

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME
Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Afin d'améliorer les performances des sportifs, il est nécessaire de comprendre des phénomènes physicochimiques mis en jeu lors de pratiques sportives. Ce sujet aborde différents aspects de la chimie et de la physique au service du sport.

Ce problème est constitué de quatre parties indépendantes :

Partie A : L'ATP comme source d'énergie

Partie B : Synthèse d'un bronchodilatateur, le Salbutamol

Partie C : Bilan thermique d'un sportif

Partie D : Lancer du « poids »

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : L'ATP comme source d'énergie

Document 1 : ATP et précurseurs

Extrait du site de la Société Chimique de France

<https://www.societechimiquedefrance.fr/ATP-et-precurseurs.html>

L'énergie n'a pas de prix ! Nous fabriquons notre propre poids d'ATP par jour pour vivre et, si elle s'usait trop vite, plusieurs dizaines de tonnes de la nanomachine qui la produit. L'adénosine triphosphate ou ATP est le vecteur énergétique de tout organisme vivant, des bactéries à la baleine bleue, des phymocètes aux séquoias géants.

De son vrai nom adénosine triphosphate, l'ATP est un mononucléotide diphosphorylé du métabolisme intermédiaire découvert en 1929 par Karl Lohmann. Véritable « monnaie énergétique de la cellule » pour reprendre l'expression du biochimiste Albert Szent-Gyorgyi, ce composé assure la fourniture d'énergie pour la plupart des réactions assurant le fonctionnement de tout être vivant.

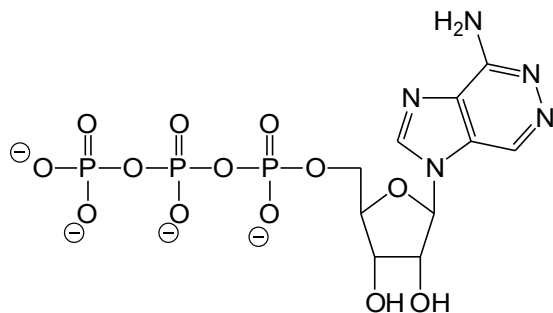
La réaction d'hydrolyse de l'adénosine triphosphate en adénosine diphosphate, ADP, et phosphate inorganique est une réaction exergonique dont **la variation d'enthalpie libre dans un état standard apparent est d'environ -15 calories par gramme d'ATP hydrolysé.**

En tenant compte des formes prédominantes au pH physiologique, l'équation-bilan de l'hydrolyse de l'ATP, notée (1), s'écrit :

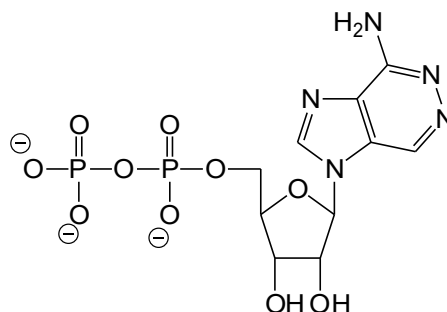


La constante thermodynamique d'équilibre K°_1 de la réaction (1) à 25 °C est égale à $2,20 \cdot 10^{-2}$.

Les cellules régénèrent ensuite l'ATP à partir de l'ADP essentiellement de trois manières différentes : par phosphorylation oxydative dans le cadre de la respiration cellulaire, par photophosphorylation dans le cadre de la photosynthèse, et par phosphorylation au niveau du substrat au cours de certaines réactions chimiques exergoniques, par exemple au cours de la glycolyse ou du cycle de Krebs. **Ainsi, le corps humain ne contient à chaque instant qu'environ 50 g d'ATP** mais consomme et régénère chaque jour de l'ordre de son propre poids en ATP.



Structure de l'ATP⁴⁻



Structure de l'ADP³⁻

A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental, en déduire sa position dans la classification périodique.

A2. Écrire une formule de Lewis de l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , l'atome de phosphore étant central et lié uniquement à des atomes d'oxygène. Représenter l'ion moléculaire dans le modèle VSEPR et nommer sa géométrie autour de l'atome de phosphore.

A3. Discuter de la nature et de la longueur des quatre liaisons phosphore/oxygène de l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} .

A4. Tracer le diagramme de prédominance en fonction du pH de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Indiquer la forme prédominante au pH physiologique de 7,4.

A5. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction (1) à 25 °C, notée $\Delta_r G^\circ_1$.

A6. Exprimer l'enthalpie libre de réaction de la réaction (1) notée $\Delta_r G_1$ en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_1$ et des concentrations en ATP^4 , ADP^{3-} , HPO_4^{2-} et H^+ .

A7. Rappeler la convention sur la valeur des concentrations de l'état standard. Les biochimistes définissent l'état standard apparent comme l'état standard à pH égal à 7,0, c'est-à-dire que les concentrations des espèces sont celles de l'état standard sauf pour H^+ . Calculer l'enthalpie libre standard apparente de réaction de la réaction (1) à 25°C, notée $\Delta_r G^{\circ\prime}_1$.

On considère un système siège d'une transformation isotherme et isobare au cours de laquelle il échange avec le milieu extérieur du travail des forces pressantes noté W_p , de l'énergie thermique notée Q et du travail autre que celui des forces pressantes noté W' .

A8. Par application du premier principe de la thermodynamique, exprimer la variation d'énergie interne ΔU .

A9. Établir dans ces conditions l'expression de la variation d'enthalpie ΔH en fonction éventuellement de W_p , Q et W' .

A10. Par application du second principe, exprimer dans ces conditions Q en fonction de T , ΔS et S_c , où S_c est l'entropie créée.

A11. Par définition, donner l'expression de G , puis établir l'expression de la variation d'enthalpie libre ΔG pour une transformation isotherme en fonction de T , ΔH et ΔS .

A12. Montrer que pour une transformation isotherme et isobare ΔG est égal à $W' - T.S_c$.

A13. Montrer que le travail récupérable $W_{\text{récup}}$ égal à $-W'$ est majoré. On notera le travail maximal récupérable W_{max} , l'exprimer en fonction de ΔG .

On considère qu'il se produit une réaction d'hydrolyse de l'ATP dans le système.

On rappelle l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

A14. Simplifier cette expression dans le cas d'une réaction chimique isotherme, isobare et d'un système maintenu dans les conditions standard apparentes.

A15. En déduire la valeur numérique du travail maximal récupérable par gramme d'ATP hydrolysé. Vérifier la cohérence avec la valeur annoncée dans le document 1.

L'état standard apparent n'est pas représentatif des conditions intracellulaires.

On considère un milieu physiologique tel que :

$$[\text{ATP}^{4-}] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ADP}^{3-}] = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,4$$

La concentration totale en espèces phosphatées inorganiques est égale à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A16. Calculer la concentration en HPO_4^{2-} dans ce milieu physiologique.

A17. Calculer l'enthalpie libre de réaction de la réaction (1) à 25°C dans les conditions physiologiques, notée $\Delta_r G_{\text{physio}}$. En déduire le travail récupérable par gramme d'ATP hydrolysé, commenter.

Dans la suite de cette partie, on prendra la valeur disponible dans le document 1 pour l'énergie libérée par la réaction d'hydrolyse de l'ATP.

On estime qu'un homme dépense en moyenne 2500 kcal par jour.

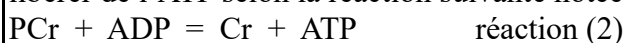
A18. Calculer la masse d'ATP nécessaire à la libération d'une telle énergie. Commenter.

A19. Calculer en combien de temps l'organisme doit renouveler son stock d'ATP.

Document 2 : La phosphocréatine

Les réserves d'ATP sont très faibles. Lors d'un effort, la resynthèse de l'ATP est nécessaire. Il existe trois filières de resynthèse : la filière anaérobie alactique, la filière anaérobie lactique et la filière aérobie.

La filière anaérobie alactique repose sur la phosphocréatine, notée PCr. Cette molécule permet de libérer de l'ATP selon la réaction suivante notée (2) :



Cette filière de production d'ATP est utile pour un effort intense et court d'une dizaine de secondes. En effet, les réserves de phosphocréatine dans les cellules musculaires restent faibles, environ 100 g.

La créatine, notée Cr est une molécule azotée fabriquée naturellement par le foie à partir de trois acides aminés : l'arginine (Arg), la glycine (Gly), et la méthionine (Met). La créatine se trouve aussi naturellement dans l'alimentation : dans la viande, la volaille et le poisson. La créatine se retrouve dans la circulation sanguine. Elle est ensuite phosphorylée dans le muscle par la créatine-phosphokinase selon le bilan inverse de la réaction (2) afin de reconstituer les réserves de phosphocréatine.

Après un épuisement complet de la phosphocréatine, il faut environ 2 minutes à l'organisme au repos pour reconstituer 90 % du stock de phosphocréatine.

A20. À l'aide des données disponibles dans le document 2, calculer la puissance que peut fournir l'organisme en utilisant la totalité du stock de phosphocréatine.

A21. On modélise la régénération de la phosphocréatine par une réaction d'ordre 1 vis à vis de la créatine et de constante de vitesse k . À l'aide des données disponibles dans le document 2, calculer numériquement la valeur de k , puis celle du temps de demi-réaction.

Données utiles à la partie A :

Numéro atomique :

$$\text{H} : 1 \quad \text{O} : 8 \quad \text{P} : 15$$

Constantes d'acidité de l'acide phosphorique H_3PO_4 :

$$K_{a1} = 10^{-2,1} \quad K_{a2} = 10^{-7,2} \quad K_{a3} = 10^{-12,3}$$

Masse molaire :

$$\text{ATP} : 507 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{phosphocréatine PCr} : 211 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conversion d'unités :

$$T (\text{K}) = 273 + T (^\circ\text{C})$$

$$1 \text{ cal (calorie)} = 4,19 \text{ J}$$

Constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Partie B : Synthèse d'un bronchodilatateur, le Salbutamol

Dans le cas d'un long effort, le processus aérobie se met en place afin de reformer les molécules d'ATP. Le débit de dioxygène est un paramètre important.

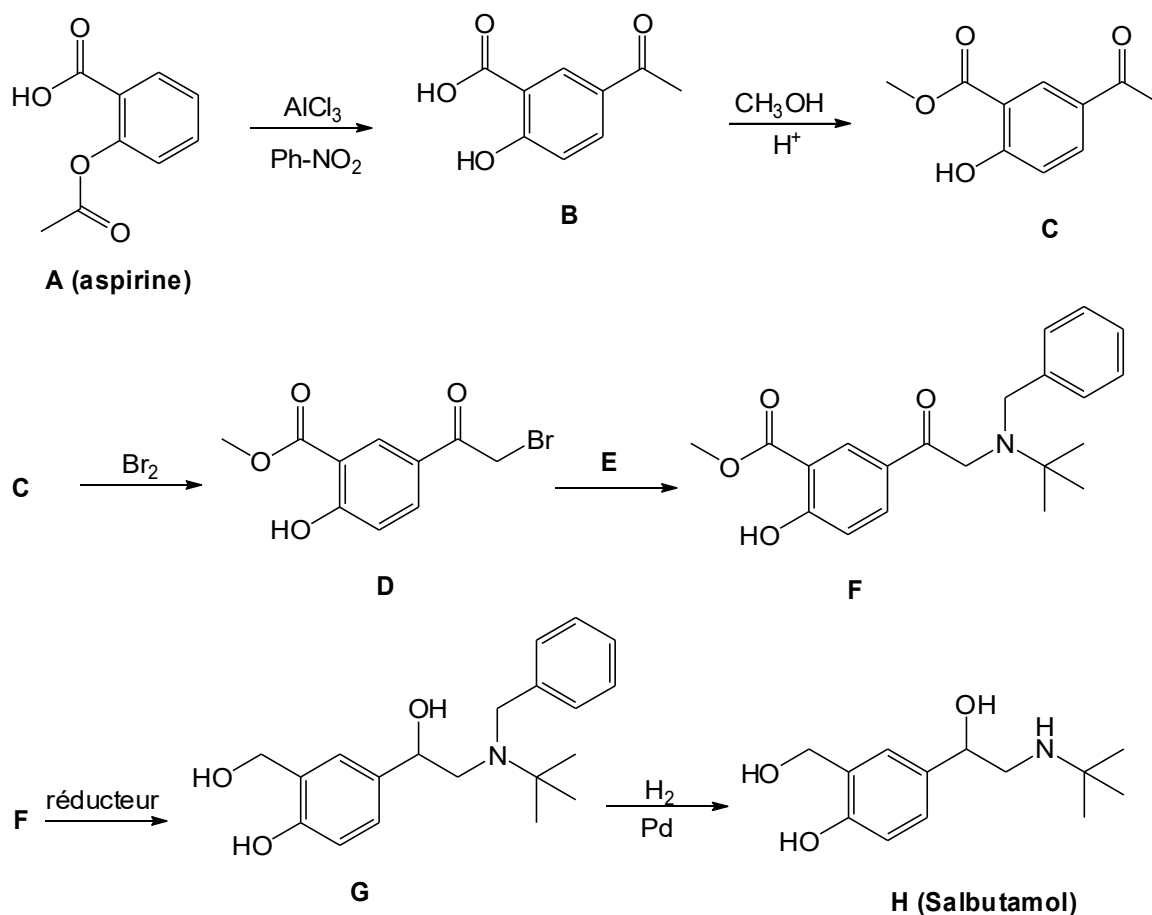
L'asthme est une maladie qui se manifeste entre autres par un gonflement des parois des bronches diminuant de débit de dioxygène disponible.

Le Salbutamol est une molécule qui permet de lutter contre ces crises d'asthme en agissant comme bronchodilatateur. Cette molécule fait partie de la liste des médicaments dits essentiels de l'OMS. Elle a pu aussi malheureusement être détournée et utilisée à des fins dopantes.

Une synthèse de la molécule de Salbutamol à partir de la molécule d'aspirine est reportée dans le document 3.

Lors de l'écriture des mécanismes, il est possible de simplifier à bon escient l'écriture des molécules.

Document 3 : Synthèse du Salbutamol à partir d'aspirine.



La première étape nécessite l'utilisation de trichlorure d'aluminium AlCl_3 dans le solvant nitrobenzène, Ph-NO_2 .

B1. Écrire la formule de Lewis du trichlorure d'aluminium, représenter la molécule à l'aide du modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

B2. Donner le nom de la réaction qui permet de passer de **B** à **C**. Écrire son mécanisme.

Le composé **C** présente une fonction carbonyle en équilibre avec sa forme énol.

B3. Écrire l'équation-bilan de l'équilibre de tautomérie céto-énolique entre **C** et sa forme énol.

B4. Proposer un mécanisme d'obtention de **D** par action du dibrome sur la forme énol de **C**.

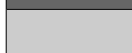
B5. Donner la formule topologique du réactif **E** permettant la formation de **F** à partir de **D**. Indiquer à quel type de réaction appartient cette étape, l'écriture du mécanisme n'est pas demandée.

B6. Le passage de **F** à **G** correspond à une réduction. À l'aide du document 4, proposer un ou plusieurs réducteurs susceptibles de réaliser cette étape.

B7. Expliquer comment la spectroscopie infrarouge permet de s'assurer de l'obtention de **G**.

B8. L'hydrogénation catalytique de **G** donne le Salbutamol **H**. Représenter les stéréoisomères du Salbutamol en précisant la relation de stéréochimie qui les lie et leur proportion relative.

Document 4 : Liste de réducteurs utilisés en chimie organique

	réduit
	réduit difficilement ou partiellement
	ne réduit pas

	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	amide	chlorure d'acyle	alcène	cycle aromatique
NaBH ₄ dans l'éthanol								
LiAlH ₄ dans l'éther suivi d'une hydrolyse acide								
BH ₃ dans le THF								
H _{2(g)} avec Ni _(s)								

Données utiles à la partie B :

Numéro atomique :

Al : 13 Cl : 17

Infrarouge (nombre d'onde de vibration de quelques liaisons) :

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H (alcool)	3200-3650	forte (large)
O-H (acide carboxylique)	2600-3200	forte (très large)
C=O ester	1730-1750	forte
C=O aldéhyde	1720-1740	forte
C=O ester conjugué	1715-1730	forte
C=O cétone	1705-1725	forte
C=O aldéhyde conjugué	1680-1705	forte
C=O cétone conjuguée	1665-1685	forte
C=C alcène	1645-1675	moyenne
C=C alcène conjugué	1635-1650	moyenne

Partie C : Bilan thermique d'un sportif

La thermorégulation d'un athlète est étudiée sur un vélo d'appartement ce qui permet d'éviter de devoir prendre en compte l'étude de l'influence de la vitesse.

En l'absence de variation d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle, le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé relie la variation d'énergie interne de ce système aux échanges avec le milieu extérieur.

C1. Rappeler l'expression du premier principe pour une transformation élémentaire en précisant les différentes grandeurs physiques qui interviennent.

On suppose que la puissance thermique dégagée par les muscles est égale aux trois quarts de la puissance mécanique algébrique P fournie par le cycliste. Cette puissance thermique de valeur absolue $\frac{3|P|}{4}$ est reçue par le cycliste.

Nous allons modéliser le corps d'un cycliste par un solide homogène de capacité thermique C , de température θ , en contact avec l'atmosphère de température constante $\theta_0 \leq \theta$ (en °C). Nous ne prendrons pas en compte dans un premier temps la transpiration mais les transferts thermiques par conduction et convection entre le cyclisme et l'atmosphère au niveau de la peau ; ces transferts sont proportionnels :

- à l'écart de température entre la surface de la peau et l'air ;
- à la surface de contact S entre le cycliste et l'air ;
- et à la durée considérée.

Cette loi de transfert thermique (dite loi de Newton) est donc de la forme $\delta Q = h.(\theta_0 - \theta).S.dt$ où δQ représente les échanges thermiques entre le cycliste et l'atmosphère entre t et $t + dt$, et h un paramètre constant positif.

La capacité thermique totale notée C du cycliste est évaluée à $C = 300 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

C2. Donner l'expression du transfert thermique élémentaire échangé avec les muscles, noté δQ_m pendant la durée dt en fonction de la puissance mécanique P .

C3. Dans l'application du premier principe de la thermodynamique au cycliste, seuls les transferts thermiques reçus par le cycliste doivent être pris en compte. Montrer alors que l'équation différentielle vérifiée par la température du solide est de la forme : $\frac{d\theta}{dt} + a\theta = b$, où $a = \frac{hS}{C}$ et

$$b = \frac{hS\theta_0}{C} - \frac{3P}{4C}.$$

C4. À partir de cette équation différentielle, justifier qu'il est possible de déterminer un temps caractéristique de l'évolution de la température du cycliste. Donner son expression et sa valeur numérique si $h = 11 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $P = -400 \text{ W}$, $S = 0,7 \text{ m}^2$ (1,80 m pour 80 kg) et $\theta_0 = 20 \text{ °C}$.

C5. Déterminer la température finale du cycliste.

C6. Conclure sur la validité du modèle.

On envisage désormais un aspect supplémentaire de la régulation thermique avec la sudation et l'évaporation de la sueur tout en conservant la conduction et la convection.

C7. À température et pression constantes, la vaporisation d'un liquide en gaz est-elle un changement d'état qui nécessite de recevoir de l'énergie ou qui en cède ?

C8. Quel est le nom du changement d'état qui fait passer un corps pur de l'état gazeux à l'état liquide ?

L'enthalpie massique de vaporisation de la sueur, notée $\Delta_{\text{vap}}h(T_c)$, vaut $2450 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ à la température T_c considérée dans cette étude.

On introduit le débit massique de sueur noté D_m afin d'ajouter un nouveau transfert thermique dans le bilan.

Le régime stationnaire est atteint, il n'y a pas d'accumulation de sueur sur la peau et le débit massique est constant.

C9. Écrire le nouveau bilan d'énergie à partir du premier principe de la thermodynamique. On suppose que la présence de la sueur ne modifie pas les autres termes énergétiques de conduction et de convection.

C10. En déduire l'expression du débit massique et calculer sa valeur numérique pour maintenir la température θ_c . On prendra $\theta_c = 37^\circ\text{C}$.

C11. On assimile la sueur à de l'eau dont la masse volumique est $\rho = 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Exprimer puis calculer le volume de sueur nécessaire pour maintenir la température du corps à θ_c . Conclure.

Partie D : Lancer du « poids »

Pour éviter les confusions, nous appellerons « boulet » le projectile étudié afin de réserver le mot « poids » à la force de pesanteur.

Une athlète, de hauteur H bras levé, lance un boulet de masse m avec une vitesse initiale v_0 située dans le plan xOy , sous l'angle α par rapport au sol (figure 1). Le but de ce problème est d'étudier la modélisation d'un lancer puis de déterminer les conditions du « meilleur lancer ».

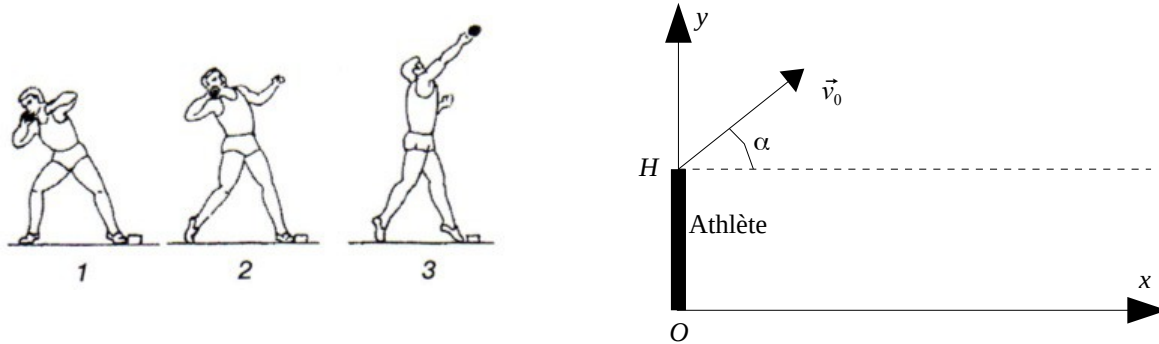


Figure 1 : Les trois phases finales du lancer du boulet et la modélisation mécanique pour l'étude du mouvement.

La surface de la Terre, horizontale et plane, est confondue avec le plan (Ox, Oz) . Le trièdre orthonormé (Ox, Oy, Oz) lié au sol terrestre sera supposé galiléen. L'intensité g du champ de pesanteur terrestre est considérée comme constante.

Étude du lancer

On suppose que le boulet n'est soumis qu'à la force de pesanteur dès qu'il a quitté la main de l'athlète.

Les conditions initiales du mouvement correspondent à l'instant et au point de l'espace où le boulet est lâché.

D1. Déterminer la nature du mouvement du boulet selon l'axe Ox .

D2. Au sommet S de la trajectoire, donner la valeur de la composante verticale de la vitesse du boulet, puis exprimer, en fonction de v_0 , g et α , la durée T_S nécessaire depuis le lancer pour que le boulet atteigne le sommet S .

On note (x_S, y_S) les coordonnées du sommet S de la trajectoire du boulet.

D3. Établir l'expression de l'abscisse x_S en fonction de v_0 , g et α .

D4. Énoncer le théorème de l'énergie mécanique.

D5. Calculer l'énergie mécanique du boulet à l'instant où il quitte la main de l'athlète. On supposera l'énergie potentielle du poids nulle au niveau du sol.

D6. En utilisant les résultats des questions précédentes, déterminer l'expression de la coordonnée y_S en fonction de H , v_0 , g et α .

D7. Application numérique : pour le cas $\alpha = 30^\circ$, calculer les valeurs numériques de T_S , x_S et y_S .

Détermination du meilleur lancer

On cherche à déterminer l'angle α_m qui est une valeur de l'angle α qui permet de réaliser le meilleur lancer pour une vitesse initiale v_0 fixée. On suppose α compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$.

D8. À partir des équations horaires du mouvement $x(t)$ et $y(t)$, exprimer l'équation $y(x)$ de la trajectoire du boulet.

D9. Établir l'équation du second ordre régissant la coordonnée x_C du point de chute du boulet sur le sol. On mettra cette équation sous la forme : $A x_C^2 + B x_C + C = 0$, avec $A = \frac{g}{2 v_0^2}$, B et C étant des paramètres ne dépendant que de H et α .

Une étude mathématique de cette équation permet d'exprimer la valeur maximale de x_C notée x_{Cm} qui correspond au meilleur lancer. On montre que : $x_{Cm} = \frac{2 H \cos(\alpha_m) \sin(\alpha_m)}{\cos^2(\alpha_m) - \sin^2(\alpha_m)}$ équation (1)

À partir de l'équation de la trajectoire, et en imposant les conditions des valeurs de x_{Cm} et α_m on peut établir la relation : $\tan^2(\alpha_m) = \frac{1}{1 + aH}$ équation (2)

avec $a = \frac{2g}{v_0^2}$ équation (3).

D10. Montrer par une analyse dimensionnelle que l'expression de l'équation (3) conduit bien à une dimension correcte pour cette grandeur.

D11. Établir l'expression $x_{Cm} = \frac{v_0}{g} \sqrt{v_0^2 + 2gH}$. On pourra préalablement exprimer x_{Cm} en fonction de $\tan(\alpha_m)$ à partir de l'équation (1), puis utiliser les équations (2) et (3).

D12. Étudier qualitativement l'influence de la taille de l'athlète sur le meilleur lancer.

D13. Application numérique : calculer x_{Cm} et α_m à partir des données du problème.

Données utiles à la partie D :

Pour les applications numériques on prendra :

$$m = 4,0 \text{ kg}$$

$$v_0 = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$H = 2,0 \text{ m}$$

Le record du monde féminin du lancer du poids est actuellement de 22,63 m.

FIN DU SUJET