

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

Session 2014

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Enseignement Obligatoire

Durée de l'épreuve : 3 heures 30 – Coefficient : 6

L'usage des calculatrices est autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte 11 pages numérotées de 1/11 à 11/11

**Les feuilles d'annexes (pages 10/11 et 11/11)
SONT À RENDRE AGRAFÉES À LA COPIE**

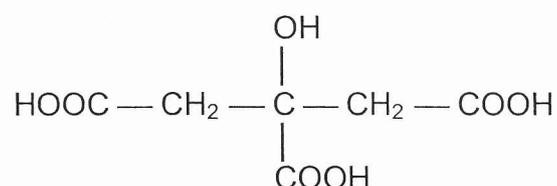
| |
|---|
| EXERCICE I : À PROPOS DE L'ACIDE CITRIQUE (5,5 points) |
|---|

L'acide citrique est un acide organique présent en particulier dans les agrumes. Produit à près de deux millions de tonnes par an dans le monde, ses usages sont multiples, notamment dans l'agro-alimentaire et dans l'industrie des cosmétiques, mais aussi dans les produits ménagers.

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

1. La molécule d'acide citrique

L'acide citrique a pour formule semi-développée :



et pour masse molaire : $M = 192 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Reproduire la formule semi-développée de l'acide citrique.

Entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.

1.2. L'acide citrique possède des propriétés acidobasiques en solution aqueuse.

Identifier les groupes caractéristiques responsables de son acidité et justifier le fait que l'acide citrique soit un triacide.

2. L'acide citrique, un détartrant

On lit sur l'étiquette d'un sachet de détartrant à destination des cafetières ou des bouilloires :

*Détartrant poudre : élimine le calcaire déposé dans les tuyaux de la machine.
Formule : 100% acide citrique, non corrosif pour les parties métalliques.
Contenance : 40,0 g.*

Afin de vérifier l'indication de l'étiquette du détartrant, on dissout le contenu d'un sachet dans un volume d'eau distillée égal à 2,00 L. La solution ainsi obtenue est notée S.

On réalise alors le titrage pHmétrique d'une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$), de concentration molaire égale à $(1,00 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. L'acide citrique étant un triacide, il est noté AH_3 .

L'équation de la réaction, support du titrage, est la suivante :



2.1.1. À partir de l'exploitation des courbes données en **ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, déterminer la concentration molaire d'acide citrique de la solution titrée.

2.1.2. Calculer le pourcentage en masse, noté p , d'acide citrique dans le sachet de détartrant.

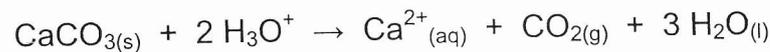
2.1.3. L'incertitude Δp sur le pourcentage en masse p est donnée par la

$$\text{relation } \Delta p = p \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}.$$

La précision relative de la verrerie étant de 0,5 % et celle sur le volume équivalent estimée à 1 %, déterminer que l'incertitude relative sur pourcentage en masse p .

Le résultat obtenu pour le pourcentage en masse p est-il en cohérence avec l'étiquette ?

2.2. La solution de détartrant obtenue par dissolution d'un sachet contient des ions H_3O^+ libérés par l'acide citrique. En présence de tartre, constitué de carbonate de calcium solide de formule CaCO_3 , il se produit une réaction chimique dont l'équation s'écrit :



2.2.1. Proposer un argument pour expliquer que la solution détartrante est plus efficace lorsqu'elle a été préalablement chauffée.

2.2.2. Une bouilloire électrique, de puissance électrique 1500 W, porte 0,40 L d'eau initialement à la température de 18°C à 85°C en 1 min 20 s. Établir un bilan énergétique, sous forme de schéma, pour la bouilloire puis calculer le rendement énergétique de cette bouilloire.

Données :

Capacité thermique massique de l'eau : $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

$$T_{(K)} = \theta_{(^\circ\text{C})} + 273$$

EXERCICE II : LE SPECTROMÈTRE DE MASSE (9,5 points)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules. Elle est utilisée dans différents domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie, biologie, médecine, police scientifique...

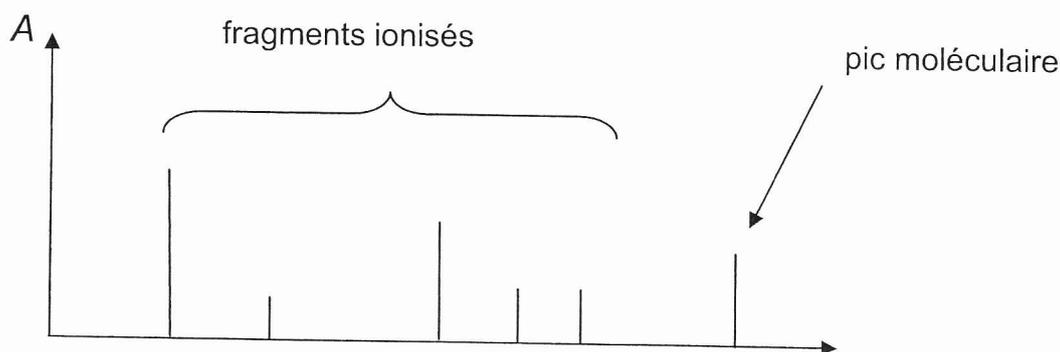
Le but de l'exercice est de comprendre le fonctionnement d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation).

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

- **Présentation d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF :**

Dans un spectromètre de masse de type MALDI-TOF, les molécules analysées sont coupées en deux ou en plusieurs fragments qui vont être ionisés. Après détection, ces fragments ionisés apparaissent dans une figure appelée « spectre de masse », dont l'allure est donnée dans le document 1.

Document 1 : Allure générale d'un spectre de masse



- En ordonnée : A représente l'abondance des fragments ionisés.

L'abscisse de chacun des pics des fragments est numériquement égale à la masse molaire du fragment exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'abscisse du pic moléculaire situé à droite sur le spectre est numériquement égale à la masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la molécule intacte, non fragmentée.

- **Données :**

Masses molaires atomiques :

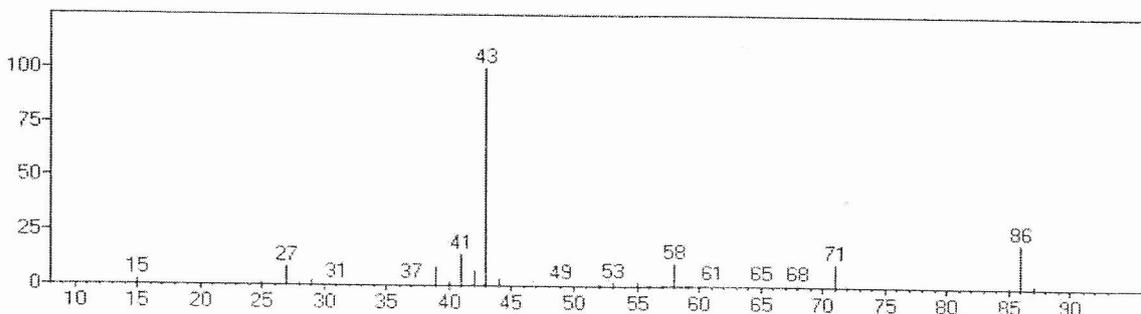
$$M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Célérité de la lumière : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

1. Étude d'un spectre de masse

On donne le spectre de masse de la pentan-2-one, de formule brute $C_5H_{10}O$:



- 1.1. Vérifier, par un calcul, la valeur numérique de l'abscisse du pic moléculaire du spectre de masse de la pentan-2-one.
- 1.2. Le pic d'abscisse 71 correspond à un fragment représenté par C_4H_7O .
À quelle abscisse apparaît le fragment complémentaire à celui-ci ?
- 1.3. On admet pour simplifier qu'une coupure se fait principalement entre deux atomes de carbone de la molécule.
 - 1.3.1. Écrire la formule semi-développée de la pentan-2-one.
 - 1.3.2. Désigner par une flèche sur la formule semi-développée de la molécule de pentan-2-one la liaison qui s'est coupée pour produire les fragments les plus abondants. Justifier.

2. Obtention des fragments ionisés

Dans certains spectromètres de masse de conception récente, la fragmentation et l'ionisation sont provoquées par un faisceau laser.

On étudie le laser d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF dont les caractéristiques sont données dans le document 2.

Document 2 : Caractéristiques du laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF

| | |
|------------------------------------|--|
| Longueur d'onde : | 337,1 nm |
| Fréquence des impulsions : | 10 Hz |
| Durée d'une impulsion : | 4,0 ns |
| Consommation électrique : | 15 W |
| Surface de l'impact sur la cible : | 500 μm \times 600 μm |
| Puissance de l'impulsion : | 30 kW |

- 2.1. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient la lumière émise par le laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF ? Justifier.

2.2. Dans l'ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE sont proposées trois affirmations à propos de la lumière émise par le laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF.

Compléter le tableau par VRAI ou FAUX et donner une justification.

2.3. Présenter succinctement le principe de l'émission stimulée en s'appuyant sur un schéma.

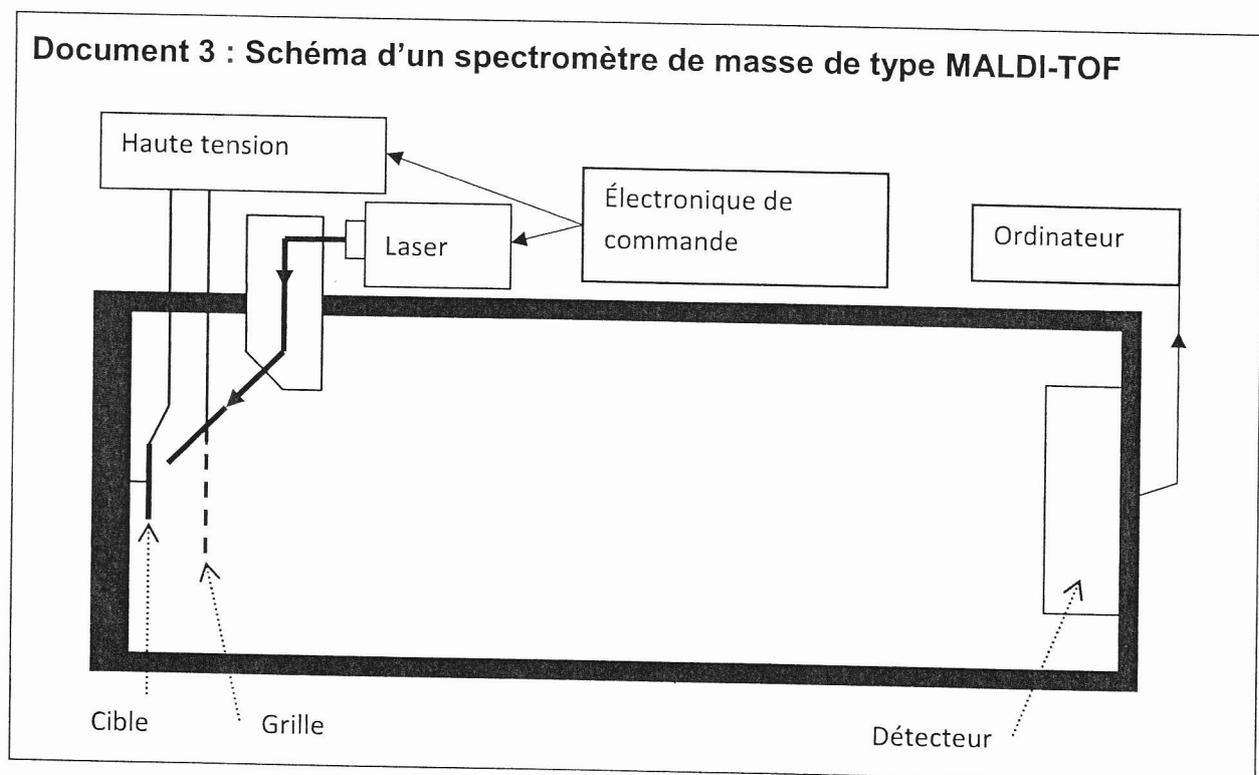
2.4. Une surface terrestre d'un mètre carré éclairée par le Soleil reçoit en moyenne une puissance d'un kilowatt.

Si l'on veut fragmenter une molécule avec un laser, faut-il que la puissance de l'impulsion laser par unité de surface soit inférieure ou supérieure à cette valeur ? Justifier.

Vérifier que c'est bien le cas du laser d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF.

3. Détection des fragments

Les molécules à analyser, placées sur la cible, sont pulvérisées par le laser en de nombreux fragments ionisés de masses différentes. Les fragments ionisés ainsi créés, notés F_i^+ , sont alors accélérés entre la cible et la grille. Après la grille, les fragments ionisés arrivent jusqu'au détecteur en traversant une zone où ne règne aucun champ électrique.



Le poids de chaque fragment ionisé est négligé dans l'étude qui suit.

3.1. **L'ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE** comporte le schéma simplifié d'une partie du spectromètre.

3.1.1. Représenter sur ce schéma, sans souci d'échelle, la force électrique \vec{F} qui s'exerce sur un fragment ionisé F_i^+ situé au point A pour qu'il soit accéléré de la cible jusqu'à la grille située au point B.

En déduire la direction et le sens du champ électrique \vec{E} , supposé uniforme, qui règne entre la cible et la grille.

3.1.2. Un fragment ionisé F_i^+ de masse m quitte le point A de la cible avec une vitesse nulle. L'énergie cinétique de cet ion au point B de la grille est donc égale au travail de la force électrique qu'il subit entre A et B.

On applique entre la cible et la grille distantes de D , une tension U . La valeur E du champ électrique est reliée à U par la relation : $E = \frac{U}{D}$.

Montrer que la vitesse v du fragment ionisé F_i^+ au point B de la grille s'écrit :

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Calculer la valeur de la vitesse v pour une valeur de tension appliquée U égale à 20 kV, sachant que la masse du fragment ionisé vaut $m = 7,1 \times 10^{-26}$ kg.

3.1.3. Pourquoi l'utilisation de la relativité restreinte ne s'impose-t-elle pas ici ?

3.2. Montrer, en appliquant l'une des lois de Newton, que le mouvement du fragment ionisé F_i^+ dans la zone entre la grille et le détecteur est rectiligne uniforme.

3.3. On appelle « temps de vol » (Time Of Flight, soit TOF), la durée du parcours du fragment ionisé F_i^+ entre la cible et le détecteur.

3.3.1. Montrer que ce « temps de vol » s'écrit :

$$TOF = D \sqrt{\frac{2m}{eU}} + L \sqrt{\frac{m}{2eU}}$$

3.3.2. En déduire pourquoi les fragments de la molécule sont détectés les uns après les autres.

Quels sont ceux qui arrivent en premier ?

3.3.3. Comment faut-il choisir la valeur de L pour optimiser le fonctionnement de l'appareil ? Justifier.

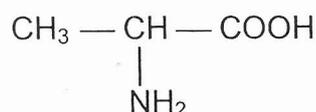
| |
|--|
| EXERCICE III – L'HOMOCHIRALITÉ DU VIVANT (5 points) |
|--|

L'homochiralité du vivant est étroitement liée à la synthèse des protéines, elle-même maillon indispensable à la vie.

L'objectif de l'exercice est d'étudier l'origine de cette homochiralité.

1. L'alanine, une molécule du vivant

L'alanine est un acide α -aminé de formule :



- 1.1. L'analyse de la formule semi-développée de la molécule d'alanine peut-elle justifier l'appartenance de ce composé à la famille des acides aminés ?
- 1.2. Justifier qu'il existe deux stéréoisomères de l'alanine. En donner la représentation de Cram et identifier le type de stéréoisomérisation qui les relie.
- 1.3. Les protéines sont obtenues à partir d'un grand nombre d'acides α -aminés qui réagissent entre eux pour former des liaisons peptidiques, caractérisées par la fonction amide.
Deux molécules d'alanine peuvent interagir pour former une liaison peptidique.
Représenter la formule semi-développée du dipeptide obtenu.
Déterminer la catégorie de cette réaction chimique au niveau macroscopique.
Pourquoi les protéines sont-elles qualifiées de macromolécules ?

2. Homochiralité et origine de la vie

Les documents utiles à la résolution sont rassemblés en fin d'exercice.

- 2.1. D'après les documents fournis, donner une définition de l'homochiralité.
- 2.2. Attribuer un titre à chacun des documents, en relation avec l'idée essentielle qui y est développée.
- 2.3. À l'aide des documents fournis et des connaissances nécessaires, rédiger en une quinzaine de lignes une synthèse répondant à la problématique suivante :
« Qu'est-ce qui permet aux scientifiques de privilégier une origine extra-terrestre à l'homochiralité du vivant ? »

Document 1 :

La nature a une « droite » et une « gauche » et sait les différencier. Il existe de nombreux exemples d'asymétrie dans la nature : les êtres humains ont l'estomac à gauche et le foie à droite. Les coquilles d'escargots forment généralement une hélice droite. Mais quelques bigorneaux présentent un enroulement gauche !

Au niveau moléculaire, on constate que, dans la nature, les réactions de synthèse conduisent à la formation d'un seul des deux énantiomères d'une molécule. Au sein du vivant, les acides aminés n'existent que sous forme « gauche » et les sucres sous une forme « droite ». C'est ce que l'on appelle l'homochiralité du vivant.

D'après le site www.ac-nancy-metz.fr

Document 2 :

Historiquement, il existe deux grandes théories : la théorie biotique et la théorie abiotique.

Selon la théorie biotique, la vie se serait développée à partir d'un mélange d'énantiomères, et c'est au fur et à mesure de ce développement que l'homochiralité serait apparue. Cette approche n'a plus le vent en poupe*.

Dans les années 1970, la découverte d'acides aminés présentant un excès d'énantiomère « gauche » dans la météorite de Murchinson appuya la théorie abiotique. Mais comment l'homochiralité s'est-elle également développée dans l'espace ? La théorie abiotique est fondée sur l'effet de la lumière dite polarisée** sur les énantiomères. Après absorption d'une lumière polarisée, les molécules se dégradent d'une manière irréversible. Cette dégradation produit un excès d'énantiomère « gauche » ou « droit » selon les molécules. Cette théorie s'appuie notamment sur la découverte en 1997 d'un rayonnement polarisé provenant de la nébuleuse d'Orion.

D'après l'interview de Laurent Nahon, chercheur, www.larecherche.fr

* avoir le vent en poupe (expression) : être favorisé par les circonstances, être dans une période de réussite, rencontrer une période de succès, de faveurs.

** lumière polarisée : lumière ayant des propriétés particulières. Une telle lumière interagit de façon différente avec un énantiomère « gauche » ou un énantiomère « droit ».

Document 3 :

Les chercheurs ont tout d'abord reproduit en laboratoire des échantillons de « glace » interstellaire et cométaire. Principale originalité de leur expérience : les glaces ont été soumises à un rayonnement ultra-violet polarisé censé reproduire les conditions rencontrées dans certains milieux interstellaires. Lors du réchauffement de ces « glaces », un résidu organique, soluble dans l'eau, s'est formé. Une analyse fine de cette substance a révélé qu'elle contenait un excès d'énantiomère « gauche » significatif d'un acide aminé chiral, l'alanine. Supérieur à 1,3 %, cet excès est comparable à celui mesuré dans les météorites primitives.

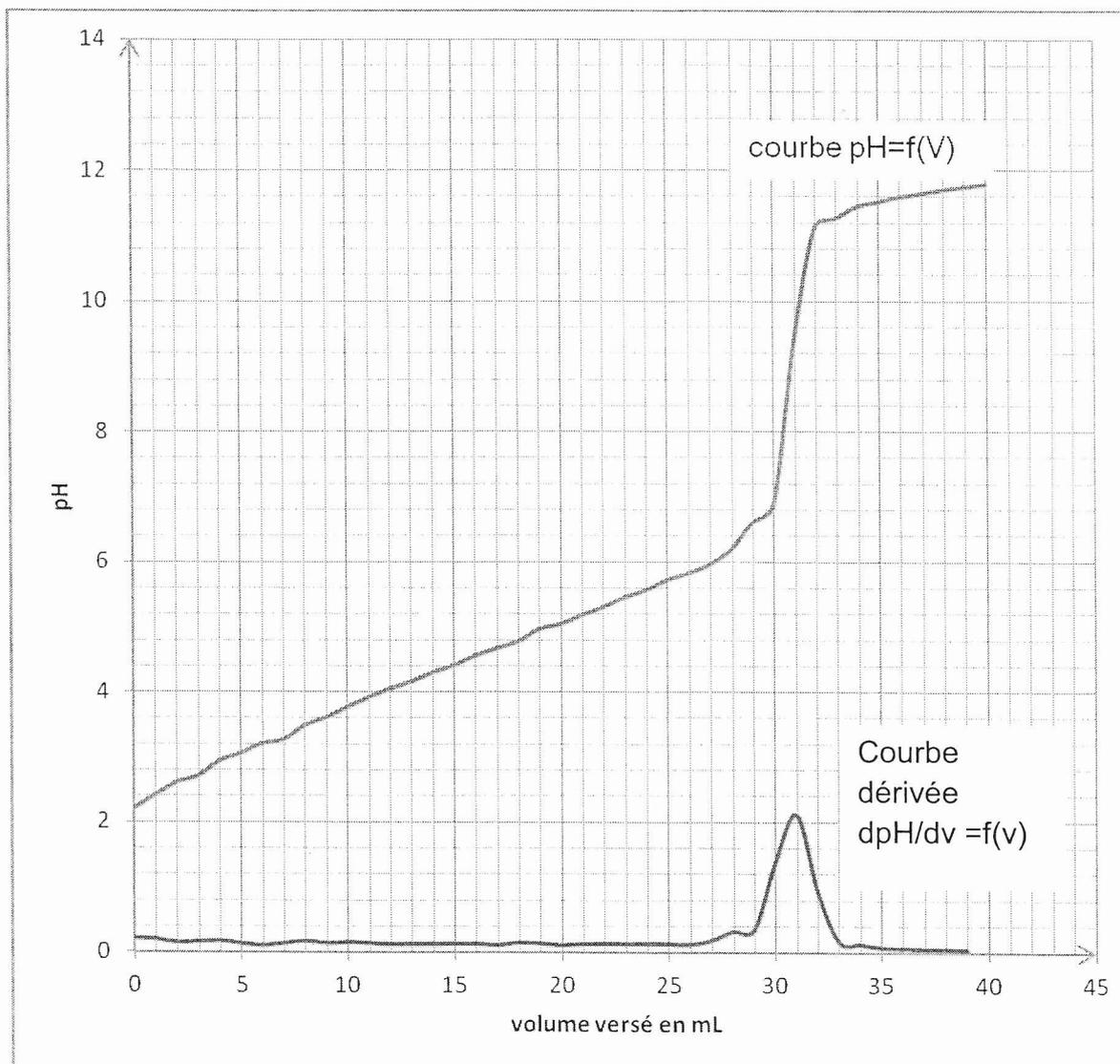
D'après <http://www.heliogreen.net>

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE

EXERCICE I : À PROPOS DE L'ACIDE CITRIQUE

Question 2.1.1. :

Titration pHmétrique de la solution de détartrant



ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

EXERCICE II : LE SPECTROMETRE DE MASSE

Question 2.2 :

| Affirmation | VRAI ou FAUX | Justification |
|--|--------------------|---------------|
| La lumière émise par le laser est directive. | | |
| La lumière émise par le laser est polychromatique. | | |
| Le laser produit une impulsion toutes les 10 ms. | | |

Question 3.1 :

Schéma simplifié d'une partie du spectromètre (échelle non respectée)

