

Problème 1

Méthode 1 : charge d'un circuit RC

1. LDM : $u + u_R = E$
Loi d'Ohm : $u + Ri = E$
Loi sur C : $u + RC \frac{du}{dt} = E$
 $\Rightarrow \frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau} = \frac{E}{\tau}$ avec $\tau = RC$
2. Solution de l'équation homogène : $u_1(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau}}$
Solution particulière : $u_2(t) = E$
Solution générale de l'équation différentielle : $u(t) = u_1(t) + u_2(t) = K \times e^{-\frac{t}{\tau}} + E$
Continuité de la tension aux bornes du condensateur : $u(t = 0^-) = 0 = u(t = 0^+) = K + E \Rightarrow K = -E$
 $\Rightarrow u(t) = E \times (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ avec $\tau = RC$
3. Abscisse de l'intersection entre la tangente à l'origine et l'asymptote (autre méthode : $u(\tau) = 0,63E = 6,3 V$). La lecture graphique donne : $\tau \approx 100 \mu s$. On en déduit : $C = \frac{\tau}{R} \approx \frac{100 \times 10^{-6}}{1000} = 10^{-7} F = 100 nF$
4. **Graphique de gauche** : le modèle prédit une relation linéaire entre τ et R ($\tau = C \times R$). Or, le tracé expérimental de τ en fonction de R s'incurve et s'écarte nettement de cette droite aux grandes valeurs de R .
Graphique de droite : le modèle prédit que $\lim_{t \rightarrow +\infty} u(t) = E = 10 V$. Or, le tracé expérimental de τ en fonction de R montre que u se stabilise à une valeur bien inférieure autour de $9 V$.
5. Loi sur C : $i_1 = C \frac{du}{dt}$
Loi d'Ohm : $i_2 = \frac{u}{R_e}$
Loi d'Ohm et Loi des nœuds : $u_R = R \times (i_1 + i_2)$
6. Loi des mailles : $E = u + u_R$
 $\Rightarrow E = u + R \times (i_1 + i_2) = u + R \times (C \frac{du}{dt} + \frac{u}{R_e}) = RC \frac{du}{dt} + (1 + \frac{R}{R_e}) u$
 $\Rightarrow \frac{E}{RC} = \frac{du}{dt} + \frac{1 + \frac{R}{R_e}}{RC} u \Rightarrow \frac{E}{RC} = \frac{du}{dt} + \frac{R + R_e}{RR_e C} u \Rightarrow \frac{E}{RC} = \frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau'}$ avec : $\tau' = \frac{RR_e C}{R + R_e}$
7. Aux temps longs, u tend vers une valeur constante $\Rightarrow \lim_{t \rightarrow +\infty} (\frac{du}{dt}) = 0 \Rightarrow$
 $\lim_{t \rightarrow +\infty} u(t) = \frac{E}{RC} \times \tau'$ d'après (1)
 $\Rightarrow \lim_{t \rightarrow +\infty} u(t) = \frac{E}{RC} \times \frac{RR_e C}{R + R_e} = \frac{ER_e}{R + R_e}$
AN : $\lim_{t \rightarrow +\infty} u(t) = \frac{10 \times 10^6}{10^5 + 10^6} = \frac{10}{1,1} \approx 9 V$
La valeur graphiquement lue est en accord avec ce second modèle.

8. Les points expérimentaux s'alignent suivant la droite – modèle et semblent aléatoirement répartis autour de cette droite. Le modèle proposé est donc en accord avec les mesures expérimentales sur cette plage de valeurs de R .

9. Selon le modèle : $\tau = C \times R$

Or les points expérimentaux s'alignent suivant la droite d'équation : $\tau = a \times R + b$

Si on reprend l'étude de la question Q1 en tenant compte de la résistance interne du générateur, on trouve :

$$u + u_R + u_r = E \Rightarrow u + (R + r)C \frac{du}{dt} = E \Rightarrow \frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau} = \frac{E}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = (R + r)C = C \times R + rC$$

Ce modèle s'accorde avec le tracé $\tau = a \times R + b$ avec $a = C$ et $b = rC$

$$10. C = a = 97 \text{ nF} \quad \text{et} \quad r = \frac{b}{C} = \frac{4,8 \times 10^{-6}}{97 \times 10^{-9}} = \frac{4800 \times 10^{-9}}{97 \times 10^{-9}} \approx \frac{5000}{100} = 50 \Omega$$

Méthode 2 : étude en RSF

$$11. \underline{e} = \underline{u} + \underline{u}_R = \underline{u} + R \underline{i} = \underline{u} + RC \frac{d\underline{u}}{dt} = \underline{u} + jRC\omega \underline{u} = (1 + jRC\omega) \underline{u} \Rightarrow \underline{u} = \frac{1}{1 + jRC\omega} \underline{e}$$

$$12. U_0 = |\underline{u}| = \frac{E_0}{\sqrt{1 + (RC\omega)^2}}$$

$$13. G = \left| \frac{\underline{u}}{\underline{e}} \right| = \frac{U_0}{E_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + (RC\omega)^2}}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} G = G_{max} = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} G = 0 \quad : \text{filtre passe-bas}$$

$$14. G(f_c) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f_c RC)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow 1 + (2\pi f_c RC)^2 = 2 \Rightarrow 2\pi f_c RC = 1 \Rightarrow f_c = \frac{1}{2\pi RC}$$

$$15. \text{Cas où } RC\omega \gg 1 : U_0 = \frac{E_0}{RC\omega}$$

$$16. U_0 = \frac{E_0}{RC\omega} \Rightarrow C = \frac{E_0}{RU_0\omega} = \frac{E_0}{2\pi f RU_0}$$

$$\text{AN : } C = \frac{2,001}{2\pi \times 10^3 \times 10^4 \times 0,3185} \approx \frac{2,001}{2 \times \frac{1}{0,3183} \times 10^3 \times 10^4 \times 0,3185} \approx 10^{-7} \text{ F} = 100 \text{ nF}$$

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \Rightarrow \text{AN : } f_c = \frac{0,3183}{2 \times 10^4 \times 10^{-7}} \approx 0,16 \times 10^3 \approx 160 \text{ Hz}$$

17. a)

- à 1,0 kHz : $RC\omega = 2\pi f RC \approx 2 \times 3,14 \times 10^3 \times 10^4 \times 10^{-7} = 6,3$ (pour $C = 100 \text{ nF}$)

- à 10kHz : $RC\omega = 2\pi f RC \approx 2 \times 3,14 \times 10^4 \times 10^4 \times 10^{-7} = 63$

Donc à 10kHz, la condition d'approximation $RC\omega \gg 1$ est bien plus pertinente qu'à 1,0 kHz

b) $f = 10 \text{ kHz} \gg f_c$, le filtre étant un filtre passe-bas, l'amplitude de la tension de sortie du filtre, $U_0 = \frac{E_0}{2\pi f RC}$, sera très faible, dix fois plus faible qu'à 1 kHz, et plus difficilement mesurable avec précision : $U_0 = 0,03185 \text{ V} = 31,85 \text{ mV}$. Il en sera alors de même pour la capacité C du condensateur.

18. Écart normalisé : $EN = \frac{|C_1 - C_2|}{|u(C_1)^2 + u(C_2)^2|} = \frac{|97 - 99|}{|1^2 + 1^2|} = 1 \leq 2$: les deux mesures sont compatibles entre elles

19. La force électrostatique compense le poids : $mg = \frac{1}{2} U^2 \left| \frac{dC}{dz} \right| \Rightarrow m = \frac{1}{2g} U^2 \left| \frac{dC}{dz} \right|$

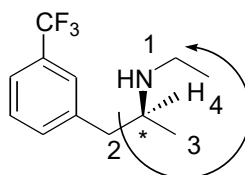
Par lecture graphique, pour $z = d_0 = 70 \mu m$, $\left| \frac{dC}{dz} \right| = 0,9 pF \cdot \mu m^{-1} = 0,9 \times 10^{-12} \times 10^6 = 0,9 \times 10^{-6} F \cdot m^{-1}$

$\Rightarrow m = \frac{1}{2 \times 10} \times 200 \times 0,9 \times 10^{-6} = 9 \times 10^{-6} kg = 9 \mu g$

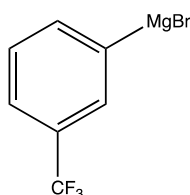
Problème 2

20. La fenfluramine est chirale car non superposable à son image par rapport à un miroir plan.

21. D'après les règles CIP, on trouve un descripteur S pour l'atome de carbone stéréogène.

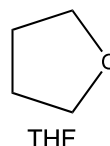
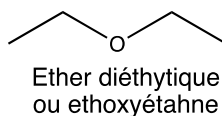


22. Structure de A :



A

23. On doit choisir un solvant aprotique pour éviter toute réaction acide base. De plus le solvant doit être une base de Lewis (donneur de doublet d'électrons) pour stabiliser l'organomagnésien mixte. On peut choisir par exemple l'éthoxyéthane ou le tétrahydrofurane (THF). L'éther anhydre n'est pas une réponse suffisante : le terme éther recouvre la famille chimique des éthers (le THF et l'éthoxyéthane sont des étheroxydes). De plus, le solvant est anhydre parce que le chimiste l'a conservé sur tamis moléculaire.

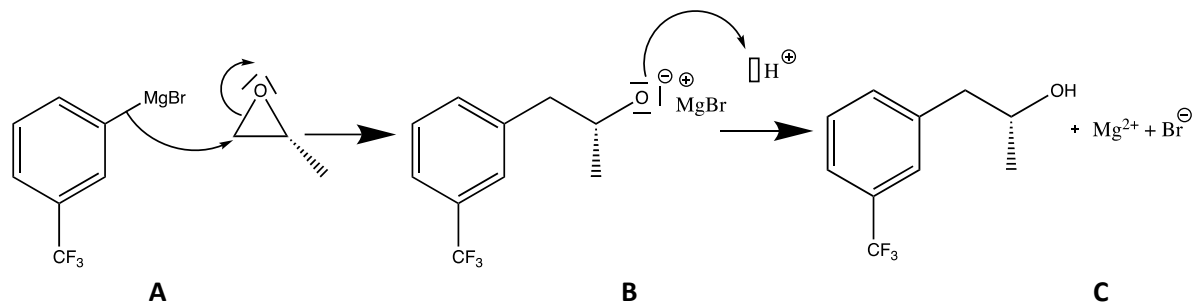


24. Les réactions parasites à éviter sont :

- réaction AB sur l'eau (milieu anhydre $\rightarrow$ garde à chlorure de calcium, verrerie séchée à l'étuve et réactifs bien secs)
- addition nucléophile sur le dioxyde de carbone et le dioxygène ($\rightarrow$ balayage du milieu réactionnel par un gaz inerte tel que l'argon ou le diazote)
- couplage de type Wurtz (halogénoalcane introduit au goutte à goutte).

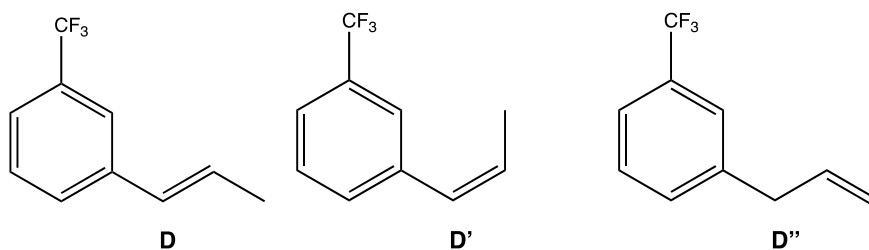
25. Légende : a = garde à $CaCl_2$ b = sortie d'eau c = entrée d'eau d = agitateur magnétique

26.



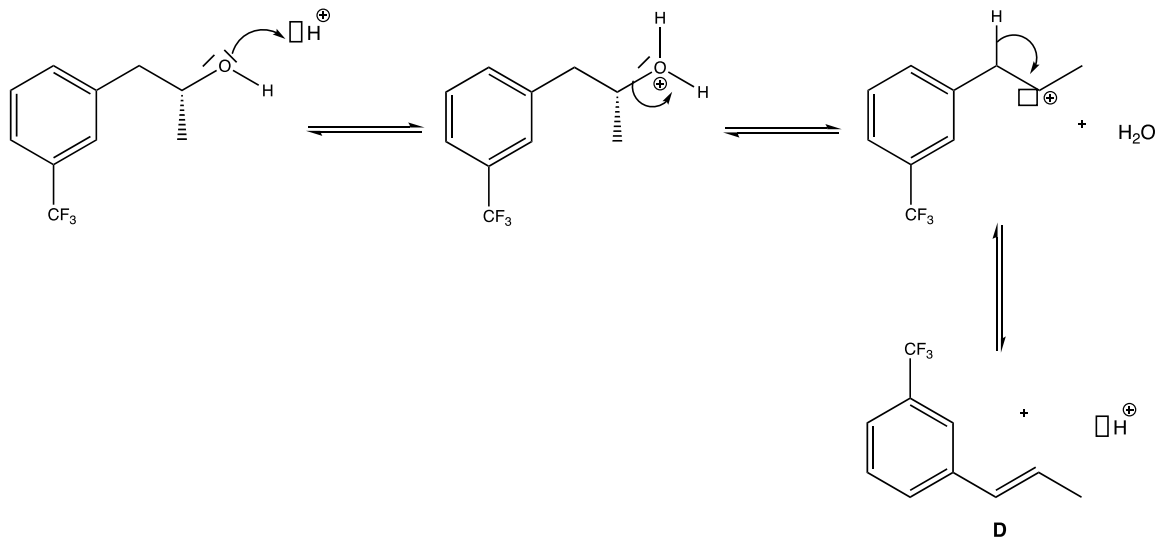
La réaction de S_N2 de l'organomagnésien sur l'époxyde est régiosélective.
Elle se fait sur l'atome de carbone électrophile le moins encombré stériquement de l'époxyde.
Le site nucléophile est la liaison C—Mg.

27. Représentation des alcools obtenus lors de la déshydratation acido-catalysés.

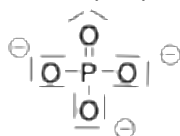


D'après la règle de Zaitsev, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable. Il s'agit de **D** car la double liaison est délocalisable par mésomérie et que la gêne stérique est moindre (descripteur E)

28. Mécanisme réactionnel

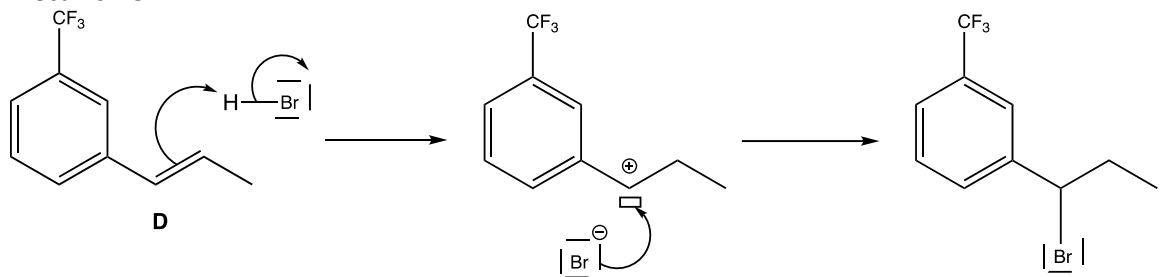


29. $Ne = 5 + 3 \times 6 + 3 = 26$ soit 13 doublets. Le phosphore appartient à la ligne 3, il est hypervalent.

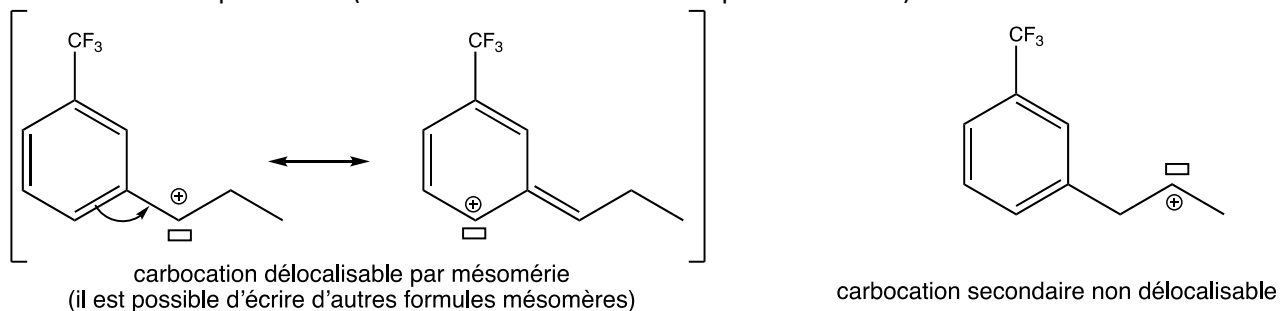


L'anion PO_4^{3-} est délocalisé par mésomérie. Il est donc peu nucléophile et ne pourra pas s'additionner sur le carbocation.

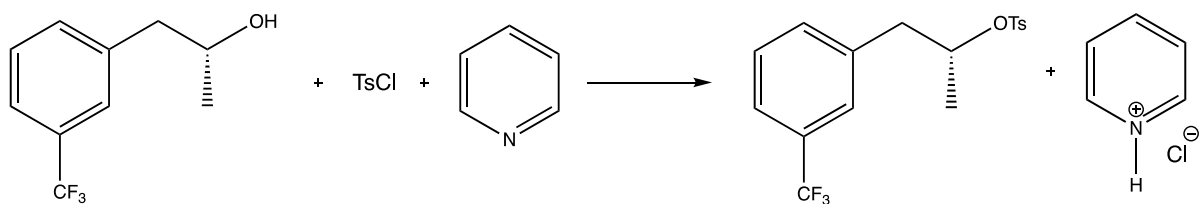
30. Mécanisme



Lors de l'étape cinétiquement déterminante, le carbocation le plus stable est celui obtenu le plus rapidement. D'après la règle de Markovnikov, on obtient majoritairement le produit issu du carbocation le plus stable (ici secondaire et délocalisable par mésomérie).

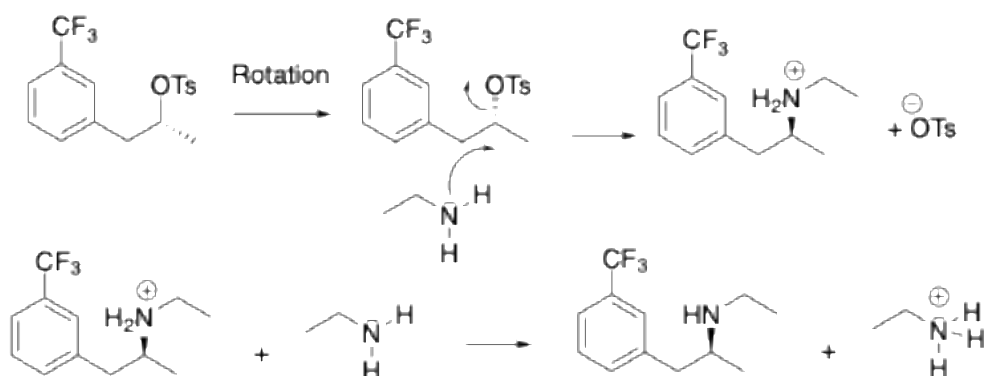


31. Équation de la réaction

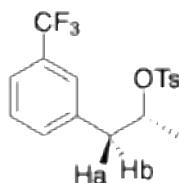


32. La transformation $\underline{\text{C}} \rightarrow \underline{\text{E}}$ sert à activer la nucléofugacité de l'alcool. La pyridine est une base de Brønsted permettant de neutraliser le dégagement gazeux toxique de chlorure d'hydrogène HCl.

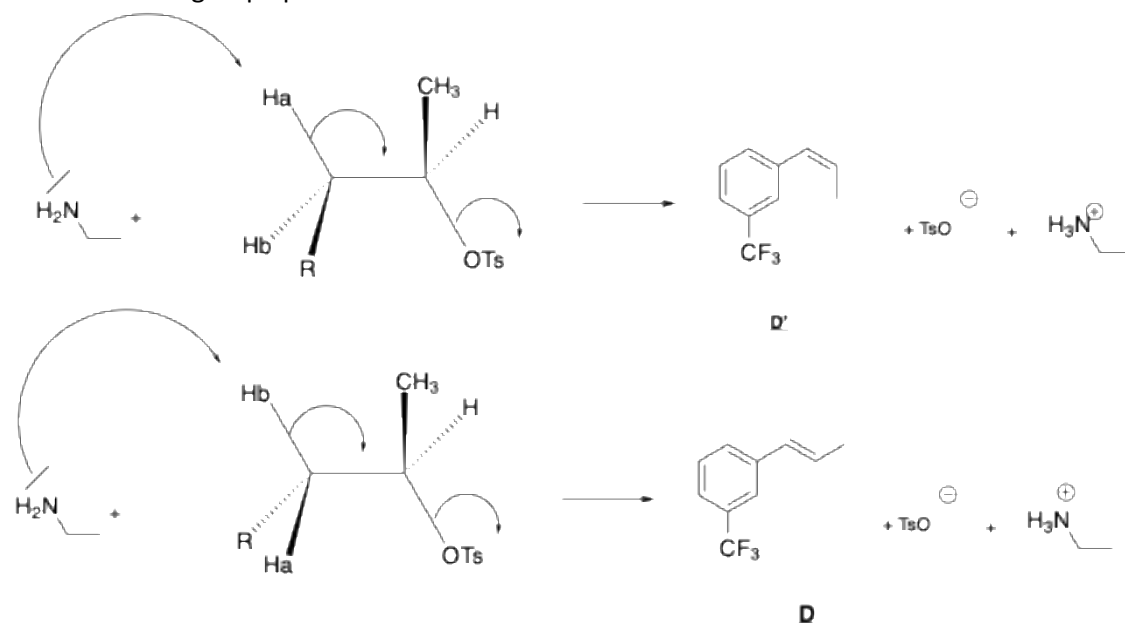
33. L'étude cinétique de cette réaction prouve une substitution nucléophile bimoléculaire $\text{S}_{\text{N}}2$. Le mécanisme réactionnel doit explicitement mettre en évidence l'inversion de Walden. Le plus simple est de réécrire C en plaçant le groupe partant -OTs en arrière du plan



34. La dernière étape de cette réaction est une S_N2 . La synthèse de la fenfluramine est stéréosélective et stéréospécifique. On obtient exclusivement un stéréoisomère si l'on part de l'époxyéthane R comme c'est le cas dans ce problème.
35. Le chauffage favorise les éliminations. Ici le milieu est basique. Le mécanisme modèle retenu est E2.



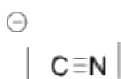
Ici il y a deux conformations réactives anti car il y a deux atomes d'hydrogènes qui peuvent être en anti du groupe partant -OTs.



36. (-) signifie levogyre.

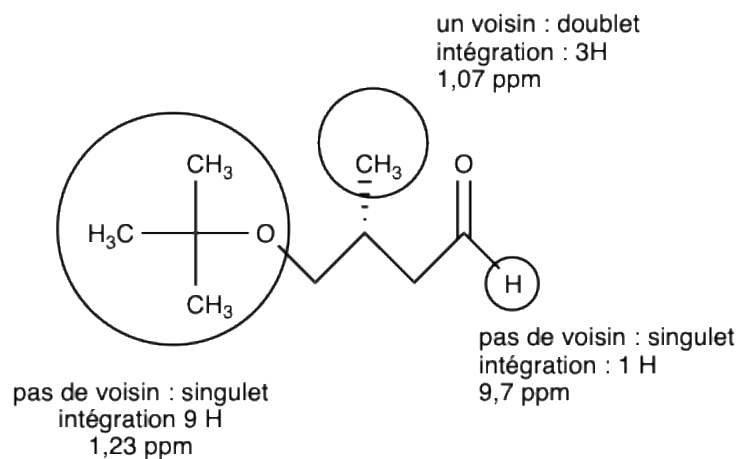
Remarque définition : Une substance **lévogyre** est un composé chimique qui a la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la gauche (dans le sens inverse des aiguilles d'une montre).

37. $Ne^- = 4+5+1 = 10$ électrons de valence soit 5 doublets à répartir de sorte à ce que chaque atome vérifie la règle de l'octet.



L'atome de carbone est le site nucléophile.

38. RMN de **12** (à présenter sous forme de tableau)



Remarque :

Le proton aldéhydique est couplé aux deux protons portés par le carbone voisin. Le signal devrait donc être un triplet pour ce proton. Ce couplage est très faible donc le triplet est visible seulement avec des spectrosopes de très haute résolution.

- 39. 14 et 14* sont diastéréoisomères car ils sont stéréoisomères de configuration mais ils ne sont pas images l'un de l'autre.** On peut aussi dire qu'un seul centre stéréogène est inversé parmi 2.



- 40.** La transformation n'est pas stéréosélective car elle forme deux stéréoisomères de configuration en proportions égales parmi deux possible : **14** et **14*** (le centre stéréogène en milieu de chaîne n'est pas concernée par l'addition nucléophile).

Cette absence de stéréosélectivité s'explique par la géométrie du groupe carbonyle : AX_3 **trigonal plan**. L'addition nucléophile peut avoir lieu de façon équiprobable sur chaque face du plan.