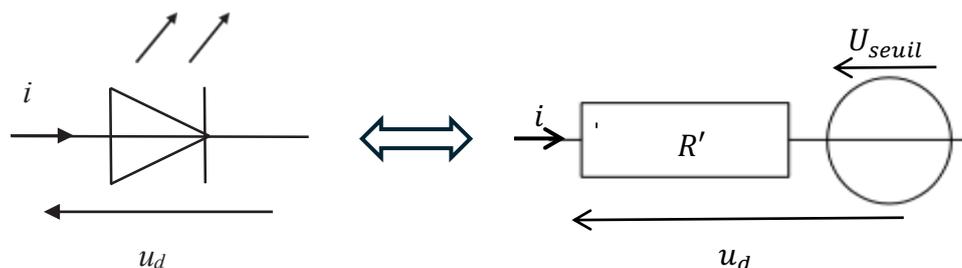
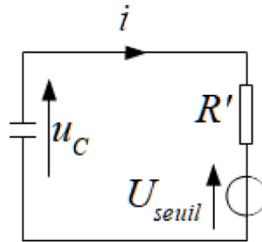


Figure 3 – Schéma électrique équivalent de la DEL

6. En exploitant la caractéristique intensité – tension, donnée figure 2, déterminer la valeur numérique de la résistance  $R'$ . Commenter par rapport aux réponses aux questions 4 et 5.

Lorsque le condensateur se décharge dans la DEL, le schéma électrique équivalent est le suivant (figure 4) :



**Figure 4** – Schéma électrique équivalent de la décharge du condensateur dans la DEL

7. Montrer alors que la nouvelle équation différentielle régissant l'évolution de  $u_C(t)$  lorsque le condensateur se décharge dans la diode électroluminescente est :  $\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C}{\tau'} = \frac{U_{seuil}}{\tau'}$ . Préciser l'expression de  $\tau'$ .
8. Déterminer la solution  $u_C(t)$  de cette nouvelle équation différentielle.
9. Représenter graphiquement l'allure de l'évolution de  $u_C(t)$  en mettant en évidence les points importants du graphe : valeur de  $u_C(t = 0)$ , tangente à l'origine, asymptote, constante de temps  $\tau'$ .

On souhaite contrôler la durée approximative d'éclairage de la lampe à LED. Pour cela, on indique que la LED n'émet plus de lumière lorsque  $u_d = u_C < U_{seuil} + 0,1 V$

10. Déterminer le pourcentage d'énergie restante  $P$  (défini en question 4) et la durée  $\Delta t_e$  d'éclairage de cette lampe à LED. Réaliser les applications numériques en prenant  $R' = 2,0 \Omega$ . Commenter.

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

Dans le cadre de l'étude d'un procédé de méthanisation, il est important de suivre, à l'aide d'un pH-mètre, régulièrement le pH du digesteur et d'ajouter une espèce acide ou une espèce basique pour toujours se situer dans la fourchette de fonctionnement optimal du digesteur, située entre 6,8 et 7,2. Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude du pH-mètre utilisé dans le digesteur.

On se propose de modéliser le pH-mètre comme une association en série d'un générateur de tension idéale de force électromotrice  $E$  fonction du pH avec une résistance électrique  $r$  (figure 5).

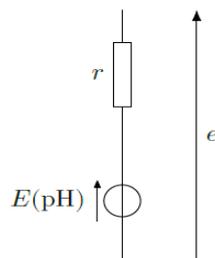


Figure 5 - Modélisation d'un pH-mètre

11. On souhaite mesurer la tension  $e$  à l'aide d'un voltmètre de résistance interne  $R_V = 1,0 \text{ M}\Omega$ . Le circuit équivalent du pH-mètre en présence du voltmètre est représenté figure 6.

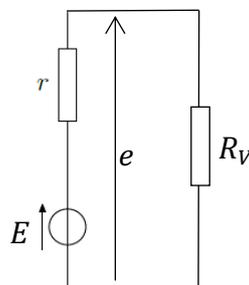
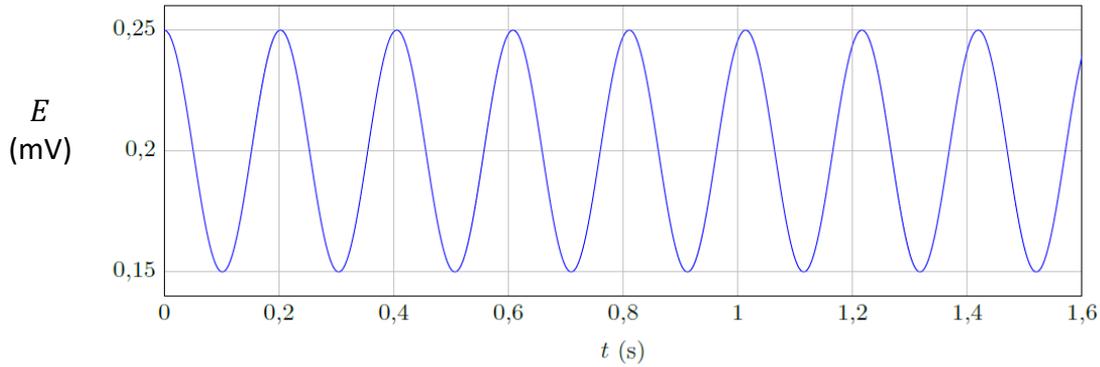


Figure 6

Exprimer la tension mesurée  $e$  en fonction de  $E$ ,  $r$  et  $R_V$ . Calculer la valeur de  $e$  en prenant  $r = 10 \text{ M}\Omega$  et  $E = 0,20 \text{ mV}$ . Quelle valeur minimale de résistance interne du voltmètre  $R_V'$  aurait-il fallu avoir pour commettre une erreur inférieure à 10 % sur la mesure de  $E$  ?

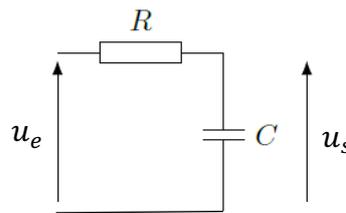
Le digesteur est continuellement agité pour assurer une homogénéité du milieu. Cette agitation mécanique lente provoque une perturbation électromagnétique du signal autour de la valeur de 20 mV. À un pH donné, l'évolution en fonction du temps  $t$  de la force électromotrice, notée  $E(t)$ , est représentée figure 6.



**Figure 7** – Évolution en fonction du temps  $t$  de la force électromotrice, notée  $E(t)$

- 12.** Justifier que le signal  $E(t)$  s'écrit sous la forme :  $E(t) = A_1 + A_2 \cos(\omega_1 t)$ . Donner les valeurs numériques de  $A_1$ ,  $A_2$  et  $\omega_1$ . Représenter la décomposition spectrale du signal  $E(t)$ .

On souhaite trouver un filtre capable d'éliminer les fluctuations temporelles de  $E(t)$ . On propose pour cela d'utiliser le circuit ci-dessous. En vue d'étudier ce circuit, un signal d'entrée  $u_e(t)$ , sinusoïdal de pulsation variable  $\omega$ , est envoyé en entrée (figure 7). En sortie, on relève la tension  $u_s(t)$ .



**Figure 7**

- 13.** Exprimer la fonction de transfert du filtre  $\underline{H}(\omega)$  sous la forme :

$$\underline{H}(\omega) = \frac{H_0}{1 + j \frac{\omega}{\omega_0}}$$

On donnera les expressions des grandeurs  $H_0$  et  $\omega_0$ .

- 14.** Exprimer le gain du filtre  $G(x)$  et la phase  $\varphi(x) = \arg(\underline{H})$ , où  $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ . Tracer les allures des réponses en gain  $G = f(x)$  et en phase  $\varphi = g(x)$ . Indiquer la nature du filtre réalisé.
- 15.** Exprimer la pulsation de coupure du filtre réalisé.

A présent, on envoie en entrée du circuit de la figure 7, le signal  $E(t)$ , afin de tester l'efficacité du filtrage. On cherche le signal de sortie  $S(t)$  sous la forme :

$$S(t) = A'_1 + A'_2 \cos(\omega'_2 t + \psi_2).$$

- 16.** Exprimer les constantes  $A'_1$ ,  $A'_2$ ,  $\omega'_2$  et  $\psi_2$ . Réaliser les applications numériques. Commenter l'effet de l'action du filtre sur le signal  $E(t)$ . On donne :  $R = 1,0 \text{ k}\Omega$  et  $C = 318 \text{ }\mu\text{F}$ .

## Problème 2 – Chimie organique

### Données de spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

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
$\delta$ (ppm)	9,5 - 10,0	4,5 - 7,0	3,5 - 4,5	1,5 - 2,5	0,9 - 1,3

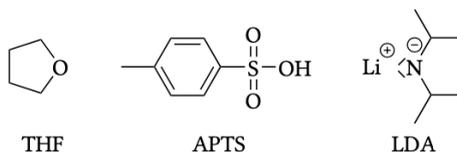
### Données de spectroscopie infrarouge :

Gamme de nombres d'onde de quelques liaisons caractéristiques

Liaison	O-H(alcool)	C <sub>trigonal</sub> -H	C <sub>tétraédrique</sub> -H	C=C(non conjuguée)	C=C(conjuguée)
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	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)
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	1 700 - 1 750	1 700 - 1 730	1 660 - 1 700

### Formules semi-développées de composés organiques :



L'étude porte sur quelques synthèses de molécules organiques d'intérêt biologique. Les parties A, B et C sont indépendantes.

### Partie A - Des molécules intervenant dans la signalisation hormonale végétale.

Certaines plantes mettent en place différentes stratégies de défense hormonale pour assurer leur survie. Ces défenses se caractérisent par la production d'espèces chimiques au sein du site d'infection. La régulation hormonale est contrôlée principalement par trois précurseurs : l'acide jasmonique **1**, l'acide salicylique **2** et l'éthène. L'hormone végétale **3**, appelée acide abscissique, semble avoir un rôle important dans la régulation de la défense chez les plantes.

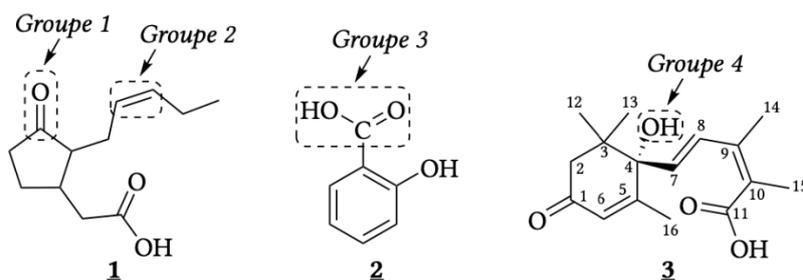


Figure 1 – Quelques molécules intervenant dans la signalisation hormonale végétale.

17. Nommer les groupes caractéristiques 1, 3 et 4 encadrés (Figure 1).
18. Pour chaque entité chimique **2** et **3**, déterminer si elle est chirale. Justifier la réponse.
19. Identifier le(s) élément(s) stéréogène(s) de l'acide abscissique **3**. Choisir l'un de ces éléments et attribuer, en justifiant, son descripteur stéréochimique. Dénombrer les stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique **3**. Justifier la réponse.

## Partie B - Synthèse de l'acide jasmonique 1

L'acide jasmonique 1 et son dérivé 4 (Figure 2) sont impliqués dans la stratégie de défense des plantes. Le schéma de la synthèse du jasmonate de méthyle 4 proposé par A.I.Meyers<sup>1</sup> et N.Nazarenko est décrit Figures 3 et 4.

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

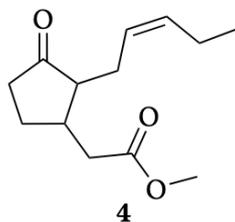


Figure 2 – Structure du jasmonate de méthyle 4.

20. Les protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé 5 (Figure 3) sont acides et l'un d'entre eux peut être capté par BuLi, une base forte. L'anion obtenu est appelé 5'. Écrire la formule de l'anion 5' et justifier sa stabilité particulière.

21. 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.

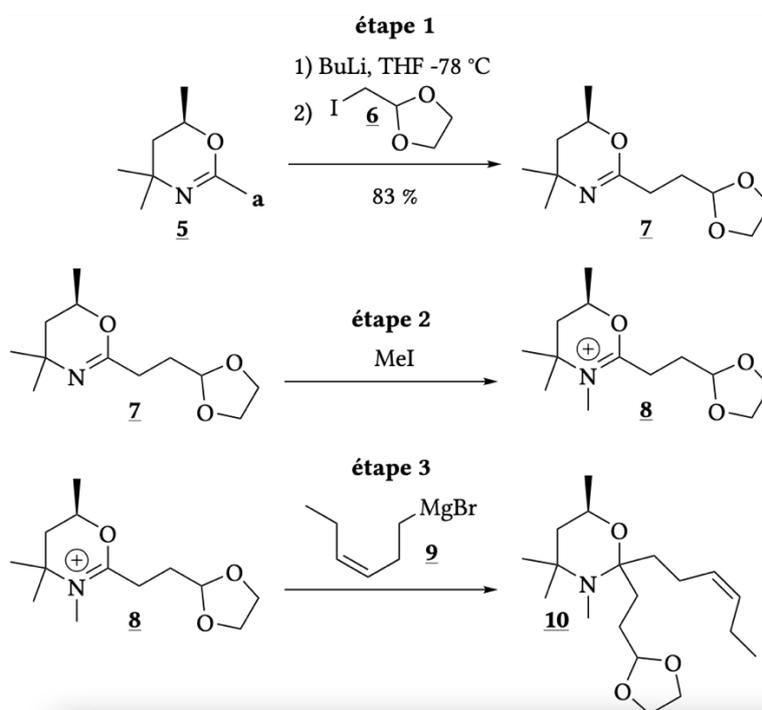


Figure 3 – Schéma de synthèse du composé 10.

22. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organomagnésien 9 à partir des réactifs de votre choix. Indiquer deux précautions expérimentales à mettre en place et proposer, en justifiant, un solvant possible.

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

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

- 23.** 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.
- 24.** En réalité, aucune séparation n'est réalisée. Discuter ce choix au regard de la suite de la synthèse (Figure 4).

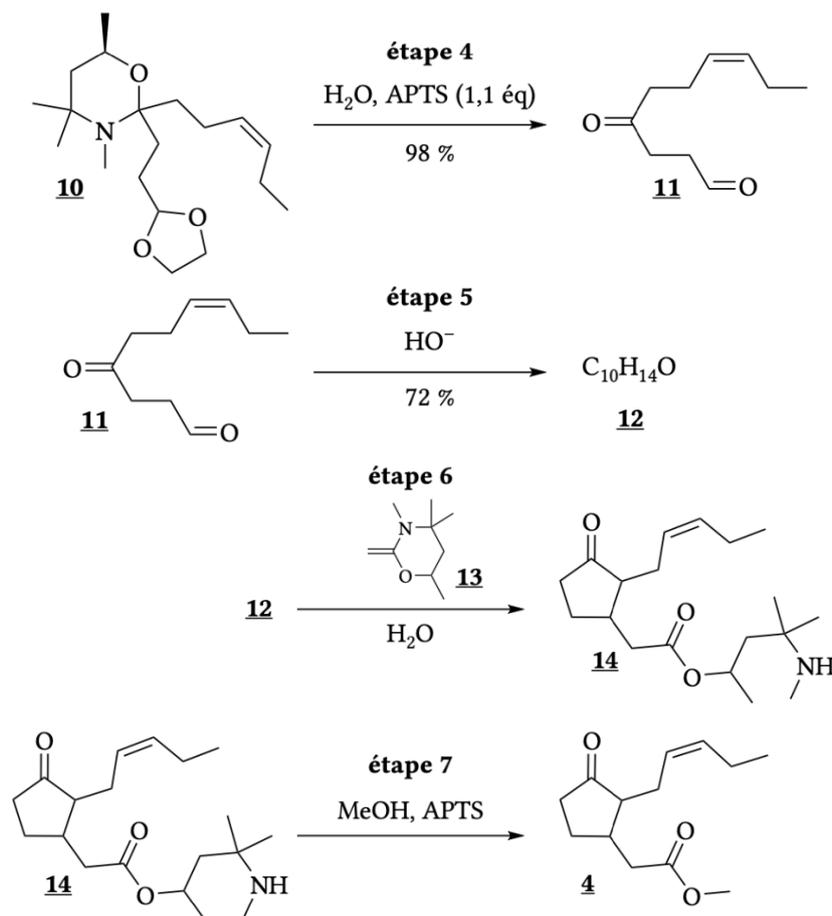


Figure 4 – Schéma de synthèse du composé **4**. Abréviation utilisée : éq = équivalent.

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 4). Il est analysé par spectroscopie RMN du  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutérié  $\text{CDCl}_3$ .

Signaux présents sur le spectre RMN du  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  :

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

25. 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 une justification de l'intégration et de la multiplicité présentée sous forme d'un tableau.

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 5.

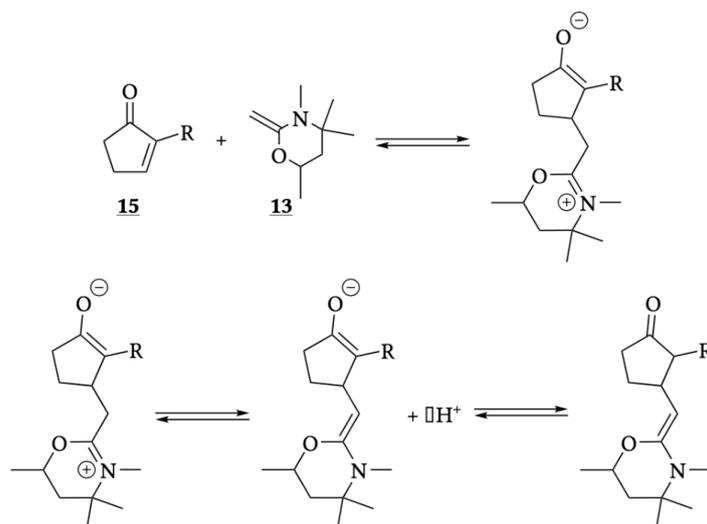


Figure 5 – Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6.

26. Dans l'annexe à détacher et à rendre avec la copie, (il s'agit d'une copie de la Figure 5) compléter le mécanisme réactionnel de la Figure 5 en y faisant figurer les flèches courbes et les doublets non liants. Pour la première étape, indiquer les sites nucléophile et électrophile.

### Partie C - Synthèse du Tamoxifène

Les modulateurs sélectifs des récepteurs à œstrogène (SERM) sont des principes actifs décrits comme efficaces dans la prévention et le traitement des cancers du sein. Tous dérivent du Tamoxifène (Figure 6) dont la synthèse a été décrite dans de nombreux articles scientifiques. Une des difficultés rapportées est l'obtention quantitative du stéréoisomère de configuration souhaitée, auquel est reliée l'action biologique du médicament.

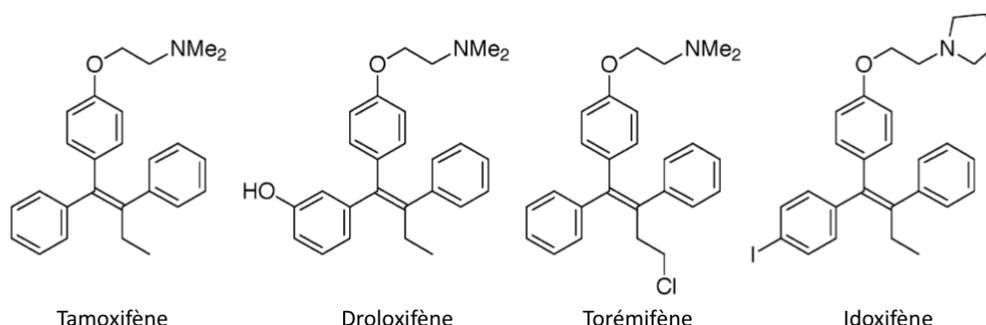


Figure 6 - Structure de quelques SERM à usage thérapeutique.

I. Shiina *et al* ont proposé une voie de synthèse du Tamoxifène dont certaines étapes sont étudiées ci-après.

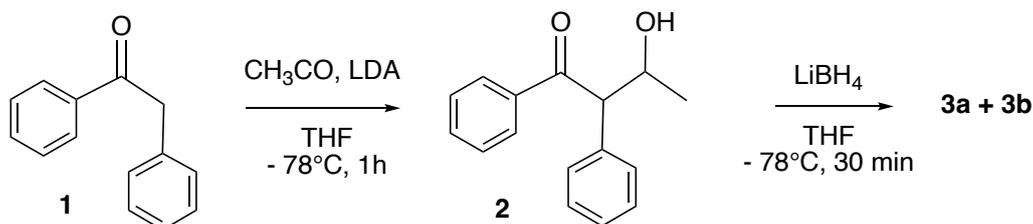


Figure 7 - Schéma réactionnel des deux premières étapes de synthèse du Tamoxifène.  
THF = tétrahydrofurane

27. Le spectre infrarouge du composé **1** présente, entre autres, des bandes remarquables vers  $1695\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ . Attribuer ces bandes d'absorption observées en infrarouge.

Le protocole expérimental suivant a été mis en œuvre en vue d'obtenir l'intermédiaire **3** à partir de la 3-hydroxy-1,2-diphénylbutan-1-one **2** : « To a solution of **2** (2.00 g, 8.32 mmol) in THF (33 mL) at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  was added a solution of lithium borohydride in THF ( $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 4.37 mL, 8.74 mmol). The reaction mixture was stirred<sup>2</sup> for 30 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and then saturated aqueous ammonium chloride was added. The mixture was extracted with diethyl ether, and the organic layer<sup>3</sup> was washed with brine<sup>4</sup>, dried<sup>5</sup> over sodium sulfate. After filtration of the mixture and evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography to afford the titled compound **3a** (1.32 g,  $M = 242\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and **3b** (451 mg,  $M = 242\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )”.

28. Déterminer une valeur des rendements de formation des espèces chimiques **3a** et **3b** à partir de **2**.

La suite de synthèse se déroule selon la séquence réactionnelle décrite Figure 8.

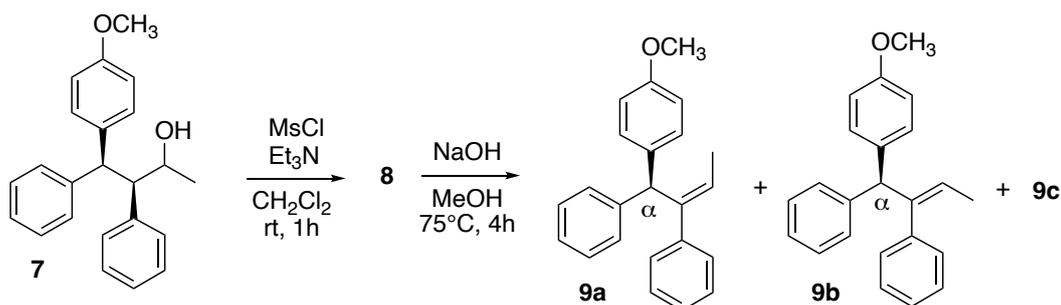


Figure 8 - Suite de la synthèse du Tamoxifène.  
 $\text{Ms} - = \text{CH}_3(\text{SO}_2) -$

29. Proposer une structure pour **8** et expliquer le rôle de cette étape ainsi que l'intérêt de l'ajout de triéthylamine  $\text{Et}_3\text{N}$ .

<sup>2</sup> To stir : agiter

<sup>3</sup> Organic layer : phase organique

<sup>4</sup> Brine : eau salée

<sup>5</sup> To dry : sécher

30. Nommer le type de transformation permettant d'obtenir **9** à partir de **8**.  
 31. Représenter les stéréoisomères de configuration de **8** qui ont respectivement conduit à la formation des composés **9a** et **9b**. Justifier à l'aide d'un mécanisme.

L'analyse chromatographique indique la formation d'un troisième dérivé éthylénique **9c** lors de la transformation **8** → **9**.

32. Représenter sa structure. Identifier le dérivé éthylénique obtenu, *a priori*, majoritairement.

La synthèse du Tamoxifène se termine par la migration de la double liaison C=C et l'installation de la chaîne latérale comme décrit Figure 9. Le Tamoxifène est alors isolé sous forme d'un solide blanc.

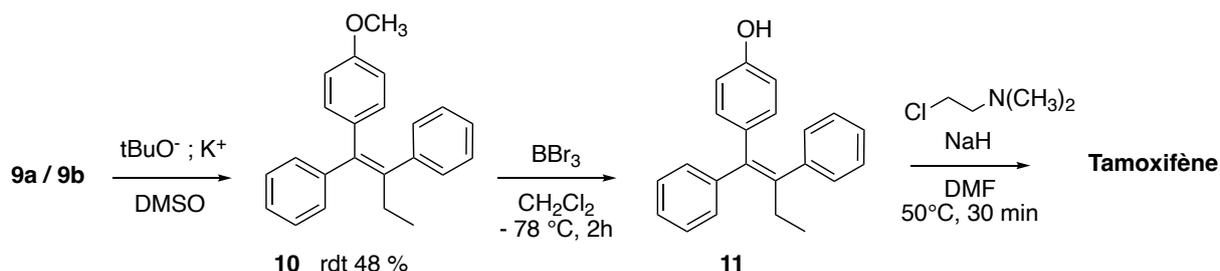


Figure 9 - Fin de la synthèse du Tamoxifène.

On note :  $t\text{Bu}- = (\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ,  $\text{DMSO} = \text{diméthylsulfoxyde}$  et  $\text{DMF} = \text{N,N-diméthylformamide}$

33. L'étape **9** → **10** est une isomérisation c'est-à-dire qu'elle a pour objectif de former un isomère de position de **9**. Le proton porté par le carbone noté  $\alpha$  de **9a** et **9b** (Figure 8) est acide et peut être capté par une base suffisamment forte comme l'anion butalonnate  $t\text{BuO}^-$ . Proposer alors un mécanisme en trois étapes pour modéliser la formation de **10** à partir de **9a** ou **9b** sans chercher à interpréter la stéréosélectivité.  
 34. Nommer le type de transformation permettant d'obtenir le Tamoxifène à partir de **11**.  
 35. Proposer une méthode pour caractériser simplement le Tamoxifène au laboratoire du lycée.

Annexe détachable

NOM :

