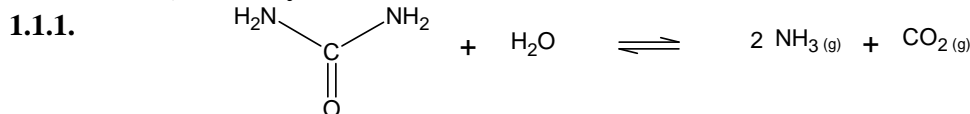


EXERCICE I : UN CATALYSEUR ENZYMATIQUE, L'URÉASE

1. Activité enzymatique de l'uréase

1.1. L'uréase, un catalyseur



1.1.2. Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée pour laquelle l'avancement de la réaction prend la moitié de sa valeur finale, sous réserve que le système n'évolue plus à la date $t = t_{\text{final}}$ qui signe la fin de l'étude du système. Si la transformation chimique est totale, le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est aussi la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité initiale du réactif limitant ait disparu.

1.1.3. La valeur du temps de demi-réaction permet de juger de la vitesse d'évolution du système chimique étudié ; un catalyseur doit permettre d'observer une évolution plus rapide du système chimique dans lequel il a été placé.

En présence d'uréase, le temps de demi-réaction est singulièrement plus faible ($2 \cdot 10^{-5}$ s) qu'en son absence (60 ans !). Cette évolution nettement plus rapide témoigne du rôle de l'uréase en tant que catalyseur de la réaction

1.2. Effet de la température sur l'activité enzymatique

1.2.1. La température est un exemple de facteur cinétique : son augmentation doit permettre d'accroître le nombre de chocs efficaces entre particules constituant les réactifs : la transformation doit évoluer plus rapidement.

1.2.2. Le **document 1** montre qu'ici la température n'est pas un simple facteur cinétique : son augmentation, du moins jusqu'à 60 °C, permet d'augmenter « l'activité » de l'uréase, ce qui rend la réaction plus rapide.

Mais au-delà de 60 °C, c'est l'effet inverse qui se produit : « l'activité » de l'uréase diminue quand la température croît, ce qui diminue l'efficacité du catalyseur : la réaction est certes beaucoup plus rapide qu'en l'absence d'uréase, mais dans des proportions moindres que pour la température optimale proche de 60 °C.

1.2.3. Une élévation de la température entraîne des modifications des conformations et même des configurations de la structure de l'uréase ; en effet, dès que la température franchit un seuil suffisant (au-delà de 60 °C), l'agitation thermique tend à rompre les liaisons hydrogène qui favorisent la formation tridimensionnelle à replis de l'uréase ; la destruction de ces « replis » éliminent les sites « actifs » du catalyseur qui ne joue plus alors son rôle. On dit qu'à haute température, l'enzyme subit une dénaturation.

2. L'uréase dans le milieu stomacal

2.1. • Le pH est relié à la concentration en ions H^+ (aq) d'une solution (ou celle en H_3O^+ (aq) dans le formalisme de Bronsted) selon la relation $pH = -\log [H_3O^+]$.

Remarque : plus exactement, $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c_0}$ avec c_0 concentration de référence qui vaut $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Un acide fort en solution, tel l'acide chlorhydrique HCl , est totalement dissocié dans l'eau. La réaction $HCl(aq) + H_2O \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ est totale.

À l'état final, on a alors $[H_3O^+] = [HCl]_{\text{ini}} = C$, et donc $pH = -\log C$, soit ici : $pH = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,0$.

2.2. Pour tout couple acide/base, noté A/B, on a la relation suivante : $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$, où K_a est la

constante d'acidité de ce couple. Si $pH \ll pK_a$, $\frac{[B]}{[A]} \ll 1$: la forme « acide » est majoritaire.

Pour le couple NH_4^+ / NH_3 , $pK_a = 9,2$ et donc, à $pH = 2,0$, c'est l'espèce ion ammonium NH_4^+ qui domine en phase aqueuse.

2.3. $NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + H_2O(l)$ est un exemple de réaction acide base entre les couples H_3O^+ / H_2O et NH_4^+ / NH_3 où les espèces surlignées sont les réactifs introduits. Cette transformation tend à éliminer l'excès d'ions H_3O^+ présents qui traduit l'acidité du milieu stomacal.

On observe alors, localement, une diminution de cette acidité et donc la valeur du pH tend à augmenter : $pH > 2,0$ au voisinage de la bactérie.

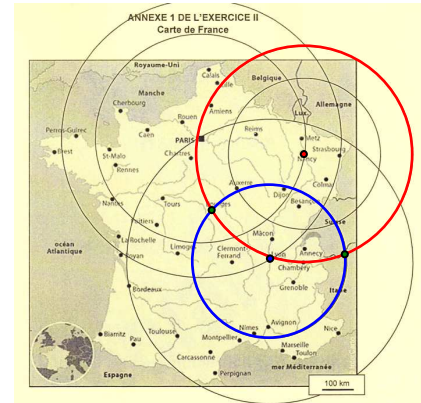
2.4. Le document 2 montre qu'au pH initial du liquide stomacal ($pH = 2$), l'activité de l'uréase est nulle, à $\theta = 30$ °C. La bactérie ne pourrait alors utiliser son uréase pour catalyser la réaction de l'urée avec l'eau qui conduit au dégagement de gaz ammoniac NH_3 , dissous ensuite en solution. Le pH ne pourrait plus alors remonter au-delà de 2 ! Il faut donc l'intervention d'autres entités chimiques pour assurer la catalyse de la réaction de l'urée avec l'eau afin de produire NH_3 .

EXERCICE II : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN GPS

1. À propos de la localisation

On trace les cercles centrés sur Lyon et Nancy, et de rayons respectifs égaux à 240 km et à 340 km.

Deux points d'intersection existent : un seul est en France, c'est au niveau de la ville de Bourges.



2. Étude du mouvement d'un satellite

2.1. • Dans le référentiel géocentrique, la trajectoire d'un satellite GPS est *circulaire*, et s'effectue à la distance $r = R_T + h$ constante qui constitue le rayon r de ce cercle décrit par le satellite.

• Le satellite est soumis à la seule force gravitationnelle, qui pointe vers le « centre attracteur », matérialisé par le « centre » de la Terre ; la deuxième loi de Newton, appliquée au satellite dans un référentiel géocentrique, nous dit que l'accélération du satellite est colinéaire à la force appliquée : l'accélération pointe donc vers le centre de la Terre dans une direction qui est aussi celle d'un rayon de cette trajectoire circulaire : on dit que l'accélération est « centripète » ; le centre attracteur coïncide ici avec le centre géométrique de la trajectoire !

⇒ Dans le cas d'un mouvement circulaire, si l'accélération est centripète, on sait alors que le mouvement est uniforme, et s'effectue donc à « valeur » de vitesse constante.

Commentaires :

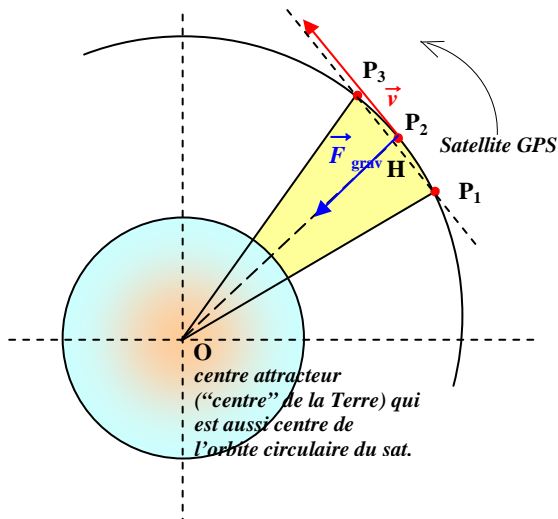
• l'intensité de la force gravitationnelle est $\|\vec{F}\| = G \cdot \frac{m_{\text{Sat}} M_T}{r^2}$ et donc $\|\vec{a}\| = \frac{\|\vec{F}\|}{m_{\text{Sat}}} = G \cdot \frac{M_T}{r^2}$ (1) ;

l'accélération centripète a pour expression, connue depuis le XVII^e siècle (HOOKE), $\|\vec{a}\| = \frac{v^2}{r}$ (2). On voit

donc par (1) que dans ce cas particulier où $r = \text{constante}$ (rayon du cercle de la trajectoire géocentrique du satellite), $\|\vec{a}\| = \text{constante}$, ce qui impose par (2), $v^2 = \text{constante}$ d'où $\|\vec{v}\| = \text{constante}$ (mouvement uniforme).

• On peut aussi dire que le système « satellite – Terre » est isolé ; son énergie mécanique est constante ; or l'énergie potentielle gravitationnelle qui dépend de la distance r des corps en interaction est constante pour toute position du satellite puisque r est constante ; l'énergie cinétique du système et donc du satellite (le « centre » de la Terre étant immobile) est constante : le mouvement est uniforme.

• La deuxième loi de Kepler exprime le fait que l'aire balayée par le satellite sur sa trajectoire en des durées égales, est constante.



Cette trajectoire est un cercle ; l'aire balayée ΔS en une durée Δt donnée est celle d'un secteur circulaire ; on peut l'assimiler, pour des durées Δt petites devant la période de révolution, à celle d'un triangle de surface délimitée par OP_1P_3 .

Ce triangle est ici équilatéral, de base $P_1P_3 \approx v \cdot \Delta t$.

On a donc : $\Delta S = \frac{1}{2} P_1P_3 \times HO \approx \frac{1}{2} \times (v \cdot \Delta t) \times r$, sachant que OH est assimilable au rayon du cercle.

Donc $\frac{\Delta S}{\Delta t} \approx \frac{1}{2} \times v \times r$: comme ce rapport est constant et que r l'est également, la valeur de la vitesse v est constante (mouvement uniforme).

$$2.2. \|\vec{a}\| = G \cdot \frac{M_T}{r^2} = \frac{v^2}{r} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{GM_T}{r}} \text{ et donc } v = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T + h}}.$$

```

┌(6.67E-11*5.98E
24/(2.00E4*1E3+6
.38E3*1E3))
└───────────
3888.446369

```

Application numérique : on calcule $v \approx 3,89 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Commentaire :

sur une calculatrice, on entre les données « à la volée » en remarquant que le symbole k de kilo (dans km) doit être transcrit par 10^3 , soit la notation 1 E 3.

2.3. Le mouvement est uniforme et donc la vitesse orbitale du satellite $v = \frac{\Delta s}{\Delta t}$ peut être calculée pour une distance Δs qui correspond à celle d'un « tour », soit $\Delta s = 2\pi r$, en une durée Δt qui est appelée période orbitale T . D'où : $v = \frac{2\pi r}{T}$ et donc $T = \frac{2\pi \cdot (R_T + h)}{v} = \frac{2\pi \cdot (R_T + h)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{GM_T}}$.

On calcule maintenant : $T \approx 43\,000 \text{ s}$ alors qu'un jour solaire moyen dure $T = 24 \times 3\,600 \text{ s}$, soit $86\,400 \text{ s}$.

```

2π*(6.38E6+2.00E
7)^1.5/√(6.67E-1
1*5.98E24)
└───────────
42626.38923

```

On voit que la durée de révolution du satellite est pratiquement moitié de celle d'une journée : le satellite fait donc environ deux tours autour de la Terre en une journée, comme le précise l'énoncé. On peut noter que le « jour » de 24 h considéré n'est pas la période de rotation de la Terre (ou jour sidéral de 23 h 56 min).

3. Précision des mesures

3.1. Dans un milieu homogène et isotrope, l'onde électromagnétique se propage à vitesse constante qui vaut c dans un milieu que l'on assimilera ici au vide. Dans ces conditions, si Δd est la distance parcourue en Δt , on a : $\Delta t = \frac{\Delta d}{c}$; on calcule ici : $\Delta t = \frac{10,0}{3,00 \cdot 10^8} \approx 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ ou 33 ns ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$).

C'est bien l'ordre de grandeur indiqué (30 ns).

3.2. En supposant que toute l'énergie électromagnétique se propage selon le plus court chemin qui joint l'émetteur E au récepteur R, à savoir $\Delta d = h$, on calcule ici :

$\Delta t_{E-R} = \frac{h}{c}$, soit $\Delta t_{E-R} = \frac{2,00 \cdot 10^7}{3,00 \cdot 10^8} \approx 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ ou 67 ms. La précision relative est alors représentée par le

rapport : $\frac{\Delta t}{\Delta t_{E-R}} = \frac{\Delta d}{h}$ soit $\frac{10}{2,00 \cdot 10^7} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ ou $5 \cdot 10^{-5} \%$!

3.3. Le document nous indique que sans correction relativiste, on aurait une « dérive temporelle » de $38 \mu\text{s}$ ou $38 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ par jour (86 400 s) !

On admet qu'il ne faut pas que cette « dérive » excède $\Delta t = 30 \text{ ns}$ (33 ns en fait).

Celle-ci est atteinte en une durée τ qui, par proportionnalité, s'exprime suivant le rapport :

$\tau = 86\,400 \times \frac{33 \cdot 10^{-9}}{38 \cdot 10^{-6}} \approx 68 \text{ s}$, soit un peu plus d'une minute ! Il est donc nécessaire de synchroniser les

horloges selon des procédures qui tiennent compte des effets relativistes.

4. Étude du signal GPS

4.1. Pour un informaticien, 1 ko correspond à $2^{10} \text{ o} = 1\,024 \text{ octets}$ ou $1\,024 \times 8 \text{ bits}$. On peut accepter la correspondance usuelle du préfixe « k » qui indique $1 \text{ k} = 1\,000$ de sorte que $1 \text{ ko} = 1\,000 \times 8 \text{ bits}$.

Sachant que le débit s'effectue à raison de $50 \text{ bits} \cdot \text{s}^{-1}$, la durée nécessaire à l'envoi de l'intégralité du message d'encombrement égal à 4,5 ko est : $\Delta t = 1\,024 \times 8 \times 4,5 / 50 \approx 737 \text{ s}$, soit plus de 12 min !

La première connexion du récepteur GPS au réseau satellitaire est donc très lente ; le texte nous rapporte que, pour les usages suivants, les données utiles étant gardées en mémoire, la connexion sera nettement plus rapide !

4.2. La transcription du code sera la suivante : 110010100 10011000101, l'inversion s'opérant dans la deuxième partie du « mot ».

EXERCICE III : SAVEUR SUCRÉE (NON SPÉCIALISTES)

1. Analyse et synthèse de document

Les chimistes ont identifié les molécules constitutives des « sucres naturels » présents dans de nombreux fruits, jus, ou mélasses extraites de certains végétaux (canne, betterave). Ainsi :

– les oses, tels le glucose de formule brute $C_6H_{12}O_6$, constituent les sucres simples fondamentaux des fruits ou du miel. Ce sont des molécules bifonctionnelles, à chaîne carbonée relativement courte, dotées d'un groupe carbonyle et de plusieurs groupes hydroxyle, à l'origine de nombreux isomères ou stéréoisomères ;

– les osides qui sont des « dimères » des oses ; ainsi, le saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ présent dans les mélasses de canne ou betterave sucrière, est l'archétype du « sucre » : il résulte de l'union d'une molécule de glucose avec une molécule de fructose ;

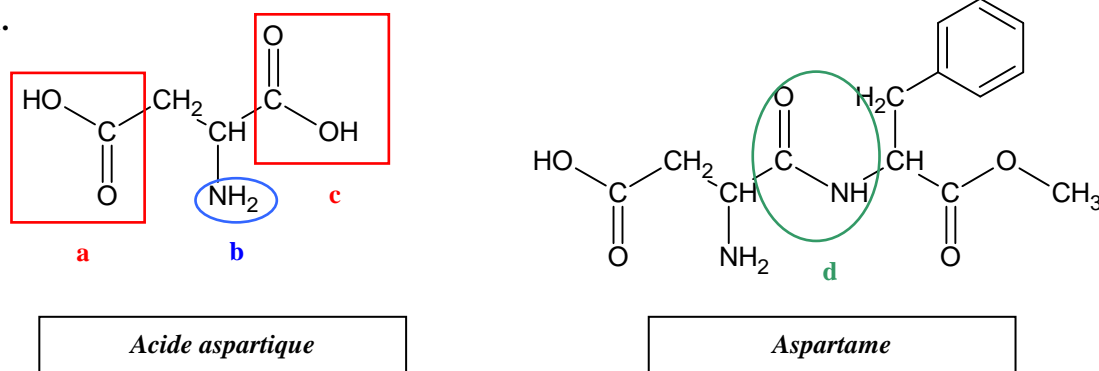
– les polyols, alcools présents dans de nombreux fruits rouges, à chaîne carbonée relativement courte sur laquelle se greffent de nombreux groupes hydroxyle.

Ces molécules naturelles ont un « pouvoir sucrant » équivalent tout en ayant un apport énergétique conséquent ; mais les oses et osides peuvent induire certaines pathologies nutritionnelles (comme le diabète) du fait d'une mauvaise régulation de l'insuline par le pancréas ou favoriser des caries dentaires, effets qui sont moindres pour les polyols.

C'est pourquoi les chimistes ont su synthétiser des molécules, comme celle de l'aspartame, aux structures relativement complexes, qui possèdent un pouvoir sucrant beaucoup plus élevé que celui conféré aux molécules de sucres « naturels » tout en ayant aucun apport énergétique, avec les mêmes avantages que les polyols sur la prévention des caries et diabète : on les désigne alors sous le nom « d'édulcorants » ; leurs éventuels effets secondaires sont cependant controversés.

2. Synthèse de l'aspartame

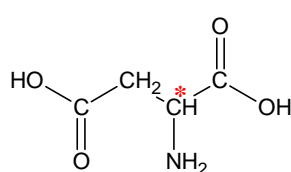
2.1.



Les groupes **a** et **c** sont des groupes « carboxyle », typiques des fonctions « acide carboxylique » ; le groupe **b** est le groupe « amine » ou aussi « amino », alors que **d** est relatif au groupe « amide » appelé aussi « amido ».

Remarque : pour la nomenclature des groupes, lire : [http://www.iupac.org/nc/home/publications/provisional-recommendations/under-review-by-the-authors/under-review-by-the-authors-container/nomenclature-of-organic-chemistry.html?sword_list\[\]=amino](http://www.iupac.org/nc/home/publications/provisional-recommendations/under-review-by-the-authors/under-review-by-the-authors-container/nomenclature-of-organic-chemistry.html?sword_list[]=amino)

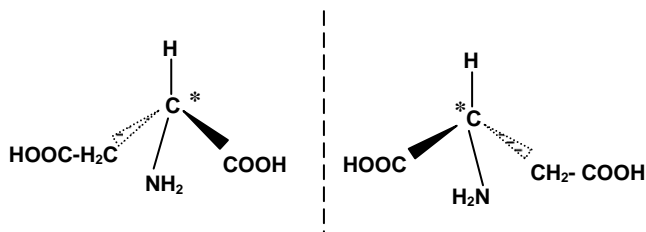
2.2.



On repère un atome de carbone tétraédrique, porteur de 4 groupes distincts : il est asymétrique et est ici marqué par un astérisque.

La molécule présente deux

stéréoisomères ou énantiomères, images l'un de l'autre par un miroir plan.



2.3. La transformation recherchée met aux prises un site donneur du groupe amine d'une molécule d'ester qui doit attaquer le carbone (site accepteur) de la fonction carboxyle **c** de l'acide aspartique afin de réaliser l'union recherchée de ces deux molécules. Cette attaque pourrait se produire également sur le carbone fonctionnel du groupe **a** qu'il faut donc protéger (en l'estérifiant préalablement par exemple). De même, le site accepteur **b** du groupe amine d'une molécule d'acide aspartique peut attaquer les sites accepteurs des carbones fonctionnels **a** ou **c** d'une autre molécule d'acide aspartique : il faut donc également protéger cette fonction **b** pour éviter qu'elle soit active.

EXERCICE III : COMMENT PROTÉGER LA COQUE D'UN BATEAU DE LA CORROSION ? (SPÉCIALITÉ)

Questions préalables

- En consultant les couples disponibles, le fer Fe peut être oxydé selon : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.
- Seuls les métaux qui possèdent un potentiel standard plus bas que celui du fer peuvent le protéger : au contact du fer, ces métaux seront oxydés par le dioxygène de l'air et constitueront l'anode de protection du fer. Le zinc convient, tout comme l'aluminium ou le magnésium (en pratique, c'est le zinc qui est choisi). Ils subiront une réaction d'oxydation qui conduira à la formation de cations métalliques.

Problème

- C'est le zinc qui sera oxydé, au contact de la coque de fer, par le dioxygène de l'air selon la réaction de demi-équation : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (oxydation « anodique »).
- Les électrons libérés assurent un courant de protection d'intensité I ; connaissant l'intensité de ce courant, ainsi que la durée pendant laquelle ce courant doit s'établir, on en déduira la quantité Q d'électricité nécessaire. Celle-ci est proportionnelle au nombre de porteurs (électrons) et donc à la quantité de matière de zinc oxydée. On peut alors connaître la masse de zinc nécessaire.

D'où les étapes :

1. Intensité de courant de protection constatée :

$I = J \cdot S$, où S est la surface de fer déployée. On obtient : $I = 0,1 \times 40 = 4 \text{ A}$.

2. Quantité d'électricité qui doit circuler en une durée $\Delta t = 1 \text{ an}$:

La durée $\Delta t \approx 365 \times 24 \times 3600 \approx 3,15 \cdot 10^7 \text{ s}$;

la charge qui en résulte est : $Q = I \cdot \Delta t$ qui vaut près de $1,26 \cdot 10^8 \text{ C}$.

3. Quantité d'électrons nécessaire pour réaliser Q :

$Q = N_{\text{e}^-} \cdot e$ où N est le nombre d'électrons et e leur charge élémentaire ; or la quantité, en mol, d'électrons

est : $n_{\text{e}^-} = \frac{N_{\text{e}^-}}{N_A}$ où N_A est la constante d'Avogadro.

On a alors : $Q = n_{\text{e}^-} \times N_A \cdot e$; la quantité $N_A \cdot e$ qui représente la charge d'une mole d'électrons est appelée dans l'énoncé q et vaut $9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$.

On obtient ainsi : $n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{q}$ qui vaut ici : $n_{\text{e}^-} \approx \frac{1,26 \cdot 10^8}{9,65 \cdot 10^4} \approx 1300 \text{ mol}$.

4. Quantité de matière de zinc oxydée :

La demi-équation $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ montre que la quantité de zinc oxydée est la moitié de celle

d'électrons produites : $\frac{n_{\text{Zn}}}{1} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2}$ et donc, la perte de zinc métallique est d'environ $1300 / 2 = 650 \text{ mol}$.

5. Masse de zinc oxydée :

$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}}$, soit $m_{\text{Zn}} \approx 650 \cdot 65,4 \approx 42500 \text{ g}$ ou $42,5 \text{ kg}$.

6. Masse de l'anode :

La masse oxydée représente au plus 50 % de la masse de l'anode ; donc la masse de l'anode est :

$m_{\text{anode}} \approx 42,5 \times 2 \approx 85 \text{ kg}$, soit environ 90 kg (n'oublions pas que la donnée initiale, celle de l'intensité du courant surfacique, n'est mentionnée qu'avec un chiffre significatif).

Cette masse est répartie en plusieurs « lingots » disposés essentiellement autour des parties vitales du bateau (quille, gouvernail).