La soie d'araignée

Bac S 2016 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Pourquoi les molécules de glycine et d'alanine appartiennent-elles à la famille des acides aminés ?

Chacune des deux molécules porte à la fois un groupe amino $-NH_2$ (fonction amine) et un groupe carboxyle $-COOH$ (fonction acide carboxylique).

Une molécule qui possède ces deux groupes est un acide aminé : c'est le cas de la glycine et de l'alanine.

MÉTHODE
Pour justifier l'appartenance à une famille, entourer les groupes caractéristiques sur la formule, les nommer, puis citer la fonction associée.

1.2 La molécule de glycine possède-t-elle des stéréoisomères ? Argumenter.

Un atome de carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents. Dans la glycine, le carbone du groupe CH_2 porte deux atomes d'hydrogène identiques et le carbone du groupe carboxyle n'a que trois voisins : aucun carbone n'est asymétrique, donc pas d'énantiomères.

La molécule ne contient pas non plus de double liaison $C=C$: pas de diastéréoisomères Z/E.

Non : la glycine n'a aucun stéréoisomère de configuration.

COMPRENDRE
Des rotations autour des liaisons simples donnent des conformations différentes, mais il s'agit toujours de la même molécule. La stéréoisomérie (carbone asymétrique, Cram, énantiomères) ne figure plus au programme actuel de spécialité.

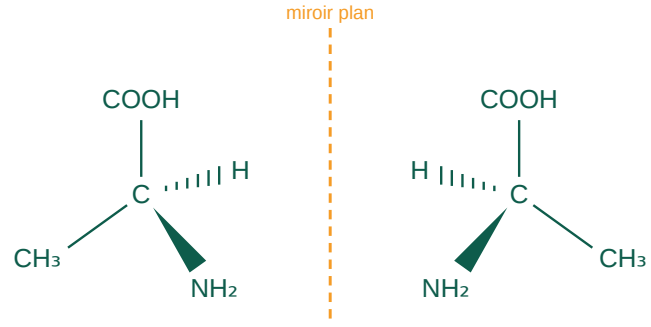
1.3 Donner la représentation de Cram des deux stéréoisomères de l'alanine, puis justifier le type de relation de stéréoisomérie qui les lie.

Le carbone central de l'alanine est lié à quatre groupes différents ($-H$, $-CH_3$, $-NH_2$, $-COOH$) : il est asymétrique. On le place au centre de chaque représentation (voir la figure).

Chaque molécule est l'image de l'autre par rapport à un plan (miroir), et on ne peut pas les superposer.

Les deux stéréoisomères de l'alanine sont des énantiomères.

PIÈGE
Dessiner deux fois la même molécule simplement tournée. Pour obtenir l'énantiomère à coup sûr, tracer l'image dans un miroir, ou échanger deux des quatre groupes portés par le carbone asymétrique.



1.3 · Les deux énantiomères de l'alanine en représentation de Cram : trait plein dans le plan, coin plein vers l'avant, hachures vers l'arrière

1.4 Indiquer le nombre de protons équivalents dans la glycine et dans l'alanine, puis prévoir le nombre et la multiplicité des signaux de leurs spectres de RMN du proton.

Règle utilisée : un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins (portés par les carbones adjacents) donne un signal de $n+1$ pics. D'après l'énoncé, les protons liés à O ou à N ne comptent pas comme voisins et ne sont pas couplés.

Glycine H_2N-CH_2-COOH : trois groupes de protons équivalents.

- NH_2 (2 H) : singulet ;
- CH_2 (2 H), aucun voisin porté par un carbone : singulet ;
- OH (1 H) : singulet.

Alanine $H_2N-CH(CH_3)-COOH$: quatre groupes de protons équivalents.

- NH_2 (2 H) : singulet ;
- OH (1 H) : singulet ;
- CH (1 H), trois voisins sur CH_3 : quadruplet ;
- CH_3 (3 H), un voisin sur CH : doublet.

Glycine : 3 signaux, tous des singulets. Alanine : 4 signaux, deux singulets, un doublet et un quadruplet.

PIÈGE
Compter les protons de NH_2 comme voisins du CH ou du CH_2 : l'énoncé l'interdit. Sans cette précision, on annoncerait à tort un triplet pour le CH_2 de la glycine.

COMPRENDRE
La prévision de la multiplicité des signaux de RMN (règle des $n+1$ pics) appartenait au programme du bac S ; elle n'est plus exigée dans le programme actuel de spécialité.

2.1 Nommer la nouvelle fonction chimique présente dans le dipeptide Gly-Gly.

Au centre du dipeptide apparaît l'enchaînement $-CO-NH-$: un atome d'azote lié au carbone d'un groupe carbonyle. Cet enchaînement n'existe pas dans la glycine.

La nouvelle fonction est la fonction amide (liaison peptidique).

PIÈGE
Répondre « amine » ou « cétone » en lisant séparément NH et $C=O$. Les deux sont liés l'un à l'autre : ils forment un seul groupe caractéristique, le groupe amide.

2.2.1 Recopier l'étape A du mécanisme et la compléter par les flèches courbes nécessaires. Justifier l'orientation de la flèche conduisant à la formation de la liaison.

Données utiles $\chi(C) < \chi(O)$

La liaison formée relie l'atome d'azote d'une molécule de glycine à l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'autre.

- L'atome d'azote porte un doublet non liant : c'est un site donneur de doublet d'électrons.
- Ce carbone est lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui : les liaisons sont polarisées, il porte une charge partielle positive. C'est un site accepteur de doublet.

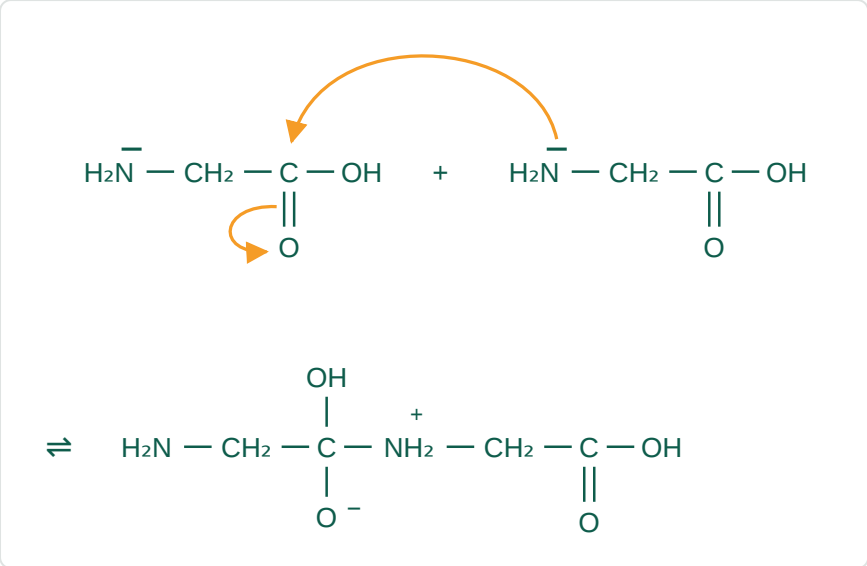
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part du doublet non liant de N et pointe vers l'atome C.

Une seconde flèche part de la double liaison $C=O$ et pointe vers l'atome O, plus électronégatif, qui récupère ce doublet et porte alors une charge négative.

Deux flèches courbes : du doublet non liant de N (donneur) vers C (accepteur), puis de la double liaison $C=O$ vers O.

PIÈGE
Faire partir la flèche de l'atome accepteur ou d'une charge. Une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons (non liant ou de liaison) et arrive sur un atome ou entre deux atomes.

MÉTHODE
Comparer réactifs et produits de l'étape : chaque liaison formée ou rompue correspond à une flèche. Vérifier ensuite les charges : N, qui a donné un doublet, devient positif ; O, qui en a reçu un, devient négatif.



2.2.1 · Étape A recopiée : les deux flèches courbes sont en orange (seul le doublet non liant qui réagit est dessiné)

2.2.2 L'étape B correspond à une « réaction acido-basique intramoléculaire ». Justifier cette appellation.

Une réaction acido-basique est un transfert d'ion hydrogène H^+ d'un acide vers une base. Au cours de l'étape B, le groupe $-NH_2^{+-}$ perd un ion H^+ et devient $-NH-$, tandis que le groupe $-OH$ porté par le carbone voisin le capte et devient $-OH_2^+$.

Le groupe qui cède H^+ et celui qui le reçoit appartiennent à la même molécule.

Transfert d'un ion H^+ (acido-basique) entre deux sites d'une même molécule (intramoléculaire).

2.2.3 À quelle catégorie de réaction appartient l'étape C du mécanisme ? Justifier.

Au cours de l'étape C, une molécule d'eau se détache de la molécule de départ et une double liaison $C=O$ se forme. Des atomes sont retirés sans être remplacés, et une liaison multiple apparaît.

C'est une élimination.

MÉTHODE
Addition : une liaison multiple disparaît, des atomes s'ajoutent. Élimination : des atomes partent, une liaison multiple se crée. Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre.

2.3 Combien de dipeptides différents peut-on a priori obtenir par synthèse peptidique d'un mélange de glycine et d'alanine, sous la forme d'un unique énantiomère chacun ? Argumenter.

Sans protection, le groupe carboxyle de n'importe quelle molécule peut réagir avec le groupe amino de n'importe quelle autre. En notant en premier l'acide aminé qui engage son groupe carboxyle :

- Gly-Gly (deux glycines) ;
- Ala-Ala (deux alanines) ;
- Gly-Ala (carboxyle de la glycine, amino de l'alanine) ;
- Ala-Gly (carboxyle de l'alanine, amino de la glycine).

Gly-Ala et Ala-Gly ne sont pas la même molécule : l'enchaînement des atomes diffère.

On peut obtenir 4 dipeptides différents.

PIÈGE
Compter trois dipeptides en confondant Gly-Ala et Ala-Gly. L'ordre a un sens : l'extrémité NH_2 libre n'est pas portée par le même acide aminé.

COMPRENDRE
La précision « un unique énantiomère » évite de multiplier les cas : avec les deux énantiomères de l'alanine, chaque dipeptide contenant Ala existerait sous plusieurs formes stéréoisomères.

2.4 Préciser la ou les fonctions à protéger sur la glycine et sur l'alanine pour obtenir uniquement le dipeptide Gly-Ala.

Dans la formule de Gly-Ala, le groupe NH_2 libre est porté par le fragment glycine ($H_2N-CH_2-CO^-$) et le groupe $COOH$ libre par le fragment alanine ($-NH-CH(CH_3)-COOH$). La liaison amide s'est donc formée entre le groupe carboxyle de la glycine et le groupe amino de l'alanine.

Les deux autres fonctions ne doivent pas réagir.

Il faut protéger la fonction amine de la glycine et la fonction acide carboxylique de l'alanine.

MÉTHODE
Repérer sur le produit la liaison créée et retrouver les deux groupes qui l'ont formée : ceux-là restent libres. Tous les autres groupes réactifs sont protégés, puis déprotégés après la synthèse.

3.1 Quel caractère de la lumière est mis en évidence par l'apparition d'une figure de diffraction ?

La diffraction est un phénomène propre aux ondes : il se manifeste lorsqu'une onde rencontre un obstacle ou une ouverture de petite dimension.

L'apparition d'une figure de diffraction révèle le caractère ondulatoire de la lumière.

3.2 Rappeler l'expression qui lie a, θ et λ, puis démontrer que $L = \dfrac{2\lambda D}{a}$.

Diffraction par un fil de diamètre a : $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$, avec θ en radian, λ et a en mètre.

Sur le schéma en vue de dessus, dans le triangle rectangle dont les sommets sont le fil, le centre de la tache et un bord de la tache centrale, le côté opposé à θ mesure $\dfrac{L}{2}$ et le côté adjacent D :

$$\tan\theta = \frac{L/2}{D} = \frac{L}{2D}$$

L'angle étant petit, $\tan\theta \approx \theta$, donc $\theta = \dfrac{L}{2D}$.

En égalant les deux expressions de θ : $\dfrac{\lambda}{a} = \dfrac{L}{2D}$.

$L = \dfrac{2\lambda D}{a}$, ce qui est l'expression attendue.

PIÈGE
Écrire $\tan\theta = \dfrac{L}{D}$: l'angle θ est mesuré entre l'axe et le bord de la tache, il ne correspond qu'à la demi-largeur $\dfrac{L}{2}$.

3.3 Calculer, en m puis en µm, le diamètre a du fil d'araignée.

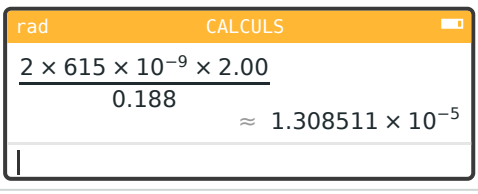
Données utiles $\lambda = 615$ nm ; $D = 2{,}00$ m ; $L = 18{,}8$ cm

D'après la question 3.2 : $a = \dfrac{2\lambda D}{L}$, avec $\lambda = 615 \times 10^{-9}$ m et $L = 0{,}188$ m.

$$a = \frac{2 \times 615 \times 10^{-9} \times 2{,}00}{0{,}188} = 1{,}31 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

$a = 1{,}31 \times 10^{-5}\ \text{m} = 13{,}1\ \mu\text{m}$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Oublier de convertir λ en mètre et L en mètre. Pour passer en micromètre : $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}$ m, donc $1{,}31 \times 10^{-5}\ \text{m} = 13{,}1 \times 10^{-6}$ m.

COMPRENDRE
Les trois données (λ, D, L) ont trois chiffres significatifs : le résultat en garde trois. Le facteur 2 est un nombre exact, il ne limite pas la précision.

3.4 Exprimer le résultat de la mesure du diamètre a sous la forme d'un encadrement.

Données utiles $a = 13{,}1$ µm (3.3) ; $U(D) = 0{,}01$ m ; $U(L) = 0{,}4$ cm

De la relation fournie : $U(a) = a\sqrt{\left(\frac{U(D)}{D}\right)^2 + \left(\frac{U(L)}{L}\right)^2}$

$$U(a) = 13{,}1 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}01}{2{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{18{,}8}\right)^2} = 0{,}29 \text{ µm}$$

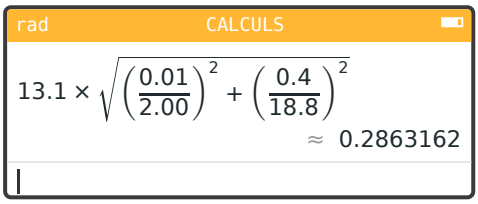
L'incertitude est arrondie par excès à un chiffre significatif : $U(a) = 0{,}3$ µm, soit $a = 13{,}1 \pm 0{,}3$ µm.

$12{,}8 \text{ µm} \leqslant a \leqslant 13{,}4 \text{ µm}$

COMPRENDRE
Le terme en L (2,1 %) l'emporte largement sur le terme en D (0,5 %) : c'est la mesure de la largeur de la tache qui limite la précision.

MÉTHODE
Dans chaque rapport, l'incertitude et la grandeur sont dans la même unité (m avec m, cm avec cm) : le rapport est sans unité et $U(a)$ sort dans l'unité de a.

À LA CALCULATRICE



3.5 Déterminer le diamètre a du fil à partir du cliché pris au microscope et donner le résultat assorti de son incertitude absolue $U(a)$.

Données utiles mesures à la règle sur le cliché du sujet : barre d'échelle de 3,1 cm pour 100 µm ; épaisseur du fil $d = 0{,}4$ cm ; $U(d) = 0{,}05$ cm (demi-graduation)

Par proportionnalité avec l'échelle :

$$a = \frac{100 \times 0{,}4}{3{,}1} = 13 \text{ µm}$$

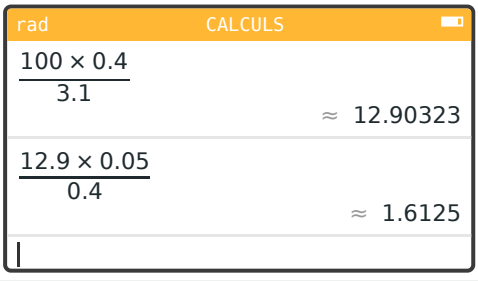
Incertitude : $U(a) = a \times \frac{U(d)}{d} = 12{,}9 \times \frac{0{,}05}{0{,}4} = 1{,}6$ µm, arrondie par excès à 2 µm.

$a = 13 \pm 2$ µm

PIÈGE
Donner $a = 12{,}9 \pm 2$ µm : la valeur s'écrit avec la même précision que son incertitude, donc à l'unité près ici.

COMPRENDRE
Les longueurs mesurées dépendent de la taille d'impression du sujet, mais leur rapport reste le même. Une autre estimation raisonnable de $U(d)$, par exemple 1 mm, est acceptée si elle est annoncée.

À LA CALCULATRICE



3.6 La mesure par diffraction du diamètre du fil est-elle cohérente avec la mesure effectuée au microscope optique ?

Données utiles diffraction : $a = 13{,}1 \pm 0{,}3$ µm (3.4) ; microscope : $a = 13 \pm 2$ µm (3.5)

Intervalle obtenu par diffraction : de 12,8 µm à 13,4 µm.

Intervalle obtenu au microscope : de 11 µm à 15 µm.

Le premier intervalle est entièrement contenu dans le second : les deux intervalles ont des valeurs communes.

Les deux mesures sont cohérentes, compte tenu de leurs incertitudes.

MÉTHODE
Deux mesures d'une même grandeur sont compatibles si leurs intervalles (valeur $\pm$ incertitude) se recouvrent. Comparer seulement les deux valeurs centrales ne suffit pas.

3.7 Quelle méthode est-il préférable d'utiliser pour réaliser cette mesure ? Justifier.

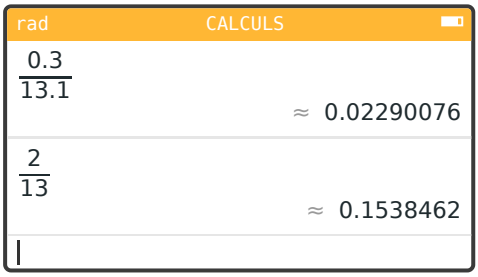
Incertitude relative par diffraction : $\dfrac{0{,}3}{13{,}1} \approx 2\ \%$. Incertitude relative au microscope : $\dfrac{2}{13} \approx 15\ \%$.

L'intervalle obtenu par diffraction est beaucoup plus étroit.

La mesure par diffraction est préférable, car elle est la plus précise.

COMPRENDRE
Sur l'écran, la tache mesure près de 19 cm : une erreur de quelques millimètres pèse peu. Sur le cliché, le fil ne mesure que 4 mm et une demi-graduation représente déjà plus de 10 % de la mesure.

À LA CALCULATRICE



4.1 Par une analyse dimensionnelle, vérifier que le module de traction d'une fibre élastique s'exprime en $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$.

De $\Delta L = \dfrac{F\,L_0}{E\,\pi\,R^2}$ on tire $E = \dfrac{F\,L_0}{\Delta L\,\pi\,R^2}$.

F s'exprime en N ; L_0, ΔL et R en m ; π est sans unité. L'unité de E est donc :

$$\frac{\mathrm{N \times m}}{\mathrm{m \times m^2}} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2}}$$

E s'exprime bien en $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$.

COMPRENDRE
Une force divisée par une surface : E a la même unité qu'une pression ($1\ \mathrm{N \cdot m^{-2}} = 1$ Pa).

4.2 Vérifier que les valeurs expérimentales sont en accord avec la valeur du module de traction de la soie de néphile clavipes fournie dans l'énoncé.

Données utiles $R = 2{,}5$ µm ; $L_0 = 6{,}5$ cm ; $L = 7{,}7$ cm ; $F = 0{,}03$ N ; tableau : $E = 8 \times 10^9\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$

Allongement : $\Delta L = L - L_0 = 7{,}7 - 6{,}5 = 1{,}2\ \mathrm{cm} = 1{,}2 \times 10^{-2}$ m.

$$E = \frac{F\,L_0}{\Delta L\,\pi\,R^2} = \frac{0{,}03 \times 6{,}5 \times 10^{-2}}{1{,}2 \times 10^{-2} \times \pi \times (2{,}5 \times 10^{-6})^2} = 8 \times 10^9\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$$

$E \approx 8 \times 10^9\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$: on retrouve la valeur du tableau, les mesures sont en accord avec l'énoncé.

PIÈGE
Laisser R en micromètre : $R = 2{,}5 \times 10^{-6}$ m, et c'est R qui est au carré. Une erreur de conversion fausse ici le résultat d'un facteur 10^{12} .

COMPRENDRE
$F = 0{,}03$ N n'a qu'un chiffre significatif : le résultat s'écrit 8×10^9 et non $8{,}28 \times 10^9$. Le rapport $L_0/\Delta L$ peut rester en centimètres, les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.03 \times 6.5 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2} \times \pi \times (2.5 \times 10^{-6})^2} \approx 8.276057 \times 10^{9}$$

4.3 Expliquer comment varie l'élasticité d'une fibre en fonction de son module de traction, puis comparer les propriétés élastiques de la soie de néphile clavipes, du cheveu, du nylon et de la laine.

Données utiles E en $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$: nylon 3×10^9 ; soie 8×10^9 ; cheveu 10×10^9 ; laine 14×10^9

D'après $\Delta L = \dfrac{F\,L_0}{E\,\pi\,R^2}$, pour une même force et des fibres de mêmes dimensions, l'allongement est inversement proportionnel à E : plus le module de traction est grand, moins la fibre s'allonge, donc moins elle est élastique.

On classe les fibres par module croissant : nylon, soie d'araignée, cheveu, laine.

Du plus élastique au moins élastique : nylon, soie de néphile clavipes, cheveu, laine.

PIÈGE
Associer un grand module à une grande élasticité. E est au dénominateur : un module élevé caractérise une fibre rigide, qui se déforme peu.

4.4 Calculer la masse maximale que l'on peut suspendre verticalement à un fil de soie de néphile clavipes avant sa rupture.

Données utiles $R = 2{,}5$ µm ; allongement maximal : 35 % ; $E = 8 \times 10^9$ $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$; $g = 9{,}8$ $\mathrm{N \cdot kg^{-1}}$

À la limite de rupture, $\Delta L = 0{,}35\,L_0$. La relation du modèle donne :

$$0{,}35\,L_0 = \frac{F_{\max}\,L_0}{E\,\pi\,R^2} \quad \text{soit} \quad F_{\max} = 0{,}35\,E\,\pi\,R^2$$

La masse suspendue est immobile : la force de traction qu'elle exerce sur le fil a la valeur de son poids, $F_{\max} = m_{\max}\,g$.

D'où $m_{\max} = \dfrac{0{,}35\,E\,\pi\,R^2}{g}$:

$$m_{\max} = \frac{0{,}35 \times 8 \times 10^9 \times \pi \times (2{,}5 \times 10^{-6})^2}{9{,}8} = 5{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg}$$

$m_{\max} \approx 5{,}6 \times 10^{-3}$ kg, soit environ 6 g (un seul chiffre significatif, comme E).

COMPRENDRE
La longueur L_0 se simplifie : la masse maximale ne dépend pas de la longueur du fil, seulement de sa section et du matériau.

COMPRENDRE
Un fil dix fois plus fin qu'un cheveu supporte ainsi plusieurs grammes. On admet ici que la loi de proportionnalité, donnée pour les faibles forces, reste valable jusqu'à la rupture.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.35 \times 8 \times 10^9 \times \pi \times (2.5 \times 10^{-6})^2}{9.8} \approx 0.005609987$$