

DS1

3h

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 interdit.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

Problème 1 – Électricité

Problème 2 – Chimie organique

Problème 1 – balance de Kibble électrostatique

Document n°1 : Ecart normalisé E_N

L'écart normalisé E_N entre deux processus de mesure donnant les valeurs m_1 et m_2 , d'incertitudes-types $u(m_1)$ et $u(m_2)$ est défini par :

$$E_N = \frac{|m_1 - m_2|}{\sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2}}$$

Par convention, les deux résultats sont dits compatibles si : $E_N \leq 2$. Sinon, ils sont dits incompatibles.

Les balances de Kibble électrostatique (figure 1) permettent une pesée sans utiliser d'autre masse de référence, et sont conçues pour fonctionner aux petites masses. Le principe de la balance électrostatique est d'utiliser la force électrostatique qui s'exerce entre les deux armatures d'un condensateur, afin de compenser l'action du poids mg sur la masse à peser.

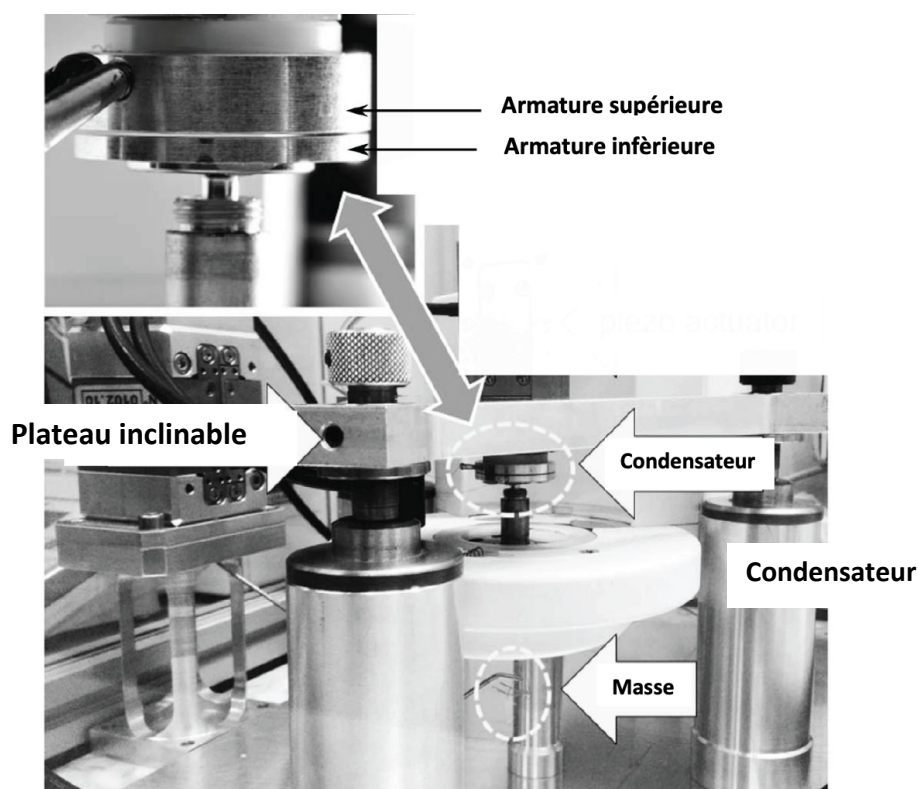


Figure 1 : Photographie de la balance de Kibble électrostatique

Pour utiliser la balance, il est nécessaire de mesurer la capacité C du condensateur pour une distance z donnée entre les armatures. Parmi les méthodes classiques de mesure de capacité, nous en étudions deux. L'objectif de chacune de ces méthodes est donc la mesure d'une capacité C inconnue.

Méthode 1 : étude en régime transitoire - charge d'un circuit RC

On considère le circuit ci-dessous (figure 2). Pour $t < 0$, le condensateur est déchargé, et le générateur de tension délivre une tension nulle. Pour $t \geq 0$, le générateur délivre une tension constante $E = 10 \text{ V}$.

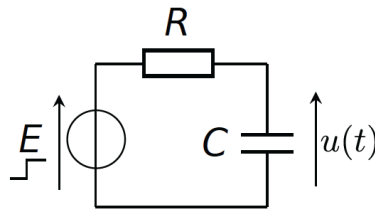


Figure 2 : Circuit RC soumis à un échelon de tension

Premier modèle

1. Établir l'équation différentielle suivie par la tension $u(t)$ aux bornes du condensateur, pour $t \geq 0$. On notera τ le temps caractéristique RC .
2. Résoudre cette équation pour obtenir l'expression de $u(t)$.
3. L'acquisition de la figure 3 a été réalisée avec une résistance $R = 1 \text{ k}\Omega$. L'exploiter afin d'estimer la valeur de C en détaillant la démarche.

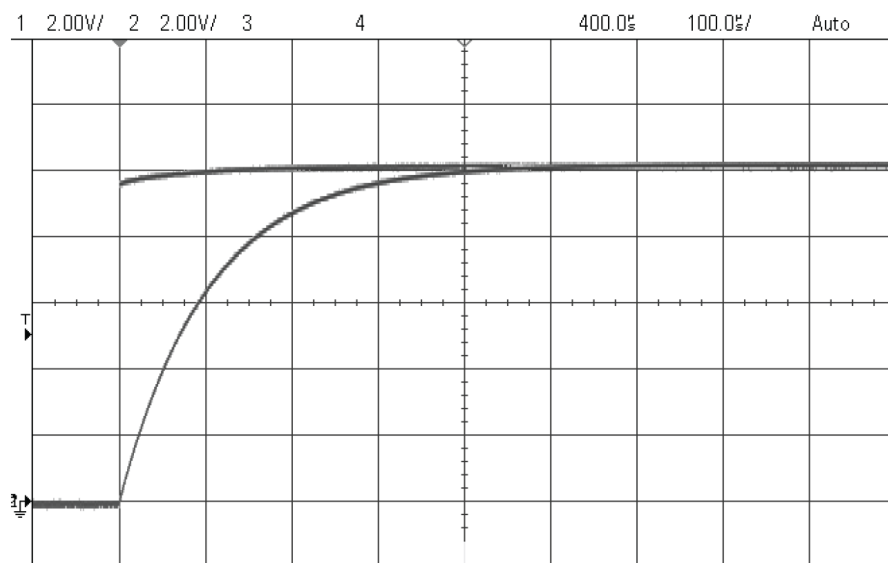


Figure 3 : Acquisition à l'oscilloscope de la tension aux bornes du générateur et de la tension $u(t)$.
L'échelle horizontale est de $100 \mu\text{s}$ par carreau, les deux échelles verticales de 2 V par carreau.

Pour plus de précision, on répète la mesure avec différentes valeurs de la résistance R . On garde toujours la même capacité C . Le tracé des temps caractéristiques τ mesurés en fonction de R , est représenté figure 4 (gauche).

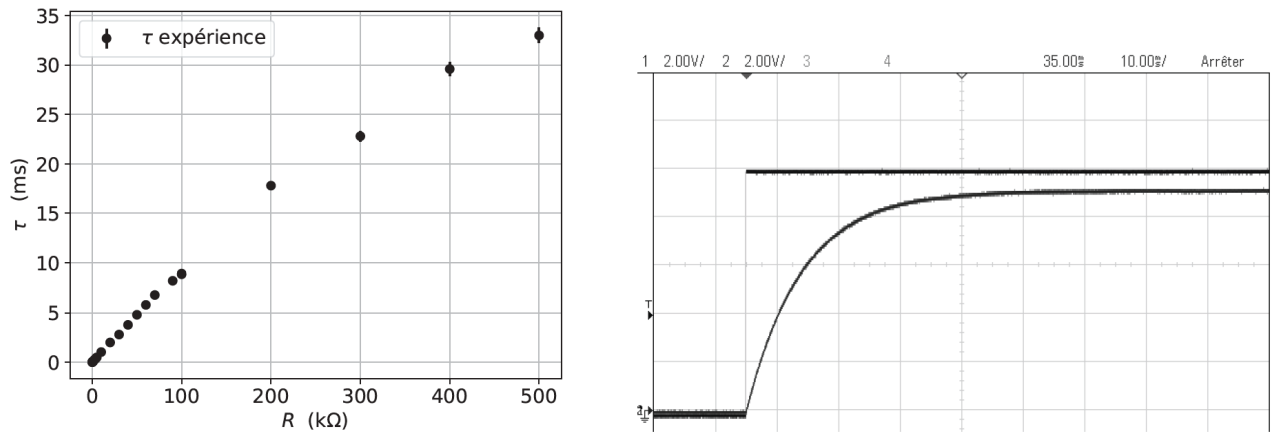


Figure 4 : Gauche : tracé des mesures de τ pour différentes valeurs de R . Les barres verticales, à peine visibles, sont les incertitudes-types. **Droite :** un exemple d'acquisition pour $R = 100 \text{ k}\Omega$ (tension aux bornes du générateur et tension $u(t)$). Acquisition à l'oscilloscope de la tension aux bornes du générateur et de la tension $u(t)$. L'échelle horizontale est de $100 \mu\text{s}$ par carreau, les deux échelles verticales de 2V par carreau.

4. Expliquer en quoi le graphique de gauche et le graphique de droite ne sont pas compatibles avec la modélisation précédente du circuit RC.

Second modèle

Pour tenter d'améliorer le modèle et de rendre compte de la figure 4 (gauche), on prend en compte la résistance d'entrée de l'oscilloscope, $R_e = 1 \text{ M}\Omega$. Un courant faible mais non nul i_2 circule alors à travers cette résistance R_e . Ceci donne le modèle de la figure 5.

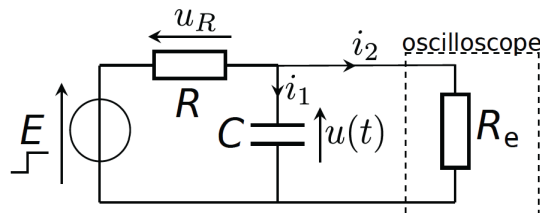


Figure 5 : Modélisation prenant en compte la résistance d'entrée de l'oscilloscope

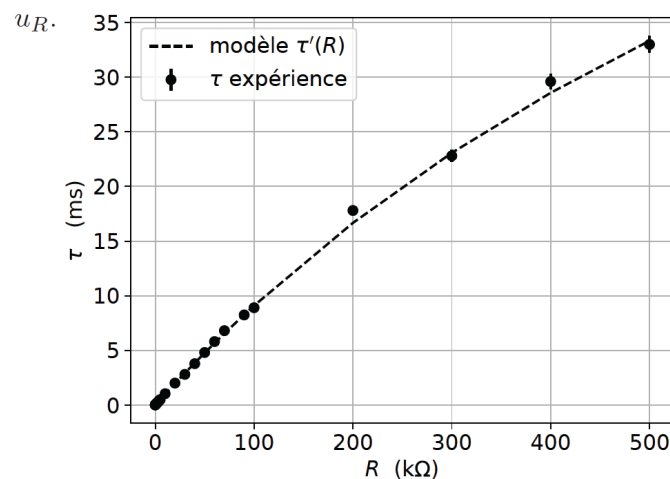


Figure 6 : Mesures de τ (les mêmes que **Figure 4**, à gauche) et comparaison avec le modèle $\tau'(R)$

5. Exprimer le courant i_1 en fonction de u et/ou de sa dérivée, et de grandeurs parmi R , R_e et C . Faire de même pour le courant i_2 . Enfin, faire de même pour la tension u_R .
6. À l'aide d'une loi des mailles, montrer que la tension $u(t)$ vérifie :

$$\frac{E}{RC} = \frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau'} \quad (1)$$

avec τ' à exprimer en fonction de R , R_e et C .

L'expression ainsi établie de $\tau'(R)$ est tracée figure 6 et est en bon accord avec l'expérience.

7. En partant de l'équation (1), établir l'expression de la valeur constante vers laquelle tend la tension u aux temps longs. Faire l'application numérique avec les valeurs suivantes : $R_e = 1 M\Omega$; $R = 100 k\Omega$; $E = 10 V$. Confronter le résultat de ce modèle à la mesure expérimentale de la tension u aux temps longs. Aide au calcul : $\frac{10}{1,1} \approx 9$.

Restriction aux petites valeurs de R

Afin de pouvoir utiliser le premier modèle (où τ est proportionnel à R), et donc de s'affranchir de l'influence de la résistance d'entrée de l'oscilloscope, on se place à des petites valeurs de R . Ceci donne le graphique de la figure 7.

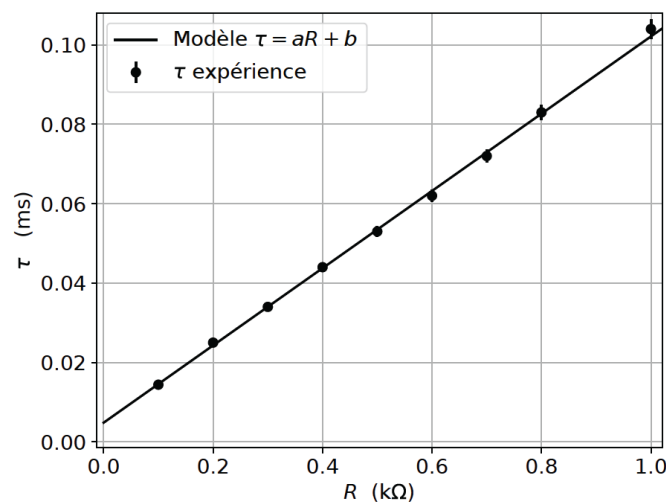


Figure 7 : Zoom sur les valeurs mesurées de τ à petites valeurs de R , et régression linéaire $\tau = aR + b$, avec $a = 97 nF$ et $b = 4,8 \mu s$. Les barres verticales, à peine visibles, sont les incertitudes-types. Une procédure de tirage aléatoire permet ensuite d'obtenir les incertitudes-types sur a et b : $u(a) = 1 nF$ et $u(b) = 0,4 \mu s$.

8. En vous appuyant sur la figure 7, indiquer en quoi le modèle $\tau = aR + b$ est compatible avec les mesures de τ sur cette plage de valeurs de R .
9. En reprenant la question 1, montrer que la prise en compte, dans le premier modèle, de la résistance interne du générateur r permet de justifier la valeur non nulle de b .
10. Estimer alors les valeurs numériques de la résistance interne du générateur r et de la capacité C .

Méthode 2 : étude en régime sinusoïdal forcé (RSF)

On considère le circuit ci-après (figure 8). Le générateur délivre une tension sinusoïdale, $e(t) = E_0 \cos(\omega t)$. On réalise l'étude en régime sinusoïdal forcé, avec le formalisme des nombres complexes.

En particulier, le signal $e(t)$ est représenté par le signal complexe $\underline{e}(t) = E_0 e^{j\omega t}$, où j est le complexe tel que $j^2 = -1$. Le signal $u(t)$ est représenté par le signal complexe $\underline{u}(t)$.

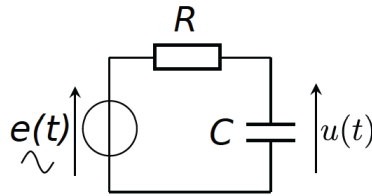


Figure 8 : Circuit RC soumis à une tension sinusoïdale

11. Établir l'expression de $\underline{u}(t)$ en fonction de $\underline{e}(t)$, R , C et ω .
12. En déduire l'expression de l'amplitude U_0 de $u(t)$ en fonction de E_0 , R , C et ω .
13. Le circuit constitue un filtre. Donner l'expression du gain du filtre et en déduire la nature du filtre.
14. Établir l'expression de la fréquence de coupure du filtre f_c en fonction de R et C .

On envisage de se placer dans le cas où $RC\omega \gg 1$.

15. Simplifier alors l'expression de l'amplitude U_0 de $u(t)$ en fonction de E_0 , R , C et ω .

On travaillera à partir de cette expression simplifiée pour la suite. Les amplitudes U_0 et E_0 sont mesurées à l'aide d'un voltmètre.

16. Exprimer la capacité C en fonction de U_0 , E_0 , R et ω . Effectuer les applications numériques pour C et pour la fréquence de coupure f_c avec les valeurs suivantes : fréquence $f = 1 \text{ kHz}$, résistance $R = 10 \text{ k}\Omega$, amplitudes de $2,001 \text{ V}$ pour $e(t)$ et $0,3185 \text{ V}$ pour $u(t)$ (mesures au voltmètre). On donne $1/\pi \approx 0,3183$.
17. On se propose de réaliser l'étude à une fréquence plus élevée de 10 kHz afin d'améliorer la condition d'approximation $RC\omega \gg 1$.
 - a) Calculer $RC\omega$ à une fréquence de 1 kHz puis à une fréquence de 10 kHz . Conclure sur la pertinence de l'approximation $RC\omega \gg 1$ à la fréquence de 10 kHz .
 - b) Comparer la fréquence choisie de 10 kHz avec la fréquence de coupure et discuter alors de l'impact du choix de cette fréquence sur l'amplitude de sortie mesurée. Conclure sur la pertinence du choix de réaliser l'étude à une fréquence de 10 kHz plutôt qu'à une fréquence de 1 kHz .

Le calcul sans l'approximation $RC\omega \gg 1$ donne $C = 99 \text{ nF}$; $u(C) = 1,0 \text{ nF}$.

18. Indiquer, en justifiant, si cette valeur de capacité C est compatible avec la valeur de capacité déduite de la méthode 1 (figure 7).

Application à la mesure d'une masse

Pour conclure, étudions un exemple de pesée. Une masse m est accrochée à l'armature du bas. La tension U aux bornes du condensateur est augmentée jusqu'à ce que la force électrostatique compense le poids mg . La distance entre les deux armatures est alors mesurée à $d_0 = 70 \mu\text{m}$ et la valeur de U est constante et égale à $14,490 \text{ V}$. On indique que l'expression de la norme de la force électrostatique est : $\frac{1}{2} U^2 \left| \frac{dC}{dz} \right|$, où z est la distance entre les deux armatures du condensateur. Par ailleurs sur la figure 9, a été tracé la dérivée dC/dz en fonction de la distance z entre les deux armatures du condensateur.

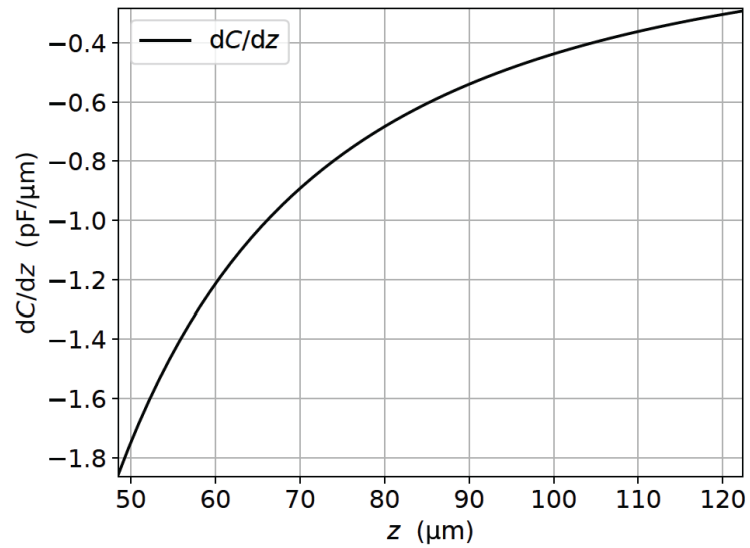


Figure 9 : Valeur de la dérivée dC/dz en fonction de la distance z entre les deux armatures du condensateur

19. En déduire la valeur de la masse m . On prendra : $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ et on indique que $14,49^2 \approx 200$.

Problème 2 – chimie organique

Données à 298 K : $pK_a (Et-NH_3^+ / Et-NH_2) = 9$

Données RMN 1H – Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques

Environnement de l'atome d'hydrogène	Déplacement chimique (ppm)
CH_3-C	0,8 - 1,0
$-CH-C$	1,2 - 1,7
$-CH-C=C$	2,1 - 2,5
$-CH-C=O$	2,1 - 2,5
$-CH-O$	3,5 - 4,0
$-HC=C-$	4,5 - 6,0
$-HC=O$	9,5 - 10,0

Partie 1 – synthèse de la fenfluramine

La fenfluramine est une substance utilisée lors de traitement contre l'obésité car elle empêche la digestion des sucres. Seul le stéréoisomère (1) représenté figure 1 possède ces propriétés. Dans ce problème, nous abordons une séquence réactionnelle permettant de préparer la fenfluramine.

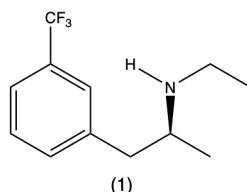


Figure 1 : formule topologique de la fenfluramine

20. Indiquer si la molécule (1) est chirale. Justifier.

21. Déterminer le descripteur stéréochimique du centre stéréogène de (1). Justifier.

La séquence de transformations suivantes permet de préparer, entre autres, la fenfluramine.

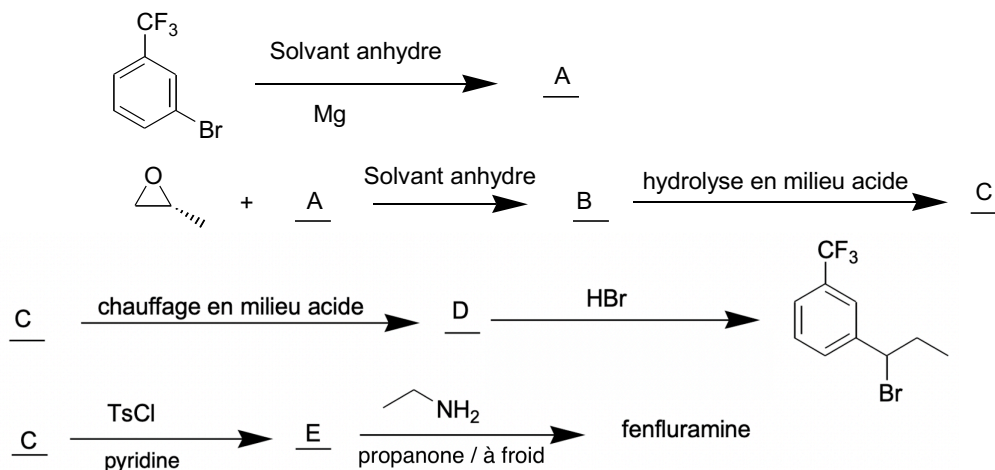
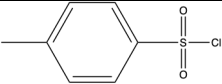
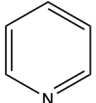


Figure 2 : schéma de la synthèse de la fenfluramine

Abréviations utilisées dans la figure 2.

Chlorure de tosyloxy ou TsCl	
Pyridine	

22. Représenter **A** en convention topologique.
23. Proposer, en justifiant, un solvant utilisable pour la formation de **A**. Précisez son nom et sa formule topologique.
24. Citer trois précautions à prendre lors de la synthèse de **A** en expliquant brièvement leur intérêt.
25. Le montage nécessaire à la synthèse de **A** est présenté figure 3. Attribuer les légendes a, b, c et d (il n'est pas nécessaire de recopier le montage sur la copie).

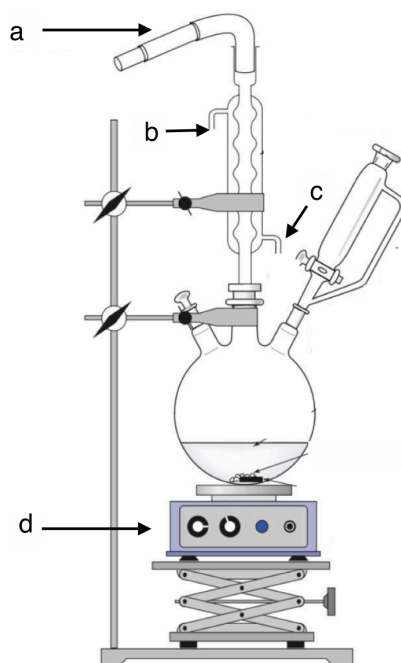
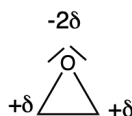


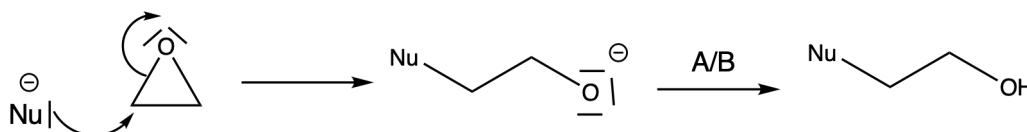
Figure 3 : montage pour la synthèse de **A**

Document : réactivité des époxydes

Un époxyde est un éther-oxyde cyclique qui présente deux sites électrophiles sur les atomes de carbone intracycliques.



En présence d'un nucléophile, l'époxyde est ouvert selon une substitution nucléophile modélisée par un mécanisme S_N2 . Lorsque les atomes de carbone électrophiles ne sont pas équivalents, la S_N a lieu préférentiellement sur l'atome de carbone le moins encombré stériquement. Le mécanisme réactionnel est donné ci-après.



26. Proposer un mécanisme modèle pour la transformation de A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C.

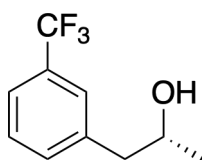


Figure 4 : Structure de C

Le composé C obtenu (figure 4) peut être chauffé en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 . On obtient majoritairement le produit D ainsi que deux produits secondaires minoritaires D' et D''.

27. Représenter D ainsi que les produits secondaires minoritaires D' et D'' obtenus lors de cette transformation. Justifier que D soit majoritaire.
28. Proposer un mécanisme modèle pour la transformation C $\rightarrow$ D.
29. Fournir une structure de Lewis de l'anion phosphate PO_4^{3-} et justifier la pertinence du choix de l'acide phosphorique pour cette transformation.

Du bromure d'hydrogène est ensuite additionné sur le composé D.

30. Écrire le mécanisme de l'addition de HBr sur le composé D. Justifier en particulier la régiosélectivité de la réaction.

Pour obtenir la fenfluramine, le composé C est d'abord mis en présence de chlorure de tosylate et de pyridine.

31. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation C $\rightarrow$ E.
32. Préciser le rôle de la pyridine ainsi que l'intérêt de l'étape C $\rightarrow$ E.

On constate expérimentalement que la vitesse de la dernière réaction menée dans la propanone (conduisant à la fenfluramine) est d'ordre 1 par rapport à l'éthylamine et un ordre 1 par rapport à E.

33. Proposer un mécanisme pour la transformation **E** → **Fenfluramine** en montrant clairement le déroulement stéréochimique.
34. Préciser si la fenfluramine obtenue se présente sous la forme d'un mélange racémique. Justifier.

Lors de l'étape **E** → **Fenfluramine**, le contrôle de la température est primordial. En effet, à haute température, les produits **D** et **D'** sont, entre autres, isolés. Les analyses spectrales montrent que **D** et **D'** sont des alcènes stéréoisomères de configuration.

35. Identifier puis écrire le mécanisme modélisant la formation de **D** et **D'**.

Partie 2 : étude de la formation du synthon 4 de la synthèse de vitamine E

Lorsqu'un composé naturel est présent en faibles quantités dans les fruits et légumes, son extraction n'est pas toujours pertinente. La synthèse constitue alors une alternative pour son obtention. Certaines étapes de la synthèse totale de la vitamine E sont étudiées ici. Celle-ci présente en faibles proportions dans les mûres (environ 3,5 mg pour 100 g de fruit) et possède une activité antioxydante qui en fait un nutriment essentiel pour l'homme selon le *National Research Council* des Etats-Unis. La forme biologiquement active de la vitamine E est l' α -tocopérol **2**. Le schéma de sa synthèse à partir des synthons **(-)-3** et **4** est présenté figure 5.

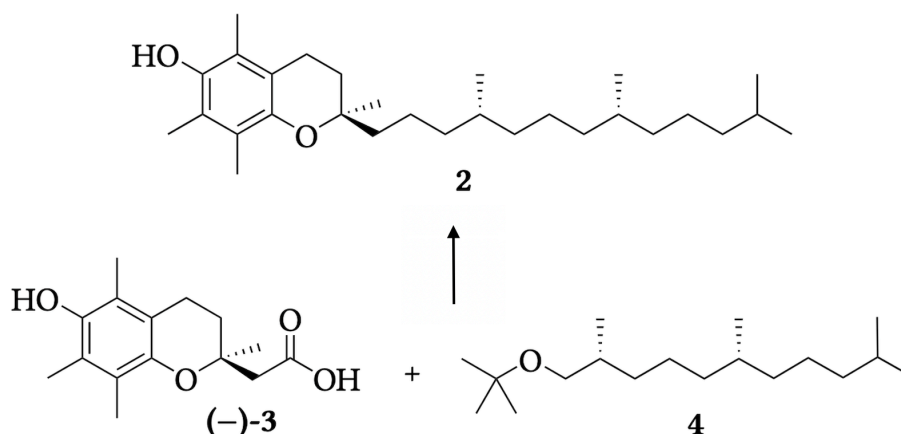


Figure 5 : stratégie de synthèse de la vitamine E

36. Que signifie le (-) devant **(-)-3** ?

L'étude porte sur la synthèse du synthon **4** présentée figure 6.

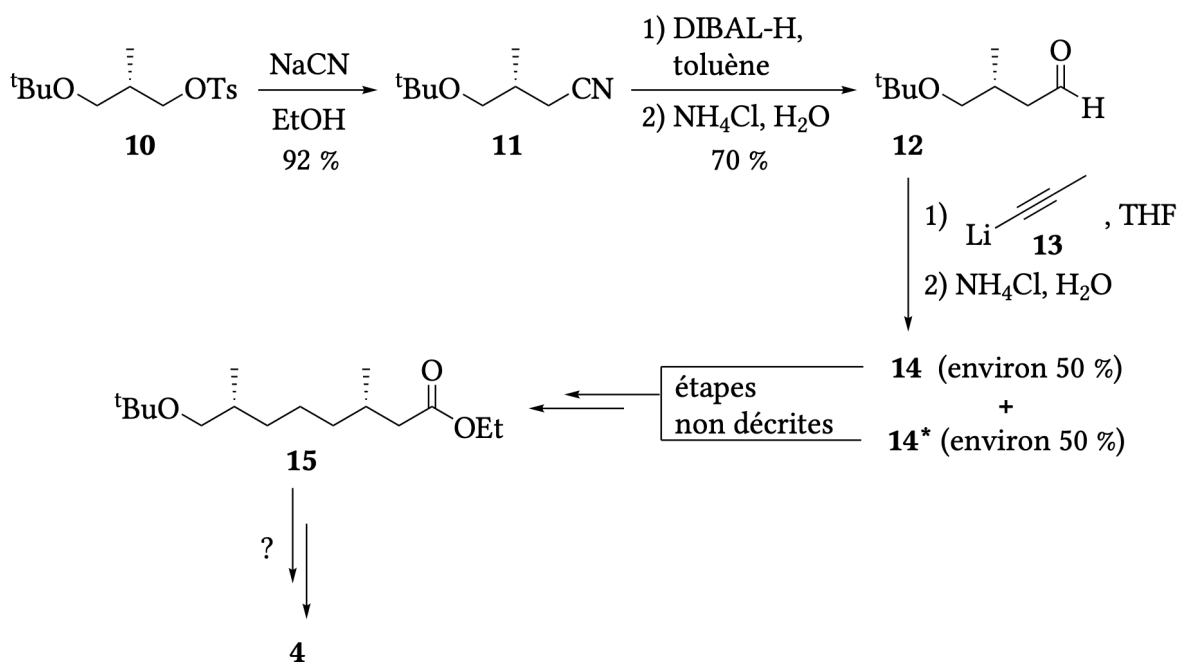


Figure 6 : stratégie de synthèse du synthon **4**

Abréviation utilisée figure 6 :

Groupe tertio-butyl ou tBu	
-------------------------------------	--

37. Donner le schéma de Lewis de l'anion cyanure CN^- puis identifier le site nucléophile intervenant dans la transformation **10** $\rightarrow$ **11**.

38. Le composé **11** est réduit sélectivement en aldéhyde **12**. Le spectre RMN ^1H du composé **12** présente certains signaux caractéristiques : 9,7 ppm (s, 1H), 1,23 (s, 9H) et 1,07 ppm (d, 3H). En justifiant la réponse, attribuer à chacun des signaux caractéristiques du spectre RMN ^1H du composé **12** les atomes d'hydrogène correspondants.

L'organolithien **13** à une réactivité analogue à celle d'un organomagnésien.

39. Indiquer les structures de **14** et **14*** puis préciser la relation de stéréochimie qui les relie.

40. Préciser si la transformation **13** $\rightarrow$ **14** est stéréosélective. Expliquer les proportions observées pour **14** et **14***.

Fin du sujet