

Remarques préliminaires :

Le barème est donné à titre indicatif. L'usage de la calculatrice est autorisé.

Chimie (/20)**Exercice n°1 (/4) E.N.S.T.I.M. 2005**

Le principal réactif utilisé pour doser des solutions de glucose est la liqueur de Fehling. La liqueur de Fehling est préparée en mélangeant des volumes égaux :

- De la solution A contenant 3,5 mol/L d'hydroxyde de sodium et 1 mol/L de tartrate de sodium et potassium.
- De la solution B solution de sulfate de cuivre II.

1. Etude de l'acide tartrique :

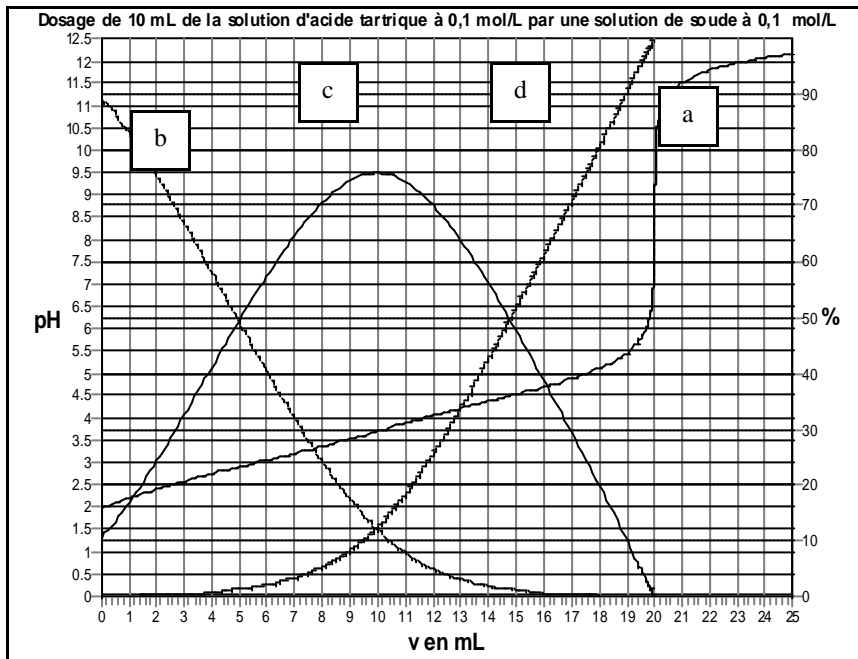
Cet acide a pour formule brute : $C_4H_6O_6$. Il possède deux fonctions alcool et deux fonctions acide carboxylique.

L'acide tartrique (noté H_2T) se comporte comme un diacide en solution aqueuse dont les pK_a ont pour valeur :

$$pK_{a1} = 2,9 \qquad pK_{a2} = 4,5.$$

1. Présenter la liaison hydrogène de manière succincte et évoquer son influence sur les valeurs des deux pK_a de l'acide tartrique.
2. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide tartrique en fonction du pH.

On dose 10 mL d'une solution d'acide tartrique à 0,1 mol/L par une solution de soude à 0,1 mol/L. On suit ce titrage par pHmétrie, les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 1.

Figure 1

Par modélisation informatique on superpose à la courbe obtenue les courbes de répartition des espèces en fonction du pH.

3. Identifier ces courbes.
4. Le pH lu sur la courbe $pH = f(v)$ pour $v = 0$ mL est-il en accord avec l'hypothèse consistant à négliger la seconde acidité ?
5. Combien de sauts de pH observe-t-on ? Cela est-il justifiable ?
6. Retrouver le pH de la solution lorsque 10 mL de la solution de soude ont été versés.
7. Calculer le pH de la solution lorsque 20 mL de la solution de soude ont été versés.

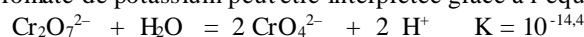
2. Etude de la solution A :

8. Peut-on calculer le pH de la solution avec le modèle que l'on a l'habitude d'utiliser ?
9. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans cette solution, ainsi que leur concentration ?

Exercice n°2 (/4) Concours communs polytechniques 2005**1 - Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire**

On dose $v_0 = 20$ mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration c_0 par de la soude décimolaire. On note v le volume de soude ajouté et $c = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ la concentration de la soude. La courbe de dosage est fournie figure 2.

L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :



- 1.1 Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.
- 1.2 Ecrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence ; en déduire la concentration de la solution de dichromate de potassium.
- 1.3 Calculer le pH de la solution de dichromate de potassium de concentration c_0 .
- 1.4 Calculer le pH à la demi-équivalence.

1.5 La courbe de dosage est analogue à celle du dosage d'un monoacide faible par une base forte. Indiquer, par lecture sur la courbe, quelle serait la valeur du pK_a de ce monoacide faible. Commenter la valeur obtenue.

2 - Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire en présence d'ions Ba^{2+} .

Pour améliorer la précision du dosage précédent on ajoute 5 mL d'une solution de chlorure de baryum molaire (1 mol.L^{-1}) à la solution précédente ($v_0 = 20 \text{ mL}$) de dichromate de potassium de concentration c_0 . On dose la solution obtenue par de la soude décimolaire. On note v le volume de soude ajouté et $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration de la soude.

La réaction qui a lieu quand on ajoute des ions Ba^{2+} à une solution de chromate de potassium est : $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_{4, solide}$ de constante $K_1 = 10^{9,9}$.

2.1 Ecrire la réaction qui a lieu quand on ajoute des ions Ba^{2+} à une solution de dichromate de potassium.

2.2 Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale. En déduire que la solution de dichromate de potassium se comporte alors comme une solution d'acide fort dont on précisera la concentration.

2.3 Indiquer la valeur du volume à l'équivalence.

2.4 Calculer, brèvement, le pH de la solution pour $v = 0 \text{ mL}$, $v = v_e / 2$, $v = v_e$ et $v = 1,5.v_e$. (On admettra, pour cette question, que l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2 (s)$ ne précipite pas au cours du dosage).

2.5 Représenter l'allure de la courbe de titrage. Expliquer pourquoi la précision du titrage a été améliorée.

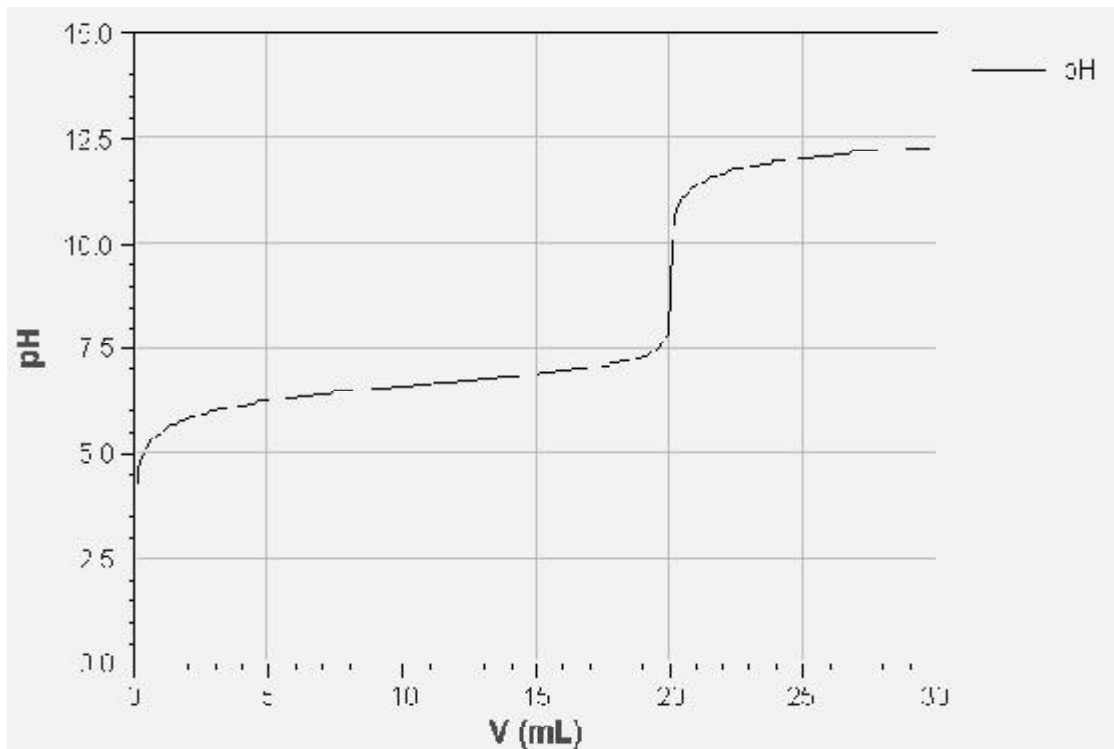


Figure 2 : courbe de dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude.

Exercice n°3 (/8) véto (biologie - biochimie) 2005

Remarque préliminaire :

L'action d'un oléum permet de greffer le groupe $-SO_3H$ sur le benzène.

En présence d' H_2SO_4 dilué et à chaud, le groupe $-SO_3H$ est retiré.

Synthèse du Rivotril

Le Rivotril est un hypnotique faisant partie de la famille des benzodiazépines. On en propose la synthèse.

1 - Le benzène est mis à réagir en présence d'un mélange sulfonitrique pour donner un produit **A**. **A** est réduit par de l'étain en milieu acide pour donner **B₁**. **B₁** donne **B** par retour en milieu basique. **B** réagit avec l'anhydride éthanoïque pour donner **C**. **C** est traité à nouveau par le mélange sulfonitrique pour donner **D** majoritairement para.

- Donner les formules semi-développées de **A**, **B**, **B₁**, **C** et **D**.
- Donner le mécanisme de formation de **A**.
- Justifier l'orientation dans la formation de **D**.

2 - Le benzène, à nouveau, est mis à réagir avec le 1-chloropropane en présence de $AlCl_3$ et donne un composé **E**. **E** par action d'un oléum (H_2SO_4 concentré enrichi en SO_3) donne majoritairement **F**, majoritairement para. **F** réagit avec Cl_2 en présence de $AlCl_3$ anhydre pour donner **G** majoritairement. **G** subit une désulfonation en présence

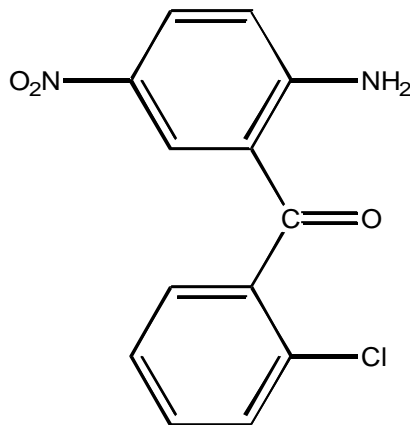
d' H_2SO_4 dilué et à chaud pour donner **H** de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. **H** est oxydé par KMnO_4 concentré et chaud en milieu acide pour donner **I** qui réagit sur SOCl_2 , agent chlorurant, pour donner **J**.

a - Donner les formules semi-développées de tous les composés de **E**, **F**, **G**, **H**, **I** et **J**.

b - Quel a été le rôle de la sulfonation ? Qu'aurait-on obtenu sans sulfonation, en faisant réagir Cl_2 en présence de AlCl_3 sur **E** ?

c - Donner l'équation bilan de la réaction de passage de **I** à **J**.

3 - **J** réagit en présence d' AlCl_3 avec **D** pour donner **K**. **K** est hydrolysé par HCl concentré et chaud pour donner **L**, qui en milieu basique, donne **L**.



Composé **L**

Donner la formule semi-développée du composé **K**.

4 - On fait réagir l'éthène avec l'acide hypobromeux HOBr pour obtenir **M**. **M** est oxydé en acide carboxylique et donne **N**. **N** est traité par PCl_5 pour donner **P**. (C'est le même bilan que celui du passage de **I** à **J**).

P et **L** réagissent ensemble pour donner par liaison amide le produit **Q** de formule brute : $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrClN}_2\text{O}_4$.

Q est traité par NH_3 pour donner **R**. **R** subit une condensation intramoléculaire, du même type que celle de la réaction de la 2,4-DNPH avec un composé carbonyle, pour donner **S**, le Rivotril de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_3$.

a - Donner les formules semi-développées des composés **M**, **N**, **P**, **Q**, **R**, **S**.

b - Rappeler le mécanisme de formation de **Q**. (on utilisera des formules simples).

c - Rappeler le mécanisme de formation de **R**. (on utilisera des formules simples).

d - Rappeler le mécanisme de condensation de la 2,4-DNPH sur un aldéhyde.

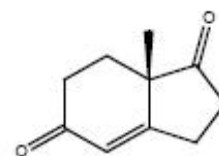
Exercice n°4 (/4) Concours communs Mines ponts 2006 (PC)

La synthèse de l'androstérone fait intervenir un composé A.

Synthèse de l'intermédiaire A.

On utilise un composé **B** de formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$

Le spectre de RMN du proton du composé **B** présente les signaux suivants : un triplet à 1,1 ppm, d'intensité relative 3; un quadruplet à 2,5 ppm d'intensité relative 2, un multiplet mal résolu, d'intensité relative 4, vers 2,75 ppm, et un singulet d'intensité relative 1 à 9,6 ppm. **B** ne présente pas d'absorption infra-rouge significative au-dessus de 3000 cm^{-1} , et possède entre autres une bande d'absorption anormalement large et intense à 1750 cm^{-1} et une bande vers 2750 cm^{-1} .

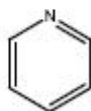


Intermédiaire A.

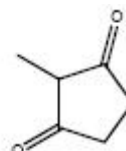
1 - Déterminer la formule développée de **B**, en indiquant le raisonnement, et en interprétant toutes les données spectroscopiques fournies relatives à **B** (des données de RMN 1H et d'infra-rouge sont fournies à la fin de l'énoncé).

2 - Proposer une réaction qui permet de former la 3-hydroxy-2-méthylcyclopentanone **C** à partir de **B**. Indiquer les conditions expérimentales et le mécanisme de cette réaction.

C réagit avec le trioxyde de chrome CrO_3 en présence de pyridine pour donner **D**.



Pyridine



Composé D

3 - Donner le nom de **D**.

4 - De quel type de réaction s'agit-il ?

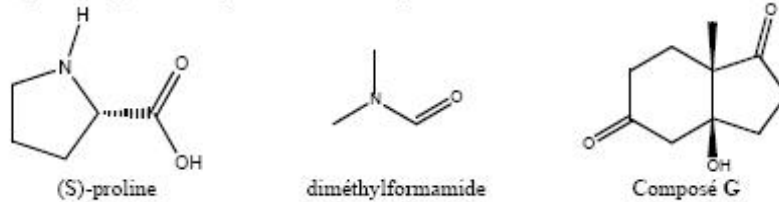
5 - Le composé **D** présente une tautomérie. Qu'est-ce qu'une tautomérie ? Représenter le tautomère de **D**. Pourquoi ce tautomère est-il présent en quantité non négligeable ?

Le composé **D** réagit en milieu basique avec une énone **E**, la but-3-èn-one. Il se forme la trione **F**.

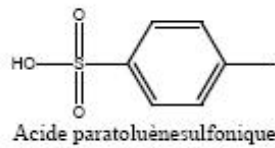


6 - Proposer un mécanisme pour cette réaction. Proposer un autre produit possible.

La tricétone F et de la (S)-proline sont agitées pendant 20 h dans du diméthylformamide sous atmosphère d'argon. Le composé G est obtenu quantitativement.



G est traité par de l'acide paratoluènesulfonique et donne l'intermédiaire A



7 - Donner le mécanisme de la réaction. Justifier sa régiosélectivité.

Données de R.M.N. :

Type de proton		δ en p.p.m.
Alkyle	$RC\mathbf{H}_3$	0,8 - 1,0
Alkyle	$RC\mathbf{H}_2R$	1,2 - 1,4
Benzylique	$C_6H_5C\mathbf{H}_3$	2,2 - 2,5
Dérivé carbonylé	$RCOC\mathbf{H}_2R'$	2,4 - 2,7
Ether	$ROC\mathbf{H}_2R$	3,3 - 3,9
Acide carboxylique	$RCO_2\mathbf{H}$	9,5 - 14,0
Aldéhyde	$RCO\mathbf{H}$	9,5 - 10,0
Dérivé d'acide	$RC\mathbf{H}_2CO_2R$	2,0 - 3,0

Données infra-rouge :

Groupe fonctionnel	Fréquence/cm ⁻¹	Groupe fonctionnel	Fréquence/cm ⁻¹
Alcane (C-H)	2850 - 2960	Aldéhyde (C=O)	1720 - 1740
Alcool (O-H)	3600 libre	Aldéhyde (C-H)	2700 - 2800
Alcool (O-H)	3300 - 3550 lié	Cétones (C=O)	1710 - 1730
Acide carboxylique (O-H)	3000 large	Acide carboxylique (C=O)	1740 - 1800

Physique (/20)

La partie 2 de l'exercice 2 est à traiter en DM pour le lundi 11/12

Exercice n°1 (/4)

1 - Un dipôle AB est constitué de deux résistors (résistances respectives R_1 et R_2).

a - Les deux résistors sont montés en série et l'ensemble est soumis à une tension u (figure 5).

Exprimer la tension u_2 , aux bornes du résistor de résistance R_2 , en fonction de u , R_1 et R_2 .

b - Dans le second montage, les deux résistors sont montés en parallèle (figure 6). Un courant d'intensité i circule dans le dipôle AB. Exprimer l'intensité i_2 du courant qui circule dans le résistor de résistance R_2 , en fonction de i , R_1 et R_2 .

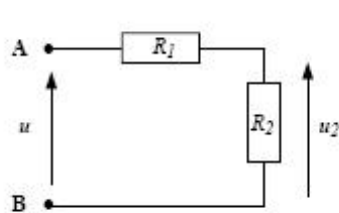


Figure 5

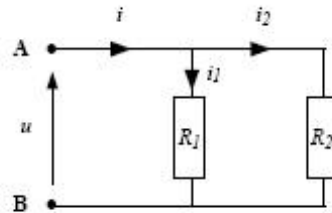


Figure 6

2 - Intensité i du courant qui circule dans une branche d'un circuit.

La méthode de résolution est laissée au choix du candidat.

Soit un circuit linéaire dont les résistances des conducteurs ohmiques, les f.é.m. des sources de tension et les c.é.m. des sources de courant sont indiqués sur la figure 7.

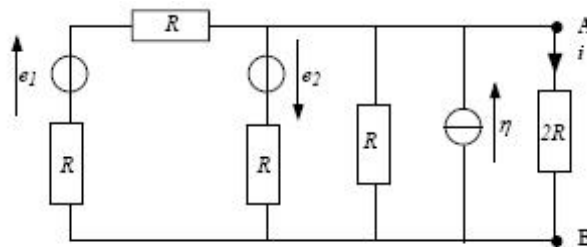


Figure 7

a - Déterminer, en fonction de e_1 , e_2 , η et R , l'intensité i du courant qui circule dans le dipôle AB, de résistance $2R$.

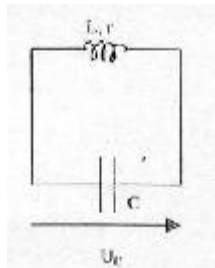
b - Application numérique. $e_1 = 20 \text{ V}$; $e_2 = 5,0 \text{ V}$; $\eta = 2,0 \times 10^{-2} \text{ A}$; $R = 50 \text{ }\Omega$. Calculer i .

Exercice n°2 (/6)

Le but de cette partie est de réaliser une source de tension délivrant une tension sinusoïdale de fréquence réglable, de la forme $v(t) = V \cos(\Omega t)$ où V est l'amplitude et Ω la pulsation.

1 - On place un condensateur chargé (la tension initiale à ses bornes est E) en série avec une bobine d'inductance L et de résistance r (circuit B).

Circuit B :

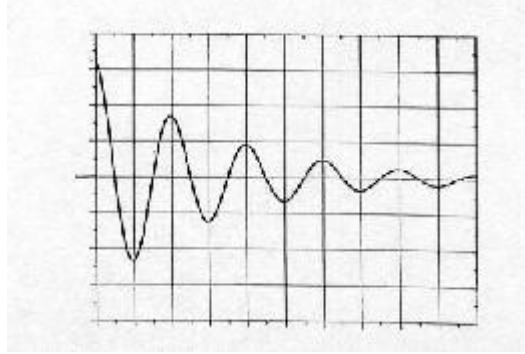


a - Etablir l'équation différentielle vérifiée par la tension U_C , aux bornes du condensateur.

b - Préciser le mode de résolution de l'équation différentielle et donner la forme générale des différentes solutions possibles. Nommer les différents régimes.

c - Un oscilloscope permet de suivre l'évolution temporelle de U_C , et fournit la courbe ci-dessous.

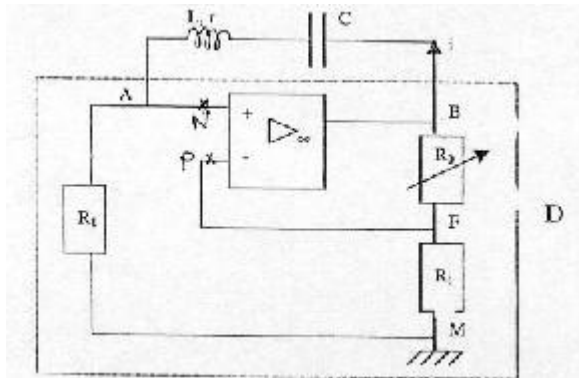
(échelles : $1 \mu\text{s/div}$ et $0,5 \text{ V/div}$) :



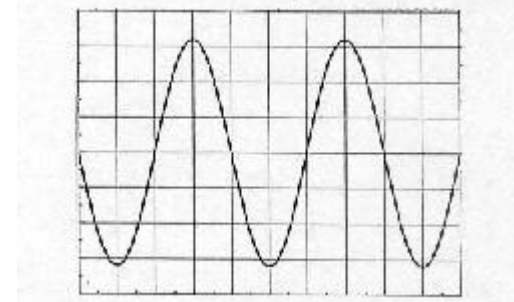
D'après cette courbe, déterminer :

- la pseudo-période T des oscillations,
- la valeur de l'inductance L sachant que la capacité C est égale à $0,1 \text{ nF}$ et en admettant que la pseudo-période est égale à la période propre T_0 de l'oscillateur.
- la valeur maximale de la tension U_C et la valeur de la charge q qu'il avait accumulée.
- En utilisant le décroissement logarithmique, trouver la valeur de r .

***2 - On modifie le circuit B en ajoutant le dipôle D appelé «montage à résistance négative». On obtient le circuit C.



La nouvelle courbe obtenue sur l'écran de l'oscilloscope est alors la suivante (échelles : $0,5 \mu\text{s}/\text{div}$ et $0,5 \text{ V}/\text{div}$) :



a - Montrer que la tension U_{AB} et l'intensité du courant i dans le circuit vérifient $U_{AB} = -R_0 i$. On supposera l'amplificateur opérationnel idéal et fonctionnant en régime linéaire.

b - Justifier alors le nom donné au dipôle D et expliquer son rôle. Pourquoi en pratique la résistance R_0 est-elle variable ?

c - Comment qualifie-t-on l'oscillateur ainsi obtenu ?

d - Calculer la nouvelle période T' de la tension obtenue et vérifier qu'elle est égale à la période T définie à la question 1°).

Expliquer alors pourquoi l'utilisation d'un condensateur de capacité C variable permet d'obtenir entre ses bornes une tension sinusoïdale de fréquence réglable.

e - Calculer la pulsation Ω de la tension obtenue ainsi que son amplitude V .

Exercice n°3 (/10)

Inventé par E. Neher et B. Sakmann, le patch-clamp (ou l'électrophysiologie cellulaire) est la technique de référence pour l'étude électrophysiologique des canaux ioniques. Chaque canal est traversé par un flux ionique élevé (de l'ordre de 10^6 ions/seconde) et génère un courant électrique. Le patch-clamp consiste donc à enregistrer l'activité électrique d'une membrane cellulaire.

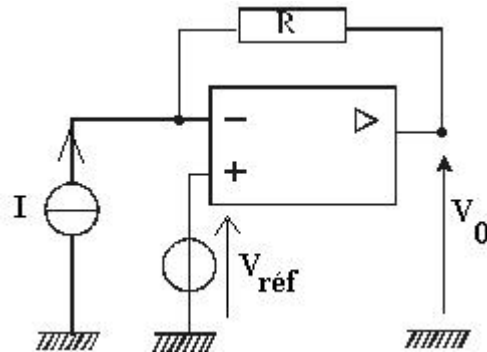
I. Préliminaires :

On va étudier successivement trois montages, qu'on assemblera par la suite. L'amplificateur opérationnel est supposé parfait et fonctionne en régime linéaire.

1.1 - Conversion intensité-tension par un montage à amplificateur opérationnel.

1.1.1 Préciser ce que signifie ce qui précède.

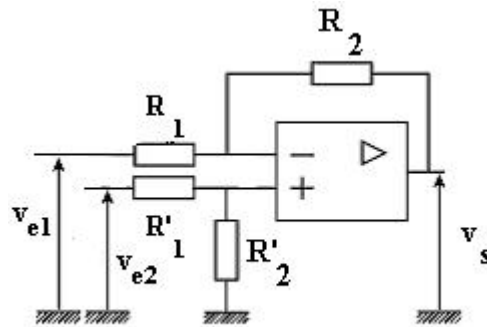
1.1.2 Exprimer la tension de sortie V_0 en fonction de l'intensité du courant I , de la tension $V_{réf}$ et de R .



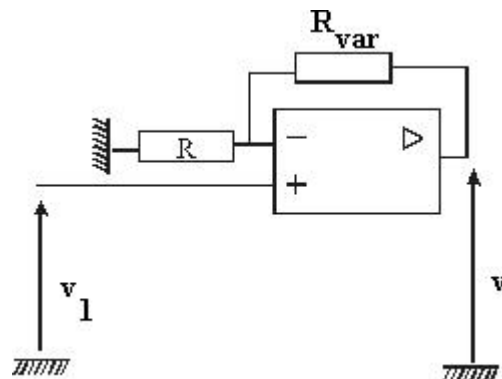
1.2 - Montage soustracteur et amplificateur :

1.2.1 Exprimer la tension v_s en fonction de v_{e1} et v_{e2} ainsi que des différentes résistances.

1.2.2 Que se passe-t-il si les quatre résistances sont identiques ?



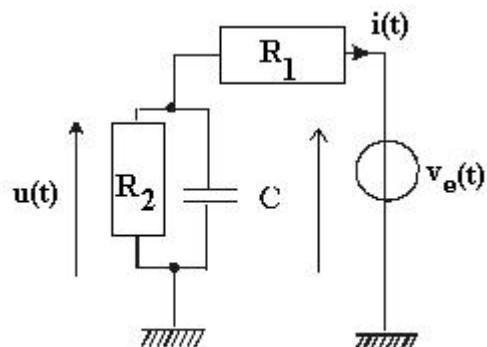
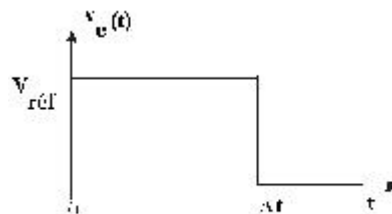
1.2.3 Déterminer la tension v en fonction de v_1 , R et R_{var} . Donner un nom à ce montage.



1.3 - Etude d'un régime transitoire :

Nous considérons le circuit ci-contre constitué d'un condensateur de capacité C , initialement déchargé, de deux résistances R_1 et R_2 , alimenté par un générateur délivrant un signal variable dans le temps $v_e(t)$.

Nous allons appliquer à ce circuit une stimulation d'amplitude $\Delta V = V_{réf} > 0$ et de durée Δt ayant l'allure suivante :



1.3.1 Exprimer $i(t = 0^+)$ en fonction de $V_{réf}$ et R_1 .

Exprimer $i(t = \Delta t^-)$ en fonction de $V_{réf}$, R_1 et R_2 . On supposera Δt suffisamment grand pour que le circuit ait atteint un régime permanent à l'instant Δt^- .

1.3.2 Établir l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ en fonction de R_1, R_2, C et $v_e(t)$. Préciser la constante de temps τ' de ce circuit.

1.3.3 Établir l'expression de $u(t)$ sur l'intervalle de $[0, \Delta t]$.

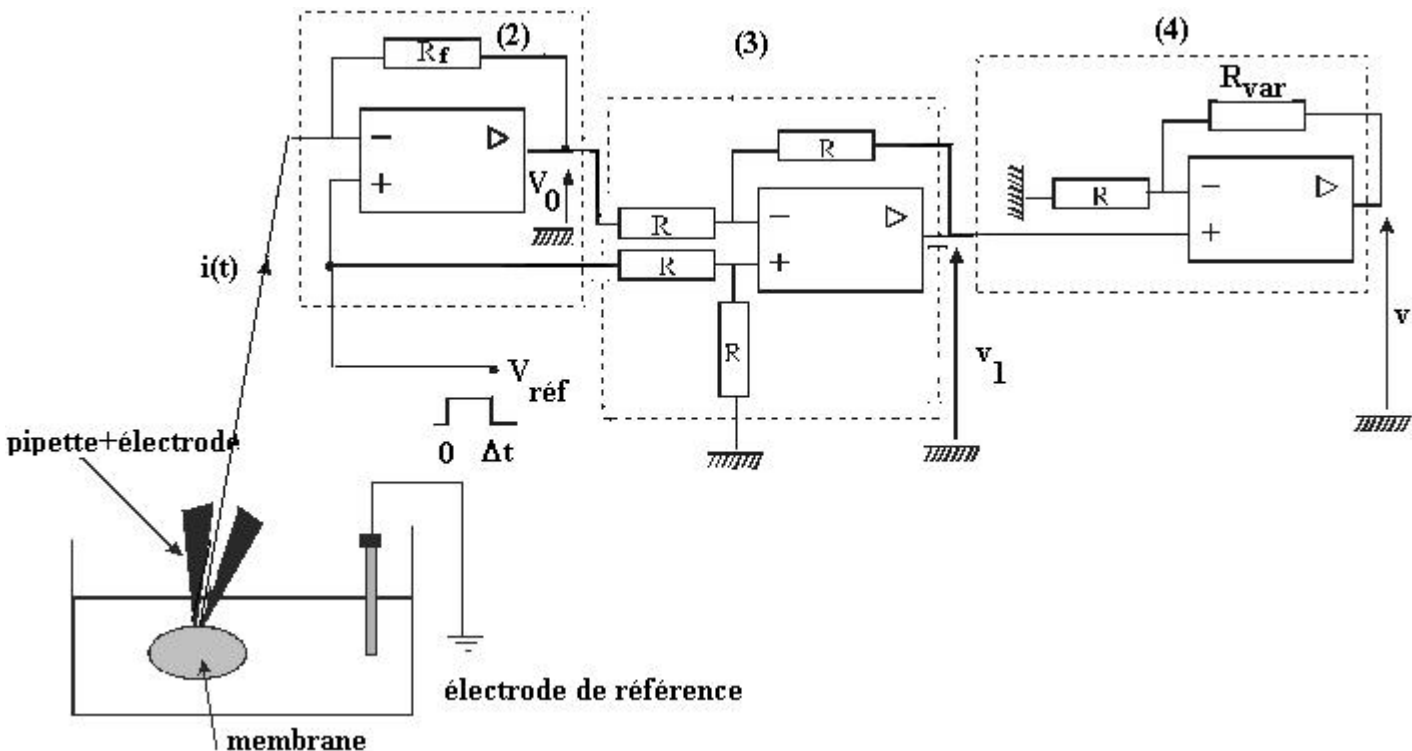
En supposant $\tau' \ll \Delta t$, préciser la valeur $u(\Delta t)$.

En déduire $i(t)$ sur l'intervalle $[0, \Delta t]$.

1.3.4 Établir l'expression de $u(t)$ dans l'intervalle $[\Delta t^+, +\infty[$. En déduire $i(t)$ dans l'intervalle $[\Delta t^+, +\infty[$.

1.3.5 Tracer l'allure de $i(t)$ dans l'intervalle $[\Delta t^+, +\infty[$.

II Modèle simplifié de l'amplificateur « patch clamp » :



Les techniques de potentiel imposé à une membrane ont pour finalité le maintien du potentiel membranaire d'une cellule ou d'un groupe de cellules à une valeur fixe et l'enregistrement simultané des courants ioniques liés aux transferts d'ions à travers la membrane. Toute mesure nécessite une paire d'électrodes : une électrode de mesure reliée à un convertisseur et une électrode de référence indifférente (généralement une électrode au calomel ou au chlorure d'argent), montées en opposition. La pipette d'enregistrement est un simple tube de verre contenant une solution ionique de composition fixée par l'expérience dans lequel est placée une électrode d'argent chlorurée. L'ensemble permet la conduction électrique entre la membrane cellulaire ou l'intérieur de la cellule et le premier étage de l'amplificateur qui est un convertisseur courant tension (bloc (2)). Nous donnons ci-dessus le schéma électrique équivalent en configuration cellule entière qui permet l'enregistrement de courants macroscopiques. Le second étage (blocs (3) et (4)) retranche la tension de référence et amplifie le signal d'un facteur compris entre 1 et 200.

2.1 - Étude de l'amplificateur :

En utilisant les résultats des questions préliminaires :

2.1.1 Exprimer V_0 en fonction de $V_{réf}$, $i(t)$ et R_f .

2.1.2 Exprimer v_1 en fonction de $V_{réf}$ et V_0 , puis en fonction de $i(t)$ et R_f .

2.1.3 Exprimer v en fonction de $i(t)$, R_f , R et R_{var} .

2.2 - Mesure de la résistance de « seal » :

On rappelle qu'une portion de conducteur de section S et de longueur L soumise à une différence de potentiel U a la

$$\text{résistance } R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{S}$$

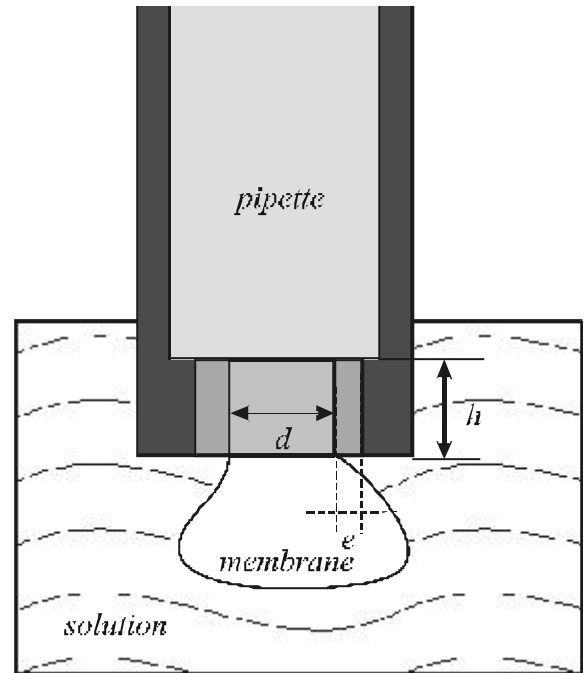
La pipette est modélisable par une résistance R_{pip} de $10M\Omega$. La zone de contact (ZC) entre la pipette et la membrane peut être représentée par un cylindre de diamètre $d = 1 \mu m$ et de hauteur $h = 2 \mu m$, de conductivité $\sigma = 10^{-2} \Omega^{-1} .cm^{-1}$.

2.2.1 Exprimer la résistance d'accès $R_{accès}$ à la membrane en fonction de h , d , et σ . Calculer numériquement $R_{accès}$.

Il se forme de plus une résistance de jonction, ou de fuite, appelée résistance de *seal* conditionnant la stabilité de la liaison pipette membrane. Cette résistance est constituée par une colonne cylindrique entourant la zone ZC, de même conductivité σ que ZC. Cette colonne a l'épaisseur $e = 3.10^{-10} m$ ($e \ll d$) et la hauteur $h = 2 \mu m$.

2.2.2 Exprimer la résistance de jonction R_{seal} en fonction de h , d , e et σ . Calculer numériquement R_{seal} .

2.2.3 Quel est alors le montage électrique équivalent à l'association de ces trois résistances : R_{pip} , $R_{accès}$ et R_{seal} ? Compte tenu des valeurs numériques, simplifier le montage.



2.3- Mesure en configuration cellule entière :

On modélise par R_1 la résistance équivalente de la pipette précédente et (R_2, C) représente la résistance et la capacité de la membrane (bloc (1) du schéma ci-dessous) :

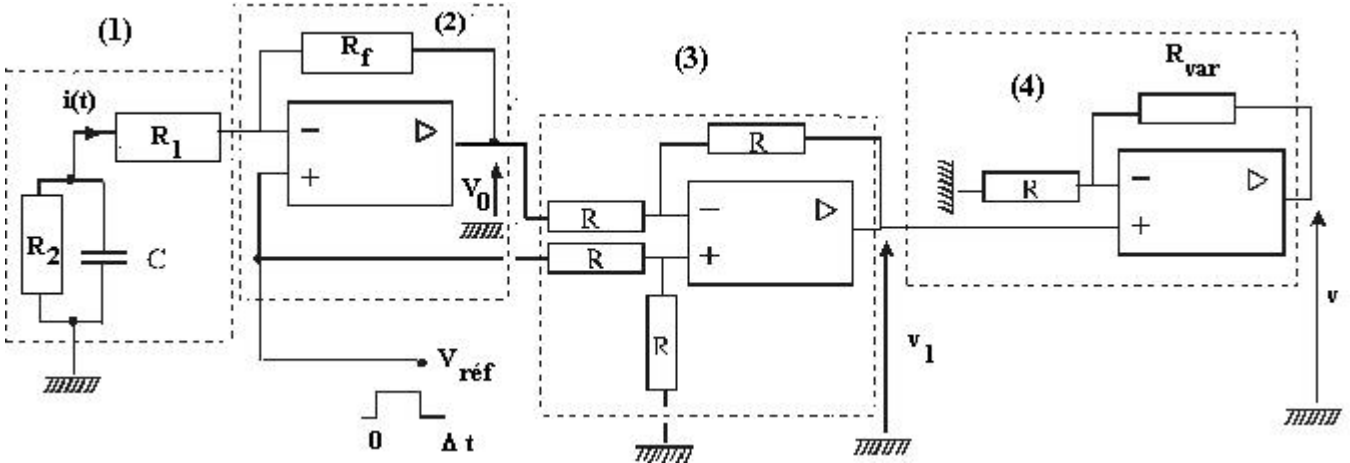


Schéma simplifié du montage

Déduire de l'enregistrement de $v(t)$ donné ci-dessous les valeurs de R_1 , R_2 et C . On précise que $V_{ref} = 5 mV$, $R_f = 100 M\Omega$ et $R_{var} = 0$. Sur cet enregistrement, l'abscisse t est en secondes et l'ordonnée v est en volts.

