Corrigé complet — Bac S 2013 Métropole (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Un catalyseur enzymatique, l'uréase** Catalyse enzymatique · Temps de demi-réaction · Facteurs cinétiques · pH d'un acide fort · Diagramme de prédominance	5 pts	50 min	10 questions	p. 2
Ex 2	**Principe de fonctionnement d'un GPS** Deuxième loi de Newton · Repère de Frenet · Mouvement circulaire uniforme · Période de révolution · Propagation d'une onde électromagnétique · Précision relative	10 pts	1 h 40	9 questions	p. 6
Ex 3	**Saveur sucrée** Analyse et synthèse de documents · Groupes caractéristiques · Carbone asymétrique et représentation de Cram · Énantiomérie · Protection de fonction en synthèse	5 pts	50 min	4 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Comment protéger la coque d'un bateau de la corrosion** Oxydoréduction · Demi-équation électronique · Potentiel standard et anode sacrificielle · Intensité et charge électrique · Quantité de matière d'électrons · Résolution de problème	5 pts	50 min	3 questions	p. 14

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Un catalyseur enzymatique, l'uréase

Bac S 2013 Métropole (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

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

Les produits sont l'ammoniac et le dioxyde de carbone :

$$\mathrm{NH_2{-}CO{-}NH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,NH_3\,(aq) + CO_2\,(aq)}$$

MÉTHODE
Vérifier la conservation de chaque élément : 2 N, 1 C, 2 O et 6 H de chaque côté. Les deux atomes d'azote de l'urée imposent le coefficient 2 devant $\mathrm{NH_3}$.

1.1.2 Rappeler la définition du temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Écrire « la moitié de la durée de la réaction ». La réaction ralentit en cours de route : elle dure en général bien plus que $2\,t_{1/2}$.

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

Données utiles sans uréase : $t_{1/2} = 60$ ans ; avec uréase : $t_{1/2} = 2 \times 10^{-5}$ s

Sans uréase : $t_{1/2} = 60 \times 365{,}25 \times 24 \times 3600 \approx 1{,}9 \times 10^9$ s. Avec uréase : $t_{1/2} = 2 \times 10^{-5}$ s.

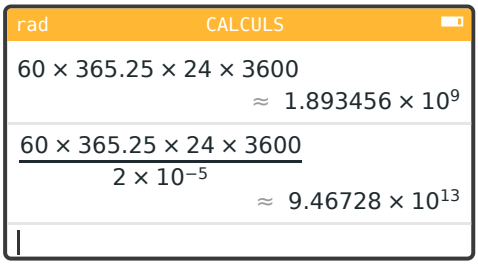
Le temps de demi-réaction est divisé par environ 10^{14} : la transformation est considérablement accélérée. De plus, l'uréase ne figure pas dans l'équation de la réaction (1.1.1) : elle n'est pas consommée.

L'uréase accélère la réaction sans apparaître dans son équation : c'est un catalyseur.

PIÈGE
Comparer 60 et 2×10^{-5} sans regarder les unités. Avec une donnée à un seul chiffre significatif, seul l'ordre de grandeur du rapport a un sens.

COMPRENDRE
Un catalyseur se reconnaît à deux critères : il augmente la vitesse de la réaction et il est régénéré, donc absent de l'équation. Il ne modifie pas l'état final.

À LA CALCULATRICE



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

La température est un facteur cinétique.

En général, plus la température est élevée, plus la réaction est rapide (la durée de la transformation diminue).

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

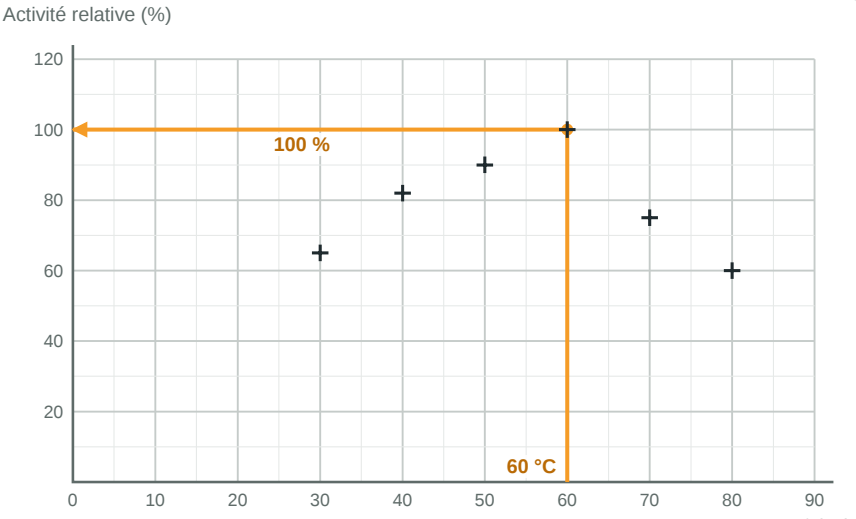
Données utiles document 1 : la réaction est d'autant plus rapide que l'activité de l'uréase est grande

D'après le document 1, l'activité relative de l'uréase augmente de 65 % à 100 % entre 30 °C et 60 °C, puis diminue : 75 % à 70 °C et 60 % à 80 °C.

Or la vitesse de la réaction suit l'activité de l'enzyme.

La réaction catalysée est de plus en plus rapide jusqu'à 60 °C environ, où sa vitesse est maximale ; au-delà, elle ralentit quand la température augmente.

MÉTHODE
Décrire un graphe : donner le sens de variation, citer des valeurs lues (abscisse et ordonnée du maximum), puis relier la grandeur tracée à la grandeur demandée, ici la vitesse.



1.2.2 · Document 1 : l'activité relative de l'uréase est maximale à 60 °C

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 ?

Dans le cas général, chauffer accélère toujours la réaction. Ici, ce n'est vrai que jusqu'à 60 °C.

La réaction se produit dans le site actif, un repli de la structure tridimensionnelle de l'enzyme. Cette structure est maintenue par des liaisons hydrogène, dont la formation dépend de la température.

Au-delà de 60 °C, les liaisons hydrogène se forment moins facilement : la structure de l'uréase se modifie, le site actif est déformé et l'enzyme catalyse moins bien la réaction, qui ralentit.

COMPRENDRE
Deux effets s'opposent : l'agitation thermique accélère la réaction, mais elle abîme le catalyseur. En dessous de 60 °C le premier l'emporte, au-dessus le second.

2.1 Le contenu de l'estomac est assimilé à une solution d'acide chlorhydrique. Sachant que c'est un acide fort, calculer le pH de ce milieu.

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Un acide fort réagit totalement avec l'eau, donc $[H_3O^+] = c$.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(1{,}0 \times 10^{-2}\right)$$

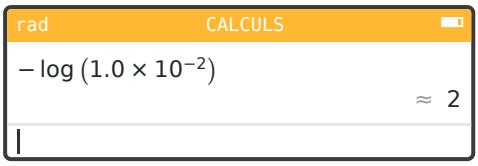
avec $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$\text{pH} = 2{,}0$

PIÈGE
La relation $\text{pH} = -\log c$ ne vaut que pour un acide fort. Pour un acide faible, $[H_3O^+] < c$.

COMPRENDRE
La concentration a deux chiffres significatifs : on écrit 2,0 et non 2. Pour un pH, on ne garde pas plus de chiffres après la virgule que la concentration n'a de chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



2.2 À ce pH, quelle espèce chimique du couple $NH_4^+(aq)$ / $NH_3(aq)$ prédomine ? Justifier la réponse.

Données utiles $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$; $pH = 2{,}0$ (2.1)

Lorsque $pH < pK_a$, la forme acide du couple prédomine.

Ici $pH = 2{,}0 < pK_a = 9{,}2$.

L'ion ammonium NH_4^+ prédomine dans l'estomac.

MÉTHODE
Tracer l'axe des pH, placer le pK_a : l'acide du couple prédomine à gauche, la base à droite. Il reste à situer le pH du milieu.



2.2 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

2.3 L'ammoniac sécrété réagit avec les ions H_3O^+ de l'estomac. Quelle est la conséquence de cette sécrétion sur le pH de la solution autour de la bactérie ?

Données utiles $NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + H_2O(l)$

L'ammoniac sécrété consomme des ions H_3O^+ : leur concentration diminue au voisinage de la bactérie.

Comme $pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$, le pH augmente quand $[H_3O^+]$ diminue.

Le pH augmente localement : le milieu qui entoure la bactérie devient moins acide.

COMPRENDRE
C'est ainsi que la bactérie survit : elle neutralise l'acide dans son voisinage immédiat, sans changer le pH de tout l'estomac.

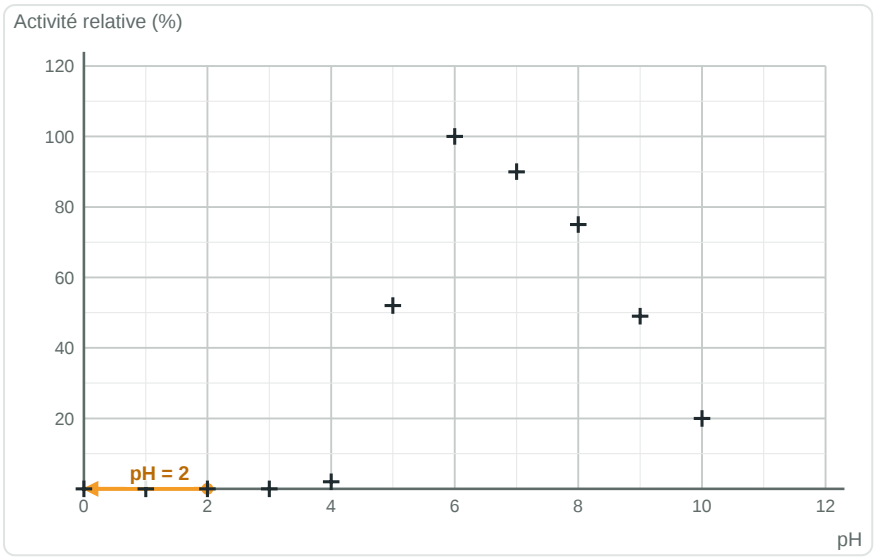
2.4 En quoi le document 2 illustre-t-il le fait que l'uréase seule ne peut pas agir dans l'estomac ?

Données utiles $pH = 2{,}0$ dans l'estomac (2.1)

Sur le document 2, l'activité relative de l'uréase est nulle pour tout pH compris entre 0 et 3 ; elle n'est notable qu'à partir de pH 5 et maximale à pH 6.

Au pH de l'estomac (2,0), l'activité de l'uréase seule est nulle : elle ne catalyse pas la réaction de l'urée avec l'eau dans ce milieu.

PIÈGE
Répondre sans valeur lue. Il faut citer le pH de l'estomac et l'activité correspondante sur le graphe.



2.4 · Document 2 : au pH de l'estomac, l'activité relative de l'uréase est nulle

Principe de fonctionnement d'un GPS

Bac S 2013 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1 Un automobiliste qui sort d'une ville française lit Lyon à 240 km et Nancy à 340 km. Trouver graphiquement cette ville sur la carte de l'annexe 1 et justifier.

Données utiles échelle de la carte : 100 km ↔ 1,2 cm environ

Sur la carte, la barre de 100 km mesure 1,2 cm.

Rayons à tracer : $\frac{240 \times 1{,}2}{100} = 2{,}9$ cm autour de Lyon et $\frac{340 \times 1{,}2}{100} = 4{,}1$ cm autour de Nancy.

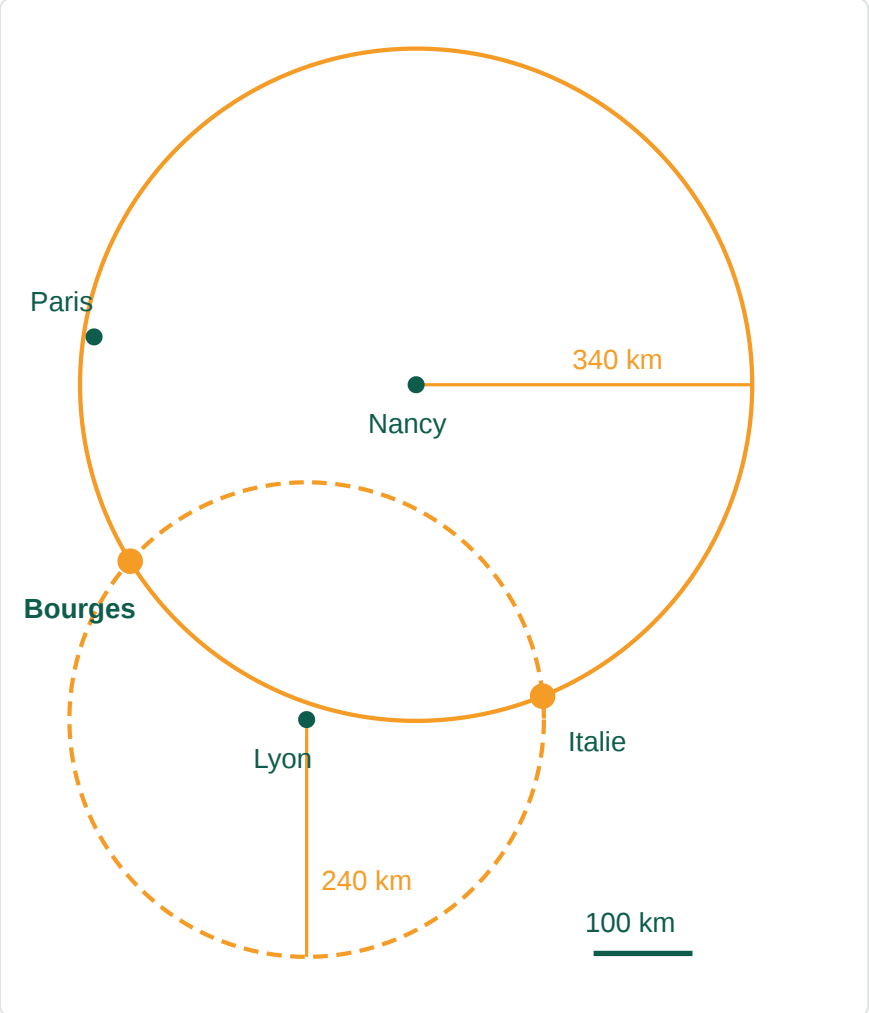
Tous les points situés à 240 km de Lyon forment un cercle centré sur Lyon (rayon 2,9 cm sur la carte) ; ceux à 340 km de Nancy, un cercle centré sur Nancy (rayon 4,1 cm). L'automobiliste est sur les deux à la fois, donc à l'une de leurs deux intersections.

L'une est hors de France, du côté de l'Italie ; l'autre tombe sur Bourges. La ville étant française :

l'automobiliste sort de **Bourges**.

PIÈGE
La carte porte déjà plusieurs cercles imprimés qui ne servent à rien ici : tracer les siens au compas, après avoir mesuré l'échelle, et ne pas se laisser guider par ceux qui existent.

COMPRENDRE
Deux distances donnent deux points possibles : c'est pourquoi un GPS a besoin d'un troisième satellite (et en pratique d'un quatrième, pour corriger son horloge).



1 · Construction de l'annexe 1 (positions relatives des villes, échelle respectée)

2.1 L'orbite étant supposée circulaire, montrer que le mouvement d'un satellite GPS de masse m est uniforme.

Système : le satellite, de masse m ; référentiel géocentrique supposé galiléen. Il décrit un cercle de centre O (centre de la Terre) et de rayon $R_T + h$.

Seule force : l'attraction de la Terre, $\vec{F} = \dfrac{G\,m\,M_T}{(R_T+h)^2}\,\vec{n}$, où $\vec{n}$ est dirigé du satellite vers O.

Deuxième loi de Newton : $\vec{F} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \dfrac{G\,M_T}{(R_T+h)^2}\,\vec{n}$.

Dans le repère de Frenet $(S, \vec{\tau}, \vec{n})$: $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\,\vec{\tau} + \dfrac{v^2}{R_T+h}\,\vec{n}$.

En identifiant selon $\vec{\tau}$: $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$.

v est constante : le mouvement du satellite est **uniforme**.

PIÈGE
L'accélération n'est pas nulle : elle est centripète. Ce qui prouve l'uniformité, c'est l'absence de composante selon $\vec{\tau}$.

MÉTHODE
Autre démarche acceptée : la deuxième loi de Kepler (aires égales en durées égales) appliquée à une orbite circulaire donne des arcs égaux en durées égales, donc une vitesse constante.

2.2 Montrer que $v = \sqrt{\dfrac{G\,M_T}{R_T+h}}$ et calculer sa valeur.

Données utiles $G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \mathrm{m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-2}}$; $M_T = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg ; $R_T = 6{,}38 \times 10^{3}$ km ; $h = 2{,}00 \times 10^{4}$ km

En identifiant selon $\vec{n}$ (Q2.1) : $\dfrac{v^2}{R_T+h} = \dfrac{G\,M_T}{(R_T+h)^2}$, d'où $v^2 = \dfrac{G\,M_T}{R_T+h}$

et, v étant positive :

$$v = \sqrt{\frac{G\,M_T}{R_T+h}}$$

Avec $R_T + h = 6{,}38 \times 10^6 + 2{,}00 \times 10^7 = 2{,}638 \times 10^7$ m :

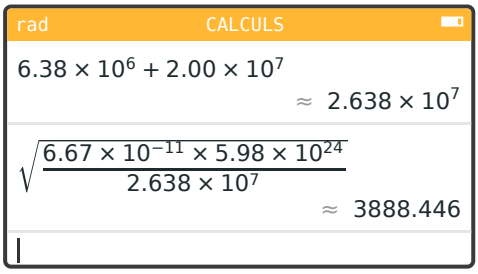
$$v = \sqrt{\frac{6{,}67 \times 10^{-11} \times 5{,}98 \times 10^{24}}{2{,}638 \times 10^7}}$$

$v = 3{,}89 \times 10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ (3,89 km/s)

PIÈGE
R_T et h sont donnés en km : les convertir en mètres avant le calcul, puisque G est en unités SI. Et ne pas oublier R_T : la distance au centre de la Terre n'est pas l'altitude.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les données les moins précises (G, M_T, R_T, h).

À LA CALCULATRICE



2.3 Établir l'expression de la période de révolution, la calculer et vérifier qu'elle est compatible avec le texte d'introduction.

Données utiles $v = 3{,}89 \times 10^3$ m · s^{-1} (Q2.2) ; $R_T + h = 2{,}638 \times 10^7$ m

Le mouvement est circulaire uniforme : en une période T, le satellite parcourt $2\pi(R_T + h)$ à la vitesse v, donc $T = \dfrac{2\pi(R_T + h)}{v}$.

En remplaçant v par son expression :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{(R_T + h)^3}{G\,M_T}} = 2\pi\sqrt{\frac{(2{,}638 \times 10^7)^3}{6{,}67 \times 10^{-11} \times 5{,}98 \times 10^{24}}} = 4{,}26 \times 10^4 \text{ s}$$

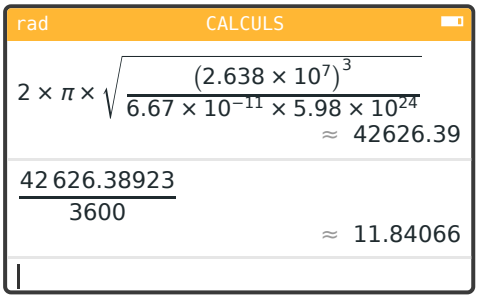
Soit $T = \dfrac{4{,}26 \times 10^4}{3600} = 11{,}8$ h, environ 12 h : en 24 h le satellite fait deux tours, ce qu'annonce le texte.

$T = 4{,}26 \times 10^4$ s $\approx 11{,}8$ h, soit deux révolutions par jour

PIÈGE
Calculer avec la valeur arrondie de v donne $4{,}26 \times 10^4$ s aussi, mais garder la formule littérale évite d'accumuler les arrondis.

MÉTHODE
Pour vérifier, on peut aussi calculer $\dfrac{24\text{ h}}{T} = 2{,}03$: on retrouve bien deux révolutions par jour.

À LA CALCULATRICE



3.1 Justifier par le calcul qu'une précision de 10 m sur la distance exige une précision d'environ 30 ns sur la durée du trajet.

Données utiles $c = 3{,}00 \times 10^8$ m · s^{-1}

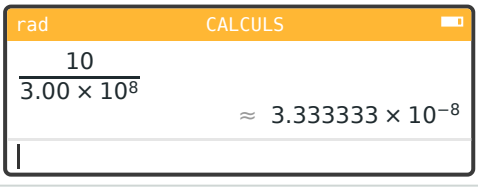
Le signal se propage à la célérité c : une distance d correspond à une durée $\tau = \dfrac{d}{c}$.

Pour $d = 10$ m : $\tau = \dfrac{10}{3{,}00 \times 10^8} = 3{,}3 \times 10^{-8}$ s $= 33$ ns.

$\tau = 33$ ns, soit environ 30 ns comme l'affirme le texte

COMPRENDRE
Une erreur de 33 ns sur la date de réception déplace le point calculé de 10 m le long du rayon. Les ondes électromagnétiques vont si vite que la précision se joue au milliardième de seconde.

À LA CALCULATRICE



3.2 Calculer la durée de parcours du signal, puis la précision relative sur la mesure de cette durée.

Données utiles $h = 2{,}00 \times 10^4$ km ; $c = 3{,}00 \times 10^8$ m · s^{-1} ; précision $\tau = 30$ ns (Q3.1)

Pour un satellite à la verticale du récepteur, le signal parcourt l'altitude h :

$$\Delta t = \frac{h}{c} = \frac{2{,}00 \times 10^7}{3{,}00 \times 10^8} = 6{,}67 \times 10^{-2} \text{ s.}$$

Précision relative : $\dfrac{\tau}{\Delta t} = \dfrac{30 \times 10^{-9}}{6{,}67 \times 10^{-2}} = 4{,}5 \times 10^{-7}$.

$\Delta t = 6{,}67 \times 10^{-2}$ s ; précision relative $\dfrac{\tau}{\Delta t} = 4{,}5 \times 10^{-7}$

PIÈGE
Pour un satellite qui n'est pas à la verticale, la distance dépasse h ; la valeur trouvée est un ordre de grandeur, pas une donnée exacte.

COMPRENDRE
Une précision relative est un rapport de deux durées : elle n'a pas d'unité. Ici, moins d'un millionième de la durée mesurée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.00 \times 10^{7}}{3.00 \times 10^{8}} \approx 0.06666667$

$\dfrac{30 \times 10^{-9}}{6.67 \times 10^{-2}} \approx 4.497751 \times 10^{-7}$

3.3 Donner le décalage entre horloges terrestres et horloges du satellite au bout d'un jour sans correction relativiste, puis la durée au bout de laquelle ce décalage atteint 30 ns.

Données utiles avance des horloges du satellite : 38 µs par jour (texte) ; 1 jour $= 24 \times 3600 = 86\,400$ s

D'après le texte, sans correction les horloges du satellite prennent environ 38 µs d'avance par jour sur les horloges terrestres.

Le décalage croît proportionnellement à la durée : 38 µs en 86 400 s, donc 30 ns au bout de

$$\Delta t' = \frac{30 \times 10^{-9} \times 86\,400}{38 \times 10^{-6}} = 68 \text{ s}$$

décalage de 38 µs par jour ; il atteint 30 ns au bout de $\Delta t' = 68$ s, environ une minute

PIÈGE
Convertir le jour en secondes et µs, ns en secondes avant de faire la proportion.

COMPRENDRE
Sans correction, le GPS dériverait de 10 m environ chaque minute, soit une dizaine de kilomètres par jour. Les effets relativistes (relativité restreinte et générale) ne sont plus au programme de spécialité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{30 \times 10^{-9} \times 86\,400}{38 \times 10^{-6}} \approx 68.21053$

4.1 Calculer la durée d'envoi d'un message de 4,5 ko, puis commenter cette durée surprenante à l'aide du document.

Données utiles débit : $50 \text{ bit} \cdot \text{s}^{-1}$; 1 octet = 8 bit

Taille du message : $4{,}5 \text{ ko} = 4{,}5 \times 10^{3}$ octets $= 4{,}5 \times 10^{3} \times 8 = 3{,}6 \times 10^{4}$ bit.

Durée d'envoi : $\Delta t = \dfrac{3{,}6 \times 10^{4}}{50} = 7{,}2 \times 10^{2}$ s, soit 12 min.

Attendre 12 minutes à chaque démarrage serait très long. Mais le document précise que le récepteur garde en mémoire les paramètres reçus avant son dernier arrêt et repart de ceux-ci : il n'a pas à recevoir tout le message, et la mise à jour est d'autant plus rapide que le GPS sert souvent.

$\Delta t = 7{,}2 \times 10^{2}$ s, soit 12 min ; le récepteur évite cette attente en réutilisant les paramètres mémorisés

PIÈGE
Oublier le facteur 8 entre octets et bits donne 90 s, une durée qui ne paraît plus surprenante.

COMPRENDRE
Le préfixe k vaut 10^{3} : 1 ko = 1000 octets. Avec 1024 octets, on trouverait $7{,}4 \times 10^{2}$ s, même conclusion. La notion de débit binaire ne figure plus au programme de spécialité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{4.5 \times 10^{3} \times 8}{50} \approx 720$

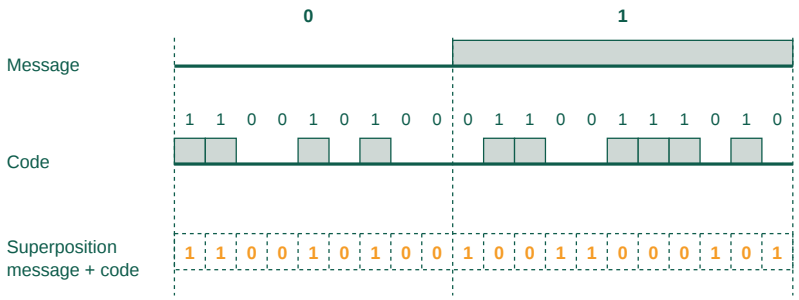
4.2 Compléter l'annexe 2 par 0 ou 1 en effectuant la superposition « message + code » décrite dans le document.

Règle du document : là où le bit du message vaut 0, on recopie le code ; là où il vaut 1, on inverse chaque bit du code.

Sur les 9 premières cases (message 0) : code 1 1 0 0 1 0 1 0 0, recopié.

Sur les 11 suivantes (message 1) : code 0 1 1 0 0 1 1 1 0 1 0, inversé en 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1.

superposition : 1 1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 1



4.2 · Annexe 2 complétée (superposition en orange)

PIÈGE
La frontière entre les deux bits du message ne tombe pas au milieu : elle est après la 9e case du code. Suivre le pointillé vertical de l'annexe.

COMPRENDRE
Cette opération est un « ou exclusif » : le récepteur, qui connaît le code du satellite, refait la même opération pour retrouver le message.

Saveur sucrée

Bac S 2013 Métropole (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Rédiger une étude comparée des trois catégories d'espèces sucrantes présentées, en une vingtaine de lignes.

Données utiles documents 1 à 3 (pouvoir sucrant PS et apport énergétique en $\mathrm{kJ \cdot g^{-1}}$ du document 2)

Les documents présentent trois catégories d'espèces à saveur sucrée : les **sucres** (oses comme le glucose et le fructose, et le saccharose formé à partir de ces deux oses), les **polyols** (xylitol, sorbitol) et les **édulcorants** (aspartame, acésulfame).

Origine et structure. Sucres et polyols sont des espèces naturelles présentes dans des végétaux (betterave, raisin, framboise, cerise) ou dans le miel. Les oses portent un groupe carbonyle (aldéhyde pour le glucose, cétone pour le fructose) et plusieurs groupes hydroxyle. Les polyols ne portent que des groupes hydroxyle, comme le montrent la formule du xylitol et le nom du sorbitol, hexane-1,2,3,4,5,6-hexol. Les édulcorants sont des molécules de synthèse aux structures très différentes (groupes amide et ester dans l'aspartame, cycle contenant du soufre dans l'acésulfame).

Pouvoir sucrant et énergie. Le saccharose sert de référence (PS = 1,0). Sucres et polyols ont des pouvoirs sucrants voisins, de 0,5 à 1,2 ; les édulcorants sont 200 fois plus sucrants, donc on en met 200 fois moins en masse pour la même saveur. Par gramme, les sucres apportent 16 à 17 kJ, les polyols 10 à 13 kJ, les édulcorants presque rien.

Pour le consommateur, il faut raisonner à saveur égale en divisant l'apport énergétique par le pouvoir sucrant : saccharose 17 kJ, glucose 23 kJ, xylitol 10 kJ, mais sorbitol 26 kJ, davantage que le saccharose ; aspartame $8{,}5 \times 10^{-5}$ kJ. Seuls les édulcorants rendent l'apport énergétique négligeable.

Santé. Les sucres favorisent les caries et déclenchent une forte libération d'insuline, qui fait stocker le glucose dans le foie. Polyols et édulcorants ne provoquent pas de caries et les polyols déclenchent moins d'insuline. Le document 3 précise cependant que le lien entre sucres et surpoids n'est pas établi, et que les effets à long terme des polyols et des édulcorants restent mal connus, certaines études étant controversées.

Regard critique. Le pouvoir sucrant est évalué par un panel de goûteurs (document 1) : c'est une mesure subjective, ce qui explique des valeurs arrondies comme 200.

Conclusion. Aucune catégorie ne réunit tous les avantages : les sucres sont naturels mais énergétiques et cariogènes ; les polyols ménagent les dents mais sucrent moins, le sorbitol étant même plus énergétique que le sucre à saveur égale ; les édulcorants sucrent sans apport énergétique, mais leur innocuité reste discutée.

PIÈGE

Écrire que le sucre provoque l'obésité : le document 3 dit que ce lien reste à établir. L'esprit critique est noté, une affirmation non soutenue par les documents coûte des points.

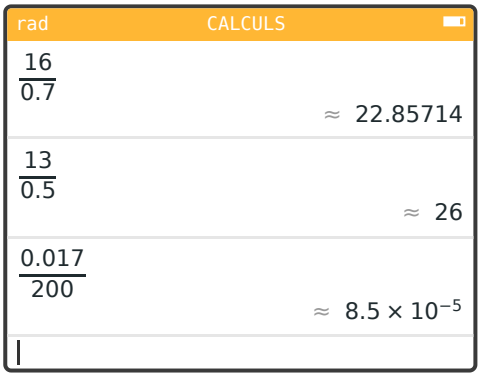
COMPRENDRE

Le quotient « apport énergétique ÷ pouvoir sucrant » donne l'énergie apportée pour la saveur de 1 g de saccharose. C'est lui qui compare honnêtement les produits.

MÉTHODE

Synthèse de documents : annoncer les critères de comparaison, citer les documents, exploiter leurs chiffres au lieu de les recopier, relever leurs limites, puis conclure en répondant à la question posée.

À LA CALCULATRICE



Sucres : naturels, PS proche de 1, énergétiques, cariogènes. Polyols : naturels, PS de 0,5 à 1, moins énergétiques par gramme, non cariogènes. Édulcorants : synthétiques, PS = 200, énergie négligeable, effets à long terme incertains.

1 Nommer les groupes caractéristiques a, b, c et d.

a : groupe carboxyle $-COOH$ (famille des acides carboxyliques).

b : groupe amine $-NH_2$.

c : groupe carboxyle $-COOH$.

d : groupe amide $-CO-NH^-$, ici la liaison peptidique.

a : carboxyle ; b : amine ; c : carboxyle ; d : amide

PIÈGE
Confondre carboxyle et carbonyle. Le groupe carbonyle est $C{=}O$ seul ; associé à $-OH$ il forme un carboxyle, associé à un azote un amide. Le cadre d contient bien le $C{=}O$ et le $N-H$.

2 Identifier l'atome de carbone asymétrique de l'acide aspartique et donner les représentations de Cram de ses deux énantiomères.

Le carbone asymétrique, noté C*, est celui qui porte le groupe amine : il est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents, $-H$, $-NH_2$, $-COOH$ et $-CH_2-COOH$.

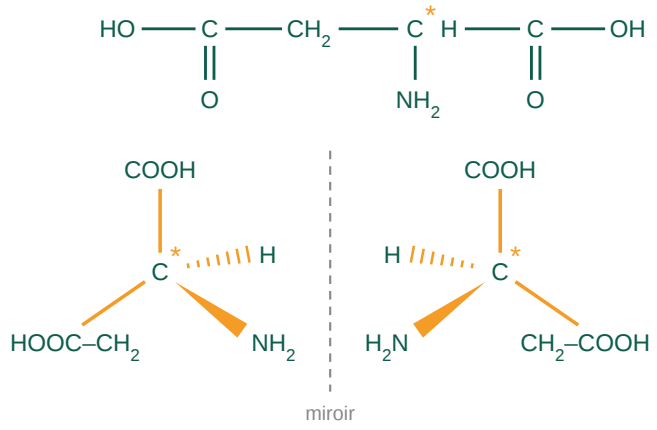
Les deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables (voir la figure).

C* : le carbone qui porte $-NH_2$; deux représentations de Cram symétriques par rapport à un miroir

PIÈGE
Les carbones des groupes $-COOH$ ne sont pas asymétriques (double liaison avec O), ni celui du CH_2 (deux atomes H). Il n'y a qu'un seul C*.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram ne figurent plus au programme actuel de spécialité. La question reste juste dans le cadre de l'ancien programme.

MÉTHODE
En Cram : deux liaisons dans le plan (traits), une vers l'avant (triangle plein), une vers l'arrière (hachures). L'autre énantiomère s'obtient par symétrie dans un miroir, ou en échangeant deux substituants.



2 · Carbone asymétrique (C*) de l'acide aspartique et ses deux énantiomères en représentation de Cram

3 Justifier la nécessité de protéger les fonctions a et b de l'acide aspartique pour synthétiser l'aspartame.

L'aspartame s'obtient par formation d'un amide entre le groupe carboxyle **c** de l'acide aspartique et le groupe amine de l'ester méthylique de la phénylalanine. Or l'acide aspartique possède un second groupe carboxyle (a) et un groupe amine (b), qui peuvent eux aussi réagir.

Sans protection :

- le groupe carboxyle a pourrait réagir à la place de c avec l'amine de l'ester : on obtiendrait un isomère de l'aspartame ;
- le groupe amine b d'une molécule d'acide aspartique pourrait réagir avec un groupe carboxyle d'une autre molécule d'acide aspartique, ce qui formerait des produits secondaires.

La réaction ne serait pas sélective : on obtiendrait un mélange, avec un faible rendement en aspartame et une purification difficile.

Protéger a et b rend la synthèse sélective : seul le groupe c réagit avec l'amine de l'ester pour former la liaison peptidique de l'aspartame ; on déprotège ensuite a et b.

PIÈGE
Ne citer que la concurrence entre a et c. L'acide aspartique peut aussi réagir sur lui-même, son groupe amine b formant un amide avec le carboxyle d'une autre molécule.

MÉTHODE
Stratégie de protection : repérer tous les groupes capables de réagir, bloquer ceux qui ne doivent pas réagir, effectuer la réaction voulue, puis déprotéger. Le prix à payer : deux étapes supplémentaires.

Spécialité : Comment protéger la coque d'un bateau de la corrosion

Bac S 2013 Métropole (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Question préalable : écrire la demi-équation de l'oxydation du fer métallique en n'utilisant que les couples du document 2.

Le seul couple du fer dans le document 2 est $\mathrm{Fe^{2+}/Fe}$. Le fer métallique, réducteur de ce couple, est oxydé en cédant deux électrons :

$$\mathrm{Fe = Fe^{2+} + 2\,e^-}$$

PIÈGE
Placer les électrons du côté du fer : on écrirait alors une réduction. Dans une oxydation, les électrons apparaissent du côté de l'oxydant formé.

2 Question préalable : citer, en justifiant, les métaux du document 2 capables de protéger la coque en acier. Pourquoi l'anode est-elle dite « sacrificielle » ?

Données utiles $E^\circ(\mathrm{Fe^{2+}/Fe}) = -0{,}447\ \mathrm{V}$; $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}760\ \mathrm{V}$; $E^\circ(\mathrm{Al^{3+}/Al}) = -1{,}67\ \mathrm{V}$; $E^\circ(\mathrm{Mg^{2+}/Mg}) = -2{,}37\ \mathrm{V}$

D'après le document 2, de deux métaux en contact, c'est celui dont le couple a le plus faible potentiel standard qui s'oxyde. Un métal protège donc le fer si son potentiel standard est inférieur à $-0{,}447\ \mathrm{V}$:

- zinc : $-0{,}760\ \mathrm{V} < -0{,}447\ \mathrm{V}$;
- aluminium : $-1{,}67\ \mathrm{V} < -0{,}447\ \mathrm{V}$;
- magnésium : $-2{,}37\ \mathrm{V} < -0{,}447\ \mathrm{V}$.

Le plomb, l'étain et le nickel ont un potentiel supérieur à celui du fer : à leur contact, le fer s'oxyderait.

Le bloc protecteur est le siège de l'oxydation (c'est l'anode) : ses atomes passent en solution sous forme d'ions, il est rongé à la place de la coque. On le « sacrifie », et il faut le remplacer régulièrement.

Zinc, aluminium et magnésium ; l'anode est dite sacrificielle car elle est consommée par oxydation à la place du fer.

PIÈGE
Les potentiels sont négatifs : « plus faible » veut dire plus négatif. Le nickel ($-0{,}257$ V) a un potentiel supérieur à celui du fer et ne le protège pas.

COMPRENDRE
Le métal le plus réducteur cède ses électrons en premier : tant qu'il reste du zinc, le fer de la coque n'est pas attaqué.

3 Problème : quelle masse totale d'anode en zinc faut-il répartir sur la coque pour la protéger un an, une anode étant remplacée quand elle a perdu 50 % de sa masse ? Exercer un regard critique sur le résultat.

Données utiles $j = 0{,}1\ \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$; $S = 40\ \text{m}^2$; $\Delta t = 1$ an ; $M = 65{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; charge d'une mole d'électrons : $q = 9{,}65\times10^4$ C ; $I = \dfrac{Q}{\Delta t}$

Démarche. Le courant de protection fixe la charge échangée en un an ; cette charge vient des électrons libérés par l'oxydation du zinc, ce qui donne la quantité puis la masse de zinc consommée.

Intensité. j est une intensité par unité de surface : $I = j \times S = 0{,}1 \times 40 = 4$ A.

Charge en un an. $\Delta t = 365\times24\times3600 = 3{,}15\times10^7$ s, d'où $Q = I\times\Delta t = 1{,}26\times10^8$ C.

Électrons. $n(\text{e}^-) = \dfrac{Q}{q} = \dfrac{1{,}26\times10^8}{9{,}65\times10^4} = 1{,}31\times10^3$ mol.

Zinc consommé. $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\,\text{e}^-$: une mole de zinc libère deux moles d'électrons, donc $n(\text{Zn}) = \dfrac{n(\text{e}^-)}{2}$ et $m_{\text{Zn}} = n(\text{Zn})\times M = \dfrac{j\,S\,\Delta t}{2\,q}\times M$:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{0{,}1\times40\times3{,}15\times10^7}{2\times9{,}65\times10^4}\times65{,}4 = 4{,}27\times10^4\ \text{g}$$

Masse à poser. Les 43 kg environ consommés ne doivent représenter que la moitié de la masse installée :

$$m_{\text{totale}} = 2\,m_{\text{Zn}} = 8{,}5\times10^4\ \text{g} \approx 85\ \text{kg}$$

Avec un seul chiffre significatif (celui de j) : $m_{\text{totale}} \approx 9\times10^1$ kg.

Regard critique. Cette masse dépasse de loin celle du petit bloc visible sur la photographie : il faut plusieurs anodes réparties sur les 40 m² de coque, comme le suggère l'énoncé. L'ordre de grandeur reste plausible pour un bateau de cette taille, mais il est approximatif : j est une valeur moyenne à un chiffre, qui dépend de l'eau et de l'état de la coque, et on a supposé un zinc pur.

$m_{\text{totale}} = \dfrac{j\,S\,\Delta t}{q}\times M \approx 9\times10^1$ kg (85 kg), à répartir en plusieurs anodes.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 de la demi-équation du zinc, ou s'arrêter à 43 kg : c'est la masse consommée, et l'anode doit en contenir le double.

COMPRENDRE
Un résultat n'est pas plus précis que la donnée la moins précise, ici j à un chiffre significatif. On garde tous les chiffres dans les calculs intermédiaires et on arrondit à la fin.

MÉTHODE
En électrochimie : $I = j\,S$, puis $Q = I\,\Delta t$, puis $n(\text{e}^-) = Q/q$, puis la quantité de métal par la demi-équation, enfin $m = n\,M$.

À LA CALCULATRICE

