

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2013

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 9 pages numérotées de 1 à 9 y compris celle-ci.

La page d'annexe (page 9) EST À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elle n'a pas été complétée.

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

EXERCICE I - UN CATALYSEUR ENZYMATIQUE, L'URÉASE (5 points)

L'uréase est une enzyme découverte par J-B Summer en 1926. Elle joue un rôle important au sein des organismes vivants dans la décomposition d'une molécule organique, l'urée. On trouve l'uréase dans des organismes végétaux (comme le haricot sabre) mais également dans des bactéries pathogènes (telles que *Helicobacter pylori*).



Haricot sabre

Une enzyme est une macromolécule. Les différentes parties de cette molécule sont liées entre elles notamment par des liaisons hydrogène qui se forment plus ou moins facilement suivant la température. Ces liaisons conduisent à la formation d'une structure tridimensionnelle présentant de nombreux replis (voir image ci-contre). La réaction, que catalyse l'enzyme, se produit au sein de l'un de ces replis appelé alors site actif.



Structure 3D de l'uréase

L'objectif de cet exercice est l'étude du rôle de l'uréase et de l'influence de certains paramètres sur son activité.

Données :

- couples acide/base : H_3O^+ (aq) / H_2O (l) ; NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq)
- pK_a du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq) = 9,2

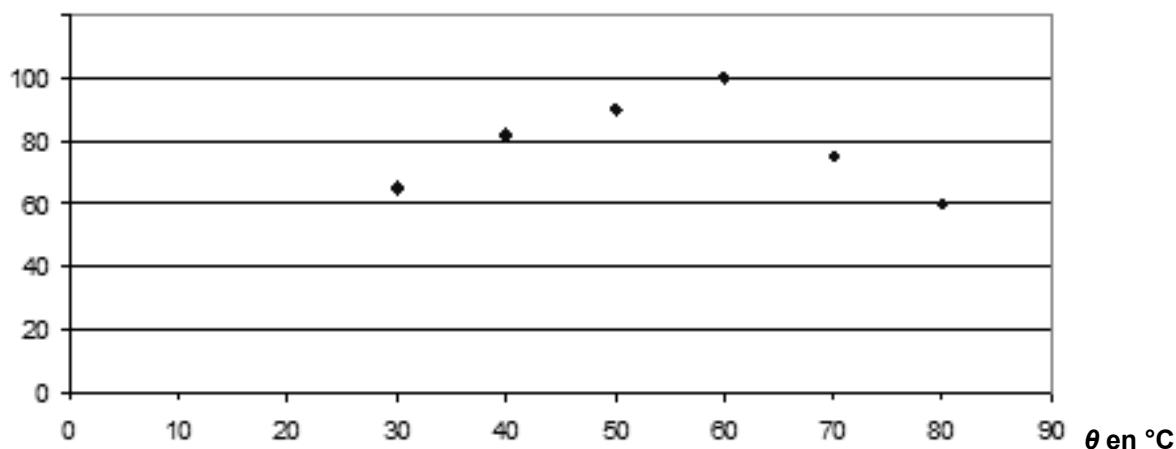
Document 1. Influence de la température sur l'activité enzymatique

La cinétique de la réaction catalysée est directement liée à l'activité de l'uréase : plus l'activité est grande, plus la réaction est rapide. L'activité relative, représentée sur le graphe ci-dessous, est le rapport de l'activité de l'enzyme sur son activité maximale, dans des conditions fixées de température, de pH et pour une quantité d'enzyme donnée.

Condition expérimentale :

pH = 7,0 (solution tampon au phosphate de concentration molaire 20 mmol.L⁻¹)

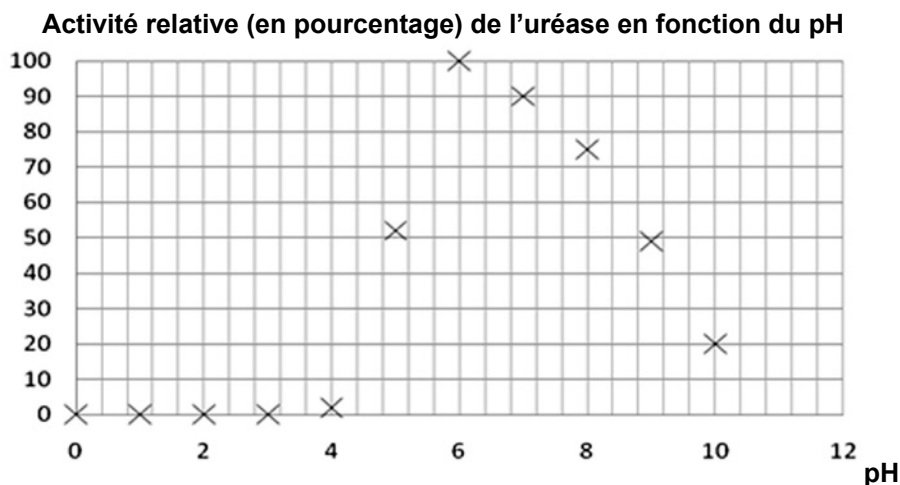
Activité relative (en pourcentage) de l'uréase en fonction de la température



D'après le site <http://www.toyobospusa.com/enzyme-URH-201.html>

Document 2. Influence du pH sur l'activité enzymatique

Condition expérimentale : température $\theta = 30^{\circ}\text{C}$



D'après le site <http://www.toyobospusa.com/enzyme-URH-201.html>

1. Activité enzymatique de l'uréase

L'urée ($\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$) réagit avec l'eau pour former de l'ammoniac NH_3 et du dioxyde de carbone.

Au laboratoire, on réalise deux expériences :

- On dissout de l'urée dans de l'eau. Aucune réaction ne semble avoir lieu. Le temps de demi-réaction est estimé à 60 ans.
- On dissout de l'urée dans de l'eau en présence d'uréase. Il se forme quasi-immédiatement les produits attendus. Le temps de demi-réaction vaut 2×10^{-5} s.

1.1. L'uréase, un catalyseur

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction chimique entre l'urée et l'eau.

1.1.2. Rappeler la définition du temps de demi-réaction.

1.1.3. En quoi les résultats des expériences permettent-ils de considérer l'uréase comme un catalyseur ?

1.2. Effet de la température sur l'activité enzymatique

1.2.1. Quelle est en général l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction chimique ?

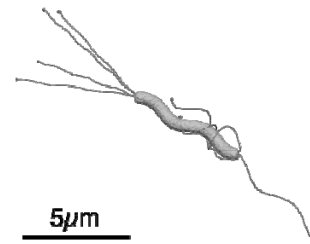
1.2.2. En utilisant le **document 1**, décrire l'influence de la température sur la cinétique de la réaction catalysée.

1.2.3. À l'aide du texte introductif, comment peut-on expliquer la différence entre le cas général (question 1.2.1) et celui décrit à la question 1.2.2. ?

2. L'uréase dans le milieu stomacal

La bactérie *Helicobacter pylori* (*H.pylori*) est responsable de la plupart des ulcères de l'estomac chez l'Homme. On souhaite savoir comment elle réussit à survivre dans un milieu très acide, comme l'estomac, en attendant de rejoindre la muqueuse stomacale où elle pourra se développer.

Dans la *H.pylori*, la réaction de production de l'ammoniac à partir de l'urée se fait selon le processus présenté dans la première partie « Activité enzymatique de l'uréase ».



Helicobacter pylori

2.1. Le contenu de l'estomac est un milieu très acide qui peut être considéré comme une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que l'acide chlorhydrique est un acide fort, calculer le pH de ce milieu.

2.2. À ce pH, quelle espèce chimique du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ prédomine ? Justifier la réponse.

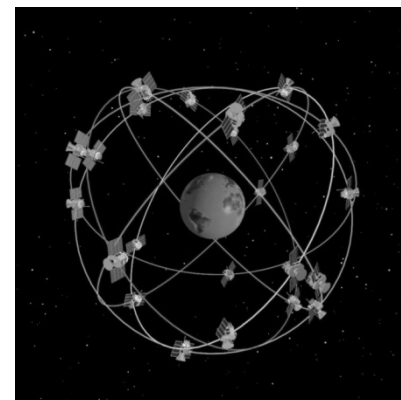
2.3. La bactérie utilise son uréase pour catalyser la réaction de l'urée avec l'eau, ainsi elle sécrète de l'ammoniac dans son environnement proche. Dans l'estomac, l'ammoniac réagit avec les ions H_3O^+ selon l'équation chimique : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Quelle est la conséquence de la sécrétion d'ammoniac par la bactérie sur le pH de la solution autour d'elle ?

2.4. L'enzyme sécrétée par la bactérie *H.pylori* n'est pas l'uréase seule mais une association de l'uréase avec d'autres entités chimiques. En quoi le **document 2** illustre-t-il le fait que l'uréase seule ne peut pas agir dans l'estomac ?

EXERCICE II - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN GPS (10 points)

Le nom officiel du GPS (Global Positioning System) est originellement NAVSTAR (Navigation System by Timing and Ranging). Il fut imaginé et mis au point par le département de la défense américaine qui envoya dans l'espace la première génération de satellites à partir de 1978. Depuis lors, celui-ci a largement fait ses preuves et le système GPS actuel comporte une trentaine de satellites en orbites quasi circulaires faisant inlassablement deux révolutions par jour autour de la Terre.



Allure des orbites
des satellites GPS

Données :

- Célérité de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- Altitude moyenne des satellites GPS $h = 2,00 \times 10^4 \text{ km}$
- Masse de la Terre $M_T = 5,98 \times 10^{24} \text{ kg}$
- Rayon de la Terre $R_T = 6,38 \times 10^3 \text{ km}$
- Constante de gravitation universelle $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$
- 1 octet = 8 bit

Document. Fonctionnement général du GPS

Principe de la localisation

On peut déterminer la position d'un point à partir de sa distance à d'autres points. Par exemple, supposons que nous soyons perdus quelque part en France, si nous passons devant un panneau indiquant que Paris est à 150 km sans en donner la direction, nous sommes situés quelque part sur un cercle centré sur Paris et de rayon 150 km. Si par ailleurs un autre panneau nous indique Orléans 230 km, nous sommes sur un cercle centré sur Orléans et de rayon 230 km. Il suffit donc de tracer ces deux cercles et de voir où ils se coupent. Généralement, ils se coupent en deux points (Dieppe et Sainte-Menehould dans notre exemple) et nous avons donc besoin d'une troisième indication afin d'éliminer l'un des deux points.

Mesure de la distance satellite/récepteur

Un satellite GPS envoie très régulièrement un signal électromagnétique indiquant l'heure de l'émission du signal de manière très précise, ainsi que des informations sur la position du satellite. Le récepteur n'a plus qu'à comparer l'heure de réception à celle de l'émission pour calculer le temps de parcours du signal et en déduire la distance le séparant du satellite.

Pour bénéficier d'une précision de 10 m dans la direction de propagation du signal électromagnétique envoyé par un satellite GPS, le récepteur GPS doit mesurer la durée de trajet de ce signal avec une précision d'environ 30 ns. Cette précision extrême nécessite de prendre en compte des effets relativistes. La non prise en compte de ces effets entraînerait une avance des horloges des satellites sur les horloges terrestres d'environ 38 μs par jour.

Caractéristiques du signal GPS

Les informations sont envoyées par le satellite sous la forme d'un signal binaire avec un débit très faible : 50 bit.s^{-1} . Dans la pratique, le GPS garde en mémoire les paramètres du calcul de position reçus avant son dernier arrêt et reprend par défaut ces paramètres, lors de sa mise en marche. Ainsi, la mise à jour est d'autant plus rapide qu'on utilise son GPS fréquemment.

En réalité, le récepteur GPS reçoit en permanence des informations de plusieurs satellites, sur une même fréquence. Pour distinguer les satellites les uns des autres, on a attribué à chacun un code, appelé code C/A qui se présente sous la forme de séquences binaires répétées de 1 et de 0. Le message GPS est superposé à ce code et, lors de la réception du message, le récepteur pourra, grâce au code, identifier le satellite source et traduire le signal pour en connaître le message.

La superposition du code C/A et du message consiste simplement à inverser les 0 et les 1 du code lorsque le bit du message vaut 1 et à ne pas les modifier lorsque le bit du message vaut 0. Un exemple de signal reçu par le GPS est présenté en **ANNEXE 2**.

d'après science.gouv.fr

1. À propos de la localisation

Sortant tout juste d'une ville française, un automobiliste voit un panneau indiquant Lyon à 240 km et Nancy à 340 km. Déterminer graphiquement, à l'aide de la carte fournie en **ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE** la ville où il se trouve. Justifier.

2. Étude du mouvement d'un satellite

Le mouvement du satellite est étudié dans le référentiel géocentrique supposé galiléen. Ce référentiel est associé au centre de la Terre ainsi qu'à trois étoiles lointaines, considérées comme fixes.

2.1. En supposant que son orbite est circulaire, montrer que le mouvement d'un satellite GPS de masse m est uniforme.

2.2. Montrer que l'expression de la vitesse du satellite est $v = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T + h}}$ et déterminer sa valeur numérique.

2.3. Établir l'expression de la période de révolution d'un satellite GPS. Calculer sa valeur et vérifier qu'elle est compatible avec l'information du texte d'introduction.

3. Précision des mesures

3.1. Justifier par le calcul la phrase suivante : « Pour bénéficier d'une précision de 10 m dans la direction de propagation du signal électromagnétique envoyé par un satellite GPS, le récepteur GPS doit mesurer la durée de trajet de ce signal avec une précision d'environ 30 ns. »

3.2. Quelle est la durée de parcours du signal électromagnétique ? En déduire la précision relative sur la mesure de cette durée.

3.3. Si on ne tenait pas compte des effets relativistes, quel serait le décalage temporel entre les horloges terrestres et celles du satellite GPS au bout d'une journée ? En déduire la durée nécessaire pour que les horloges terrestres et celle du satellite GPS soient significativement désynchronisées, c'est-à-dire pour qu'elles soient décalées de 30 ns.

4. Étude du signal GPS

4.1. Sachant que le message GPS contenant les paramètres de calcul a une taille d'environ 4,5 ko, calculer la durée nécessaire à l'envoi de l'intégralité de ce message par le satellite lors de la mise en marche du GPS. Commenter cette durée surprenante en s'appuyant sur le document « Fonctionnement général du GPS ».

4.2. En **ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE** est donné un exemple de message GPS et de code C/A. Compléter cette annexe par 0 ou 1 en effectuant la superposition « message + code » comme cela est indiqué dans le document « Fonctionnement général du GPS » page 5.

EXERCICE III - SAVEUR SUCRÉE (5 points)

Ce que l'on nomme habituellement le sucre est une « substance de saveur douce extraite de la canne à sucre » (Chrétien de Troyes, né vers 1135 et mort vers 1183, *Le Chevalier au lion*). Le sucre est majoritairement formé d'un composé nommé saccharose que l'on trouve aussi dans la betterave sucrière et dans d'autres végétaux. Toutefois, d'autres composés, comme les édulcorants et les polyols, possèdent une saveur sucrée. Il n'est donc pas simple pour le consommateur de s'y retrouver parmi les nombreux produits ayant un pouvoir sucrant qui se trouvent actuellement sur le marché.

L'objectif de cet exercice est d'étudier différents produits à la saveur sucrée.

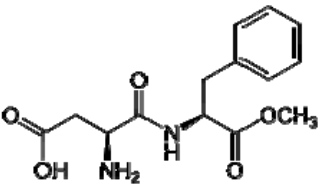
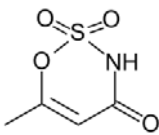
Document 1. Définition du pouvoir sucrant

La mesure du pouvoir sucrant d'une substance n'est pas aisée. Il n'y a aucun instrument de laboratoire dédié à cet usage. Les techniques de détermination du pouvoir sucrant font appel à un panel de goûteurs. On cherche la concentration massique C_E de l'espèce douée de saveur sucrée qui amène à la même saveur sucrée qu'une solution de saccharose de concentration massique C .

Le pouvoir sucrant (PS) est égal au rapport de la concentration C du saccharose sur la concentration C_E de l'espèce douée de saveur sucrée.

Document 2. À propos des produits à pouvoir sucrant

Pour le biochimiste, les sucres sont une classe de molécules organiques, les oses, contenant un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) et plusieurs groupes hydroxyle. Le saccharose, par exemple, issu de la réaction entre le glucose et le fructose est aussi un sucre. Quant aux polyols, ils correspondent à une classe de molécules organiques ne contenant que des groupes hydroxyle. Les édulcorants, comme l'aspartame et l'acésulfame, sont des produits de synthèse qui remplacent le sucre dans certaines boissons « light ».

Composé à la saveur douce	Où peut-on le trouver ?	Formule ou représentation du composé	Pouvoir sucrant	Apport énergétique (en $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)
saccharose	betterave sucrière	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	1,0	17
xylitol	framboise	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	1,0	10
aspartame	boisson « light »		200	0,017
sorbitol	Pruneau, cerise	hexan- 1, 2, 3, 4, 5, 6- hexol	0,5	13
acésulfame	soda « light »		200	0
fructose	miel	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$	1,2	17
glucose	raisin	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$	0,7	16

Document 3. Effets sur la santé

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) a réuni un groupe de travail ayant pour objectif de dégager, dans une approche de santé publique, les relations entre la consommation de sucres et les différentes pathologies nutritionnelles comme le surpoids ou l'obésité. Ce lien, complexe, reste à établir.

Par ailleurs, les sucres possèdent une influence sur une pathologie dentaire bien connue : la formation des caries. Ce n'est pas le cas pour les édulcorants et les polyols. Toutefois, on ne connaît pas tous les éventuels effets néfastes sur l'organisme de ces molécules, et certaines études donnent des résultats controversés.

L'absorption de sucre déclenche une libération d'insuline (hormone sécrétée par le pancréas) dans le sang, limitant le taux de glucose dans le sang en le stockant dans le foie. Les polyols quant à eux déclenchent une libération moindre d'insuline, limitant le stockage par l'organisme. L'insuline joue donc un rôle majeur dans la régulation des quantités de sucres présents dans le sang.

1. Analyse et synthèse de documents

À partir de vos connaissances et des documents fournis, rédigez une étude comparée des trois catégories d'espèces sucrantes présentées (20 lignes environ).

Remarque :

Le candidat est évalué sur ses capacités à analyser les documents, à faire preuve d'un esprit critique sur leurs contenus et sur la qualité de sa rédaction.

2. La synthèse de l'aspartame

acide aspartique	ester méthylique de la phénylalanine	aspartame
<p><chem>OC(=O)CC(N)C(=O)O</chem></p> <p>a b c</p>	<p><chem>NC(Cc1ccccc1)C(=O)OC</chem></p>	<p><chem>OC(=O)CC(N)C(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)OC</chem></p> <p>d</p>

2.1. Nommer les groupes caractéristiques **a**, **b**, **c** et **d**.

2.2. Identifier l'atome de carbone asymétrique de l'acide aspartique. Donner les représentations de Cram des deux énantiomères de l'acide aspartique.

2.3. La molécule d'aspartame est synthétisée en faisant réagir l'acide aspartique avec l'ester méthylique de la phénylalanine pour former la fonction amide (appelée liaison peptidique).

Pour réaliser cette synthèse, il est nécessaire de protéger les fonctions **a** et **b** de l'acide aspartique. Justifier cette nécessité.

