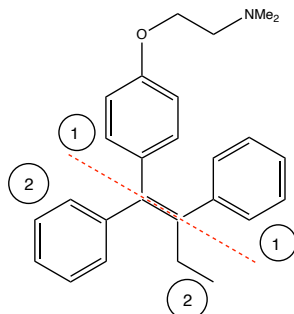


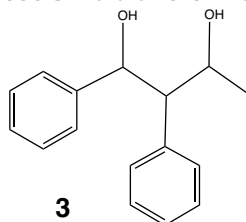
Correction du devoir surveillé de chimie n°2

Problème : synthèse du tamoxifène

1. Le tamoxifène contient une seule double liaison CC dissymétrique non incluse dans un cycle. Il existe donc deux stéréoisomères de configuration. Le descripteur est Z car les substituants prioritaires sont du même côté de l'axe de la double liaison CC.



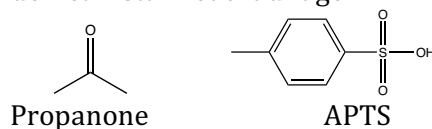
2. Représentation topologique plane du composé **3**. La transformation mise en jeu de **2** → **3** est une réduction.



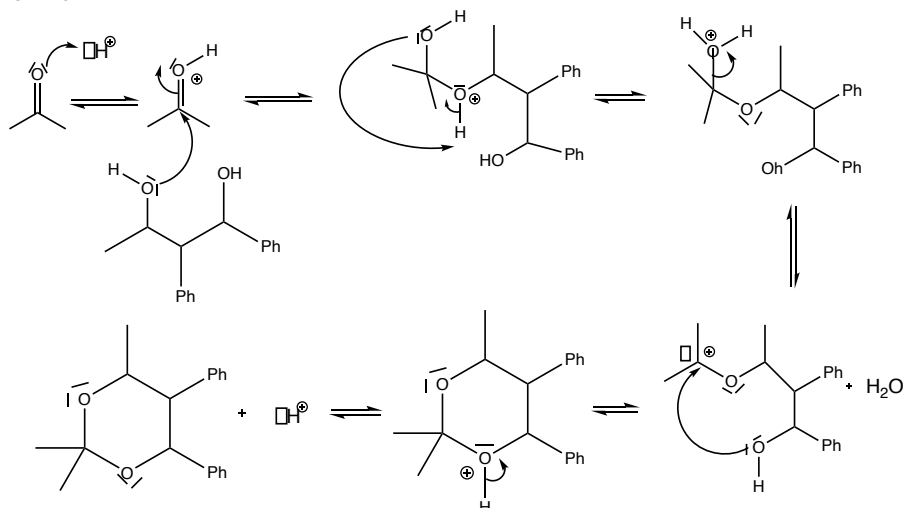
3. Réactifs : composés **3**, propanone.

Catalyseur : acide para-toluènesulfonique (APTS)

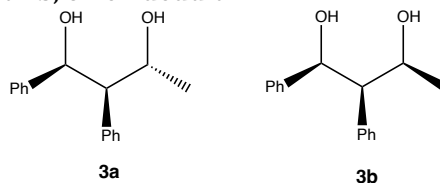
Conditions particulières : appareil de Dean-stark et chauffage.



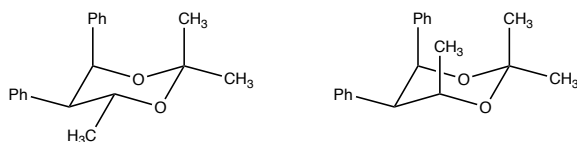
4. Mécanisme réactionnel



5. Par analyse des molécules **4a** et **4b**, on en déduit :



6. Représentations en perspective complétées :

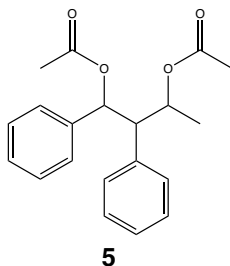


4a

4b

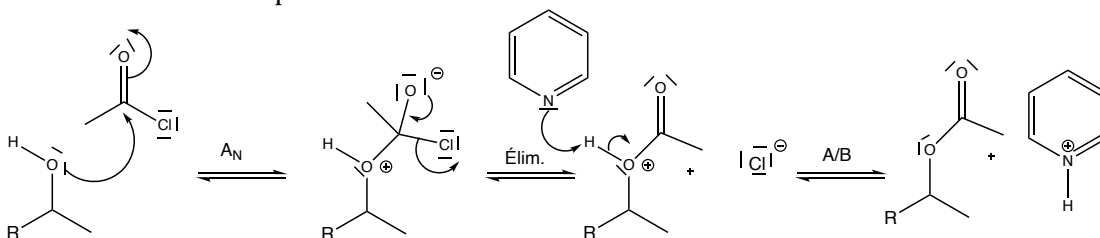
La conformation la plus stable est la **4a** car la gêne stérique est minimisée. En effet, il y a un maximum de substituants volumineux en position équatoriale (3 substituants dans **4a** contre 2 dans **4b**.)

7. Représentation du diester **5**.



5

8. Mécanisme d'obtention de **5** à partir **3**.



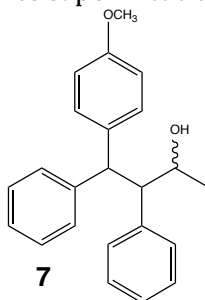
9. On peut envisager une estérification de Fisher.

Réactifs : composé **3** et au moins 2 équivalents d'acide éthanoïque.

Catalyseur : acide dont la base conjuguée est un piètre nucléophile (H_2SO_4 , H_3PO_4 , APTS)

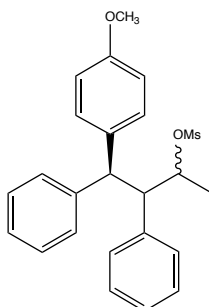
Conditions particulières : chauffage et utilisation d'un appareil de Dean-Stark.

10. Représentation du composé **7** obtenu après saponification.



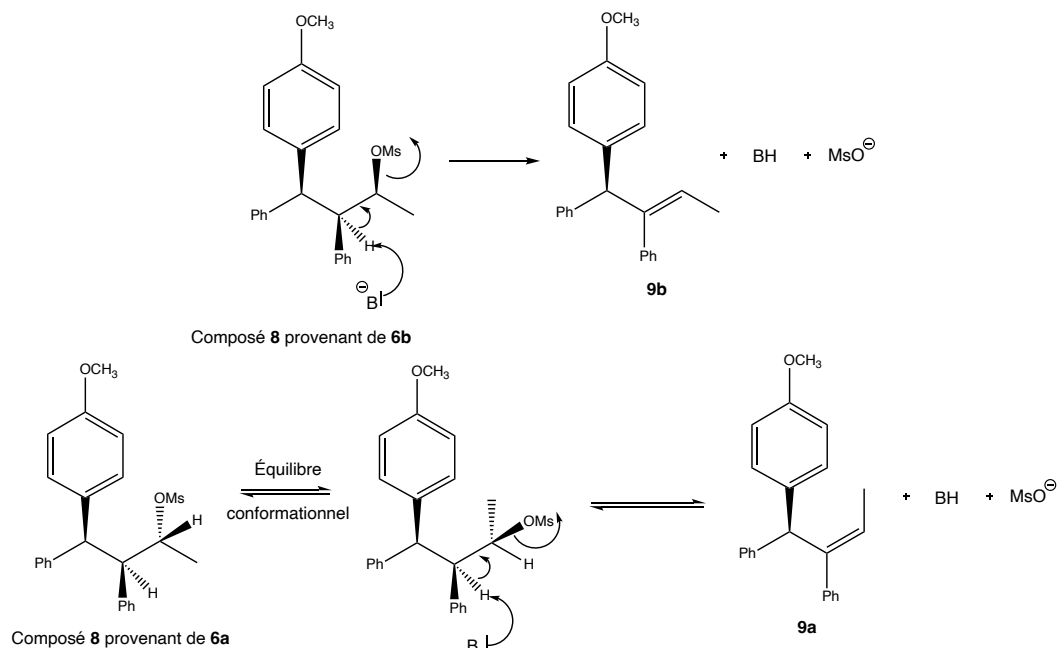
7

11. Représentation du composé **8**. L'intérêt de l'étape **7** $\rightarrow$ **8** est d'activer le pouvoir nucléofuge de l'alcool. La triéthylamine Et_3N est une base selon Brønsted qui permet de neutraliser le chlorure d'hydrogène toxique formé.

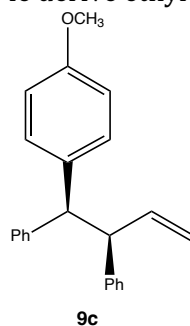


12. Le transformation **8** $\rightarrow$ **9** est une élimination puisqu'on est milieu basique et que l'on chauffe. Le mécanisme modélisant une telle élimination est le mécanisme β -E2.

La conformation réactive vis-à-vis de E2 est telle que la liaison $\text{C}_\alpha\text{-OMs}$ et $\text{C}_\beta\text{-H}$ doivent occuper des positions antipériplanaires.

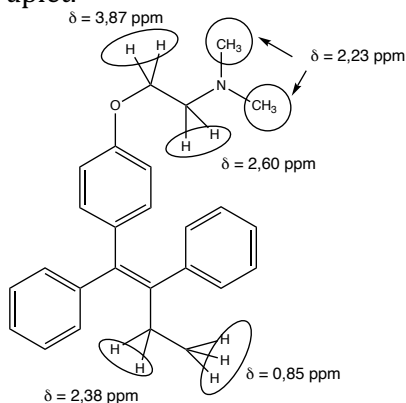


13. Représenter la structure de **9c**. Identifier le dérivé éthylénique obtenu, *a priori*, majoritairement.



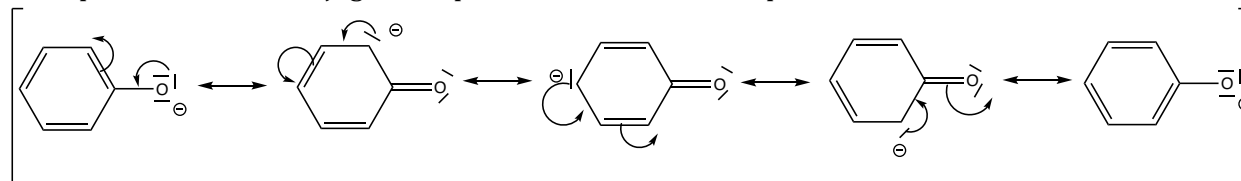
Le composé majoritaire est le dérivé éthylénique le plus stable d'après la règle de Zaitsev. Il s'agit donc du composé **9b** (double liaison délocalisable par mésomérie et de descripteur stéréochimique E).

14. Attribution des signaux de RMN ^1H . Il est important que chaque signal soit associé à un groupe de protons dont la l'intégration correspond. La multiplicité d'un signal associé à un groupe de protons couplés avec N protons équivalent est un (N+1)-uplet.



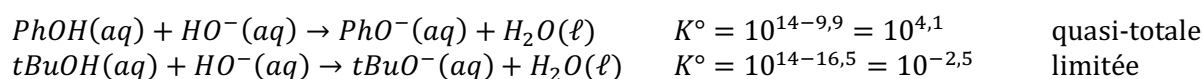
Exercice : étude d'un mélange phénol / tert-butanol

1. L'ion phénolate, base conjuguée du phénol, est délocalisable par mésomérie. En effet :



Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable. Contrairement à l'ion tert-butanolate, l'ion phénolate est délocalisable par mésomérie. Ainsi le phénol est un acide plus fort que le tert-butanol.

2. Équation de la réaction de titrage :



Seule la réaction du phénol avec la soude est quasi-totale et peut donc être le support d'un titrage.

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 3. À l'équivalence | $n_{0 \rightarrow eq}(\text{HO}^-) = n_0(\text{PhOH}) \Leftrightarrow C_s V_{eq} = C_m V_{titré}$ |
| Concentration de la solution mère | $C_m = \frac{C_s V_{eq}}{V_{titré}}$ |
| AN | $C_m = \frac{0,500 \times 7,5}{10} = 0,375 \text{ mol L}^{-1}$ |
| 4. Masse de phénol | $m(\text{PhOH}) = n(\text{PhOH}) \times M(\text{PhOH})$ |
| | $m(\text{PhOH}) = C_m \times V_m \times M(\text{PhOH})$ |
| AN | $m(\text{PhOH}) = 0,375 \times 1 \times 94,1 = 35,3 \text{ g}$ |
| Fraction molaire du phénol | $w_p = \frac{m(\text{PhOH})}{m_{tot}}$ |
| AN | $w_p = 0,353 = 35,3\%$ |

① $[F] = N = kg \cdot ms^{-2}$ or $\vec{F} = -\gamma k x \vec{e}_x$ donc $[F] = [k] \cdot [x]$
 donc $[k] = \frac{kg \cdot ms^{-2}}{m} = kg \cdot s^{-2}$

② système: le piston de masse m
 ref: terrestre supposé galiléen.

BDF: $\vec{P} = mg \vec{e}_x$; $\vec{F} = -\gamma k x(t) \vec{e}_x$

PPD: $m \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} + \vec{F}$

par projection sur l'axe (ox): $m \ddot{x}(t) = mg - \gamma k x(t)$

soit $\ddot{x}(t) + \frac{\gamma k}{m} x(t) = g$

③ on pose $\omega_0 = \sqrt{\frac{\gamma k}{m}}$ et on obtient la forme canonique:

$\ddot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = g$

④ équation différentielle d'un oscillateur harmonique avec second membre constant.
 solution générale: $x(t) = A \cos \omega_0 t + B \sin \omega_0 t + \frac{g}{\omega_0^2}$

soit $x(t) = A \cos \omega_0 t + B \sin \omega_0 t + \frac{mg}{\gamma k}$

↑ solution particulière constante.

⑤ $\omega_0^2 = \frac{\gamma k}{m} = \left(\frac{2\pi}{T_0}\right)^2$ donc $\gamma = \frac{m}{k} \frac{4\pi^2}{T_0^2}$ A.N.
 $\gamma = 1,36$

⑥ $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (\dot{x}(t))^2$
 $E_p = -mgx(t)$ avec $E_{pp}(0) = 0$

⑦ Pour un ressort $\vec{F}_{elas} = -k(l-l_0) \vec{e}_x = -kx \vec{e}_x$ et $E_{pelas} = \frac{1}{2} k (x(t))^2$
 ici $\vec{F} = -\gamma k x(t) \vec{e}_x$ Par analogie $E_{pe} = \frac{1}{2} \gamma k (x(t))^2$

⑧ en $x=0$ $E_c(0)=0$, $E_{pp}=0$, $E_{pe}=0$ donc $E_m(0)=0$
 en $x=L$ $E_c(L)=0$, $E_{pp}=-mgL$, $E_{pe}=\frac{1}{2} \gamma k L^2$
 en absence de frottement $E_m = cte$ car le système n'est soumis qu'à des forces conservatives. donc $E_m(0) = E_m(L)$
 donc $0 = 0 - mgL + \frac{1}{2} \gamma k L^2 = L(-mg + \frac{1}{2} \gamma k L)$
 Or $L \neq 0$ donc $-mg + \frac{1}{2} \gamma k L = 0$
 donc $L = \frac{2mg}{\gamma k}$

⑤ $L = \frac{2mg}{\gamma k}$ donc $\gamma = \frac{2g}{L} \frac{m}{k}$ A.N. $\gamma = \frac{2 \times 9,81}{0,57} \cdot 4,01 \cdot 10^{-2} = 1,38$

ce résultat est cohérent avec celui trouvé à la question ⑤

⑩ même système, même référentiel

BDF: $\vec{P} = mg \vec{e}_z$; $\vec{F} = -\gamma k x(t) \vec{e}_z$; $\vec{f}_v = -\gamma \vec{v} = -\gamma \dot{x}(t) \vec{e}_z$

PFD: $m \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext}$

sur (ox): $m \ddot{x}(t) = mg - \gamma k x(t) - \gamma \dot{x}(t)$

soit $\ddot{x}(t) + \frac{\gamma}{m} \dot{x}(t) + \frac{k\gamma}{m} x(t) = g$.

$$\ddot{x}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = g$$

avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k\gamma}{m}}$ pulsation propre et $\frac{\omega_0}{Q} = \frac{\gamma}{m}$

donc $Q = \frac{\sqrt{\gamma k m}}{\gamma}$ facteur de qualité du système

⑪ Le système se trouve dans un régime pseudo-périodique avec des oscillations amorties. On remarque qu'il y a environ 10 oscillations avant extinction du régime transitoire donc $Q \approx 10$

⑫ $x_H(t) = [A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)] e^{-\mu t}$

équation homogène: $\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x} + \omega_0^2 x = 0$

équation caractéristique associée: $r^2 + \frac{\omega_0}{Q} r + \omega_0^2 = 0$

$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 < 0$ car régime pseudo-périodique.

donc $\Delta = 4\omega_0^2 \left(-1 + \left(\frac{1}{2Q}\right)^2\right)$

donc $r = \frac{-\omega_0/Q \pm i\sqrt{-\Delta}}{2} = \underbrace{-\frac{\omega_0}{2Q}}_{-\mu} \pm i \underbrace{\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}}_{\omega}$

soit $\mu = \frac{\omega_0}{2Q}$ et $\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \approx \omega_0$ puisque $Q \approx 10$

⑬ $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$ et $T = \frac{2\pi}{\omega}$

Or $\frac{1}{4Q^2} \approx \frac{1}{4 \times 100} = \frac{1}{400} < 1$ donc $\omega \approx \omega_0$ et $T \approx T_0$

⑭ $\tau = \frac{1}{\mu} = \frac{2Q}{\omega_0}$ temps caractéristique

au bout de 5 τ les oscillations cessent.

⑮ $\mu = 0,30 = \mu$ donc $\tau = \frac{1}{0,3}$

$\omega_0 = 5,83 \approx \omega_0$

Or $\frac{1}{\mu} = \frac{2Q}{\omega_0}$ donc $Q = \frac{\omega_0}{2\mu} = \frac{5,83}{0,6} = \boxed{9,7 = Q}$

on a bien $Q \approx 10$

⑯ C correspond à la solution particulière de l'équation différentielle: $x_p = \frac{g}{\omega_0^2}$ (en faisant $\ddot{x} = 0$ et $\dot{x} = 0$)

c'est donc la valeur de x à l'équilibre.

⑰ La courbe des maxima est de la forme $X_{m0} e^{-\mu t} = X_{m0} e^{-\frac{t}{\tau}}$

c'est donc une courbe de nature exponentielle.

Comme pour la courbe $h_c(t)$ du circuit RC, on trace la tangente à l'origine. Elle coupe l'axe des abscisses en $\boxed{t = \tau \approx 3,6 \text{ s}}$

⑱ La méthode précédente est peu précise.

$x_{\max}(t) = X_{m0} e^{-t/\tau}$

$\Rightarrow \ln x_{\max}(t) = \ln(X_{m0}) + \ln(e^{-t/\tau}) = \ln(X_{m0}) - \frac{t}{\tau}$

la pente de la droite correspond à $-\frac{1}{\tau} = -\mu = -\frac{\omega_0}{2Q}$

En légende, la pente de la droite est $-0,29 = -\frac{\omega_0}{2Q}$

avec $\omega_0 = 5,83 \text{ rad.s}^{-1}$ soit $Q = \frac{5,83}{2 \times 0,29} = 10,06$

donc $\boxed{Q = 10,06}$

remarque $\tau = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{0,29} = 3,45$ la détermination est + précise.

⑲ $Y = \text{mp.array}(\text{mp.log}(X_{\max}))$

$P = \text{mp.polyfit}(t, Y, 1)$