Devoir surveillé n°1

Physique

Problème n°1 : **Modélisation d'un pH-mètre**
(d'après concours Centrale Supelec TSI 2021)

Un digesteur est une cuve que l'on appelle également réacteur à biogaz ou encore méthaniseur. On introduit dans cette cuve des déchets organiques. La fermentation de ces substrats organiques en milieu anaérobie, c'est-à-dire dans un milieu privé de dioxygène O_2, permet la production entre autres d'un biogaz : le méthane CH_4. Son utilisation peut être considérée comme une source d'énergie alternative.

La gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,8 et 7,2. Il est donc important de suivre 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.

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 1).

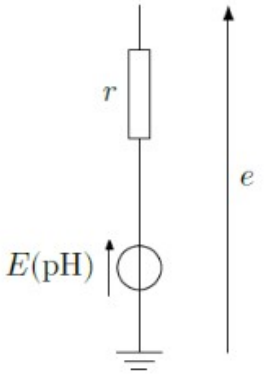


Figure 1 : modélisation d'un pH-mètre

1. On souhaite mesurer la tension e à l'aide d'un voltmètre de résistance interne R_V = 1,0MΩ en réalisant le circuit ci-contre. Exprimer la tension mesurée e en fonction de E,r et R_V. Calculer la valeur de e en prenant r = 10 MΩ et E = 0,20mV.

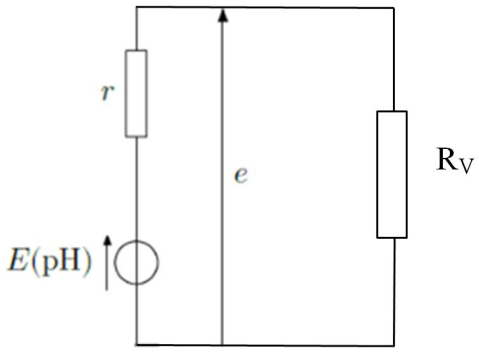


Figure 2

2. Quelle valeur minimale de résistance interne du voltmètre $R_{V,min}$ aurait-il fallu avoir pour commettre une erreur inférieure à 10 % sur la mesure de E ?

Un dispositif, non étudié dans ce problème, permet de mesurer uniquement la tension E en s'affranchissant de la résistance interne. Le digesteur est continuellement agité pour assurer une homogénéité du milieu. Cette agitation mécanique lente provoque une perturbation électromagnétique du signal E. À un pH donné, E n'est donc pas une valeur constante mais elle évolue en fonction du temps t selon le graphique de la figure 3.

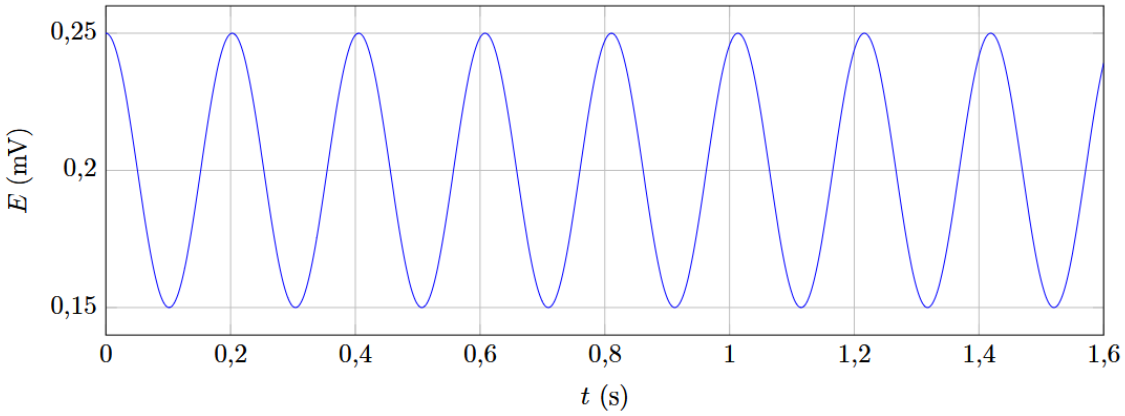


Figure 3 : évolution du signal E au cours du temps

3. Indiquer, parmi les graphes suivants (figure 4), celui qui représente le spectre en amplitude du signal E(t) représenté sur la figure 3. Préciser brièvement pourquoi les autres graphes ne conviennent pas.

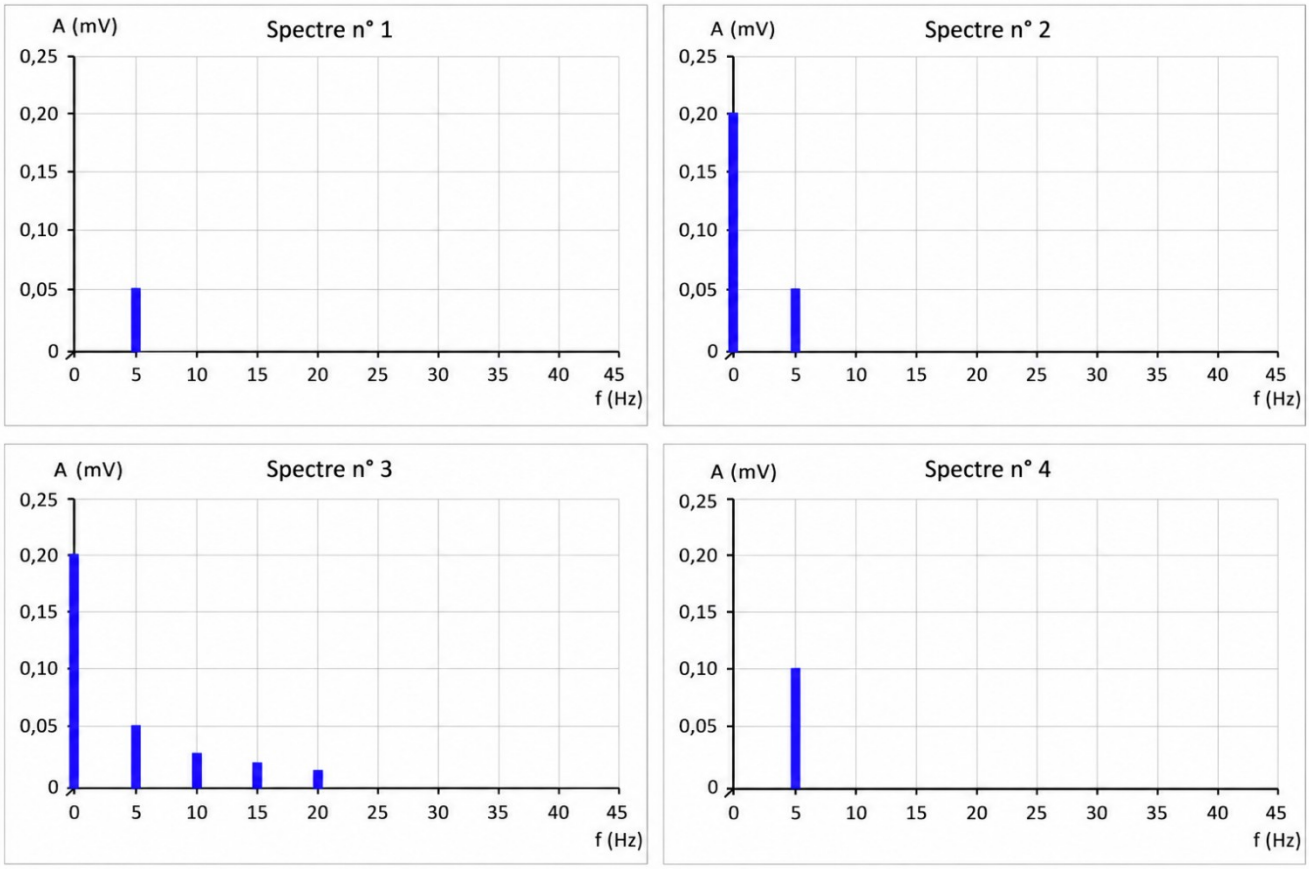


Figure 4

On souhaite filtrer le signal E(t) pour ne conserver que la composante continue qui dépend du pH.

On utilise alors le filtre représenté sur la figure 5, en notant U_e la tension d'entrée et U_s la tension de sortie.

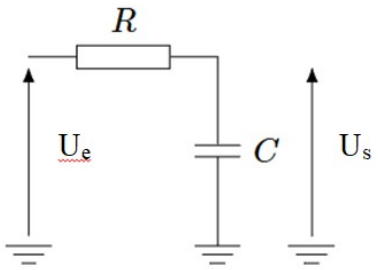


Figure 5

Étude du filtre

L'étude est menée dans cette partie en régime sinusoïdal. Le signal d'entrée Ue est donc un signal sinusoïdal de pulsation ω et on s'intéresse au signal de sortie Us.

4. Exprimer la fonction de transfert du filtre $\underline{H}$ sous la forme :

$\underline{H} = \dfrac{H_{.0}}{1 + j\dfrac{\omega}{\omega_0}}$ en identifiant les expressions de H_0 et ω_0.

On pose $x = \dfrac{\omega}{\omega_0}$.

5. Exprimer le gain du filtre $G(x)$ puis tracer l'allure de la courbe G en fonction de x.

6. Exprimer le déphasage $\varphi(x) = \arg(\underline{H})$ puis tracer l'allure de la courbe φ en fonction de x.

Filtrage du signal E(t)

On note le signal E(t) représenté dans la figure 3 sous la forme $E(t) = A_1 + A_2 \cos(\omega t + \psi_e)$.

7. Justifier l'intérêt de traiter le signal E(t) par le filtre étudié précédemment.

On noté S(t) le signal obtenu en sortie du filtre de la figure 5 lorsque l'on envoie en entrée de ce filtre le signal E(t). On cherche le signal de sortie sous la forme :

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

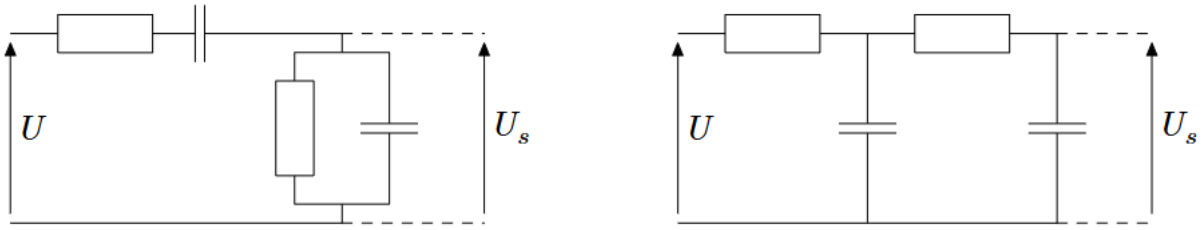
8. A l'aide de la figure 3 et des données, exprimer littéralement les constantes A'_1, A'_2 et ψ_s en fonction des données puis réaliser les applications numériques pour A'_1, A'_2 et ψ_s avec R=1,0 kΩ et C=300 µF.

Donnée : arctan(10) = 1,5 rad

9. Commenter l'effet de l'action du filtre sur le signal E(t).

Amélioration du filtrage

10. On souhaite améliorer encore le filtrage du signal E(t) en utilisant un autre filtre. Montrer par une étude qualitative, qu'un seul filtre parmi les deux proposés dans la figure 6 ci-dessous pourrait convenir.



Filtre A ***Filtre B***

Figure 6

<u>Problème n°2</u> : **L'appareil cardiovasculaire**
(d'après concours Agro 2024 et Concours C 2017)

L'appareil cardiovasculaire est un système circulatoire en circuit fermé qui assure le transport du sang. Il est constitué du cœur et des vaisseaux sanguins.
On distingue la circulation systémique et la circulation pulmonaire :

- la circulation systémique amène le sang chargé en dioxygène (noté O_2 dans la suite du sujet) depuis le cœur gauche jusqu'aux organes puis ramène ce même sang déchargé en O_2 mais chargé en dioxyde de carbone (noté CO_2 dans la suite du sujet) jusqu'au cœur droit.
- la circulation pulmonaire amène ensuite le sang veineux (sang déchargé en O_2 et chargé en CO_2) au contact des alvéoles pulmonaires pour le ré-oxygéner puis renvoie ce sang au cœur gauche via la veine pulmonaire.

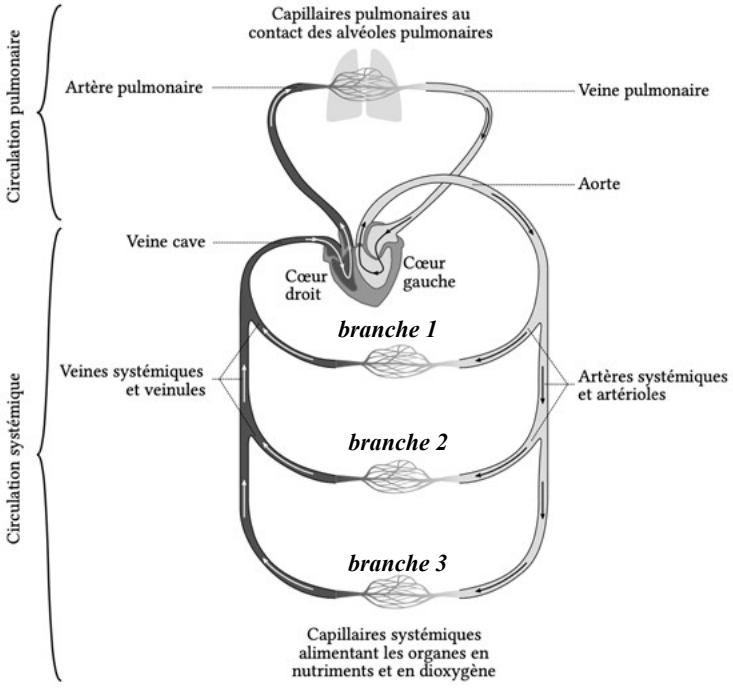


Figure 1 *– Schéma simplifié de l'appareil cardiovasculaire.*
Le sang coloré en gris clair représente un sang chargé en O_2 et déchargé en CO_2.
Le sang coloré en gris foncé représente un sang chargé en CO_2 et déchargé en O_2.
Les flèches indiquent le sens de l'écoulement du sang.

On cherche à représenter un circuit électrique équivalent modélisant la circulation sanguine. On admettra alors :

- le cœur droit et le cœur gauche peuvent tous deux être modélisés par un générateur de tension
- les poumons sont modélisables par une résistance R_p située entre le cœur droit et le cœur gauche
- Chacune des trois branches de la circulation systémique est modélisable par une résistance. On notre R_1, R_2 et R_3 ces trois résistance.

1. Donner le schéma du circuit électrique équivalent modélisant la circulation sanguine globale.
2. On note R_{sys} la résistance équivalente de la circulation systémique. Exprimer R_{sys} en fonction de R_1, R_2 et R_3.
3. La résistance R_{sys} peut être reliée à la pression artérielle moyenne P_a, la pression veineuse moyenne P_v et le débit volumique du sang D_v par la relation :

$$R_{sys} = \frac{P_a - P_v}{D_v}$$

Après avoir rappelé la loi d'Ohm en électrocinétique pour un conducteur ohmique de résistance R, parcouru par une intensité i et en notant u la tension à ses bornes, établir une correspondance entre les grandeurs électriques R, i et u d'une part et les grandeurs hydrauliques D_v, P_a, P_v et R_{sys} d'autre part.

Le modèle à écoulement permanent ne peut décrire complètement l'écoulement du sang dans le système vasculaire. En effet, le sang ne sort pas du cœur de façon continue mais périodiquement. Le régime est pulsé. En 1899, Otto Franck fournit une théorie connue sous le nom d'effet « Windkessel » (« chambre à air » en allemand) où l'élasticité des artères à la sortie du cœur joue un rôle fondamental.
Dans ce modèle simplifié de la circulation sanguine, l'élasticité des artères est prise en compte par la représentation d'une chambre d'accumulation élastique. Cette chambre, de pression intérieure P*(t) et de volume V(t), variables au cours du temps, est précédée par un clapet (représentant la valve aortique), et suivie de la résistance R_{sys} (supposée constante) du circuit systémique. Cette résistance mène ensuite au système veineux de pression P_v supposée **constante**.

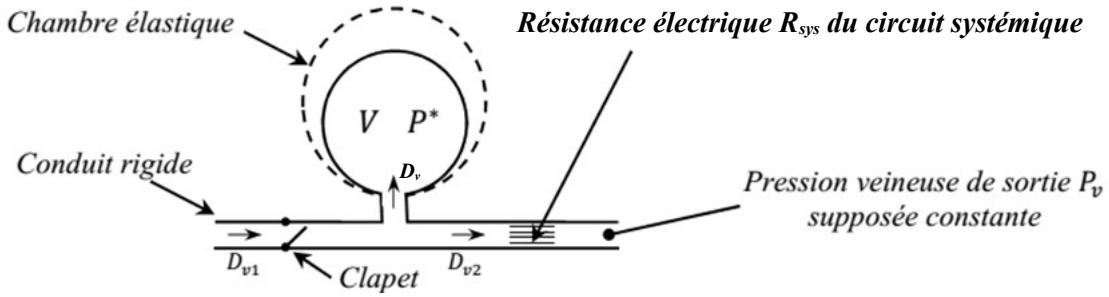


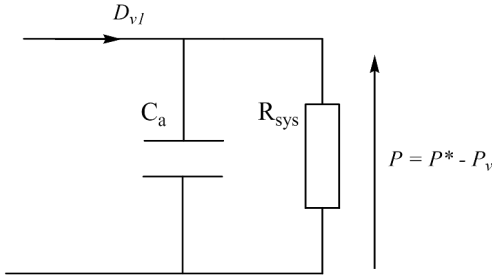
Figure 2

Quand le clapet est ouvert, le sang issu du ventricule gauche du coeur, s'accumule, pour partie, dans la chambre élastique, et s'échappe, pour l'autre partie, au travers de la résistance hydraulique. Cette phase correspond à la ***phase systolique***.

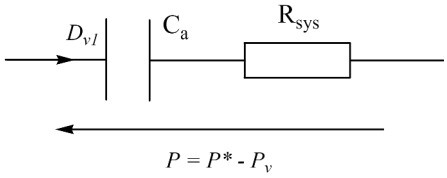
Quand le clapet est fermé, le sang accumulé dans la chambre s'échappe à son tour au travers de la résistance hydraulique assurant ainsi une alimentation en continu des différents organes avec un débit certes variable mais jamais nul. Cette phase correspond à la ***phase diastolique***.

4. Le débit volumique dans la chambre élastique est relié au volume de cette chambre par la relation $D_v = \frac{dV}{dt}$. En vous aidant des analogies établies dans la question 3., justifier la relation suivante : $\frac{dV}{dt} = D_{v1} - D_{v2}$.

5. La capacité des artères à se déformer est caractérisée par une grandeur appelée compliance C_a supposée constante. On admettra, pour compléter l'analogie de la question **3.,** que cette compliance est l'analogue hydraulique de la capacité d'un condensateur. Parmi les deux circuits électriques proposés ci-dessous, indiquer, en le justifiant, lequel est un bon analogue du modèle de Windkessel présenté dans la figure 3.



Circuit 1



Circuit 2

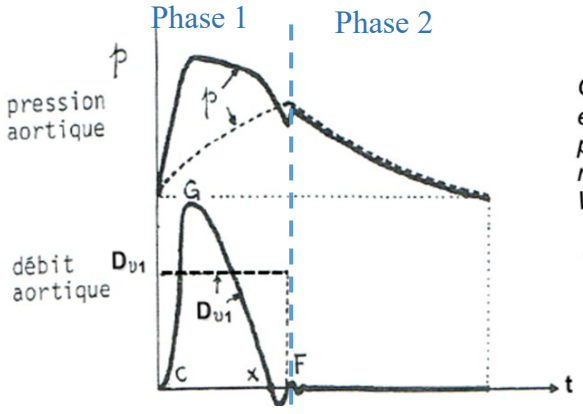
6. En utilisant les résultats des questions **4.** et **5.**, montrer que l'équation différentielle vérifiée par la pression aortique $P = P^* - P_v$ dans la phase systolique s'écrit :

$$R_{sys} C_a \frac{dP}{dt} + P = R_{sys} D_{v1}$$

7. A l'aide d'une analyse dimensionnelle, déterminer la dimension du produit $R_{sys}C_a$ que l'on notera τ par la suite.

Pendant la durée t_0, de la phase systolique, on considérera que D_{v1} est **<u>constant</u>**. On notera P_1 et P_0, respectivement les pressions au début et à la fin de cette phase (avec $P_0 > P_1$)

8. Déterminer complètement la solution P(t) de l'équation différentielle obtenue à la question 6.
9. Exprimer la pression P_0, en fonction de P_1, R, D_{v1}, t_0 et τ.
10. Dans le cas de la phase diastolique, que vaut D_{v1} ? Donner alors l'équation différentielle vérifiée par P(t). En prenant cette fois-ci comme origine des dates le moment de la fermeture du clapet, déterminer la solution de cette équation différentielle en fonction de P_0 et τ.
11. On donne ci-dessous (figure 2) l'allure des enregistrements physiologiques de pression et de débit aortiques réalisés sur un patient ainsi que la courbe de la pression aortique en fonction du temps dans le modèle de Windkessel.



Comparaison entre les enregistrements physiologiques de pression et de débit aortiques, et les résultats de la modélisation de Windkessel.

enregistrements physiologiques

modèle de Windkessel

Identifier sur ce graphe la phase systolique et la phase diastolique. Proposer une explication aux écarts constatés.

Chimie

Problème n°1 : **Synthèse de la (+)-kalkitoxine**
(d'après Agro-veto 2023)

Lyngbya juscula, une cyanobactérie identifiée dans les Caraïbes, a démontré une toxicité envers certains poissons et crustacés. Plusieurs toxines qu'elle libère ont été identifiées et leur étude a montré qu'elles étaient prometteuses en vue d'applications dans le domaine médical. Parmi ces toxines intéressantes figure la (+)-kalkitoxine. Sa structure a été élucidée, et il a été montré qu'elle présentait une toxicité envers certaines cellules neuronales du rat, en lien avec un récepteur de ces cellules. La (+)-kalkitoxine a donc été envisagée comme potentiel agent anti-tumoral ; plusieurs voies de synthèse ont été proposées, dont celle de l'équipe de J. D. White en 2003, à laquelle on s'intéresse ici (Figure 7).
Dans un premier temps, on étudiera l'étape-clef mise en avant dans la publication : l'obtention du composé **H**, où une partie importante de la stéréochimie de la (+)-kalkitoxine a été fixée. On s'intéressera ensuite à la préparation préalable du produit **E** avec la stéréochimie désirée, en vue de son utilisation dans la séquence-clef.

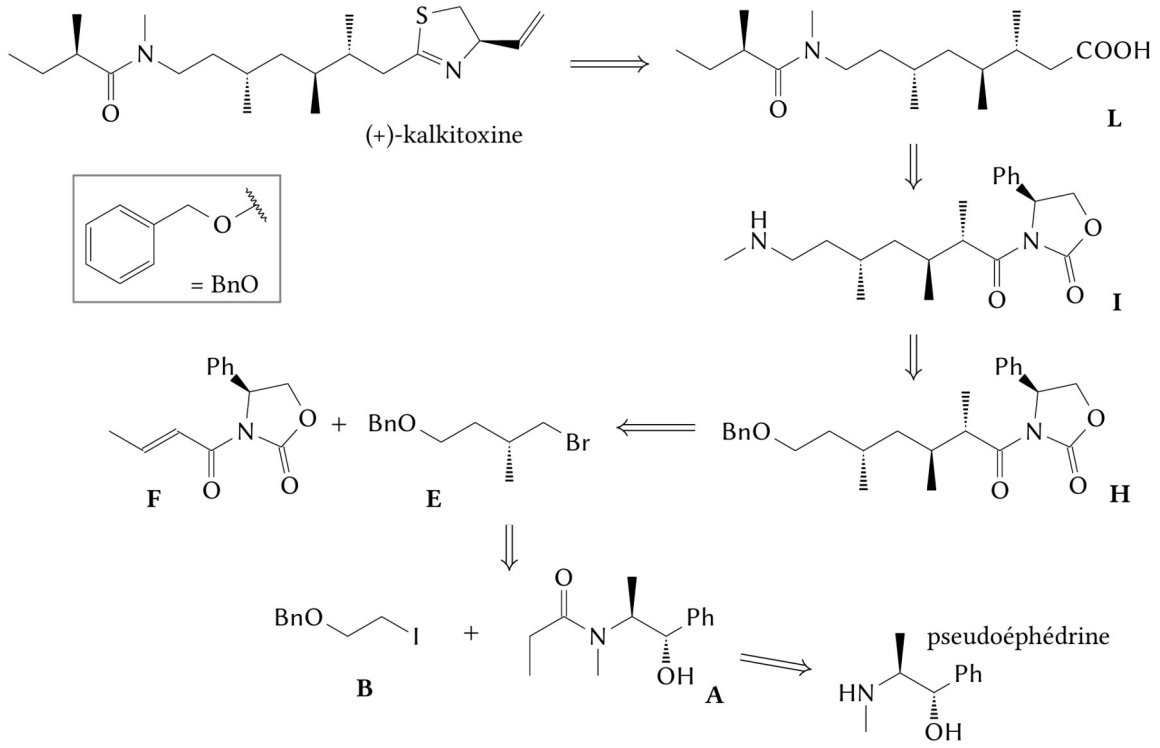


FIGURE 7 – Schéma rétrosynthétique de la (+)-kalkitoxine selon l'équipe de White.

A. Enjeux stéréochimiques de la synthèse et étude de la séquence-clef

1. Au vu de la structure de la (+)-kalkitoxine, dénombrer les stéréoisomères que l'on pourrait potentiellement obtenir au cours de sa synthèse, si aucune précaution de stéréosélectivité n'était employée.
2. Justifier l'importance de l'obtention du stéréoisomère cible en vue de l'utilisation visée pour la (+)-kalkitoxine synthétisée.

L'étape-clef mise en avant dans la publication de White est l'obtention de l'intermédiaire **H** (Figure 8). Les auteurs indiquent en effet que la séquence choisie permet d'installer efficacement la relation stéréochimique qu'ils appellent « 1,2,4-anti,anti-triméthyl », identifiable dans la (+)-kalkitoxine.

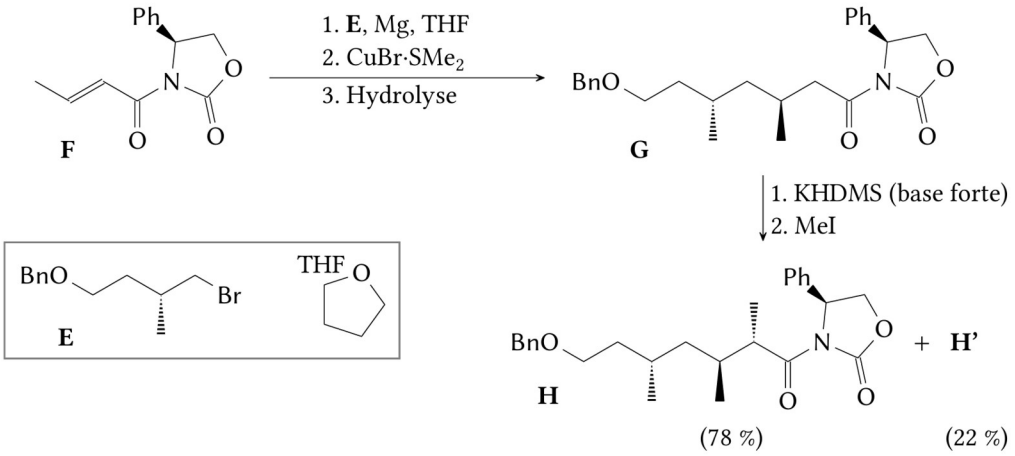


FIGURE 8 – Séquence-clef de la synthèse de l'équipe de White,
installation de la stéréochimie « 1, 2, 4-anti,anti-triméthyl » de la (+)-kalkitoxine.

Lors de la transformation du composé **F** en produit **G** (Figure 8), un mélange est préparé en amont à partir du composé **E**, de magnésium solide, et de tétrahydrofurane (THF). La synthèse se poursuit ensuite avec l'ajout du complexe de cuivre, puis du composé **F**.

3. Représenter la structure de l'intermédiaire **E'**, obtenu lors de la préparation du mélange magnésium solide, composé **E**, et THF.
4. Justifier l'emploi du tétrahydrofurane (THF) comme solvant de cette transformation, et préciser trois précautions expérimentales qui doivent être prises lors de la préparation de cet intermédiaire **E'**, en justifiant chacune.
5. Proposer une structure pour le produit alternatif **H'**, également obtenu après l'ajout de l'iodure de méthyle (MeI). Déterminer si les deux composés **H** et **H'** peuvent être distingués par chromatographie sur couche mince.

B. Préparation préalable du composé E à l'aide d'un auxiliaire chiral

Comme précisé dans la partie précédente, l'obtention de la configuration désirée pour chaque centre stéréogène est primordiale. Afin d'obtenir le (2R)-4-benzyloxy-1-bromo-2-méthylbutane (composé **E**), les auteurs se sont appuyés sur une publication de l'équipe de Myers, qui utilise un amide **A** dérivé de la pseudoéphédrine, une amine chirale facilement accessible et peu chère (Figure 9). Une fois la stéréochimie souhaitée obtenue pour le nouveau centre, la partie pseudoéphédrine (indiquée en pointillés dans les deux figures suivantes) est ensuite retirée en clivant l'amide, puis le produit ainsi obtenu **D** est converti en composé **E**. On dit que la pseudoéphédrine joue le rôle d'auxiliaire chiral.

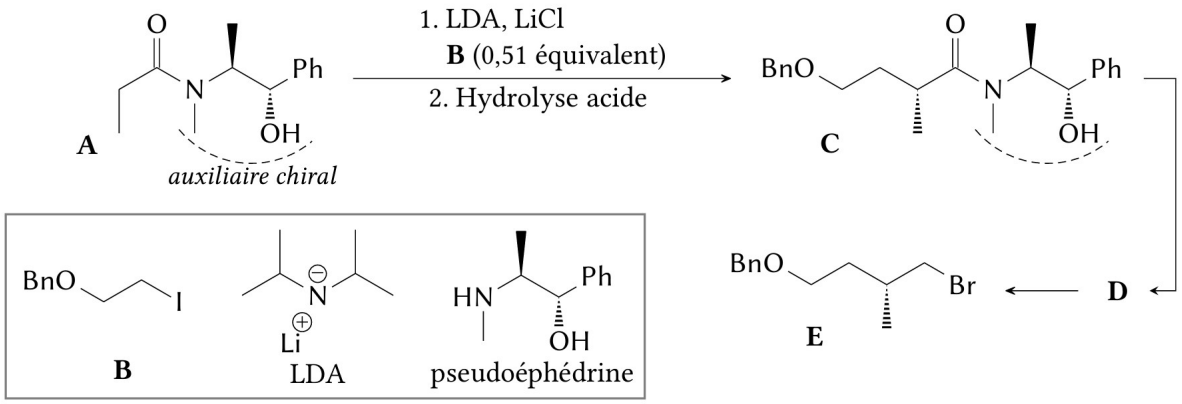
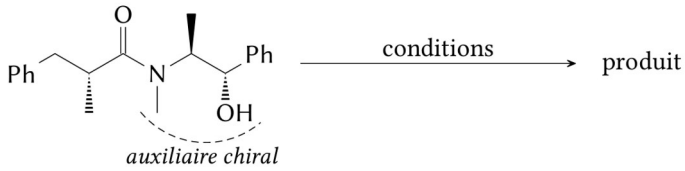


FIGURE 9 – Obtention du composé E avec la stéréochimie souhaitée.

6. Rappeler l'ordre de grandeur du pKa du couple amine/amidure, et identifier deux sites du composé **A** pouvant réagir avec le diisopropylamidure de lithium (LDA). Proposer, en justifiant, un nombre d'équivalents de LDA à utiliser en vue de l'obtention du produit **C**.
7. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du produit **C** à partir du composé **A**, sans considération stéréochimique et sans tenir compte du chlorure de lithium LiCl.
8. Montrer que la formation du produit **C** est chimiosélective et stéréosélective.
9. Proposer des réactifs et écrire le mécanisme de l'obtention de **B** par synthèse de Williamson. Y a-t-il un produit parasite à craindre ? Lequel et pourquoi ?

La publication de l'équipe de Myers sur laquelle se sont appuyés les auteurs pour la synthèse de la (+)-kalkitoxine présente à la fois des résultats de synthèse de produits alkylés (analogues du produit **C**), mais aussi différentes voies de clivage de l'amide synthétisé pour retirer la partie « auxiliaire chiral » de la molécule obtenue. Les résultats relatifs à l'un des amides de la publication de Myers sont présentés ci-après (Figure 10). En s'appuyant sur les données de Myers, l'équipe de White a choisi des conditions permettant de transformer le composé **C** en produit **D** (Figure 9), lui-même converti en une étape pour aboutir au composé **E** ciblé.

10. À partir des données fournies sur la Figure 10 et en justifiant le raisonnement, proposer un choix de conditions expérimentales permettant l'obtention du produit **D** et préciser les conditions opératoires envisagées pour le convertir en composé **E**.



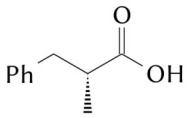
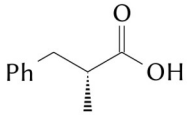
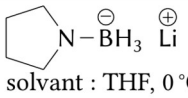
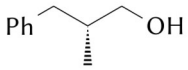
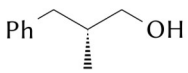
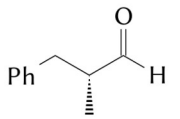
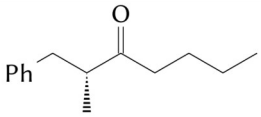
	Conditions	Produit obtenu	Durée	Rendement
a	$FeCl_3$ (5 équivalents) solvant : mélange eau-dioxane reflux		48 h	94 %
b	$ZrOCl_2$ (5 équivalents) solvant : mélange eau-dioxane reflux		48 h	92 %
c	 solvant : THF, 0 °C		6 h	84 %
d	$H_2N-\overset{\ominus}{B}H_3\ \overset{\oplus}{Li}$ solvant : THF, 0 °C		1 h	90 %
e	1. $LiAlH(OEt)_3$ solvant : mélange hexane-THF 2. Hydrolyse acide (acide trifluoroacétique, HCl 1 mol · L^{-1})		1 h	76 %
f	1. BuLi solvant : éther diéthylique 2. Traitement acide		15 min	89 %

Figure 10 – Structure et conditions de clivage d'un des amides étudiés par Myers.

Problème n°2 : **Étude des mécanismes de formation des carburants biosourcés**
(D'après Agro-Veto 2022)

Les carburants obtenus à partir d'une source renouvelable sont qualifiés de biosourcés. Les synthèses présentées dans ce problème s'appuient sur l'usage du 2-méthylpropène, appelé plus communément isobutène, nommé **A** (**figure 1**). La température d'ébullition de l'isobutène a pour valeur –7 °C à la pression standard. Il peut intervenir dans l'obtention de deux carburants : le 2-éthoxy-2-méthylpropane aussi nommé éther de tert-butyle et d'éthyle (ETBE, **B**) et le 2,2,4-triméthylpentane **C**, un alcane ramifié. Nous étudierons le mécanisme d'obtention du composé **C** uniquement.

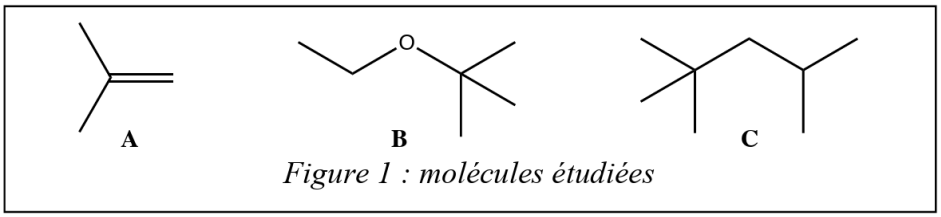


Figure 1 : molécules étudiées

Certains hydrocarbures synthétiques, par exemple l'alcane **C**, peuvent représenter une alternative intéressante aux essences traditionnelles, car ils possèdent d'excellentes qualités, en particulier un très bon indice d'octane (indice qui mesure la résistance à l'autoallumage). La synthèse de la molécule **C** fait appel à une réaction de dimérisation des alcènes en catalyse acide.

Formation du 2,2,4-triméthylpentane C

Le 2,2,4-triméthylpentane **C** peut être obtenu par dimérisation de l'isobutène **A** selon la séquence résumée sur la **figure 2**.

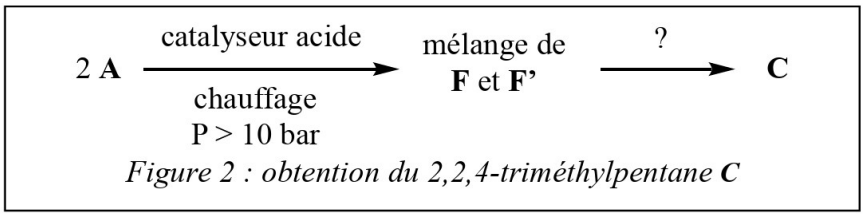
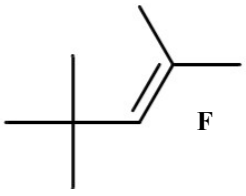


*Figure 2 : obtention du 2,2,4-triméthylpentane **C***

Le chauffage de **A** en milieu acide conduit tout d'abord à un mélange de deux isomères notés **F** et **F'**.

Structure et formation de l'isomère **F**

Le produit **F** dont la structure est donnée ci-contre présente un spectre RMN du proton dont les caractéristiques sont rapportées dans le **tableau 1**.
Le mécanisme de sa formation est représenté dans l'**encadré 2**.



Nom du massif	δ (ppm)	population	Structure fine
(α)	1,09	9 **H**	singulet
(β)	≈ 1,7	6 **H**	singulet déformé
(γ)	5,17	1 **H**	singulet

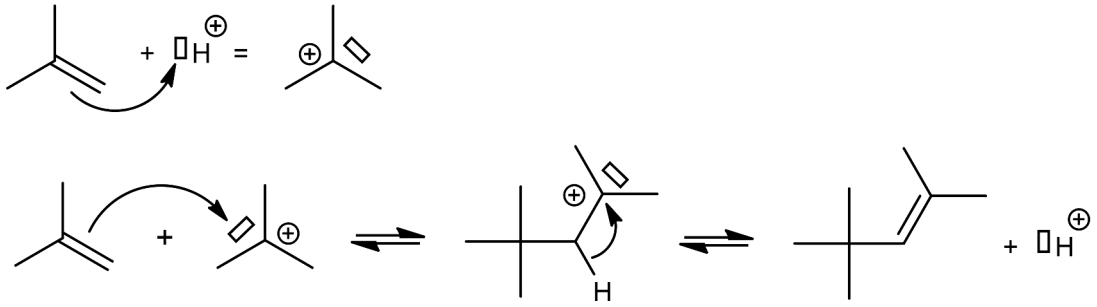
*Tableau 1 : spectre RMN du proton de l'isomère **F***

Encadré 1 : Données de RMN

Déplacement chimique δ typique (en ppm) d'un proton dans un hydrocarbure C_nH_m suivant la nature du carbone auquel il est lié :

- Si le carbone est tétraédrique : $\delta < 2{,}5$ ppm
- Si le carbone est trigonal plan (mais non aromatique) : $4{,}5 \text{ ppm} < \delta < 5{,}5$ ppm
- Si le carbone est dans un système aromatique : $7 < \delta < 9$ ppm

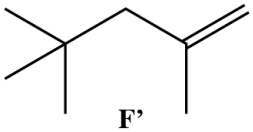
Encadré 2 : Mécanisme de formation de F



1. À partir des données de l'**encadré 1** et des informations du **tableau 1**, montrer, en attribuant sur la formule semi-développée du produit **F** les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN, que la structure proposée est correcte.
2. A l'aide du mécanisme donné dans l'**encadré 2**, préciser le rôle du cation H^+ dans la formation du composé **F**.

Formation de l'isomère F'

Le produit F', dont la structure est donnée ci-contre, est obtenu en même temps que le produit F.



F'

3. Proposer un mécanisme conduisant à la formation du produit F' en vous inspirant de la formation de F (**encadré 2**). Nommer la relation d'isomérie qui existe entre les deux produits F et F'.

L'obtention finale du carburant C ne sera pas étudiée ici.

Étude d'une synthèse alternative du mélange de F et F', précurseur du carburant C

Le mélange des produits F et F' obtenu par chauffage de l'isobutène (**figure 2**) peut être préparé plus commodément d'un point de vue expérimental tout en obtenant les mêmes proportions en **F** et **F'**. Cette seconde voie de synthèse est réalisée en chauffant le 2-méthylpropan-2-ol en milieu acide selon le protocole décrit dans l'**encadré 3**.

Encadré 3 : descriptif de la préparation du mélange des produits F et F' à partir d'un alcool

Protocole opératoire : un mélange contenant du 2-méthylpropan-2-ol (15,0 mL, 157 mmol) et de l'acide sulfurique aqueux ($H_2SO_{4(aq)}$, 9 $mol.L^{-1}$, 32 mL) est porté pendant une durée de 30 minutes à reflux. À l'issue de cette opération, le système n'évolue plus. Après refroidissement du mélange, 50 mL d'eau et 20 mL de diéthyléther sont ajoutés au brut réactionnel qui se présente sous la forme de deux phases liquides. La phase supérieure organique est successivement isolée, lavée abondamment à l'eau, puis par une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_{3(aq)}$), de concentration de l'ordre de 0,1 $mol.L^{-1}$. Ici, il est nécessaire d'être prudent car un abondant dégagement gazeux est observé. Cette étape de lavage doit être renouvelée tant que le contrôle du pH indique la présence d'acidité dans le milieu. Finalement, la phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre ($Na_2SO_{4(s)}$) puis purifiée par distillation simple avec collecteur de fractions. La récupération des liquides se fait dans une gamme de température comprise entre 98 °C et 106 °C. Une masse de 3,4 g de liquide est ainsi collectée.

Données : HCO_3^- est un ampholyte associé aux pK_A de valeurs 6,2 et 10,3
T_{eb}(diéthyléther) $\simeq$ 34°C ; T_{eb}(2-méthylpropan-2-ol) = 82,4°C ; T_{eb}(F) = 104°C ; T_{eb}(F') = 102°C

Autour du protocole opératoire de l'**encadré 3**

4. Nommer la pièce de verrerie qui permet d'effectuer l'extraction, les lavages et la collecte de la phase organique.
5. Indiquer le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium. Préciser la nature du gaz formé mentionné dans le protocole opératoire.
6. Préciser le problème de sécurité qui est susceptible d'apparaître lors du lavage de la phase organique. Décrire l'opération qui permet de limiter ce phénomène.

Justification de l'équivalence des deux synthèses du mélange de **F** et **F'**

7. Montrer que dans les conditions opératoires utilisées, le 2-méthylpropan-2-ol se transforme en isobutène **A**. Écrire le mécanisme de sa formation.
8. Donner une raison pour laquelle l'utilisation du 2-méthylpropan-2-ol est privilégiée par rapport à l'utilisation directe de l'isobutène **A** pour former le mélange des deux produits **F** et **F'**.
9. Énoncer la règle permettant de prédire le produit majoritaire, puis en déduire qu'il s'agit de l'isomère **F**.
10. Proposer la formule topologique de deux bromoalcanes (de formule brute $C_8H_{17}Br$) permettant d'obtenir le composé **F** par action d'une base forte en présence d'un chauffage. Dans quel cas y a-t-il un risque d'obtenir un mélange de **F** et **F'** ? Peut-on obtenir **F** uniquement ? Écrire le mécanisme d'obtention de **F** dans ces conditions.