

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2015

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 6

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

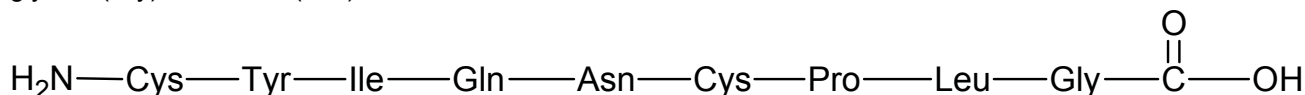
Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 13 pages numérotées de 1 à 13 y compris celle-ci.

Le candidat doit traiter les trois exercices qui sont indépendants les uns des autres.

EXERCICE I - L'OCYTOCINE, UNE HORMONE PEPTIDIQUE DE SYNTHÈSE (4 POINTS)

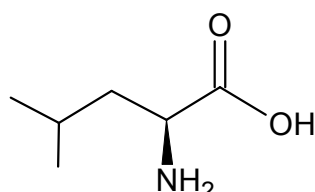
En 1955, Vincent du Vigneaud obtient le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur les hormones. Il a déterminé la structure et réalisé pour la première fois la synthèse de deux hormones polypeptidiques : l'ocytocine qui agit sur les contractions de l'utérus et la vasopressine qui influe sur la pression sanguine.

Dans cet exercice, on s'intéresse au début de la synthèse de l'ocytocine. L'ocytocine est un polypeptide constitué à partir de neuf acides α -aminés tels que la cystéine (Cys), la proline (Pro), l'asparagine (Asn), la glycine (Gly), la leucine (Leu)...

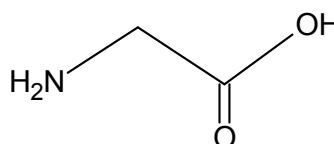


Représentation de l'ocytocine

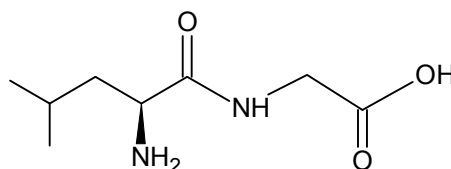
La première étape de la synthèse de l'ocytocine correspond au couplage de deux acides α -aminés : la glycine (par son groupe $-\text{NH}_2$) avec la leucine (par son groupe $-\text{COOH}$). Ce couplage permet de former le dipeptide Leu – Gly.



S-Leucine



Glycine



Dipeptide Leu – Gly

L'un des principaux problèmes rencontré lors de cette synthèse réside dans le fait que l'on souhaite synthétiser exclusivement le dipeptide Leu – Gly et non les dipeptides résultant d'autres combinaisons entre la glycine et/ou la leucine. Certains groupes d'atomes de la glycine et de la leucine doivent donc être momentanément protégés afin de procéder au couplage des deux acides α -aminés. Une fois le produit de ce couplage formé :

- soit le chimiste souhaite limiter la synthèse à la préparation du dipeptide Leu – Gly et il procède alors à la déprotection de ce dipeptide ;
- soit il poursuit la synthèse de l'ocytocine en faisant une déprotection adaptée et en additionnant successivement les autres acides α -aminés, puis il procède à la déprotection finale.

Données :

- numéro atomique Z : hydrogène (H) $Z = 1$; carbone (C) $Z = 6$; oxygène (O) $Z = 8$;
- électronégativité χ : $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$.

1. Structure du dipeptide Leu – Gly

1.1. Après avoir écrit la formule semi-développée du dipeptide Leu – Gly obtenu, entourer tous les groupes caractéristiques qu'il renferme et nommer les familles chimiques correspondantes.

1.2. Le dipeptide Leu – Gly représenté peut-il être qualifié de molécule chirale ? Justifier.

2. Étude de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

La synthèse du dipeptide nécessite une protection préalable de certains groupes caractéristiques de la glycine et de la leucine. Le document 1 présente la succession simplifiée des étapes de la synthèse de ce dipeptide.

2.1. Recopier les formules de la S-leucine et de la glycine puis entourer sur chacune d'elles le (ou les) groupe(s) caractéristique(s) nécessitant une protection.

2.2. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu – Gly correspondant à des étapes de protection. Dans chaque cas, préciser quel acide α -aminé est concerné.

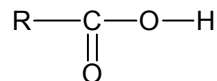
2.3. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu – Gly correspondant à des étapes de déprotection.

2.4. Quel est le nom de la famille chimique correspondant au groupe caractéristique formé à l'étape 1 ?

2.5. Combien de dipeptides différents aurait-on pu obtenir à partir de la glycine et de la leucine si l'on n'avait pas eu recours à la protection des groupes caractéristiques ?

Le mécanisme réactionnel de l'étape 1 de la synthèse du dipeptide Leu – Gly est présenté dans le document 2.

La glycine y est notée sous la forme simplifiée suivante :



2.6. À quoi correspond le groupe R ?

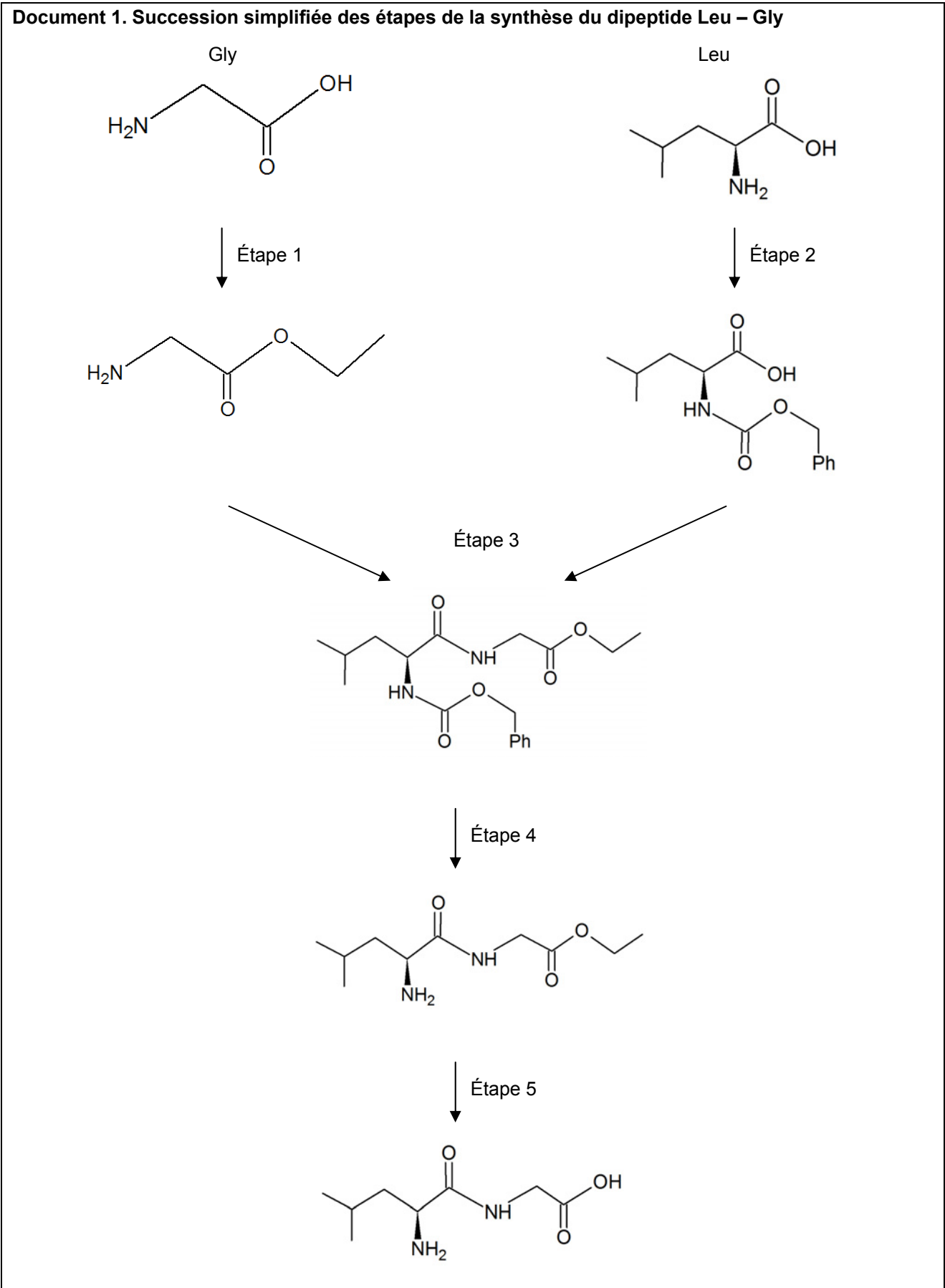
2.7. Recopier les étapes 1a et 1c du mécanisme réactionnel et les compléter afin de justifier la formation et la rupture des liaisons.

2.8. Quel est le rôle des ions hydrogène H^+ intervenant dans l'étape 1 de la synthèse du dipeptide ? Justifier.

Document 1. Succession simplifiée des étapes de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

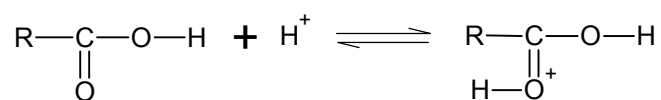
The diagram illustrates the five steps of the synthesis of the dipeptide Leu-Gly:

- Étape 1:** Glycine (NCC(=O)O) reacts with ethanol to form ethyl glycinate (NCC(=O)OCC).
- Étape 2:** Leucine (CC(C)CC(N)C(=O)O) reacts with benzyl alcohol to form a benzyl ester intermediate (CC(C)CC(NC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)O).
- Étape 3:** The two intermediates from steps 1 and 2 react to form a dipeptide ester intermediate (CC(C)CC(NC(=O)NCC(=O)OCC)C(=O)OCc1ccccc1).
- Étape 4:** Hydrolysis of the ester yields the dipeptide Leu-Gly (CC(C)CC(N)C(=O)NCC(=O)O).
- Étape 5:** Final purification or conversion to the final form.

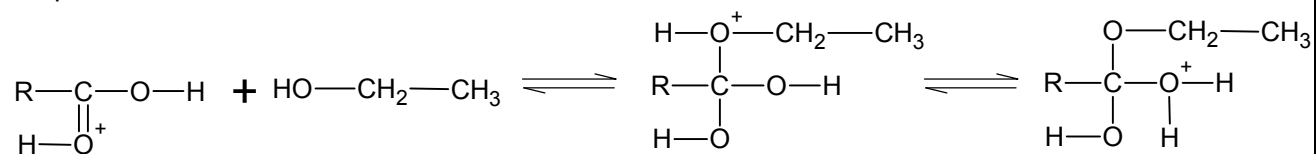


Document 2. Mécanisme réactionnel détaillé de l'étape 1 de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

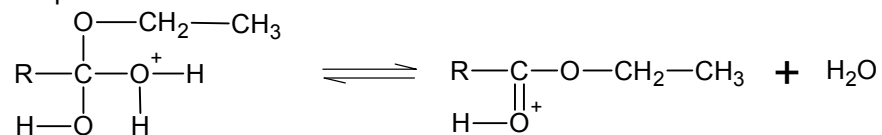
Étape 1a :



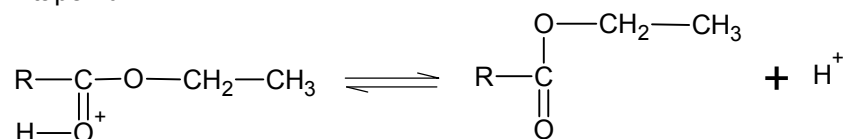
Étape 1b :



Étape 1c :



Étape 1d :



EXERCICE II - DES ATOMES FROIDS POUR MESURER LE TEMPS (11 points)

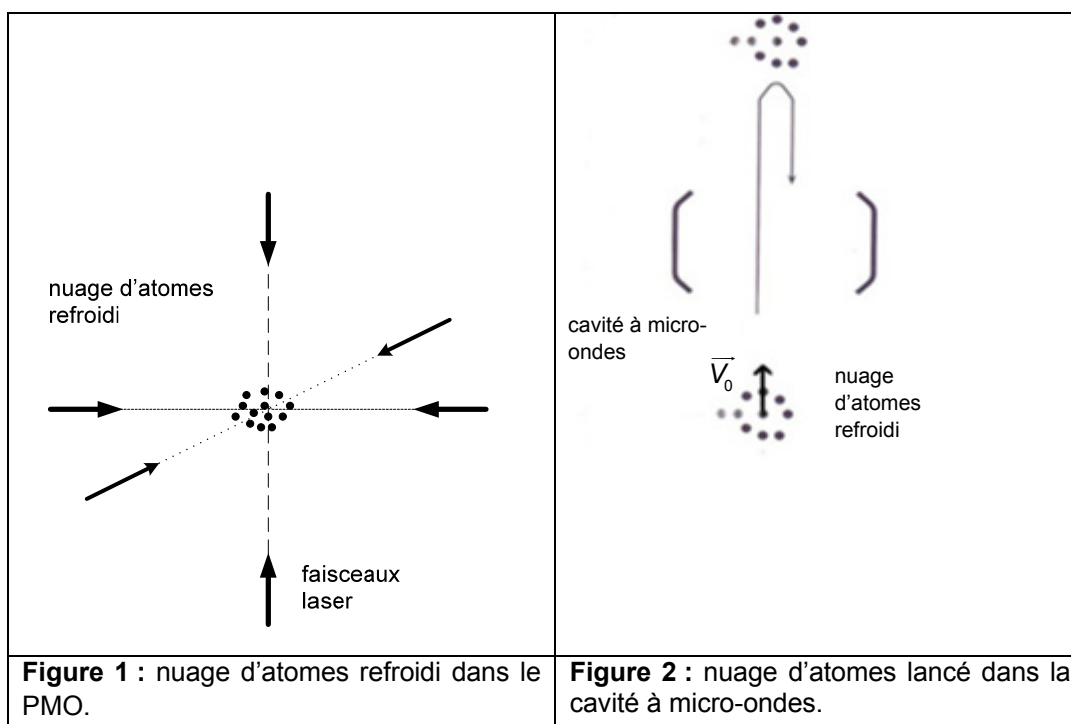
Les horloges à fontaine atomique de césium sont des horloges parmi les plus précises à ce jour. Elles utilisent une radiation dont la fréquence correspond à la transition hyperfine entre deux niveaux d'énergie atomique de l'atome de césium. Quand les atomes sont « lents » ou « froids », on peut mesurer avec grande précision la fréquence correspondant à cette transition d'énergie atomique. La précision et la stabilité des horloges atomiques sont telles qu'elles constituent aujourd'hui les étalons de temps. Une horloge de ce type, construite à l'observatoire de Paris, atteint une précision relative de 10^{-15} .

Dans cet exercice, on s'intéresse au principe de fonctionnement d'une horloge à fontaine atomique.

Dans une enceinte sous vide, un nuage d'atomes de césium est d'abord piégé et refroidi à quelques microkelvins dans un piège magnéto-optique (PMO) à l'aide de six faisceaux laser (figure 1); ainsi le nuage d'atomes ne s'éparpille pas trop vite sous l'effet de l'agitation thermique.

Après extinction des faisceaux laser, le nuage est lancé vers le haut (figure 2). Les atomes de césium passent alors dans une cavité à micro-ondes où ils interagissent avec une radiation électromagnétique.

Puis ils poursuivent leur mouvement vers le haut en ralentissant sous l'effet de la pesanteur et retombent en traversant une deuxième fois la cavité à micro-ondes.



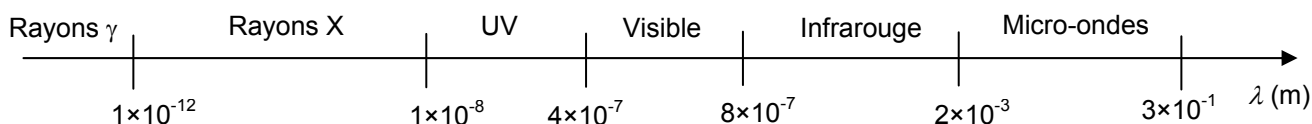
La précision de ce type d'horloge est d'autant plus grande que le temps séparant les deux passages par la cavité à micro-ondes est grand.

Avec une fontaine haute de un mètre, ce temps est de l'ordre de la seconde, ce qui est cent fois plus qu'avec un jet atomique conventionnel.

D'après le livre « Les atomes froids » de E. Jahier

Données :

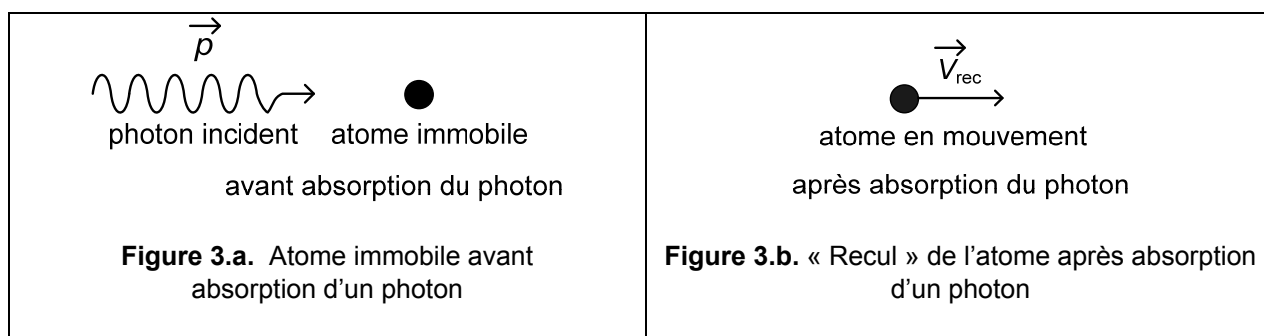
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- accélération de la pesanteur terrestre : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$;
- masse d'un atome de césium : $M = 2,207 \times 10^{-25} \text{ kg}$;
- longueur d'onde du rayonnement émis par chaque laser : $\lambda = 852 \text{ nm}$;
- fréquence de la transition hyperfine de l'atome de césium : 9193 MHz ;
- domaines du spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde :



1. Quelques principes mis en œuvre dans le refroidissement d'un nuage d'atomes

1.1. Interaction laser - atome de césium au repos

On s'intéresse à un atome initialement immobile dans le référentiel du laboratoire. La quantité de mouvement du système {atome + photon} se conserve. Après absorption d'un photon de quantité de mouvement $p = \frac{h}{\lambda}$ (figure 3.a), l'atome est animé d'une vitesse de « recul » $\vec{V}_{\text{rec}}$, de même direction et de même sens que le photon incident (figure 3.b).



Dans la situation décrite par les figures 3.a et 3.b, montrer que la valeur de la vitesse de « recul » V_{rec} dans le référentiel du laboratoire, a pour expression : $V_{\text{rec}} = \frac{h}{\lambda M}$ avec h la constante de Planck, λ la longueur d'onde du laser, et M la masse de l'atome de césium. Calculer la valeur de la vitesse V_{rec} .

1.2. Interaction laser - atome de césium en mouvement dans le référentiel du laboratoire

On restreint l'étude au cas particulier où l'atome de césium est en mouvement dans le référentiel du laboratoire décrit par la figure 4.

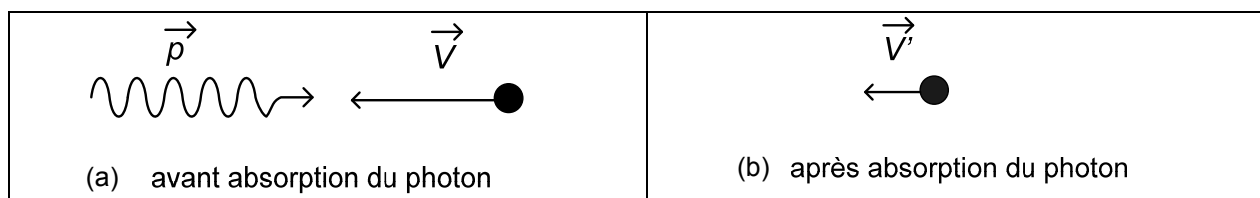


Figure 4. Absorption d'un photon par un atome en mouvement

La conservation de la quantité de mouvement pour le système {atome+photon} permet d'écrire la relation : $\frac{h}{\lambda} - MV = -MV'$, avec V et V' vitesses de l'atome respectivement avant et après absorption d'un photon.

1.2.1. Interpréter cette relation en justifiant chacun de ses termes et de ses signes.

Exprimer V' en fonction de V et de V_{rec} et conclure dans ce cas sur l'effet produit par l'absorption d'un photon sur la vitesse de l'atome de césium.

L'absorption d'un photon se fait sur une durée de l'ordre de $\Delta t = 30$ ns pour l'atome de césium.

- 1.2.2.** Calculer l'ordre de grandeur de l'accélération subie par cet atome lors de l'absorption d'un photon. Le comparer à l'accélération de cet atome en chute libre.

1.3. Le piège magnéto-optique (PMO)

Dans le PMO, les six faisceaux laser sont disposés par paire selon trois directions orthogonales de l'espace. Par paire, selon une direction, ils se propagent dans des sens opposés (figure 1).

On considère un atome de césium de vitesse $\vec{V}$ dans le référentiel du laboratoire en interaction avec une paire de faisceaux laser de fréquence ν . On se place dans le cas où l'atome de césium se rapproche du laser de gauche, tandis qu'il s'éloigne du laser de droite comme illustré sur la figure 5.

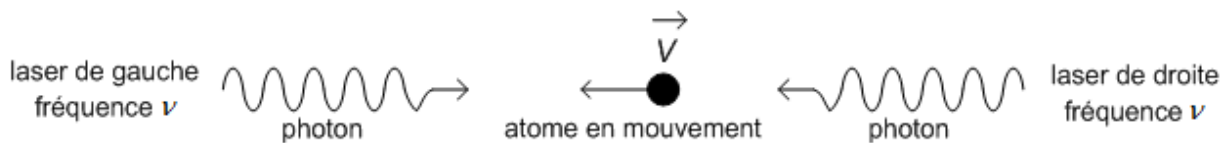


Figure 5. Ralentissement d'un atome à l'aide d'une paire de faisceaux laser

Dans le référentiel lié à l'atome, les fréquences des deux faisceaux laser perçues par l'atome de césium sont différentes.

- 1.3.1.** Quel est le phénomène mis en jeu ? Comparer chacune des deux fréquences perçues par rapport à la fréquence ν .
- 1.3.2.** Pour obtenir un ralentissement de l'atome de césium dans la situation de la figure 5, indiquer le photon (gauche ou droite) qui doit être absorbé par l'atome en mouvement.

Les atomes de césium sont ralentis au centre de six faisceaux laser. On définit la fréquence de résonance atomique par $\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$ où E_1 et E_2 sont les énergies des deux niveaux d'énergie de l'atome de césium mis en jeu. La probabilité pour un atome de césium d'absorber un photon d'un faisceau laser est d'autant plus grande que la fréquence du faisceau perçue par l'atome est proche de la fréquence de résonance atomique.

- 1.3.3.** Parmi les propositions ci-dessous choisir celle qui convient et la justifier.

Pour obtenir un ralentissement efficace des atomes de césium, la fréquence ν des lasers est réglée de sorte que :

- a. ν est égale à ν_{12} .
- b. ν est légèrement inférieure à ν_{12} .
- c. ν est légèrement supérieure à ν_{12} .

2. Principe de la fontaine de césium

Lorsqu'un atome de césium passe dans la cavité à micro-ondes, il est excité par le rayonnement produit dans la cavité. Ce rayonnement a la même fréquence que celle associée à la transition hyperfine de l'atome de césium.

2.1. Justifier le terme « micro-ondes » attribué à la cavité.

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, le nuage atomique dans l'enceinte sous vide est à l'altitude $z = 0$. Il est lancé vers le haut avec une vitesse initiale $V_0 = 5,0 \text{ m.s}^{-1}$ (figure 6).

2.2. Montrer que la date t_{max} à laquelle le nuage d'atomes atteint le sommet de la fontaine a pour expression : $t_{\text{max}} = \frac{V_0}{g}$. En déduire l'expression de la

hauteur H de la fontaine : $H = \frac{V_0^2}{2g}$.

2.3. Calculer les valeurs de t_{max} et de H puis vérifier la cohérence de ces valeurs avec le texte introductif.

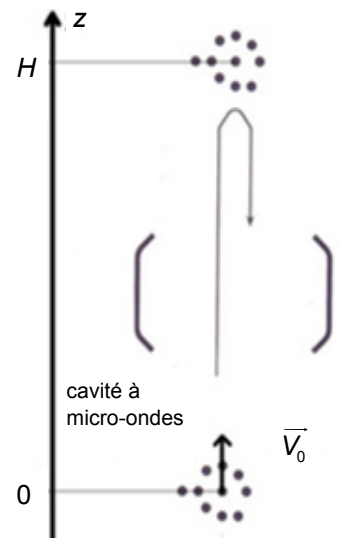


Figure 6. Mouvement du nuage d'atomes après extinction des faisceaux laser.

2.4. Des expériences de refroidissement ont été conduites en 1992 par les physiciens de l'ENS (École normale supérieure) en collaboration avec le CNES (Centre national d'études spatiales), lors d'une série de vols paraboliques en avion permettant de se placer dans les conditions de gravité réduite. Dans quel but ces expériences ont-elles été menées ? Justifier votre réponse.

EXERCICE III - LA CHIMIE AU SERVICE DE LA CONSERVATION DU FOIN (5 points)



Balles de foin en attente de stockage

La production de foin sec peut être rendue difficile quand les pluies sont fréquentes et que le foin est conditionné encore humide.

L'acide propionique peut servir d'agent de conservation en protégeant le foin de la moisissure quand il est mis en balles à des teneurs en eau trop élevées. C'est un fongicide inhibant la croissance des micro-organismes aérobies qui peuvent provoquer l'échauffement et la moisissure. On pulvérise sur le foin une solution contenant de l'acide propionique à son entrée dans la presse à foin, avant la mise en forme des balles.

Conseil d'utilisation : pulvériser la quantité d'acide adaptée à la teneur en eau pour que le traitement soit efficace. Attention, la concentration en acide propionique diffère selon le conditionnement.

D'après : <http://www.omafra.gov.on.ca>

Dans cet exercice on s'intéresse :

- dans la partie 1 à l'identification de l'acide propionique ;
- dans la partie 2 à l'utilisation de ce produit pour la conservation du foin.

Données :

- masse molaire moléculaire de l'acide propionique : $M = 74,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- doses moyennes conseillées d'application de l'acide propionique :

Taux d'humidité du foin	Masse d'acide par tonne de foin (en kg.tonne ⁻¹)
Entre 20% et 25%	5
Entre 25% et 30%	7

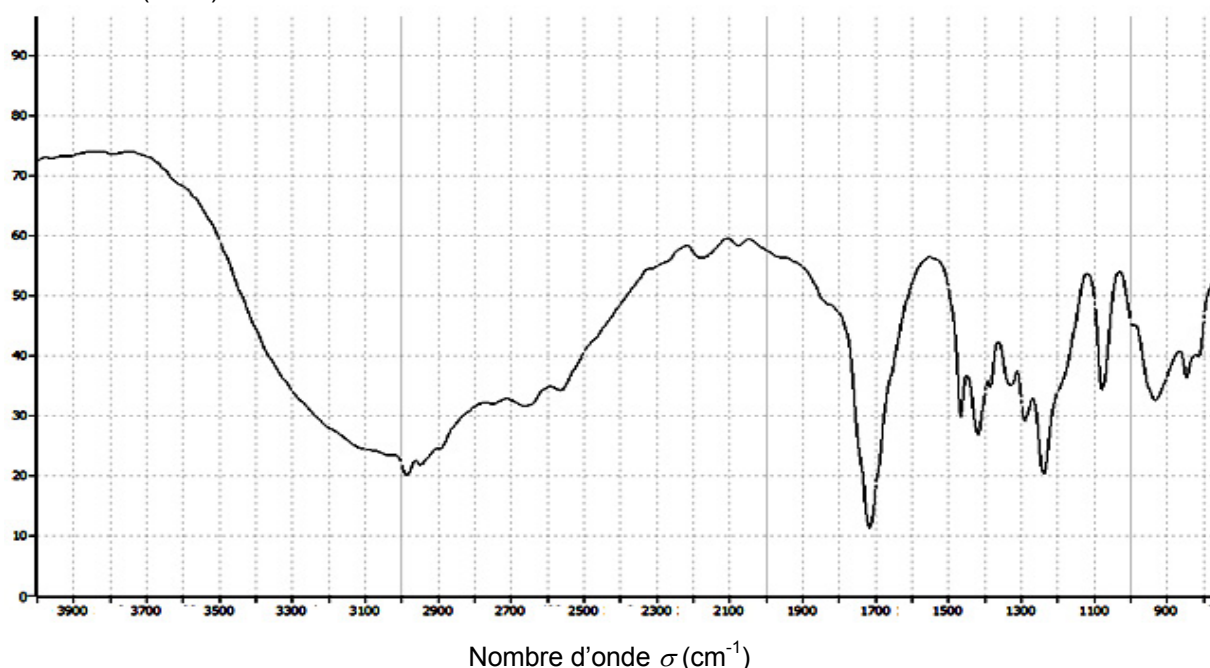
- 1 ha = 10000 m².

1. Identification de l'acide propionique

Pour identifier l'acide propionique, on exploite les spectres IR et de RMN représentés ci-dessous.

Spectre IR de l'acide propionique

Transmittance (en %)



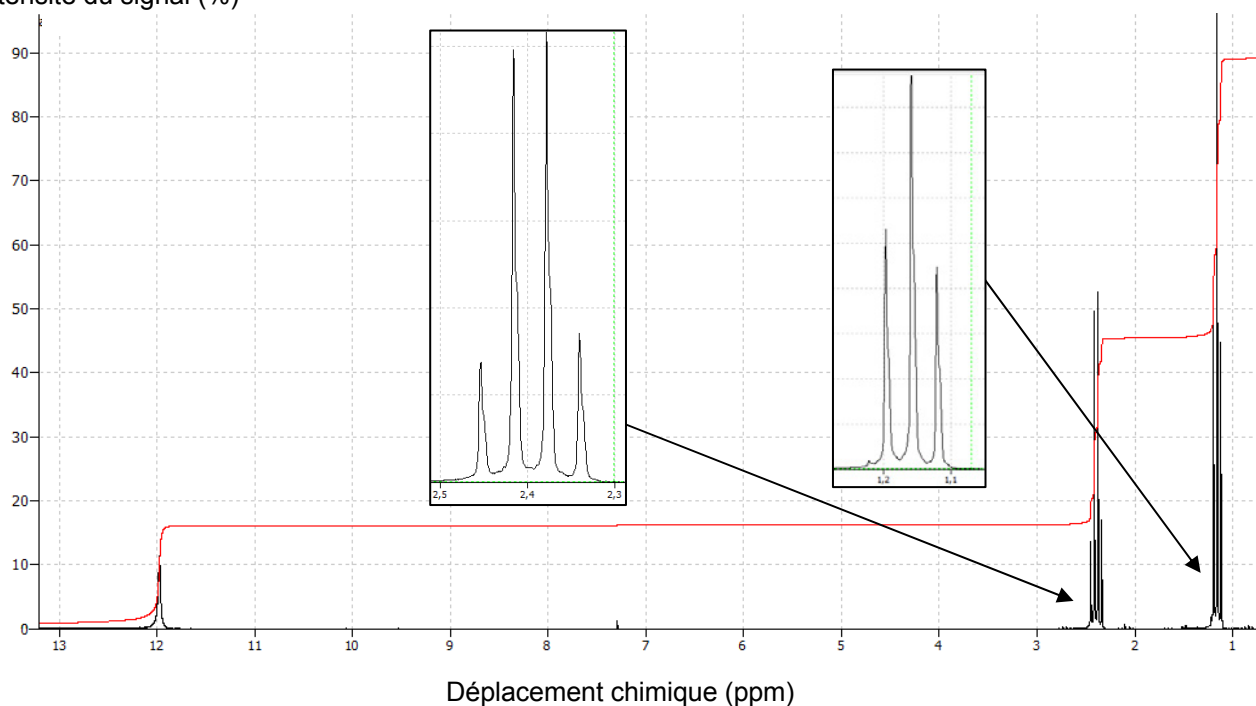
Source : www.sciences-edu.net

Données : table de données pour la spectroscopie IR

Famille	Liaison	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de bandes d'absorption
cétone	C = O	1705 - 1725	fine
aldéhyde	C – H	2700 - 2900	fine
	C = O	1720 - 1740	fine
acide carboxylique	O – H	2500 - 3200	large
	C = O	1700 - 1730	fine
ester	C = O	1730 - 1750	fine
alcool	O – H	3200 - 3450	large

Spectre simulé de RMN du proton de l'acide propionique (d'après une simulation)

Intensité du signal (%)



Source : www.sciences-edu.net

1.1. Pour déterminer la structure de l'acide propionique, choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s) parmi les affirmations ci-dessous. Justifier à l'aide de vos connaissances et des données

1.1.1. L'acide propionique appartient à la famille des :

- a. cétones.
- b. aldéhydes.
- c. acides carboxyliques.
- d. esters.
- e. alcools.

1.1.2. L'acide propionique contient :

- a. 2 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- b. 3 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- c. 4 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.

- 1.1.3.** Dans la molécule d'acide propionique, un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène équivalents :
- n'a pas d'hydrogène voisin.
 - a un hydrogène voisin.
 - a deux hydrogènes voisins.
 - a trois hydrogènes voisins.

- 1.1.4.** Une molécule d'acide propionique contient :
- 5 atomes d'hydrogène.
 - 6 atomes d'hydrogène.
 - 7 atomes d'hydrogène.

1.2. Identifier, en justifiant la réponse, la molécule d'acide propionique parmi les molécules suivantes :

Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$
Molécule D	Molécule E	Molécule F
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OH}$

1.3. Donner le nom de l'acide propionique dans la nomenclature officielle.

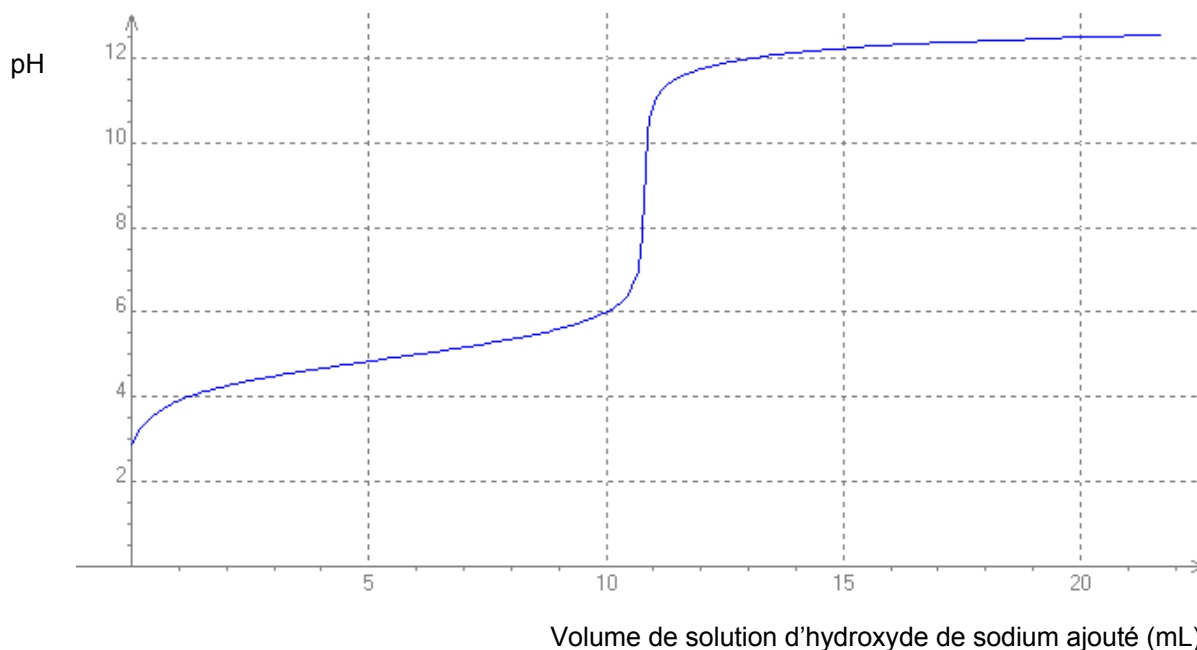
1.4. La valeur de la masse molaire moléculaire de l'acide propionique est-elle compatible avec votre choix à la question **1.2.** ?

2. Utilisation de l'acide propionique

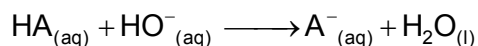
Une agricultrice rentre le foin produit sur une de ses parcelles rectangulaires de 100 m sur 500 m. Elle doit le traiter à l'acide propionique car son taux d'humidité est de 23%. Elle dispose en réserve d'un volume de 150 L de solution d'acide propionique. On suppose que l'utilisation de cette solution ne modifie pas le degré d'humidité du foin.

Pour savoir quelle quantité de solution pulvériser, il est nécessaire de connaître la concentration de cette dernière en acide propionique. On dose un volume de 10 mL de cette solution diluée cent fois par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe obtenue lors du dosage par suivi pH-métrique est présentée ci-après :

Courbe de dosage par suivi pH-métrique



En notant l'acide propionique HA et sa base conjuguée A^- , la réaction support du titrage a pour équation :



2.1. Déterminer la concentration massique en acide propionique de la solution pulvérisée en explicitant la démarche suivie.

2.2. Le rendement de production du foin est de 7 tonnes par hectare. L'agricultrice a-t-elle assez de solution pour traiter le foin produit par cette parcelle ?

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.