Le byssus de la moule

Bac S 2019 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Justifier que la 3,4-dihydroxyphénylalanine est bien un acide aminé.

La molécule porte à la fois un groupe carboxyle $-COOH$ (fonction acide carboxylique) et un groupe amino $-NH_2$ (fonction amine).

Elle possède un groupe carboxyle et un groupe amino : c'est un acide aminé.

COMPRENDRE
Les deux groupes sont ici portés par le même atome de carbone : on parle d'acide α-aminé.
Les deux groupes $-OH$ du cycle n'interviennent pas dans cette justification.

1.2 Représenter les deux énantiomères de la 3,4-dihydroxyphénylalanine.

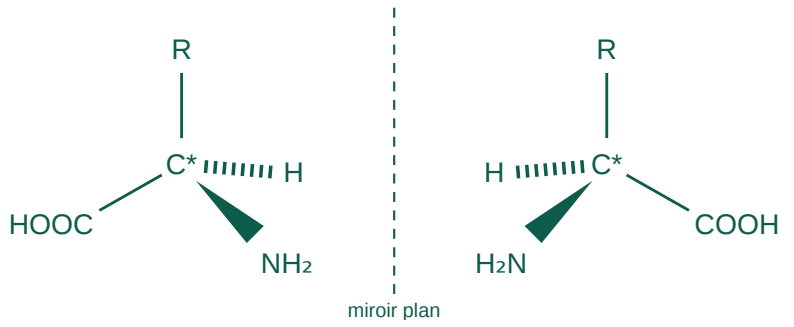
Le carbone lié à $-NH_2$ porte quatre groupes différents (R, H, NH_2, $COOH$) : il est asymétrique, noté C*.

Les deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables. On les dessine en représentation de Cram.

Voir les deux représentations de Cram, symétriques par rapport au miroir.

COMPRENDRE
La représentation de Cram et la recherche d'énantiomères ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale ; elles étaient exigibles au bac S.

MÉTHODE
Dessiner un énantiomère, tracer le miroir, puis construire l'image symétrique point par point : les liaisons en avant (triangle plein) restent en avant, celles en arrière (hachures) restent en arrière.



1.2 · Les deux énantiomères en représentation de Cram

2.1 Justifier la nécessité de protéger le groupe amino (étape 1) pour la suite de la synthèse.

Chaque molécule d'acide aminé possède un groupe amino et un groupe carboxyle. À l'étape 4, on veut que le groupe carboxyle de la première molécule réagisse uniquement avec le groupe amino de la molécule fixée sur la résine.

Sans protection, le groupe amino de la première molécule pourrait réagir lui aussi, par exemple avec le groupe carboxyle d'une autre molécule identique : on obtiendrait un mélange de dipeptides.

Protéger le groupe amino le rend inactif : un seul dipeptide peut se former à l'étape 4.

COMPRENDRE
L'étape 2 joue le même rôle pour le groupe carboxyle de la seconde molécule, bloqué par la résine. L'étape 3 est une déprotection : elle libère le groupe amino qui doit réagir.

2.2 Montrer à l'aide d'un diagramme de prédominance que le pH doit être supérieur à 9,4 pour l'étape 1.

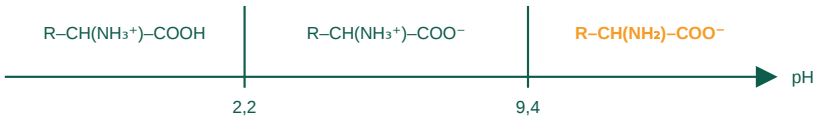
Données utiles $pK_a \approx 2{,}2$ pour le groupe carboxyle ; $pK_a \approx 9{,}4$ pour le groupe amino

Couples mis en jeu : $-COOH$ / $-COO^-$ ($pK_a \approx 2{,}2$) et $-NH_3^+$ / $-NH_2$ ($pK_a \approx 9{,}4$). Pour chaque couple, la base prédomine quand $pH > pK_a$ (voir le diagramme).

À l'étape 1, le réactif est écrit avec les groupes $-COO^-$ et $-NH_2$: l'atome d'azote doit garder son doublet non liant pour réagir avec $(CH_3)_3COCl$. Cette forme ne prédomine que dans le domaine situé à droite de 9,4.

Il faut $pH > 9{,}4$ pour que le groupe amino soit sous la forme $-NH_2$.

PIÈGE
Placer la forme $-NH_2$ et $-COOH$ sur le diagramme : elle ne prédomine à aucun pH, car le groupe carboxyle perd son proton bien avant le groupe $-NH_3^+$.



2.2 · Diagramme de prédominance ; en orange, la forme nécessaire à l'étape 1

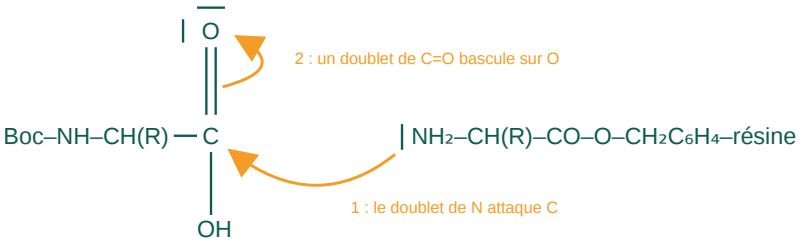
2.3 Compléter l'étape 4 sur l'annexe en faisant apparaître les flèches courbes du mécanisme réactionnel.

Site donneur : l'atome d'azote du groupe $-NH_2$ (doublet non liant). Site accepteur : l'atome de carbone du groupe carboxyle, appauvri en électrons par les deux atomes d'oxygène, plus électronégatifs.

Flèche 1 : du doublet non liant de N vers cet atome de carbone (formation de la liaison $C-N$). Flèche 2 : d'un doublet de la liaison double $C=O$ vers l'atome d'oxygène, qui devient O^-.

Deux flèches courbes : doublet de N vers C, puis doublet de $C=O$ vers O.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liaison), jamais d'un atome ni d'une charge, et arrive sur l'atome accepteur. Tracée dans l'autre sens, elle ne rapporte aucun point.



2.3 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape 4 (en orange)

2.4 À quelle catégorie de réactions correspondent respectivement l'étape 4 et l'étape 5 ? Justifier.

Étape 4 : les deux réactifs s'assemblent en un seul produit et la liaison double $C=O$ devient une liaison simple. C'est une addition.

Étape 5 : une seule espèce réagit ; elle libère une petite molécule, H_2O, et une liaison double $C=O$ se forme. C'est une élimination.

Étape 4 : addition. Étape 5 : élimination.

MÉTHODE
Compter les espèces : deux réactifs donnent un produit (addition) ; un réactif donne deux produits dont une petite molécule (élimination) ; deux réactifs donnent deux produits (substitution).

2.5 En une phrase, préciser quelle étape suivante permettrait d'ajouter un troisième acide aminé à la chaîne.

Il faut déprotéger le groupe amino $-\mathrm{NH}-\mathrm{Boc}$ du dipeptide (comme à l'étape 3, avec $\mathrm{CF_3COOH}$) pour retrouver un groupe $-\mathrm{NH_2}$ capable de réagir avec un troisième acide aminé protégé.

COMPRENDRE
Le cycle se répète ensuite : couplage en présence de DCC, élimination d'eau, déprotection. La chaîne reste fixée sur la résine jusqu'à la fin, ce qui facilite sa séparation.

3.1 Associer chacune des figures A, B et C à l'un des fils F1, F2 et F3. Justifier.

Données utiles $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$; F1 : $60\ \mu\mathrm{m}$; F2 : $90\ \mu\mathrm{m}$; F3 : $120\ \mu\mathrm{m}$

La longueur d'onde λ est la même pour les trois fils. D'après $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$, plus le fil est fin, plus l'écart angulaire θ est grand, donc plus la tache centrale est large.

La tache centrale la plus large est celle de la figure C, la plus étroite celle de la figure A.

Figure C : fil F1 ($60\ \mu\mathrm{m}$) ; figure B : fil F2 ($90\ \mu\mathrm{m}$) ; figure A : fil F3 ($120\ \mu\mathrm{m}$).

PIÈGE
Associer le fil le plus gros à la tache la plus large. En diffraction, c'est l'inverse : un obstacle plus petit étale davantage la lumière.

3.2 a. Établir la relation entre l'écart angulaire θ et la largeur L de la tache centrale, avec $\tan\theta \approx \theta$. b. Montrer par un calcul que le diamètre a du filament vaut environ $100\ \mu\mathrm{m}$.

Données utiles $D = 1{,}60$ m ; $\lambda = 630$ nm ; $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$; figure du filament sur papier millimétré

a. Dans le triangle rectangle formé par le fil, le centre de l'écran et le 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, $\tan\theta \approx \theta$ avec θ en radian.

a. $\theta = \dfrac{L}{2D}$

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

Sur la figure du filament, la tache centrale s'étend sur deux grands carreaux : $L = 2{,}0$ cm.

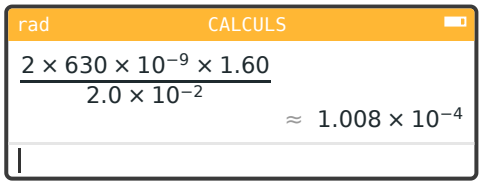
$$a = \frac{2 \times 630 \times 10^{-9} \times 1{,}60}{2{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{m}$$

b. $a = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{m} = 100\ \mu\mathrm{m}$, valeur attendue.

PIÈGE
Prendre $d = 0{,}10$ m (distance laser-fil) ou $d + D$ à la place de D : seule la distance entre le fil et l'écran intervient. Ne pas oublier non plus le facteur 2, car θ correspond à la demi-largeur.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la lecture de L , qui est la donnée la moins précise. La largeur L se mesure entre les milieux des deux zones sombres qui encadrent la tache centrale.

À LA CALCULATRICE



3.3 a. Avec une longueur moyenne de 5 cm par filament, déterminer la masse de protéine adhésive extraite d'une seule moule. b. Estimer le nombre de moules à traiter pour obtenir 1 gramme de protéines adhésives et conclure sur la pertinence d'une exploitation des ressources naturelles.

Données utiles $\rho = 640\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; pourcentage massique en protéines : 0,9 % ; environ 50 filaments par moule ; $\ell = 5$ cm ; $a = 100\ \mu\text{m}$ (3.2)

a. Un filament est un cylindre de rayon $\frac{a}{2}$ et de longueur ℓ :

$$V = \pi\left(\frac{a}{2}\right)^2 \ell = \pi \times (50\times10^{-6})^2 \times 5\times10^{-2} = 3{,}9\times10^{-10}\ \text{m}^3$$

Masse de protéines pour les 50 filaments d'une moule, qui en contiennent 0,9 % en masse :

$$m_p = 0{,}009 \times 50 \times \rho V = 0{,}009\times50\times640\times3{,}9\times10^{-10} = 1{,}1\times10^{-7}\ \text{kg}$$

a. $m_p \approx 1\times10^{-7}$ kg, soit environ 0,1 mg de protéines par moule.

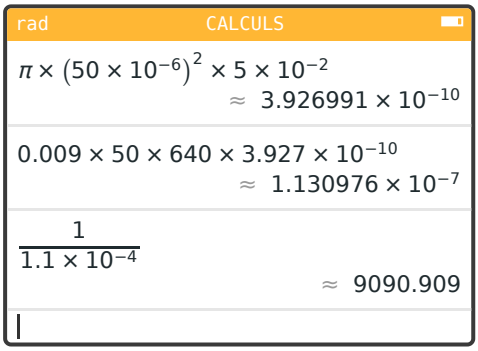
b. Nombre de moules pour 1 g : $N = \dfrac{1}{1{,}1\times10^{-4}} \approx 9\times10^3$.

b. Il faut de l'ordre de 10^4 moules pour 1 g de protéines : l'extraction à partir de moules naturelles n'est pas pertinente, d'où l'intérêt de la synthèse en laboratoire.

PIÈGE
Utiliser le diamètre à la place du rayon (masse multipliée par 4), oublier les 50 filaments, ou laisser ℓ en cm et a en µm avec ρ en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

COMPRENDRE
Les données « 5 cm », « 0,9 % » et « une cinquantaine » n'ont qu'un chiffre significatif : seul l'ordre de grandeur du résultat a un sens.

À LA CALCULATRICE



4.1 Identifier parmi les courbes (a), (b) et (c) celles de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle élastique et de l'énergie mécanique. Justifier brièvement.

- L'énergie mécanique se conserve : elle est constante, c'est la courbe (a).
- À $t = 0$, $x = 0$ donc $E_{pe} = \frac{1}{2}kx^2 = 0$: l'énergie potentielle élastique part de zéro puis augmente, c'est la courbe (b).
- À $t = 0$, la vitesse v_0 est maximale, puis la moule ralentit : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ décroît, c'est la courbe (c).

(a) : E_m ; (b) : E_{pe} ; (c) : E_c.

COMPRENDRE
L'énergie potentielle élastique n'est plus au programme actuel de spécialité ; son expression est fournie par le sujet. Le raisonnement reste le même qu'avec l'énergie potentielle de pesanteur : $E_m = E_c + E_p$.

4.2 Calculer la valeur de l'énergie mécanique initiale E_i.

Données utiles $m = 20$ g ; $v_0 = 2$ m · s^{-1}

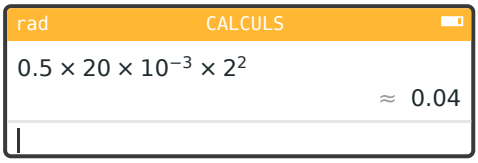
À $t = 0$, $x = 0$ donc $E_{pe} = 0$: l'énergie mécanique est entièrement cinétique.

$$E_i = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2} \times 20 \times 10^{-3} \times 2^2$$

$E_i = 4 \times 10^{-2}$ J

PIÈGE
Laisser la masse en grammes : on obtiendrait 40 au lieu de 0,04 J. Dans $\frac{1}{2}mv^2$, la masse est en kg et la vitesse en m · s^{-1}.

À LA CALCULATRICE



4.3 Montrer que l'allongement maximal x_{max} des filaments de byssus (à $t = 0{,}010$ s) est de l'ordre de 1,3 cm.

Données utiles $k = 500$ N · m^{-1} ; $E_i = 4 \times 10^{-2}$ J (4.2)

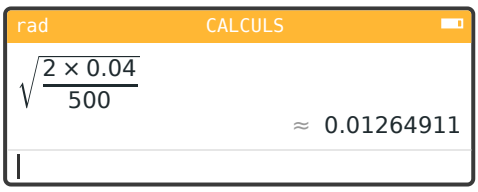
À $t = 0{,}010$ s, le graphique montre que $E_c = 0$: toute l'énergie mécanique est sous forme potentielle élastique. Comme l'énergie mécanique se conserve :

$$E_i = \frac{1}{2}kx_{max}^2 \quad \text{donc} \quad x_{max} = \sqrt{\frac{2E_i}{k}} = \sqrt{\frac{2 \times 4 \times 10^{-2}}{500}} = 1{,}3 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$x_{max} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ m $= 1{,}3$ cm, valeur attendue.

MÉTHODE
Conservation de l'énergie mécanique entre deux instants bien choisis : celui où tout est connu ($t = 0$, énergie cinétique seule) et celui où la grandeur cherchée apparaît seule ($v = 0$, énergie potentielle seule).

À LA CALCULATRICE



4.4 En déduire la valeur maximale de la force de rappel F que le réseau de filaments devrait exercer et conclure.

Données utiles $F = kx$; $k = 500$ N · m^{-1} ; $x_{max} = 1{,}26 \times 10^{-2}$ m (4.3) ; $F_{max} = 5{,}1$ N

La force de rappel est maximale quand l'allongement est maximal :

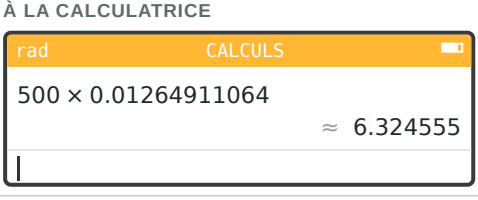
$$F = k\,x_{max} = 500 \times 1{,}26 \times 10^{-2} = 6{,}3 \text{ N}$$

Cette valeur dépasse la force de rupture $F_{max} = 5{,}1$ N.

$F = 6{,}3$ N $> F_{max}$: sans dissipation d'énergie, le réseau de filaments se romprait et la moule serait arrachée.

COMPRENDRE
Avec la valeur arrondie $x_{max} = 1{,}3$ cm, on trouve 6,5 N : la conclusion est identique. La moule reste pourtant accrochée : le modèle sans frottement ne décrit donc pas correctement la réalité.

À LA CALCULATRICE



4.5 Montrer que la dissipation d'énergie par le réseau de filaments permet à la moule de rester accrochée à son support malgré la tempête.

Données utiles graphique de l'énergie mécanique en situation réelle ; $E_i = 4 \times 10^{-2}$ J (4.2) ; $k = 500\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; $F_{max} = 5{,}1$ N

Sur le graphique, l'énergie mécanique diminue puis se stabilise vers $t = 0{,}01$ s. En mesurant les hauteurs à la règle, le palier se situe à environ 47 % de E_i :

$$E_f \approx 0{,}47 \times 4 \times 10^{-2} = 1{,}9 \times 10^{-2}\ \text{J}$$

À l'allongement maximal, la vitesse est nulle : $E_f = \frac{1}{2} k x_{max}^2$, donc $x_{max} = \sqrt{\frac{2E_f}{k}}$ et

$$F = k\, x_{max} = \sqrt{2\, k\, E_f} = \sqrt{2 \times 500 \times 1{,}9 \times 10^{-2}} = 4{,}4\ \text{N}$$

$F \approx 4{,}4\ \text{N} < F_{max} = 5{,}1\ \text{N}$: grâce à l'énergie dissipée, les filaments ne se rompent pas, la moule reste accrochée.

COMPRENDRE

La lecture graphique est peu précise : avec $E_f \approx \frac{E_i}{2}$, on trouve 4,5 N. Tant que E_f reste inférieure à $\frac{F_{max}^2}{2k} = 2{,}6 \times 10^{-2}$ J, la conclusion tient.

À LA CALCULATRICE

