

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2015

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 8

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

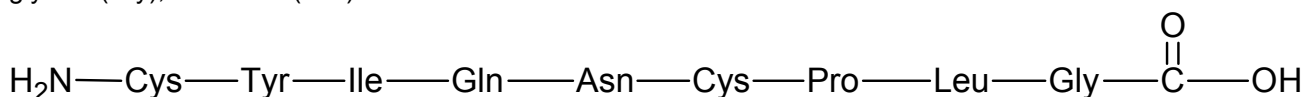
Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 12 pages numérotées de 1 à 12 y compris celle-ci.

Le candidat doit traiter les trois exercices qui sont indépendants les uns des autres

EXERCICE I - L'OCYTOCINE, UNE HORMONE PEPTIDIQUE DE SYNTHÈSE (4 POINTS)

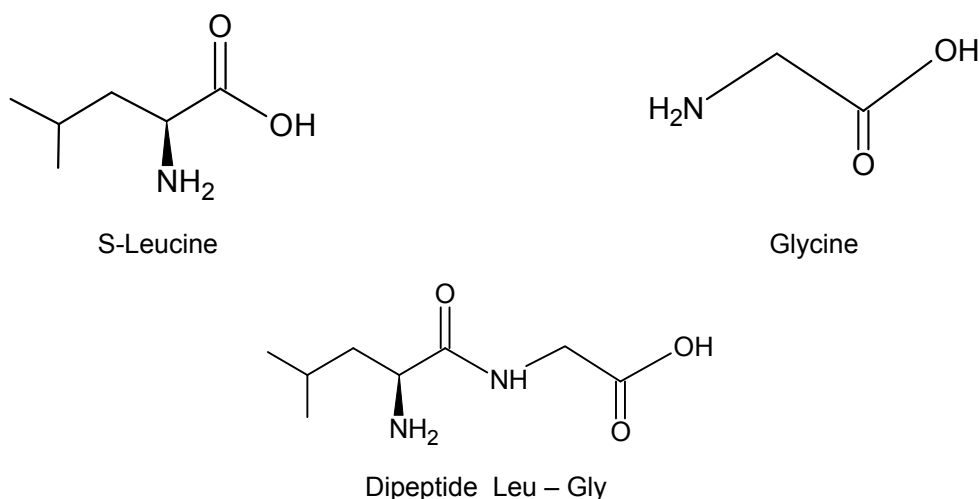
En 1955, Vincent du Vigneaud obtient le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur les hormones. Il a déterminé la structure et réalisé pour la première fois la synthèse de deux hormones polypeptidiques : l'ocytocine qui agit sur les contractions de l'utérus et la vasopressine qui influe sur la pression sanguine.

Dans cet exercice, on s'intéresse au début de la synthèse de l'ocytocine. L'ocytocine est un polypeptide constitué à partir de neuf acides α -aminés tels que la cystéine (Cys), la proline (Pro), l'asparagine (Asn), la glycine (Gly), la leucine (Leu)...



Représentation de l'ocytocine

La première étape de la synthèse de l'ocytocine correspond au couplage de deux acides α -aminés : la glycine (par son groupe $-\text{NH}_2$) avec la leucine (par son groupe $-\text{COOH}$). Ce couplage permet de former le dipeptide Leu – Gly.



L'un des principaux problèmes rencontrés lors de cette synthèse réside dans le fait que l'on souhaite synthétiser exclusivement le dipeptide Leu – Gly et non les dipeptides résultant d'autres combinaisons entre la glycine et/ou la leucine. Certains groupes d'atomes de la glycine et de la leucine doivent donc être momentanément protégés afin de procéder au couplage des deux acides α -aminés. Une fois le produit de ce couplage formé :

- soit le chimiste souhaite limiter la synthèse à la préparation du dipeptide Leu – Gly et il procède alors à la déprotection de ce dipeptide ;
- soit il poursuit la synthèse de l'ocytocine en faisant une déprotection adaptée et en additionnant successivement les autres acides α -aminés, puis il procède à la déprotection finale.

Données :

- numéro atomique Z : hydrogène (H) $Z = 1$; carbone (C) $Z = 6$; oxygène (O) $Z = 8$;
- électronégativité χ : $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$.

1. Structure du dipeptide Leu – Gly

1.1. Après avoir écrit la formule semi-développée du dipeptide Leu – Gly obtenu, entourer tous les groupes caractéristiques qu'il renferme et nommer les familles chimiques correspondantes.

1.2. Le dipeptide Leu – Gly représenté peut-il être qualifié de molécule chirale ? Justifier.

2. Étude de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

La synthèse du dipeptide nécessite une protection préalable de certains groupes caractéristiques de la glycine et de la leucine. Le document 1 présente la succession simplifiée des étapes de la synthèse de ce dipeptide.

2.1. Recopier les formules de la S-leucine et de la glycine puis entourer sur chacune d'elles le (ou les) groupe(s) caractéristique(s) nécessitant une protection.

2.2. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu – Gly correspondant à des étapes de protection. Dans chaque cas, préciser quel acide α -aminé est concerné.

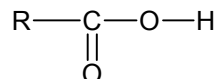
2.3. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu – Gly correspondant à des étapes de déprotection.

2.4. Quel est le nom de la famille chimique correspondant au groupe caractéristique formé à l'étape 1 ?

2.5. Combien de dipeptides différents aurait-on pu obtenir à partir de la glycine et de la leucine si l'on n'avait pas eu recours à la protection des groupes caractéristiques ?

Le mécanisme réactionnel de l'étape 1 de la synthèse du dipeptide Leu – Gly est présenté dans le document 2.

La glycine y est notée sous la forme simplifiée suivante :



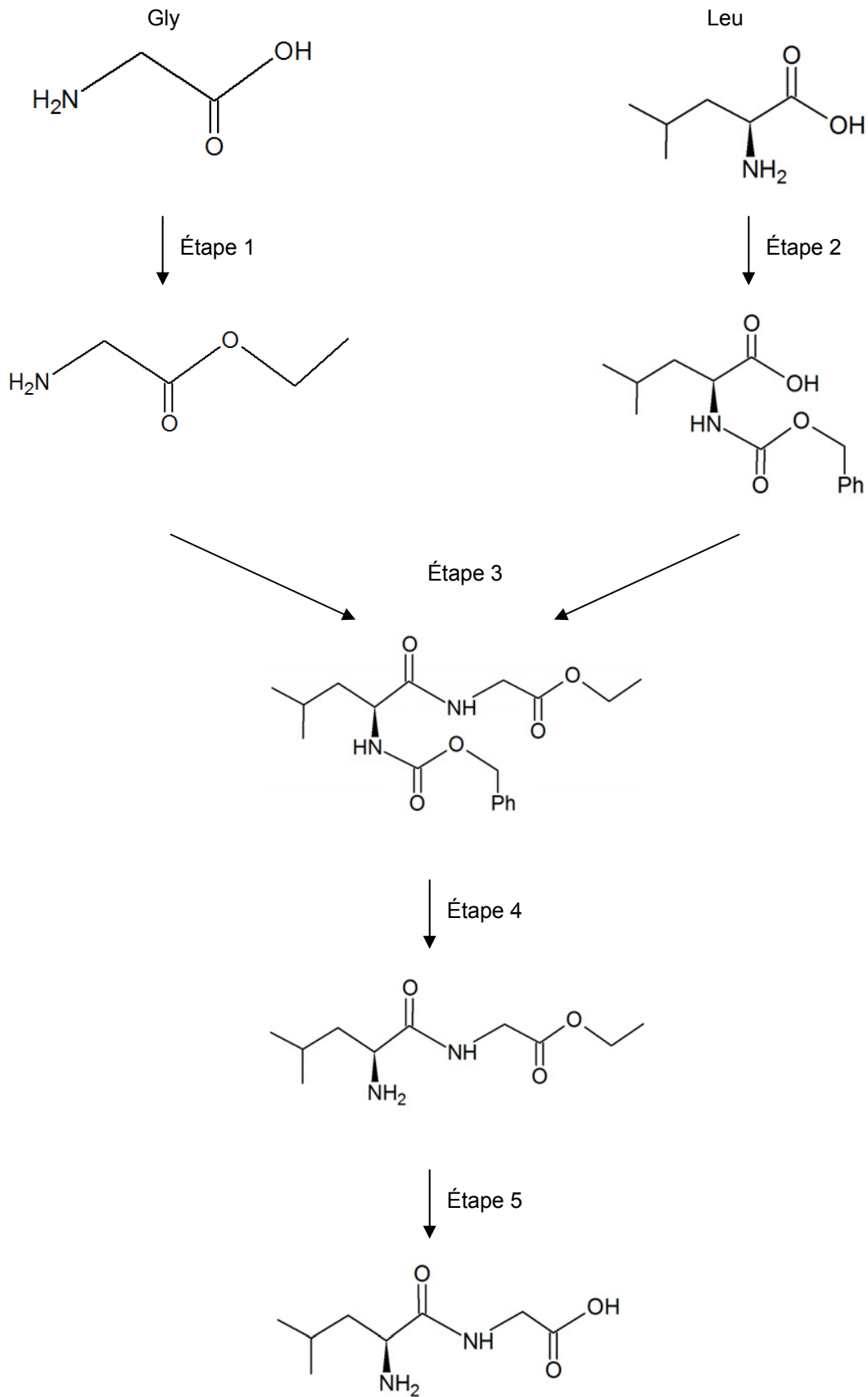
2.6. À quoi correspond le groupe R ?

2.7. Recopier les étapes 1a et 1c du mécanisme réactionnel et les compléter afin de justifier la formation et la rupture des liaisons.

2.8. Quel est le rôle des ions hydrogène H^+ intervenant dans l'étape 1 de la synthèse du dipeptide ? Justifier.

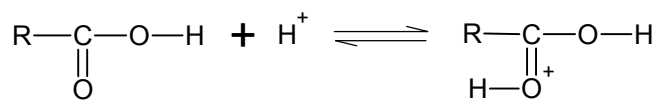
DOCUMENTS DE L'EXERCICE I

Document 1. Succession simplifiée des étapes de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

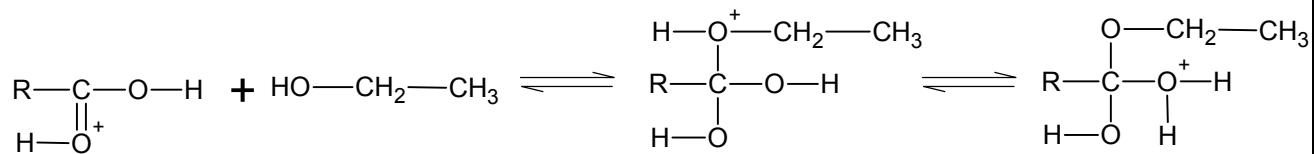


Document 2. Mécanisme réactionnel détaillé de l'étape 1 de la synthèse du dipeptide Leu – Gly

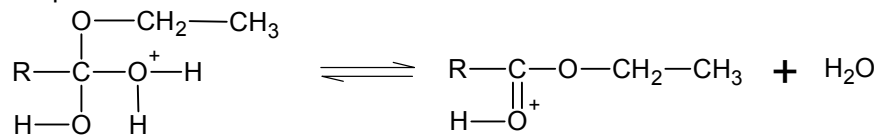
Étape 1a :



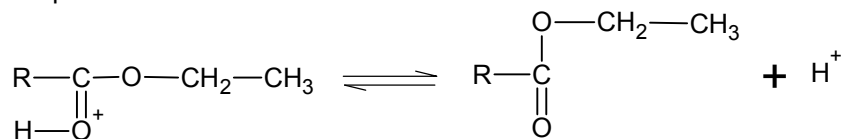
Étape 1b :



Étape 1c :



Étape 1d :



EXERCICE II - DES ATOMES FROIDS POUR MESURER LE TEMPS (11 points)

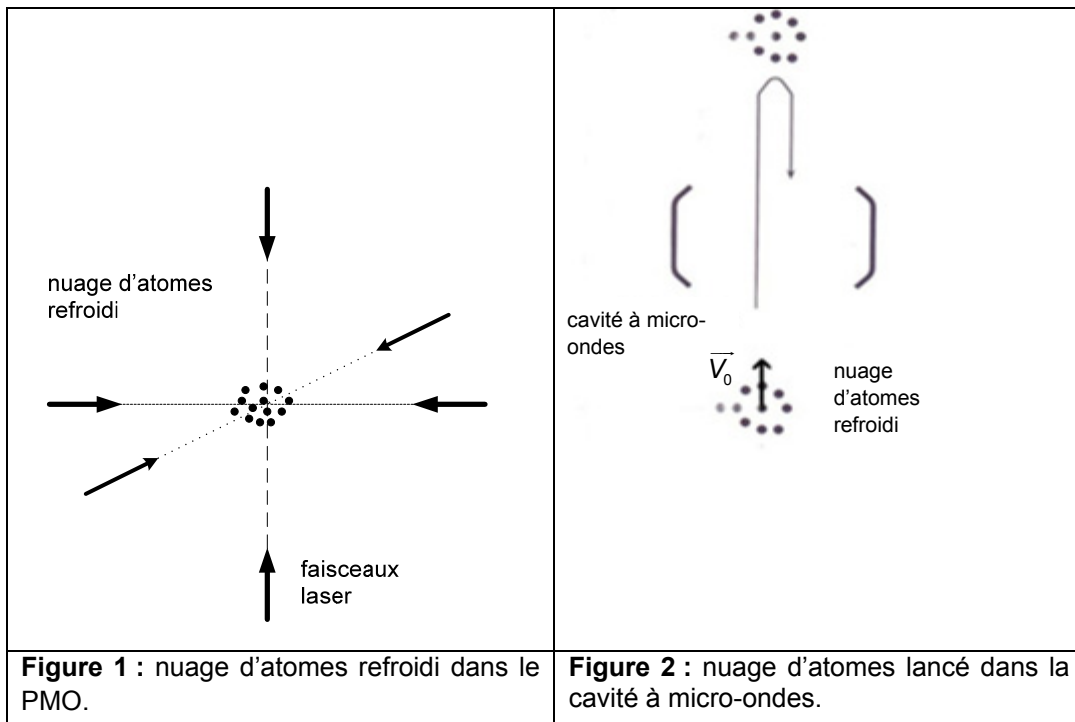
Les horloges à fontaine atomique de césium sont des horloges parmi les plus précises à ce jour. Elles utilisent une radiation dont la fréquence correspond à la transition hyperfine entre deux niveaux d'énergie atomique de l'atome de césium. Quand les atomes sont « lents » ou « froids », on peut mesurer avec grande précision la fréquence correspondant à cette transition d'énergie atomique. La précision et la stabilité des horloges atomiques sont telles qu'elles constituent aujourd'hui les étalons de temps. Une horloge de ce type, construite à l'observatoire de Paris, atteint une précision relative de 10^{-15} .

Dans cet exercice, on s'intéresse au principe de fonctionnement d'une horloge à fontaine atomique.

Dans une enceinte sous vide, un nuage d'atomes de césium est d'abord piégé et refroidi à quelques microkelvins dans un piège magnéto-optique (PMO) à l'aide de six faisceaux laser (figure 1); ainsi le nuage d'atomes ne s'éparpille pas trop vite sous l'effet de l'agitation thermique.

Après extinction des faisceaux laser, le nuage est lancé vers le haut (figure 2). Les atomes de césium passent alors dans une cavité à micro-ondes où ils interagissent avec une radiation électromagnétique.

Puis ils poursuivent leur mouvement vers le haut en ralentissant sous l'effet de la pesanteur et retombent en traversant une deuxième fois la cavité à micro-ondes.



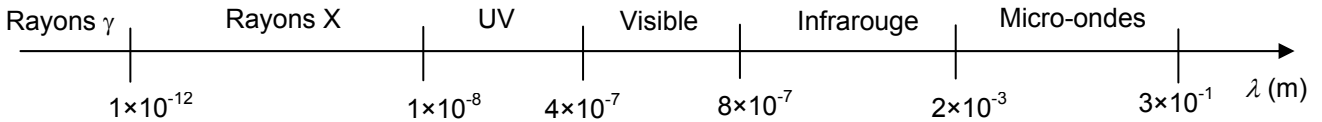
La précision de ce type d'horloge est d'autant plus grande que le temps séparant les deux passages par la cavité à micro-ondes est grand.

Avec une fontaine haute de un mètre, ce temps est de l'ordre de la seconde, ce qui est cent fois plus qu'avec un jet atomique conventionnel.

D'après le livre « Les atomes froids » de E. Jahier

Données :

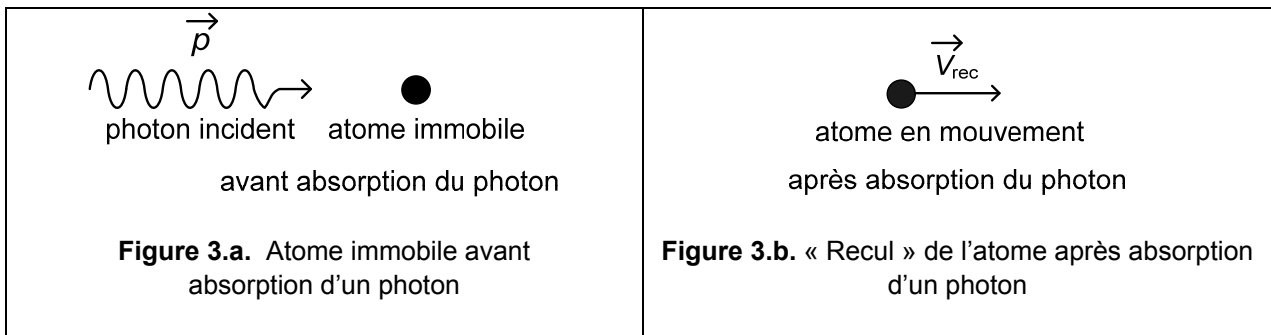
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- accélération de la pesanteur terrestre : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$;
- masse d'un atome de césium : $M = 2,207 \times 10^{-25} \text{ kg}$;
- longueur d'onde du rayonnement émis par chaque laser : $\lambda = 852 \text{ nm}$;
- fréquence de la transition hyperfine de l'atome de césium : 9193 MHz ;
- domaines du spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde :



1. Quelques principes mis en œuvre dans le refroidissement d'un nuage d'atomes

1.1. Interaction laser - atome de césium au repos

On s'intéresse à un atome initialement immobile dans le référentiel du laboratoire. La quantité de mouvement du système {atome + photon} se conserve. Après absorption d'un photon de quantité de mouvement $p = \frac{h}{\lambda}$ (figure 3.a), l'atome est animé d'une vitesse de « recul » \vec{V}_{rec} , de même direction et de même sens que le photon incident (figure 3.b).



Dans la situation décrite par les figures 3.a et 3.b, montrer que la valeur de la vitesse de « recul » V_{rec} dans le référentiel du laboratoire, a pour expression : $V_{\text{rec}} = \frac{h}{\lambda M}$ avec h la constante de Planck, λ la longueur d'onde du laser, et M la masse de l'atome de césium. Calculer la valeur de la vitesse V_{rec} .

1.2. Interaction laser - atome de césium en mouvement dans le référentiel du laboratoire

On restreint l'étude au cas particulier où l'atome de césium est en mouvement dans le référentiel du laboratoire décrit par la figure 4.

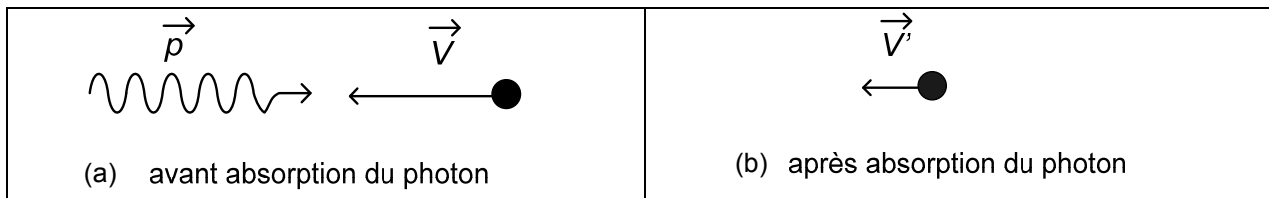


Figure 4. Absorption d'un photon par un atome en mouvement

La conservation de la quantité de mouvement pour le système {atome+photon} permet d'écrire la relation : $\frac{h}{\lambda} - MV = -MV'$, avec V et V' vitesses de l'atome respectivement avant et après absorption d'un photon.

1.2.1. Interpréter cette relation en justifiant chacun de ses termes et de ses signes.

Exprimer V' en fonction de V et de V_{rec} et conclure dans ce cas sur l'effet produit par l'absorption d'un photon sur la vitesse de l'atome de césium.

L'absorption d'un photon se fait sur une durée de l'ordre de $\Delta t = 30$ ns pour l'atome de césium.

- 1.2.2.** Calculer l'ordre de grandeur de l'accélération subie par cet atome lors de l'absorption d'un photon. Le comparer à l'accélération de cet atome en chute libre.

1.3. Le piège magnéto-optique (PMO)

Dans le PMO, les six faisceaux laser sont disposés par paire selon trois directions orthogonales de l'espace. Par paire, selon une direction, ils se propagent dans des sens opposés (figure 1).

On considère un atome de césium de vitesse \vec{V} dans le référentiel du laboratoire en interaction avec une paire de faisceaux laser de fréquence ν . On se place dans le cas où l'atome de césium se rapproche du laser de gauche, tandis qu'il s'éloigne du laser de droite comme illustré sur la figure 5.

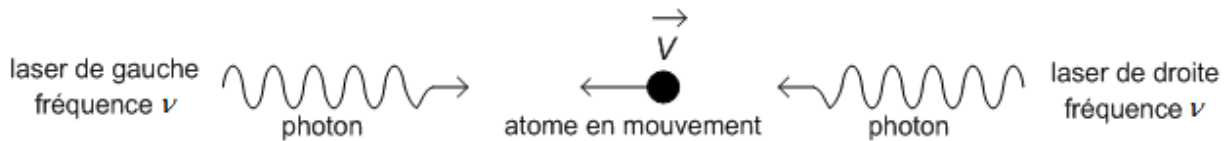


Figure 5. Ralentissement d'un atome à l'aide d'une paire de faisceaux laser

Dans le référentiel lié à l'atome, les fréquences des deux faisceaux laser perçues par l'atome de césium sont différentes.

- 1.3.1.** Quel est le phénomène mis en jeu ? Comparer chacune des deux fréquences perçues par rapport à la fréquence ν .
- 1.3.2.** Pour obtenir un ralentissement de l'atome de césium dans la situation de la figure 5, indiquer le photon (gauche ou droite) qui doit être absorbé par l'atome en mouvement.

Les atomes de césium sont ralentis au centre de six faisceaux laser. On définit la fréquence de résonance atomique par $\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$ où E_1 et E_2 sont les énergies des deux niveaux d'énergie de l'atome de césium mis en jeu. La probabilité pour un atome de césium d'absorber un photon d'un faisceau laser est d'autant plus grande que la fréquence du faisceau perçue par l'atome est proche de la fréquence de résonance atomique.

- 1.3.3.** Parmi les propositions ci-dessous choisir celle qui convient et la justifier.

Pour obtenir un ralentissement efficace des atomes de césium, la fréquence ν des lasers est réglée de sorte que :

- ν est égale à ν_{12} .
- ν est légèrement inférieure à ν_{12} .
- ν est légèrement supérieure à ν_{12} .

2. Principe de la fontaine de césium

Lorsqu'un atome de césium passe dans la cavité à micro-ondes, il est excité par le rayonnement produit dans la cavité. Ce rayonnement a la même fréquence que celle associée à la transition hyperfine de l'atome de césium.

2.1. Justifier le terme « micro-ondes » attribué à la cavité.

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, le nuage atomique dans l'enceinte sous vide est à l'altitude $z = 0$. Il est lancé vers le haut avec une vitesse initiale $V_0 = 5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (figure 6).

2.2. Montrer que la date t_{max} à laquelle le nuage d'atomes atteint le sommet de la fontaine a pour expression : $t_{\text{max}} = \frac{V_0}{g}$. En déduire l'expression de la

hauteur H de la fontaine : $H = \frac{V_0^2}{2g}$.

2.3. Calculer les valeurs de t_{max} et de H puis vérifier la cohérence de ces valeurs avec le texte introductif.

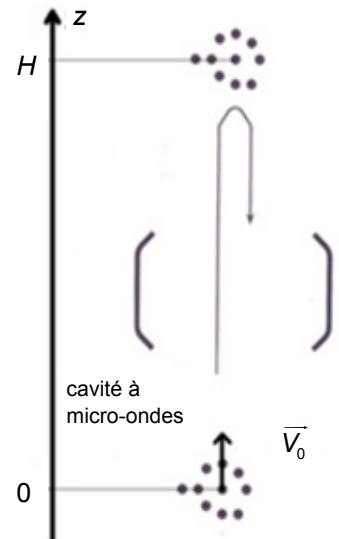


Figure 6. Mouvement du nuage d'atomes après extinction des faisceaux laser.

2.4. Des expériences de refroidissement ont été conduites en 1992 par les physiciens de l'ENS (École normale supérieure) en collaboration avec le CNES (Centre national d'études spatiales), lors d'une série de vols paraboliques en avion permettant de se placer dans les conditions de gravité réduite. Dans quel but ces expériences ont-elles été menées ? Justifier votre réponse.

EXERCICE III - DE LA COULEUR DES NANOPARTICULES D'OR – 5 points

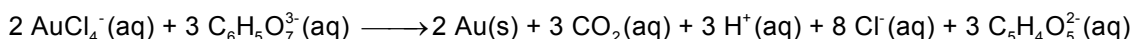
Les propriétés optiques de certains matériaux peuvent changer radicalement lorsqu'ils sont réduits à l'état de particules de tailles plus petites que les longueurs d'onde de la lumière visible. C'est le cas de l'or. Ce métal, jaune à l'état de pépite, donne une couleur proche du violet à certains vitraux d'église, dans lesquels il se trouve sous forme de nanoparticules dispersées. Encore plus surprenant, la couleur obtenue dépend de la taille des particules.

Les chimistes ont développé de nombreuses techniques afin de produire des nanoparticules d'or stables et de tailles diverses. La plus utilisée est la méthode développée par John Turkévich en 1951. La méthode de Turkévich propose de produire des nanoparticules d'or, métal de symbole Au, par réaction d'oxydoréduction entre une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurate $\text{AuCl}_4^-(\text{aq})$ et une solution aqueuse d'ions citrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}(\text{aq})$. La solution d'ions tétrachloroaurate est dans un premier temps portée à ébullition au moyen d'un montage à reflux, puis la solution d'ions citrate est introduite par le haut du réfrigérant. Le reflux est maintenu pendant plusieurs minutes sous vive agitation.



Figure 1. Vitrail exécuté par la manufacture de Sèvres pour une fenêtre du pavillon de l'Horloge au Louvres (1847)

La réaction de Turkévich est modélisée par l'équation de réaction écrite ci-après :



Cette réaction est totale.

Remarque : outre les nanoparticules d'or, tous les produits formés lors de la réaction de Turkévich sont incolores.

On met en œuvre la méthode de Turkévich à partir de deux mélanges différents de réactifs présentés dans le tableau ci-dessous :

	Concentration molaire en ions tétrachloroaurate $\text{AuCl}_4^-(\text{aq})$ (en mol.L^{-1})	Volume de la solution aqueuse d'ions tétrachloroaurate (en mL)	Concentration molaire en ions citrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}(\text{aq})$ (en mol.L^{-1})	Volume de la solution d'ions citrate (en mL)
Mélange n°1	$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	250	$3,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1,4
Mélange n°2	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	100	$3,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1,0

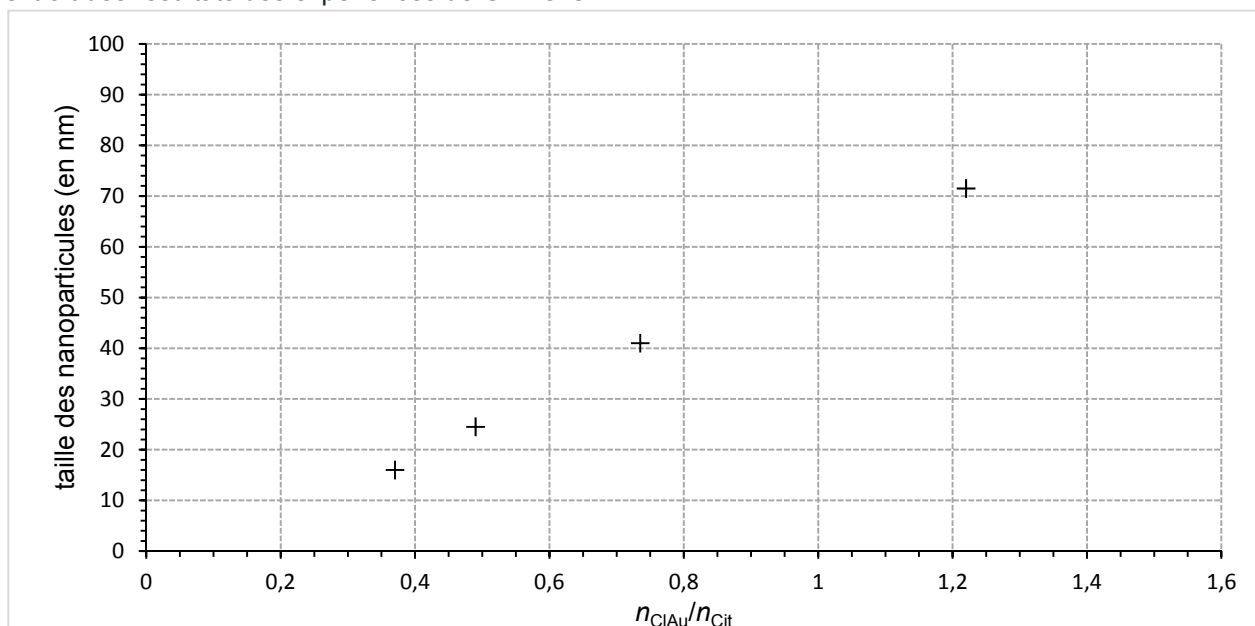
Problème

À partir des documents fournis et des connaissances acquises, déterminer le mélange qui permet d'obtenir une solution stable de nanoparticules d'or, puis indiquer la couleur de la solution obtenue en fin de réaction.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Document 1. Influence des conditions expérimentales sur la taille moyenne des nanoparticules

En faisant varier le rapport entre la quantité de matière initiale d'ions tétrachloroaurate $\text{AuCl}_4^- (\text{aq})$, notée n_{ClAu} (en mol) et la quantité initiale d'ions citrate, notée n_{Cit} (en mol), le chimiste G. Frens a réussi à produire en 1973 des nanoparticules d'or de tailles moyennes différentes. Le graphique ci-dessous présente un extrait des résultats des expériences de G. Frens.



Taille des nanoparticules en fonction du rapport entre la quantité de matière initiale d'ions tétrachloroaurate et la quantité initiale d'ions citrate

D'après G. Frens - Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. Nature, 1973

Document 2. Stabilité de nanoparticules d'or en solution

Sous l'effet des forces de Van der Waals, les nanoparticules d'or en solution tendent à s'agglomérer pendant leur formation et à donner ainsi des particules bien plus grosses, lesquelles sédimentent.

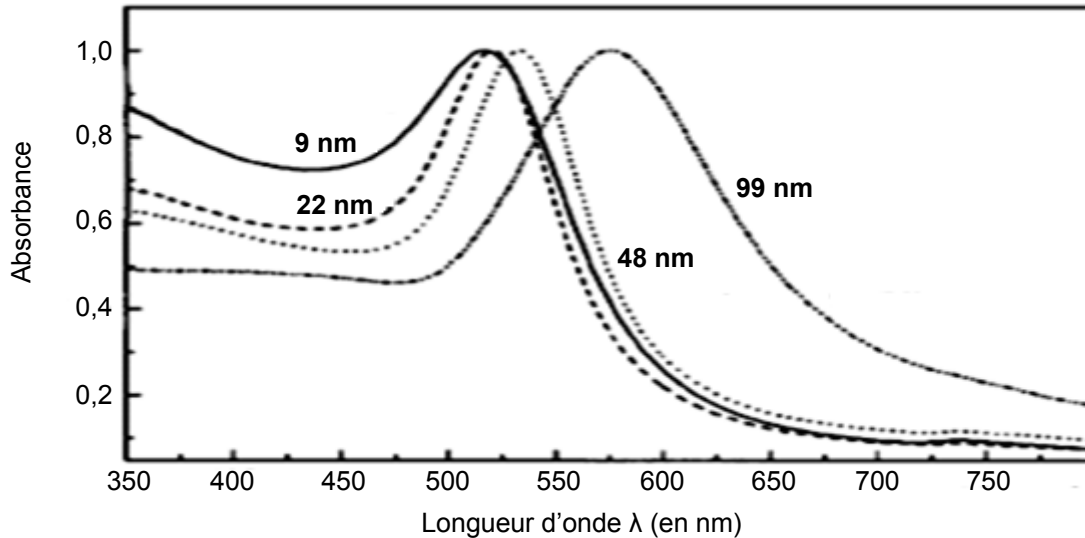
Dans la méthode de Turkévich, les ions citrate, ainsi que leur produit d'oxydation les ions acétonedicarboxylate $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$, produisent un environnement de charge négative autour des nanoparticules en se fixant à leur surface. La force électrostatique et l'agitation thermique les maintiennent ainsi en suspension, à des distances moyennes suffisantes pour ne plus être sujettes aux forces de Van der Waals.

Il résulte de ce phénomène qu'une trop faible quantité initiale d'ions citrate conduit à des solutions de nanoparticules d'or instables. Lors de ses expériences, Turkévich a obtenu des solutions stables de nanoparticules d'or uniquement lorsque la quantité initiale d'ions citrate était supérieure au tiers de la quantité nécessaire pour être dans les proportions stœchiométriques avec les ions tétrachloroaurate initialement introduits dans le mélange réactionnel.

Document 3. Propriétés optiques des nanoparticules d'or

Lorsque des nanoparticules d'or sont soumises à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des nanoparticules, il se produit un phénomène de résonance pour une longueur d'onde caractéristique dépendant notamment de leur taille.

Ce phénomène de résonance se traduit dans le spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules d'or en suspension par une bande d'absorption présentant un maximum pour la longueur d'onde de résonance. Les spectres d'absorption de nanoparticules de tailles diverses sont donnés ci-dessous.

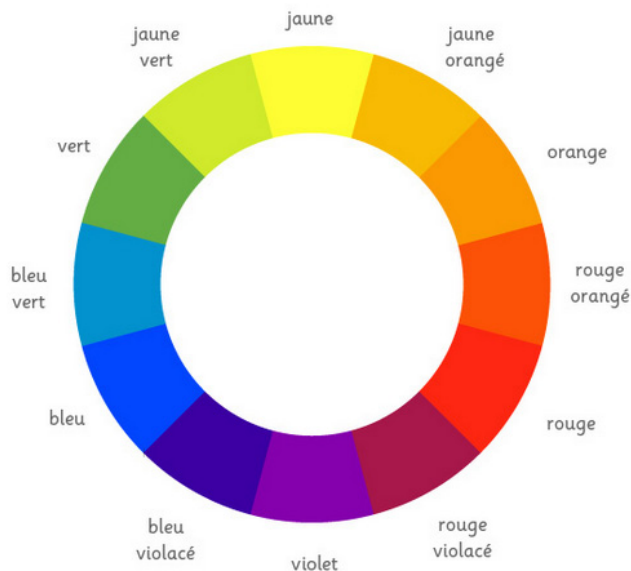


Spectre d'absorption UV-visible pour différentes tailles de nanoparticules d'or

D'après M.A. El-Sayed, S. Link. *Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. J. Phys. Chem. B. 1999, Vol. 103, pp. 4212-4217.*

Cercle chromatique et correspondance entre couleur et longueur d'onde

Sur le cercle chromatique ci-dessous, les couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.



0,400 μm	Violet
0,430 μm	Indigo
0,470 μm	Bleu
0,530 μm	Vert
0,580 μm	Jaune
0,600 μm	Orangé
0,650 μm	Rouge