

SESSION 2014

SECOND CONCOURS
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

CHIMIE - PHYSIQUE

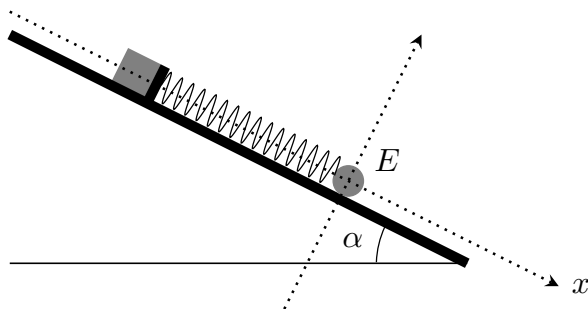
Durée : 4 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

1 Les ondes

1.1 Ondes mécaniques et ressort

Un ressort de masse négligeable de constante de raideur k est accroché, à l'une de ses extrémités, à un plan incliné d'un angle $\alpha = 45^\circ$ par rapport à l'horizontale (figure ci-dessous).



À l'autre extrémité, on fixe une boule de masse $M = 50 \text{ g}$. La longueur du ressort à vide vaut $\ell_0 = 20 \text{ cm}$. Lorsque la boule est accrochée, la longueur du ressort à l'équilibre devient $\ell = 20,7 \text{ cm}$. Les frottements sont négligeables ; on prendra $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$. On considère E comme l'origine de l'axe ($x_E = 0$). E est le point d'équilibre du ressort repéré par son abscisse x_E .

1.1.1 Déterminer l'expression de la constante de raideur k du ressort. Calculer k .

À présent, la boule est écartée de la position d'équilibre x_E d'une longueur $x_{\max} = 5 \text{ cm}$. La boule est lâchée sans vitesse initiale.

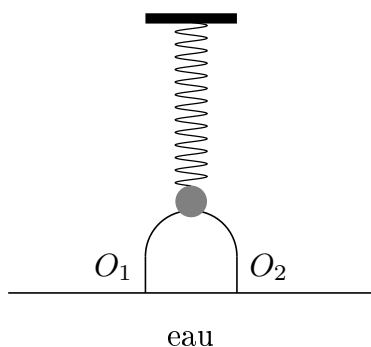
1.1.2 Établir l'équation différentielle du mouvement.

1.1.3 Exprimer puis calculer la pulsation propre ω_0 et la période propre T_0 de l'oscillateur.

1.1.4 Donner l'équation horaire du mouvement de la boule.

1.1.5 Exprimer puis calculer la vitesse de la boule lorsqu'elle passe au point d'équilibre E d'abscisse $x_E = 0$.

À présent, on fixe à la boule un système de tiges en U de masse négligeable (figure ci-dessous) et dont les branches frappent la surface d'une nappe d'eau en O_1 et O_2 . Les ondes produites en O_1 et O_2 ont une amplitude a et se propagent à la surface de l'eau avec une célérité $v = 0,60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La période des oscillations vaut $T = 0,2 \text{ s}$.



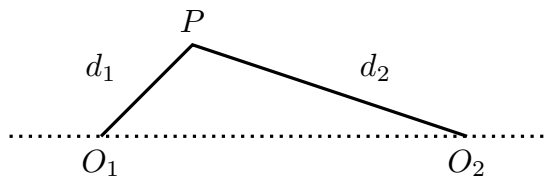
1.1.6 Donner la définition d'une onde progressive.

1.1.7 Les ondes mécaniques progressives ainsi produites sont-elles longitudinales ou transversales ? Justifier.

1.1.8 Exprimer puis calculer la longueur d'onde λ du mouvement sinusoïdal qui se propage à la surface de l'eau.

On se place en un point P de la surface de l'eau tel que $d_1 = 0,06 \text{ m}$ et $d_2 = 0,30 \text{ m}$ (figure ci-dessous). L'équation littérale donnant la variation d'altitude y_P de P s'écrit :

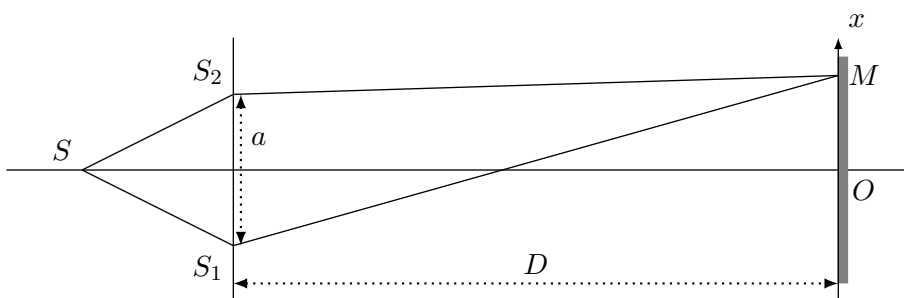
$$y_P = 2a \cos\left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right) \sin(\omega t) \text{ où } \delta \text{ est la différence de marche en } P.$$



1.1.9 L'état vibratoire de P correspond-il à un ventre ou à un nœud ? Justifier.

1.2 Ondes lumineuses et interférences

On éclaire deux fentes d'YOUNG S_1 et S_2 par une source lumineuse S monochromatique de longueur d'onde λ . La source S est une fente éclairée par un laser ; elle est située à égale distance de S_1 et S_2 ; on note a , l'écart entre les fentes S_1 et S_2 . L'écran de centre O est placé à une distance D des fentes. On observe les interférences en un point M de l'écran, tel que $x = OM$.



1.2.1 Représenter la figure d'interférence observée sur l'écran.

1.2.2 Les ondes lumineuses issues de S_1 et S_2 sont-elles cohérentes ?

1.2.3 On note $\delta = (S_1M) - (S_2M)$, la différence de marche des ondes lumineuses au point M . Exprimer δ en fonction de x , a et D .

1.2.4 En supposant que $D \gg a$ et $D \gg x$, montrer que $\delta = \frac{ax}{D}$.

1.2.5 À quelle(s) condition(s) le point M sera-t-il sur une frange brillante ? sur une frange sombre ?

1.2.6 Donner la définition de l'interfrange i .

1.2.7 Exprimer i en fonction de λ , D et a .

On éclaire à présent les deux fentes d'YOUNG par une lampe source S à vapeur de mercure. Les radiations émises ont pour longueur d'onde : 578 nm (jaune) ; 546 nm (vert) ; 492 nm (bleu-vert) ; 436 nm (indigo) et 404 nm (violet). On observe la figure d'interférence en M . En ce point la différence de marche est $\delta = 218$ nm.

1.2.8 Qu'observe-t-on si on place un filtre devant la lampe dans les 3 cas suivants ?

1. filtre indigo ;
2. filtre bleu-vert ;
3. filtre vert.

Préciser dans quel(s) cas on obtient un maximum de lumière ou un minimum de lumière.

1.3 Ondes électromagnétiques et niveaux d'énergie

La lampe à vapeur de mercure précédente est utilisée afin d'obtenir un spectre de raies d'émission.

1.3.1 Tracer le spectre de raies de l'atome de mercure. On utilisera les valeurs des radiations de la partie précédente.

1.3.2 À l'aide d'un schéma, décrire un montage expérimental permettant d'observer ce spectre.

1.3.3 Expliquer le caractère discontinu de ce spectre.

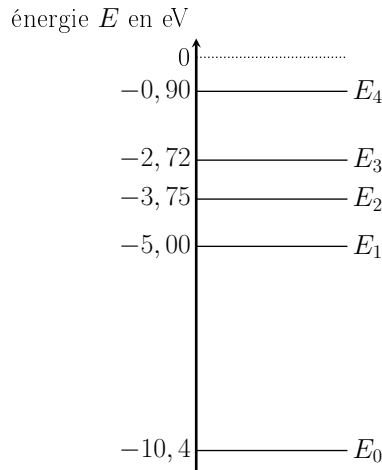
1.3.4 Quelle est la variation d'énergie correspondant à l'émission de la raie verte de longueur d'onde $\lambda = 546 \text{ nm}$?

1.3.5 À l'aide du diagramme des niveaux d'énergie fourni, indiquer la transition correspondante.

1.3.6 Définir l'énergie d'ionisation d'un atome. Calculer cette énergie pour l'atome de mercure.

Données :

- Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome de mercure :



- Constante de PLANCK : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

2 Autour de l'acétylcholine

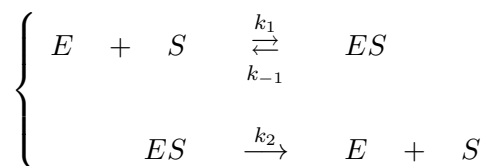
2.1 Cinétique de synthèse de l'acétylcholine

Au sein du cerveau, l'acétylcholine est synthétisée à partir de la choline et de l'acétyl-coenzyme A par catalyse enzymatique. L'enzyme catalysant la réaction est la choline acétyl-transférase.

Dans la suite, on note :

- P , l'acétylcholine, produit de la réaction ;
- E , l'enzyme choline acétyl-transférase ;
- S , le substrat formé de choline et d'acétyl-coenzyme A ;
- ES , le complexe enzyme/substrat.

Le mécanisme de la catalyse enzymatique est le suivant :



2.1.1 ES est-il un intermédiaire réactionnel ou un état de transition ? Justifier.

2.1.2 Tracer le profil énergétique de la réaction enzymatique décrite.

2.1.3 Expliquer pourquoi la concentration $[ES]$ du complexe enzyme/substrat peut être considérée comme constante au cours de la réaction.

2.1.4 Montrer que les différentes concentrations sont reliées par : $[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$. On exprimera K_M (constante de MICHAELIS) en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

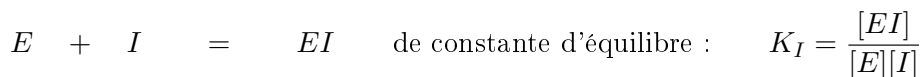
On note $[E_0]$ la concentration initiale de l'enzyme et $v = \frac{d[P]}{dt}$ la vitesse de formation de l'acétylcholine P .

2.1.5 Justifier que la vitesse maximale v_{\max} de formation de P s'écrit : $v_{\max} = k_2[E_0]$.

2.1.6 Etablir l'équation de MICHAELIS donnant la loi de vitesse du mécanisme de catalyse enzymatique étudié : $v = v_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]}$.

2.1.7 Tracer la courbe $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$ (représentation graphique de LINEWEAVER et BURKE). Expliquer comment déterminer K_M et v_{\max} .

Comme dans toute synthèse *in vivo*, l'action enzymatique peut être perturbée par des molécules du milieu nommées inhibiteurs. On note I , l'inhibiteur. Au mécanisme précédent, on considère en plus l'équilibre suivant dû à la présence de I :



2.1.8 Justifier l'emploi du terme "inhibiteur". Expliquer pourquoi, dans le cas présent, l'inhibiteur est qualifié de compétitif.

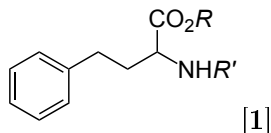
2.1.9 Citer deux autres sortes d'inhibiteurs. Détailler leurs actions.

2.1.10 Dans ces conditions, montrer que la loi de vitesse de formation de P prend la forme : $v = v_{\max} \frac{[S]}{K'_M + [S]}$. On exprimera K'_M en fonction de K_M , K_I et $[I]$.

2.1.11 Dans le cadre du modèle de LINEWEAVER-BURKE, tracer la courbe correspondant au mécanisme en présence d'inhibiteur. Ajouter la courbe correspondant au mécanisme sans inhibiteur. Commenter les courbes obtenues.

2.2 Synthèse stéréocontrôlée d'un inhibiteur

L'acide 2-amino-4-phénylbutyrique (ou homoalanine [1]) inhibe certains enzymes. Afin d'étudier la reconnaissance de cette structure par les molécules-cibles, la synthèse stéréocontrôlée de l'homoalanine et de ses homologues a été entreprise dans le but de tester l'activité biologique



2.2.1 Les α -amino-acides naturels appartiennent à la série L. Indiquer la signification de cette propriété.

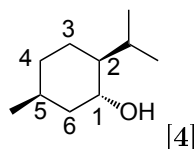
La synthèse de l'homoalanine commence par la réaction d'un réactif de GRIGNARD, le phényl-bromomagnésium, avec l'oxirane pour donner, après hydrolyse, l'alcool [2].



2.2.2 Sur la base de l'électronégativité des atomes de carbone et magnésium, indiquer la polarisation de la liaison carbone-magnésium. En déduire la nature (électrophile ou nucléophile) du réactif de GRIGNARD. Proposer un mécanisme pour la formation de [2].

Électronégativité (échelle de PAULING) : $\chi_{(C)} = 2,55$; $\chi_{(Mg)} = 1,31$.

L'alcool [2] est transformé en un composé bromé, lequel est ensuite converti en un nouveau réactif de GRIGNARD [3] ($C_6H_5-CH_2-CH_2-MgBr$) utilisé dans l'étape suivante. Cette étape-clé utilise un composé chiral abondant, le menthol [4] comme inducteur asymétrique.

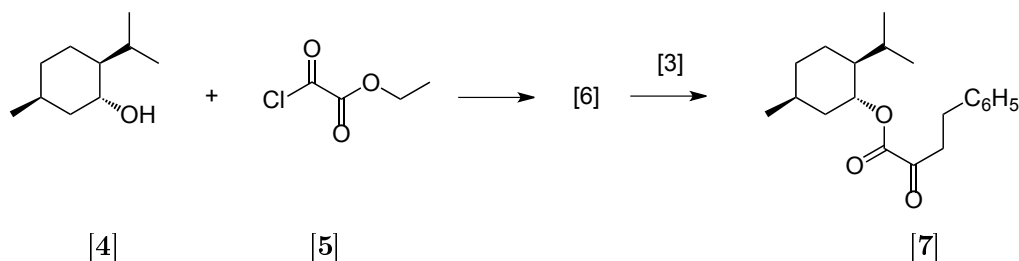


2.2.3 Indiquer les centres stéréogènes du menthol et leurs descripteurs stéréochimiques (*utiliser la numérotation fournie dans le dessin pour la justification des descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes*)

2.2.4 Représenter le conformère chaise du menthol [4] de plus basse énergie.

2.2.5 Dessiner le conformère chaise du menthol en équilibre avec celui de la question précédente.

Le menthol [4] est traité par le chloroglyoxylate de méthyle [5]. On obtient un diester noté [6] qui réagit avec un équivalent de [3] pour conduire au cétoester [7].



2.2.6 Donner la structure de [6]. Préciser le mécanisme de la réaction [6] + [3] \rightarrow [7].

[6] possède deux sites électrophiles sur lesquels [3] peut réagir mais une seule réaction est observée.

2.2.7 Expliquer l'origine de cette chimiosélectivité.

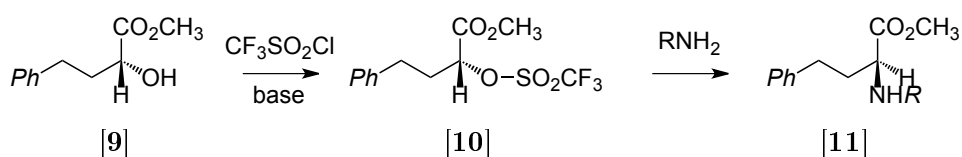
La fonction cétone de [7] est réduite par un borohydrure (schématiquement écrit sous la forme H^-) et, grâce à l'environnement chiral apporté par le groupe menthyle (rôle d'inducteur asymétrique), l'alcool stéréoisomère [8] est obtenu très majoritairement.

2.2.8 Quel est l'autre stéréoisomère (noté [8']) formé lors de cette réaction? Les stéréoisomères [8] et [8'] ont-ils des propriétés physiques (solubilité, point d'ébullition...) différentes ou identiques?

On place [8] dans le méthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide (noté H^+) et après réaction, on isole [9].

2.2.9 Quelle est la nature de la réaction [8] \rightarrow [9]. Préciser son mécanisme.

L'alcool [9] est ensuite transformé en amine [11] par activation de l'alcool au moyen d'un triflate [10] (groupe nucléofuge) puis réaction d'une amine sur le triflate intermédiaire [10].



2.2.10 Quel est le phénomène observé lors de la transformation [10] \rightarrow [11]? En déduire la loi de vitesse de la réaction en accord avec la stéréochimie.

2.2.11 Indiquer le mécanisme de la réaction précédente.