Calculatrice autorisée

Exercice 1 : Vitamine C et édulcorant

10 points

Notre organisme ne sait pas fabriquer la vitamine C, ou acide ascorbique : il doit la puiser dans l'alimentation (agrumes, kiwis, poivrons, choux…). Elle intervient pourtant dans de nombreux processus, comme les défenses immunitaires ou l'absorption du fer. En pharmacie, elle se vend aussi en comprimés à croquer ; pour leur donner un goût sucré sans apport de sucre, les fabricants y ajoutent souvent de l'aspartame, un édulcorant de synthèse au pouvoir sucrant très élevé et presque sans calories.

Partie A : de l'acide aspartique à l'aspartame

Au laboratoire, on peut préparer l'aspartame à partir d'un acide aminé, l'acide aspartique, représenté ci-dessous en formule topologique.

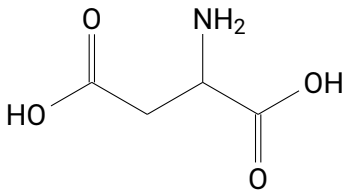


Figure 1 – Acide aspartique

1) Le nom systématique de l'acide aspartique est « acide 2-aminobutanedioïque ». Expliquer chacun des éléments de ce nom à partir de la formule de la figure 1.

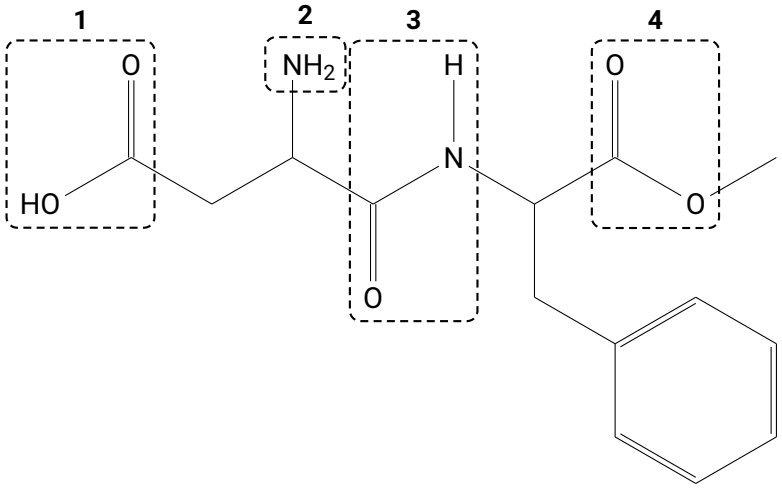


Figure 2 – Aspartame : quatre groupes caractéristiques sont encadrés et numérotés

2) Pour chacun des quatre groupes encadrés sur la figure 2, indiquer à quelle famille de composés organiques il correspond.

On dispose des spectres infrarouges de deux espèces chimiques ; l'un d'eux est celui de l'aspartame.

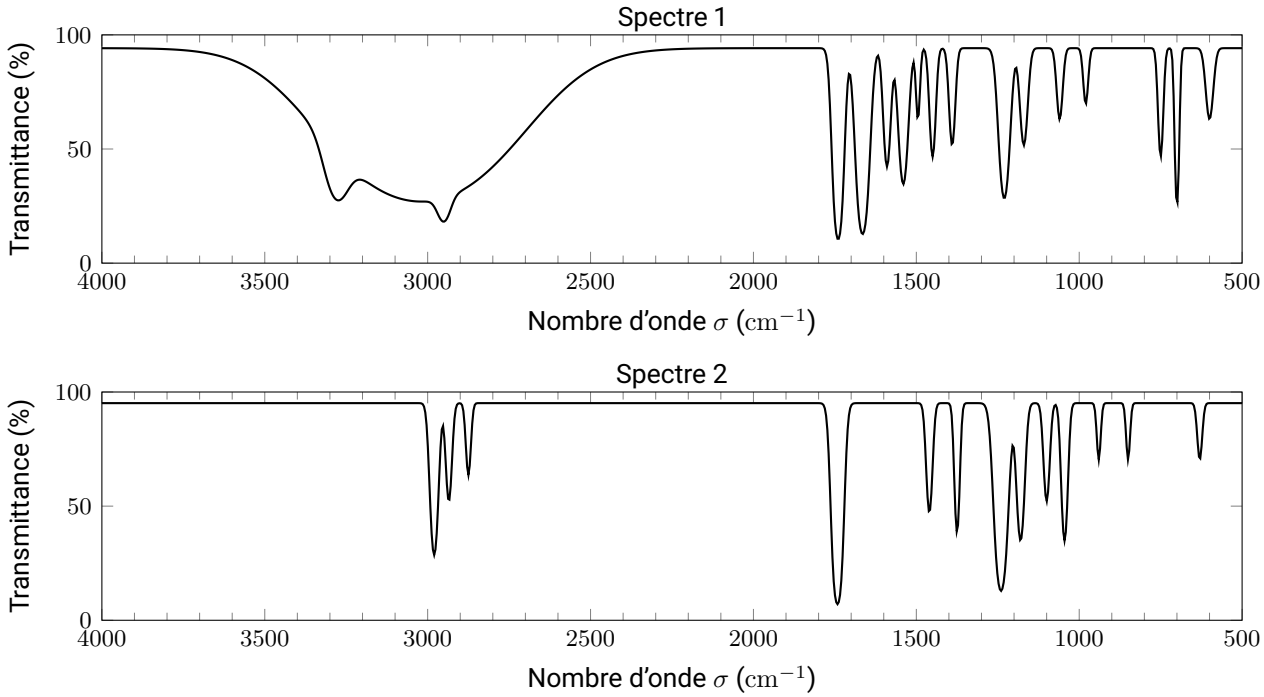


Figure 3 – Spectres infrarouges de deux espèces chimiques

Données de spectroscopie infrarouge

Liaison	O – H	C – H	C = C	C = O	N – H
Nombre d'onde ($\mathrm{cm^{-1}}$)	2500 – 3500	2900 – 3000	1650	1650 – 1750	3200 – 3300
Allure de la bande	forte et large	forte et fine	moyenne	forte et fine	moyenne

3) En vous appuyant sur ces données, déterminer lequel des deux spectres de la figure 3 appartient à l'aspartame. Argumenter.

Partie B : une étape de la synthèse

La préparation de l'aspartame compte une dizaine d'étapes. Au début, l'espèce (A) réagit avec l'espèce (B) pour donner l'espèce (C) et une espèce (D) selon l'équation :

$$\underset{\text{(A)}}{\mathrm{C_{12}H_{13}O_6N\,(s)}} + \underset{\text{(B)}}{\mathrm{C_7H_8O\,(l)}} \rightleftharpoons \underset{\text{(C)}}{\mathrm{C_{19}H_{19}O_6N\,(l)}} + \text{espèce (D)}$$

On compare trois protocoles, tous menés à la même température :

Protocole	**Masse de (A) (g)**	**Quantité de (B) (mol)**	**Masse de (C) obtenue (g)**	**Rendement η (%)**	**Durée (h)**	**Catalyseur acide (APTS) ajouté**
1	3,60	$1{,}25 \times 10^{-2}$	3,93	?	1	oui
2	3,34	$1{,}25 \times 10^{-2}$	3,35	75	1	oui
3	3,34	$1{,}25 \times 10^{-2}$	3,35	75	3	non

Données

- Masses molaires : $M(\mathrm{A}) = 267\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$; $M(\mathrm{B}) = 108\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$; $M(\mathrm{C}) = 357\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.

- Masse volumique de l'espèce (B), liquide : $\rho_B = 1{,}04\,\mathrm{g{\cdot}mL^{-1}}$.

4) Identifier l'espèce (D) en donnant sa formule brute ; justifier.
5) Calculer le volume de liquide (B) qu'il faut mesurer pour le protocole 1.
6) Calculer le rendement η_1 du protocole 1.
7) Proposer, en la justifiant, une modification du protocole 1 qui augmenterait encore le rendement.
8) À partir du tableau, préciser le rôle de l'APTS (acide paratoluènesulfonique) dans cette transformation. Justifier.

Partie C : l'acide ascorbique, un acide faible

L'acide ascorbique, de formule $C_6H_8O_6$, est un acide faible ; on le note AH dans la suite et sa base conjuguée, l'ion ascorbate, A^-. Selon l'emballage, chaque comprimé apporte $500\,\mathrm{mg}$ d'acide ascorbique. On fait dissoudre un comprimé dans de l'eau distillée de façon à obtenir $250{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution.

Données

- Masse molaire de l'acide ascorbique : $M(C_6H_8O_6) = 176\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.
- Conductivités ioniques molaires λ, en $\mathrm{mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}}$:
  H_3O^+ : 35,0 ; HO^- : 19,9 ; Na^+ : 5,01 ; ion ascorbate $C_6H_7O_6^-$: 3,42.
- Concentration standard : $c^\circ = 1\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$.

9) Vérifier que l'acide ascorbique apporté a une concentration $c \approx 1{,}14 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ dans cette solution.
10) Écrire l'équation de la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau.

À l'équilibre, le pH de cette solution est égal à 3,1.

11) Établir que la constante d'acidité du couple AH / A^- s'exprime, à l'équilibre, par :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{\left(c - [H_3O^+]_{éq}\right) c^\circ}$$

12) Calculer alors K_A et le pK_A correspondant.
13) Tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Sous quelle forme l'acide ascorbique se trouve-t-il principalement dans l'estomac, dont le pH est voisin de 2 ?

On veut contrôler l'indication de l'emballage ($500\,\mathrm{mg}$ d'acide ascorbique par comprimé) par un titrage. Un comprimé est dissous dans l'eau distillée pour préparer $V_0 = 100{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution S. On place dans un bécher un volume $V = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ de S, puis environ $90\,\mathrm{mL}$ d'eau distillée afin que la cellule du conductimètre soit bien immergée. On titre ce mélange par une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+(aq) + HO^-(aq)) de concentration $c_B = 2{,}50 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ en ions hydroxyde, en suivant la conductivité σ du mélange.

14) Écrire l'équation de la réaction qui sert de support au titrage.
15) Faire un schéma annoté du montage de titrage.
16) Nommer l'instrument de verrerie qui permet de prélever le volume V.

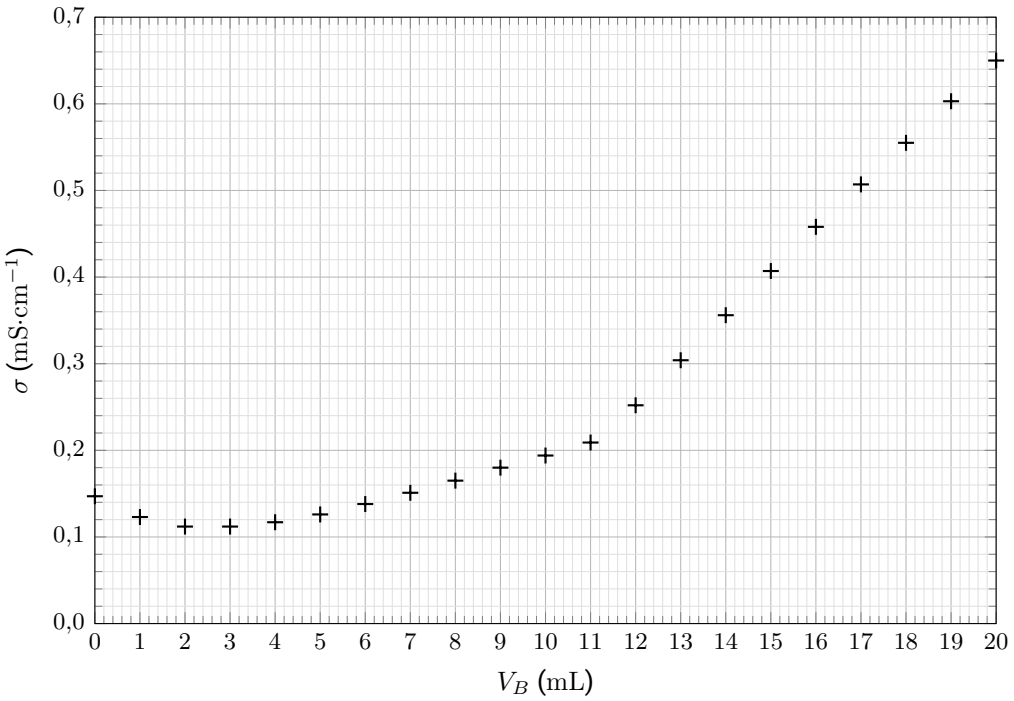


Figure 4 – Conductivité σ du mélange en fonction du volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé (à compléter sur le sujet)

17) Interpréter qualitativement les changements d'inclinaison successifs des points de la figure 4.

18) Exploiter la figure 4 (tracés laissés apparents) pour obtenir la concentration c_S en acide ascorbique de la solution S.

19) En déduire la masse m_{exp} d'acide ascorbique contenue dans le comprimé.

20) L'incertitude-type sur cette masse est estimée à $u(m_{\text{exp}}) = 0{,}02\,\text{g}$. Le résultat du titrage confirme-t-il l'indication de l'emballage ? Argumenter.

Exercice 2 : Le socle d'une sculpture

5 points

Un sculpteur fixe chacune de ses statues métalliques sur un socle en fer qu'il façonne lui-même. Pour que la statue tienne bien droite, le socle doit épouser exactement la forme de sa base : le sculpteur chauffe donc le fer dans une forge, vers $950\,^\circ\text{C}$, jusqu'à ce qu'il devienne malléable, puis le met en forme au marteau.

Données

- Température du fer quand il sort de la forge : $\theta_0 = 950\,^\circ\text{C}$; air ambiant : $\theta_{\text{ext}} = 18\,^\circ\text{C}$.
- Volume du socle : $V_{\text{fer}} = 96{,}0\,\text{cm}^3$; aire de sa surface extérieure : $S = 310\,\text{cm}^2$.
- Masse volumique du fer (indépendante de la température) : $\rho_{\text{fer}} = 7{,}87\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Capacité thermique massique du fer (indépendante de la température) : $c_{\text{fer}} = 440\,\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Loi de Newton : le flux thermique reçu par le socle, de température θ, de la part du milieu qui l'entoure, de température θ_{ext}, s'écrit $\Phi = h\,S\,(\theta_{\text{ext}} - \theta)$, où h est le coefficient de transfert thermique surfacique : $h_{\text{air}} = 15\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ dans l'air et $h_{\text{eau}} = 400\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ dans l'eau froide.

Partie A : le chauffage dans la forge

Dans la forge, la température du fer passe de $\theta_{\text{ext}} = 18\,^\circ\text{C}$ à $\theta_0 = 950\,^\circ\text{C}$.

1) Calculer la masse m_{fer} du socle.
2) Calculer la variation ΔU de l'énergie interne du socle pendant le chauffage.
3) Que traduit cette variation d'énergie interne à l'échelle des atomes de fer ?

Partie B : le refroidissement

Sorti de la forge à $950\,^\circ\text{C}$, le fer est martelé pendant une minute environ ; il faut ensuite à peu près une minute de plus au sculpteur pour rejoindre la statue. Il applique alors brièvement le fer encore chaud contre la base de la statue pour contrôler l'ajustement.

Les échanges thermiques entre le socle et ce qui l'entoure sont modélisés par la loi de Newton, en prenant le socle pour système.

Refroidissement dans l'air

4) Pendant le martelage, le socle est dans l'air. Écrire le premier principe de la thermodynamique pour le socle entre deux instants très proches t et $t+\mathrm{d}t$, la température passant de $\theta(t)$ à $\theta(t+\mathrm{d}t)$. Montrer que la température du socle obéit à l'équation différentielle

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} + \frac{\theta}{\tau} = \frac{\theta_{\text{ext}}}{\tau} \qquad \text{où} \qquad \tau = \frac{m_{\text{fer}}\, c_{\text{fer}}}{h_{\text{air}}\, S}$$

Avec les données de l'exercice, $\tau = 715\,\text{s}$. On propose comme solution de cette équation la fonction

$$\theta(t) = (\theta_0 - \theta_{\text{ext}})\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + \theta_{\text{ext}}$$

5) Montrer que cette fonction vérifie bien l'équation différentielle et la condition initiale.
6) Estimer la température du socle au moment où le sculpteur l'applique contre la statue.

Trempe dans l'eau

Pour gagner du temps avant de fixer le socle (par boulonnage), le sculpteur plonge le fer, alors à $806\,^\circ\text{C}$, dans un grand bac d'eau dont la température reste égale à $18\,^\circ\text{C}$.

7) En transposant le modèle précédent, estimer la durée au bout de laquelle le socle atteint $\theta_{\text{f}} = 40\,^\circ\text{C}$, température à partir de laquelle il peut être manipulé et fixé.
Cette question demande de l'initiative : toute démarche, même inachevée, sera valorisée si elle est clairement présentée.
8) En pratique, une quinzaine de secondes de trempe suffisent. Discuter la validité du modèle utilisé.

Exercice 3 : Un service de pelote basque

5 points

À la pelote basque, les joueurs envoient la balle contre un grand mur, le fronton, soit à main nue, soit avec une pala en bois, soit avec un chistera, long gant d'osier recourbé. Le service se joue à $36\,\text{m}$ du mur ; après avoir frappé le fronton, la balle doit toucher le sol entre deux lignes tracées sur le terrain, la ligne 4 et la ligne 7, pour que le service soit bon.

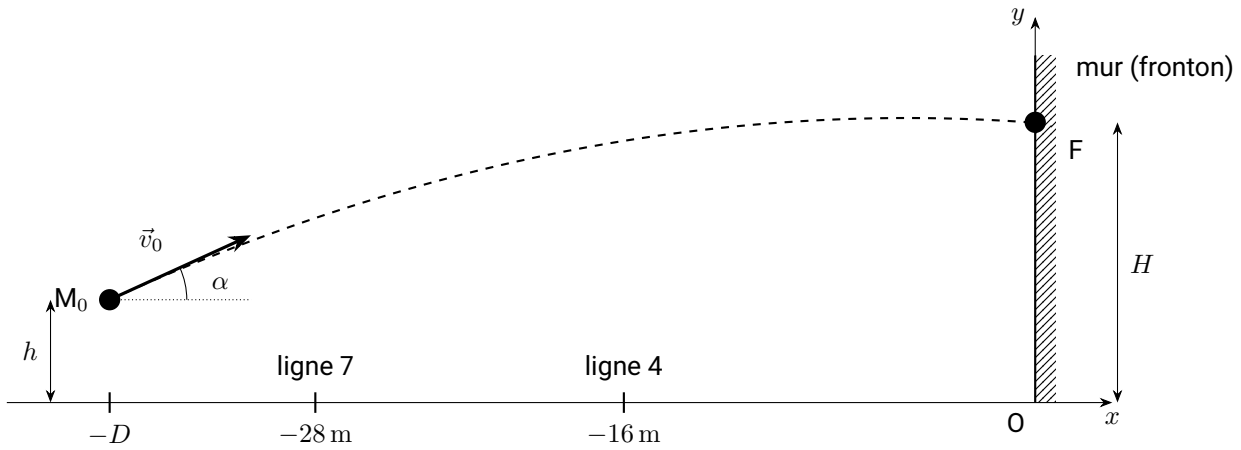


Figure 1 – Allure du trajet de la balle jusqu'au mur, vue de côté (schéma sans échelle)

On étudie le mouvement de la balle, assimilée à un point, dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, rapporté au repère $(\text{O}\,;x,y)$ de la figure 1. Le joueur lâche la balle en M_0 ($x_0 = -D$; $y_0 = h$), avec une vitesse $\vec{v}_0$ de valeur v_0, inclinée d'un angle α au-dessus de l'horizontale. L'action de l'air sur la balle est négligée. La date $t = 0$ correspond au départ de la balle. On veut prévoir, en assimilant le mouvement à une chute libre, si le service est bon ; on étudie séparément le trajet vers le mur puis le trajet après le rebond.

Données

- Distance du point de service au mur : $D = 36\,\text{m}$; masse de la balle : $m = 140\,\text{g}$.
- Vitesse de départ mesurée au radar : $v_0 = 38{,}0\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; angle de tir : $\alpha = 13°$.
- Intensité de la pesanteur : $g = 9{,}81\,\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Partie A : du chistera au mur

1) Définir la chute libre. Quelle indication de l'énoncé autorise à utiliser ce modèle pour la balle ?

2) Établir, à l'aide de la deuxième loi de Newton, que $x(t) = v_0\cos(\alpha)\,t - D$.

3) Montrer que la balle atteint le mur à une date t_F proche de $1\,\text{s}$.

Partie B : bilan énergétique avant le rebond

La figure 2 représente, calculée en ne tenant compte que du poids, l'évolution de trois énergies de la balle entre son départ et son arrivée sur le mur. L'origine de l'énergie potentielle de pesanteur est prise au niveau du sol ($y = 0$) ; v désigne la valeur de la vitesse de la balle.

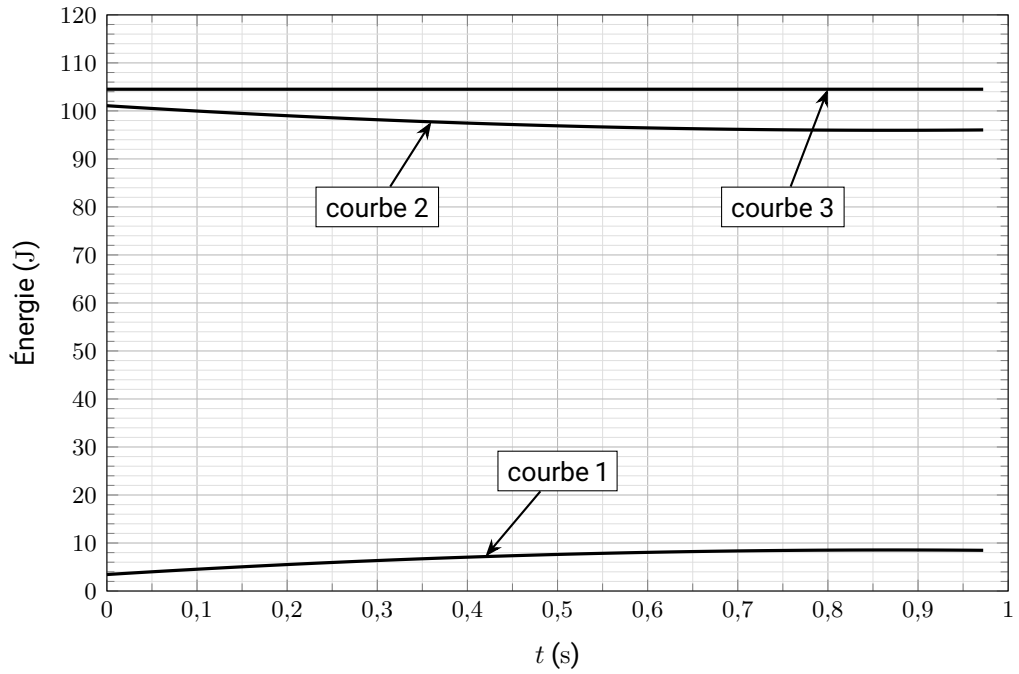


Figure 2 – Évolution simulée de trois énergies de la balle entre le départ et le mur

4) Donner l'expression de chacune des trois énergies de la balle : cinétique (E_c), potentielle de pesanteur (E_{pp}) et mécanique (E_m).

5) Calculer l'énergie cinétique de la balle à son départ.

6) Associer chaque courbe de la figure 2 à l'énergie qu'elle représente ; justifier.

7) Estimer, à partir de la figure 2, la hauteur h à laquelle la balle quitte le chistera.

Partie C : après le rebond

On admet qu'en F la balle quitte le mur avec une vitesse de valeur $v_F = 24{,}0\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour cette partie, l'instant du rebond est pris comme nouvelle origine des dates. Si la balle retombe avant d'avoir franchi la ligne 4, le point revient à l'adversaire ; si elle tombe au-delà de la ligne 7, le serveur doit rejouer un second et dernier service.

Dans le repère de la figure 1, le mouvement après le rebond est décrit par les équations horaires suivantes (x et y en mètres, t en secondes) :

$$x(t) = -24{,}0\,t \qquad\qquad y(t) = -4{,}9\,t^2 - 1{,}0\,t + 6{,}2$$

8) Lire dans ces équations la hauteur H du point F où la balle frappe le mur.

9) Calculer la valeur de la vitesse de la balle juste après le rebond à partir des équations horaires, et la comparer à v_F.

10) Interpréter le nombre $-4{,}9$ qui multiplie t^2 dans $y(t)$. Quelle est son unité ?

On en déduit l'équation de la trajectoire après le rebond (x et y en mètres) :

$$y(x) = -8{,}5 \times 10^{-3}\,x^2 + 4{,}2 \times 10^{-2}\,x + 6{,}2$$

11) Le service est-il bon ? Justifier.