

EXERCICE 1 – AUTOUR DE LA BIOSYNTHESE DE LA MÉLANINE (9 points)

Étude des formes acide-base de la tyrosine.

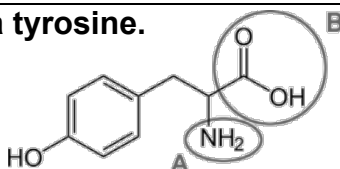


Figure 1. Représentation de l'une des formes de la tyrosine.

Q1. Indiquer le type de représentation de la tyrosine présente sur la figure 1.

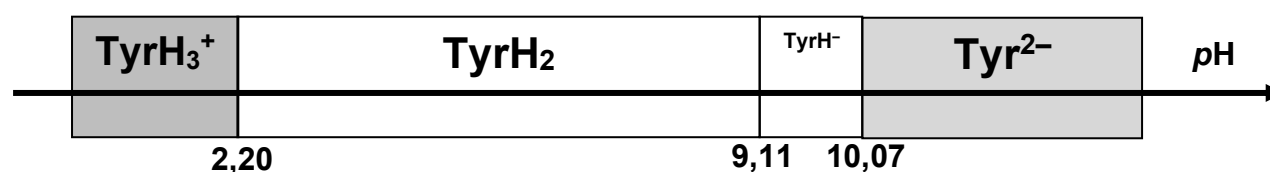
Il s'agit d'une formule topologique.

Q2. Nommer les familles fonctionnelles associées aux groupes caractéristiques A et B mis en évidence dans la représentation de la forme de la tyrosine figure 1.

Groupe A : famille des amines

Groupe B : famille des acides carboxyliques

Q3. Tracer le diagramme de prédominance des quatre formes associées à la tyrosine.



Q4. Déterminer la forme de la tyrosine prédominante dans une solution dont la valeur du pH est égale à 7.

D'après le diagramme de prédominance, à $pH = 7$, la forme $TyrH_2$ prédomine sur les autres formes.

Synthèse in vitro de la mélanine.

La tyrosinase permet d'accélérer la réaction de synthèse sans pour autant modifier le bilan de matière.

Q5. Nommer le rôle joué par la tyrosinase.

La tyrosinase joue le rôle de catalyseur.

Q6. Proposer une technique de séparation permettant de récupérer les molécules d'eumélanines insolubles présentes à la fin de la réaction en citant le matériel nécessaire.

Les eumélanines sont sous forme d'un précipité solide. On peut les récupérer par filtration.

Il faut un entonnoir muni d'un filtre en papier, et un becher pour recueillir le filtrat.

Suivi spectrophotométrique de la synthèse.

Q7. À l'aide de la figure 4, indiquer la longueur d'onde λ_m la plus adaptée au suivi spectrophotométrique.

On choisit la longueur d'onde la plus fortement absorbée par la DOPAchrome, donc $\lambda_m = 480 \text{ nm}$. Ainsi l'erreur relative sur la mesure de A est plus faible.

Q8. À l'aide des figures 3 et 4, déterminer la couleur de la molécule DOPAchrome.

La couleur absorbée est entre le cyan et le bleu, or la couleur perçue est complémentaire donc diamétralement opposée sur le cercle chromatique. Ainsi la molécule de DOPAchrome colore les solutions en orange (entre jaune et rouge).

Q9. Exprimer la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance A de la solution et la concentration en espèce chimique formée c_{DOPA} .

L'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce chimique absorbant la lumière.

On considère que seules les molécules de DOPAchrome absorbent la lumière : $A = k \cdot c_{DOPA}$.

Q10. Expliquer pourquoi l'absorbance A de la solution augmente au cours de cette réaction.

Les molécules de DOPAchrome responsables de l'absorption de lumière sont des produits de la réaction ainsi leur concentration augmente au cours du temps, augmentant l'absorbance.

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

Donnée : Le coefficient de proportionnalité de la loi de Beer-Lambert pour le dosage de la DOPAchrome à la longueur d'onde λ_m possède une valeur égale à $3,6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q11. Exprimer puis calculer la valeur de la quantité en DOPAchrome n_{DOPA} formée à l'issue de la réaction suivie figure 5.

Sur la figure 5, on lit la valeur de l'absorbance finale $A_f = 0,52$.

D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k \cdot C_{\text{DOPA}}$ et $k = 3,6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

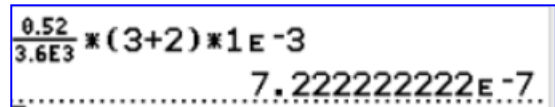
$$C_{\text{DOPA}} = \frac{A_f}{k}$$

$$\frac{n_{\text{DOPA}}}{V} = \frac{A_f}{k}$$

$$\frac{n_{\text{DOPA}}}{V_{\text{tyr}} + V_{\text{filtrat}}} = \frac{A_f}{k}$$

$$n_{\text{DOPA}} = \frac{A_f}{k} \cdot (V_{\text{tyr}} + V_{\text{filtrat}})$$

$$n_{\text{DOPA}} = \frac{0,52}{3,6 \times 10^3} \cdot (3,0 + 2,0) \times 10^{-3} = 7,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$$



On considère qu'à l'issue de la réaction suivie figure 5, une quantité de matière de DOPAchrome n_D de valeur égale à $7,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ s'est formée pour une quantité de matière de tyrosine n_T de valeur égale à $7,8 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

Données :

- Masse molaire M_{DOPA} de la DOPAchrome : $M_{\text{DOPA}} = 193 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire M_T de la tyrosine : $M_T = 181 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q12. Déterminer la masse de tyrosine m'_{tyr} nécessaire à la synthèse d'une masse m'_{DOPA} égale à 1,0 mg de DOPAchrome.

On suppose que la réaction est telle que une mole de tyrosine conduit à la formation d'une mole de DOPAchrome.

La transformation est totale, alors $n_T = n_D$. Or on a $n_D < n_T$.

Donc le rendement de la synthèse est inférieur à 100%, ce qui explique cette perte.

$$r = \frac{n_D}{n_{\text{DOPA max}}} = \frac{n_D}{n_T}$$

$$r = \frac{7,2 \times 10^{-7}}{7,8 \times 10^{-6}} = 9,2 \times 10^{-2} = 9,2 \%$$

$$n_T = \frac{n_D}{r} \text{ devient, avec les notations du sujet : } n'_{\text{tyr}} = \frac{n'_{\text{DOPA}}}{r}$$

$$\frac{m'_{\text{tyr}}}{M_T} = \frac{\frac{m'_{\text{DOPA}}}{r}}{M_{\text{DOPA}}} \Leftrightarrow \frac{m'_{\text{tyr}}}{M_T} = \frac{m'_{\text{DOPA}}}{r \cdot M_{\text{DOPA}}} \Leftrightarrow m'_{\text{tyr}} = \frac{m'_{\text{DOPA}}}{r \cdot M_{\text{DOPA}}} \cdot M_T$$

$$m'_{\text{tyr}} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{9,2 \times 10^{-2} \times 193} \times 181 = 0,010 \text{ g} = 10 \text{ mg de tyrosine}$$

Q13. À l'aide de la figure 5, déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en DOPAchrome, donc elle est aussi proportionnelle à l'avancement.

Pour $t = t_{1/2}$, alors $A = A_f / 2$.

Sur la figure 5, on lit l'abscisse du point d'ordonnée égale à $A_f/2 = 0,52/2 = 0,26$.

On lit $t_{1/2} = 1,4$ min.

Q14. Indiquer comment évolue la vitesse volumique de réaction au cours du temps, et expliquer cette variation.

La vitesse de formation du DOPAchrome est définie par $v = \frac{d[\text{DOPA}]}{dt}$.

Or $[\text{DOPA}] = \frac{A}{k}$, donc $v = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA}{dt}$ avec k constante.

La vitesse est proportionnelle à $\frac{dA}{dt}$ qui est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de l'absorbance en fonction du temps.

Au cours du temps, la tangente est de moins en moins inclinée alors son coefficient directeur diminue et il tend vers zéro.

La vitesse diminue au cours du temps, jusqu'à s'annuler en fin de transformation.

Cette variation s'explique par le facteur cinétique concentration en réactif. La concentration en réactif diminue au fur et à mesure que celui-ci est consommé.

On effectue la même expérience à partir d'une autre solution obtenue par dilution de la solution de tyrosine utilisée précédemment.

Q15. Comparer qualitativement la vitesse volumique initiale au cours de cette expérience à celle obtenue lors de l'expérience précédente.

La dilution a diminué la concentration en réactif tyrosine, donc la vitesse initiale serait plus faible que lors de l'expérience précédente.

Merci de nous signaler d'éventuelles erreurs : labolycee@labolycee.org

Polarisation du capteur capacitif d'un microphone électrostatique

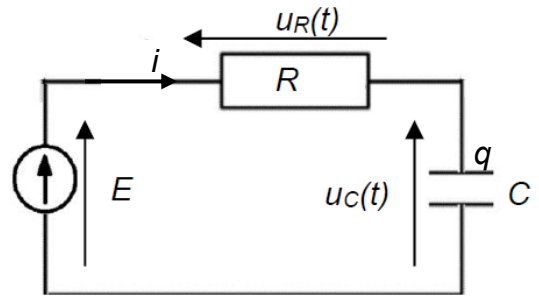
Q1. Loi des mailles : $E = u_R(t) + u_C(t)$ (1)

Loi d'Ohm : $u_R(t) = R \times i(t)$ (2)

Relation charge – tension : $q(t) = C \times u_C(t)$

Relation intensité – tension : $i = \frac{dq}{dt}$

soit $i = \frac{d(C \times u_C)}{dt} = C \frac{du_C}{dt}$ (3) car C est une constante



On reporte (3) dans (2) :

$$u_R(t) = R \times i(t) = RC \frac{du_C}{dt}$$

puis (2) dans (1) :

$$E = RC \frac{du_C}{dt} + u_C(t)$$

En divisant chaque membre par RC : $\boxed{\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C(t)}{RC} = \frac{E}{RC}}$

Q2. La solution proposée $u_C(t) = E \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ doit vérifier l'équation différentielle précédente.

$$\frac{du_C}{dt} = \frac{d\left(E \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)\right)}{dt} = \frac{d\left(E - Ee^{-\frac{t}{\tau}}\right)}{dt} = \frac{d\left(-Ee^{-\frac{t}{\tau}}\right)}{dt} = \frac{E}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C(t)}{RC} = \frac{E}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{E \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)}{RC} = \frac{E}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{E}{RC} - \frac{E}{RC} e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{E}{RC} + Ee^{-\frac{t}{\tau}} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{RC}\right).$$

Le terme $\frac{E}{RC} + Ee^{-\frac{t}{\tau}} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{RC}\right)$ est égal à $\frac{E}{RC}$ si $e^{-\frac{t}{\tau}} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{RC}\right) = 0$ soit si $\tau = RC$.

La solution proposée $u_C(t) = E \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ vérifie l'équation différentielle si $\tau = RC$.

Le terme $\frac{du_C}{dt}$ de l'équation différentielle s'exprime en $\mathbf{V \cdot s^{-1}}$.

Les deux autres termes $\frac{u_C(t)}{RC}$ et $\frac{E}{RC}$ de l'équation différentielle s'expriment aussi en $\mathbf{V \cdot s^{-1}}$

car ils doivent avoir la même unité que $\frac{du_C}{dt}$.

Comme E et $u_C(t)$ s'expriment en V alors RC s'exprime en s .

Ainsi $\tau = RC$ s'exprime en s .

Q3. Pour $t = \tau$, $u_c(\tau) = E \times \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau}}\right) = E \times (1 - e^{-1}) = 0,63 \times E$

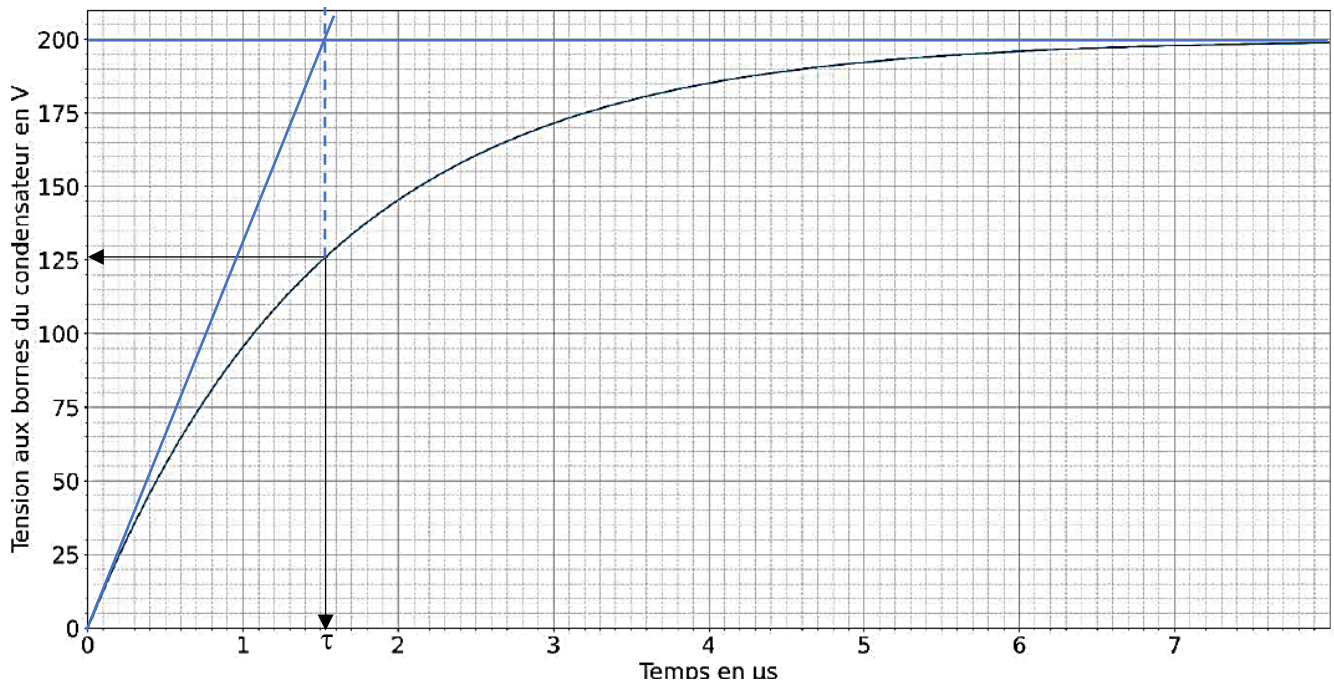
$$(1 - e^{-1}) = 0,6321205588$$

$$0,63 \times 200 = 126$$

Le condensateur est alors chargé à 63 % de sa tension maximale.

Graphiquement $E = 200 \text{ V}$, $u_c(\tau) = 0,63 \times 200 \text{ V} = 126 \text{ V}$.

On trace la droite horizontale d'ordonnée 126 V : elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est égale à τ .



Graphiquement $\tau \approx 1,5 \mu\text{s}$.

Remarque : on peut aussi utiliser la méthode de la tangente à l'origine (moins précise).

Q4. $\tau = RC$ donc $C = \frac{\tau}{R}$ soit $C = \frac{1,5 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^5} \text{ F} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ F} = 15 \times 10^{-12} \text{ F} = 15 \text{ pF}$

Fonctionnement du capteur capacitif du microphone électrostatique

Q5. $C_0 = \epsilon_{\text{air}} \times \frac{S}{e}$ soit $C_0 = 8,9 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \times \frac{3,60 \times 10^{-5} \text{ m}^2}{20,77 \times 10^{-6} \text{ m}} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ F}$.

On retrouve la valeur de la capacité calculée à la question **Q4**.

Q6. L'onde sonore arrivant sur la membrane mobile du microphone va modifier la distance e entre les armatures du condensateur. La **distance e** va **diminuer** lors d'une **surpression** sur la membrane, les autres paramètres ϵ_{air} et S restant **constants**.

La capacité $C = \epsilon_{\text{air}} \times \frac{S}{e}$ du condensateur va donc **augmenter**.

Q7. Pour une onde sonore de fréquence $f = 440 \text{ Hz}$ la période du son est :

$T = \frac{1}{f}$ soit $T = \frac{1}{440} \text{ s} = 2,27 \times 10^{-3} \text{ s}$.

$$1/440 = 0,0022727273$$

$T = 2,27 \text{ ms} = 2,27 \times 10^3 \mu\text{s}$.

La période T du signal sonore est largement supérieure au temps de réponse du capteur égal à $1 \mu\text{s}$. L'acquisition du son par le microphone sera donc fidèle.

Q8. Niveau d'intensité sonore : $L = 10 \times \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$

$$10 \times \log(4,7 \times 10^{-6} / 1,0 \times 10^{-12}) = 66,72097858$$

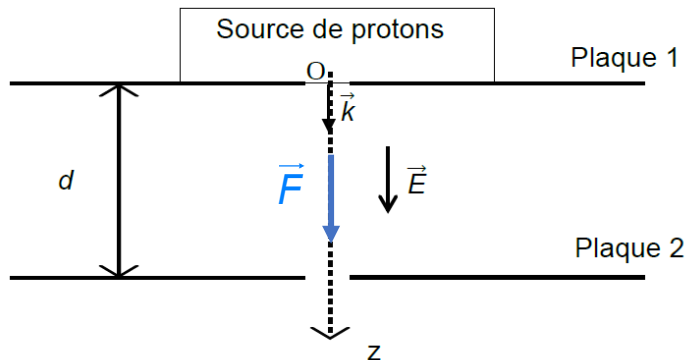
soit $L = 10 \times \log\left(\frac{4,7 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-12}}\right) \text{ dB} = 67 \text{ dB}$. Le niveau d'intensité sonore est bien compris

dans le domaine d'utilisation du microphone 32 dB et 160 dB. Le niveau d'intensité sonore du son peut être mesuré par le microphone étudié.

Mouvement du proton à l'entrée du condensateur plan

Q1. Force électrostatique exercée sur le proton de charge positive $q = +e$: $\vec{F} = q\vec{E} = e\vec{E}$.

La force électrostatique est colinéaire et de même sens que le champ électrique \vec{E} .



<http://www.insp.upmc.fr/Accelerateur-d-ions-positifs-Van.html>

Q2. Poids du proton : $P = m_p \times g$ soit $P = 1,67 \times 10^{-27} \times 9,81 \text{ N} = \mathbf{1,64 \times 10^{-26} \text{ N}}$.
 Force électrostatique : $F = e \times E$ soit $F = 1,6 \times 10^{-19} \times 1,5 \times 10^6 \text{ N} = \mathbf{2,4 \times 10^{-13} \text{ N}}$.

$$\frac{F}{P} = \frac{2,4 \times 10^{-13}}{1,64 \times 10^{-26}} = 1,5 \times 10^{13} \text{ donc } \mathbf{F = 1,5 \times 10^{13} \times P} \quad F \gg P$$

Le poids du proton est bien négligeable devant la force électrostatique qu'il subit.

Q3. Système {proton} de masse m_p .
 Référentiel terrestre supposé galiléen.
 Repère (O, \vec{k}) d'axe Oz vertical orienté vers le bas.

Forces : $\vec{F} = e\vec{E}$; le poids de l'électron est négligé devant la force électrique.

Deuxième loi de Newton : $\sum \vec{F}_{\text{ext.}} = m_p \vec{a}$ soit ici : $e\vec{E} = m_p \vec{a}$ d'où : $\boxed{\vec{a} = \frac{e}{m_p} \vec{E}}$.

Or : $\vec{E} = E\vec{k}$ donc $\boxed{\vec{a} = \frac{eE}{m_p} \vec{k}}$

Q4. On a : $\vec{a} = a_z \vec{k} = \frac{dv_z}{dt} \vec{k}$ donc $a_z = \frac{dv_z}{dt} = \frac{eE}{m_p}$.

En primitivant : $v_z(t) = \frac{eE}{m_p} t + C_1$ où C_1 est une constante.

Initialement, la vitesse du proton est nulle $v_z(0) = 0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $0 + C_1 = 0$.

Donc $\boxed{v_z(t) = \frac{eE}{m_p} t}$

Q5. Méthode 1 – Utilisation du théorème de l'énergie cinétique (plus rapide)

Entre les plaques 1 et 2 : $E_{C2} - E_{C1} = W(\vec{F})$. Comme $E_{C1} = 0 \text{ J}$ et $W(\vec{F}) = qU = eU$ il vient :

$$\frac{1}{2} m_p v_2^2 = eU. \text{ Or } E = \frac{U}{d} \text{ donc : } \frac{1}{2} m_p v_2^2 = edE \text{ soit } v_2^2 = \frac{2edE}{m_p} \text{ donc } \boxed{v_2 = \sqrt{\frac{2edE}{m_p}}}$$

Méthode 2 – Exploitation de l'équation horaire $z(t)$ (plus long)

$$\vec{v} = v_z \vec{k} = \frac{dz}{dt} \vec{k} \text{ donc } v_z = \frac{dz}{dt} = \frac{eE}{m_p} t.$$

En primitivant : $z(t) = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_p} t^2 + C_2$ où C_2 est une constante.

Initialement, le proton est situé à l'origine O du repère $z(0) = 0$ m soit $0 + C_2 = 0$.

Finalement : $z(t) = \frac{eE}{2m_p} t^2$

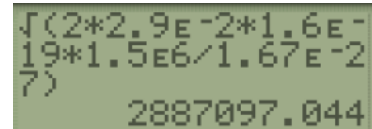
Au point de sortie de la plaque 2, le proton a parcouru la distance d à la date t_2 telle que :

$$d = z(t_2) = \frac{eE}{2m_p} t_2^2 \text{ soit } t_2^2 = \frac{2m_p d}{eE} \text{ donc } t_2 = \sqrt{\frac{2m_p d}{eE}}.$$

On reporte l'expression de t_2 dans $v_z(t)$: $v_z(t_2) = \frac{eE}{m_p} t_2$ soit $v_z(t_2) = \frac{eE}{m_p} \sqrt{\frac{2m_p d}{eE}}$

$$v_z(t_2) = \sqrt{\frac{2m_p d (eE)^2}{eEm_p^2}} = \sqrt{\frac{2deE}{m_p}}. \text{ Comme } v_2 = \sqrt{v_z^2(t_2)} \text{ il vient : } v_2 = \sqrt{\frac{2edE}{m_p}}.$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 2,9 \times 10^{-2} \times 1,5 \times 10^6}{1,67 \times 10^{-27}}} = 2,9 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$



Cette vitesse n'est pas comprise entre $2,3 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $3,1 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Elle est donc insuffisante pour analyser un objet d'art.

Accélérateur de Van de Graaff.

Q6. Entre les plaques 2 et 3, la force électrique exercée sur le proton est la même que celle qui s'exerçait entre les plaques 1 et 2. En effet le proton y est soumis au même champ uniforme.

L'accélération a_z du proton entre les plaques 2 et 3 est encore : $a_z = \frac{dv_z}{dt} = \frac{eE}{m_p}$ et donc on a encore

$$v_z(t) = \frac{eE}{m_p} t.$$

VOIR COMPLÉMENT en fin de corrigé

Q7. Entre la première et la dernière plaque des 69 condensateurs : $E_{Cf} - E_{C1} = W(\vec{F})$.

Comme $E_{C1} = 0$ J et $W(\vec{F}) = qU = eU$ il vient $E_{C(final)} = eU$

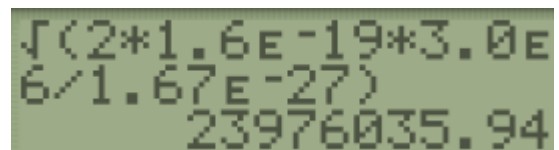
Q8. Entre la première et la dernière plaque des 69 condensateurs, la tension électrique vaut :

$$U = 3,0 \text{ MV} = 3,0 \times 10^6 \text{ V}.$$

Le théorème de l'énergie cinétique donne :

$$\frac{1}{2} m_p v_f^2 = eU \text{ donc } v_f^2 = \frac{2eU}{m_p} \text{ soit } v_f = \sqrt{\frac{2eU}{m_p}}.$$

$$v_f = \sqrt{\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 3,0 \times 10^6}{1,67 \times 10^{-27}}} = 2,4 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$



Cette vitesse est bien comprise entre $2,3 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $3,1 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Elle est donc suffisante pour analyser un objet d'art.

En cas d'erreur ou de suggestion, merci de nous contacter par email : labolycee.org@labolycee.org

Q6. CE COMPLÉMENT N'EST PAS NÉCESSAIRE : (enfin on l'espère ...)

En primitivant a_z , on obtient $v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + C_3$ où C_3 est une constante.

Pour $t = t_2$ la vitesse du proton est donc $v_2 = \frac{eE}{m_p}t_2 + C_3$ soit : $C_3 = v_2 - \frac{eE}{m_p}t_2$.

$$\text{Donc } v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + \left(v_2 - \frac{eE}{m_p}t_2 \right)$$

$$\text{Comme } v_2 = \sqrt{\frac{2edE}{m_p}} \text{ alors}$$

$$v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + \sqrt{\frac{2edE}{m_p}} - \frac{eE}{m_p}t_2$$

$$\text{Comme } t_2 = \sqrt{\frac{2m_p d}{eE}}$$

$$v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + \sqrt{\frac{2edE}{m_p}} - \frac{eE}{m_p} \sqrt{\frac{2m_p d}{eE}}$$

$$v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + \sqrt{\frac{2edE}{m_p}} - \sqrt{\frac{2m_p d \cdot e^2 \cdot E^2}{eEm_p^2}}$$

$$v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t + \sqrt{\frac{2edE}{m_p}} - \sqrt{\frac{2edE}{m_p}}$$

$$\text{D'où : } v_z(t) = \frac{eE}{m_p}t.$$