Concours e3a-Polytech, France

Session 2026, filière PC

Physique et chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Physique, partie I : magnétisme terrestre et aurores polaires
- Physique, partie II : Ångström, Rydberg et Bohr
- Physique, partie III : ondes de gravité dans un fjord norvégien
- Chimie, problème 1, partie I : synthèse du resvératrol
- Chimie, problème 1, partie II : dosage des polyphénols par la méthode de Folin-Ciocalteu
- Chimie, problème 2, partie I : synthèse de l'acide aspartique
- Chimie, problème 2, partie II : cinétique de racémisation de l'acide aspartique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2026/physique-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

e3a POLYTECH

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE ET CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont interdites.

Le sujet est composé d'une partie physique et d'une partie chimie. La partie chimie est composée de deux problèmes.

- Tout résultat donné dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le ou la candidat(e).
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ou avec une unité fausse ne sont pas comptabilisés.

Physique

Physique en Scandinavie

Introduction

La Scandinavie est la région historique et culturelle d'Europe du Nord qui comprend le Danemark, la Norvège et la Suède. Nous verrons dans ce sujet quelques aspects de la physique auxquels se sont intéressés, en leur temps, certains physiciens de ces trois pays.

La **partie I** de ce sujet concerne quelques aspects simples du magnétisme terrestre et son influence sur les aurores polaires, phénomènes lumineux extraordinaires, couramment observés en Scandinavie, et aussi ces derniers temps en France.

La **partie II** s'intéresse au modèle de Bohr et à son application.

La **partie III** s'intéresse aux ondes de gravité qui se propagent sur l'eau des fjords au passage d'un bateau de croisière.

Les résultats numériques peuvent être donnés avec un seul chiffre significatif.

- Moment magnétique terrestre : $M = 7{,}9 \cdot 10^{22}$ A·m^2
- Champ magnétique au pôle Nord géographique : $B_0 = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$ T
- Rayon de la Terre : $R_T = 6\,400$ km
- Rayon du noyau terrestre : $R_N = 500$ km
- Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H·m^{-1}
- Masse d'un électron : $m_e = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg
- Masse d'un proton : $m_p = 2\,000 m_{e^-}$
- Charge d'un électron : $q_{e^-} = -e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C
- Charge d'un proton : $q_p = +e = +1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

Tableau 1- Quelques données utiles

Partie I - Magnétisme terrestre et aurores polaires

Les aurores polaires (dites « boréales » au nord et « australes » au sud) sont des phénomènes lumineux spectaculaires **(Figure 1)**, visibles depuis le sol mais qui ont lieu dans la haute atmosphère, entre 80 et 400 km d'altitude. C'est le physicien norvégien Kristian Birkeland (1867-1917) qui le premier a eu l'idée d'une expérience de laboratoire pour expliquer l'origine des aurores polaires et leur lien avec le Soleil.



Figure 1 - Aurores boréales (Source : https://www.futura-sciences.com)

Citons un court extrait de l'ouvrage sur les aurores polaires de Fabrice Mottez, astrophysicien :
« Le Soleil envoie en permanence un vent très rapide et peu dense de matière dans l'espace. Ce vent est composé de particules : électrons, protons, et de quelques noyaux d'hélium. La Terre est exposée à ce vent et en capte une partie… Mais la Terre a un champ magnétique. Il est à l'origine d'une vaste région autour de la Terre appelée magnétosphère. Celle-ci dévie une grande partie du vent, comme le ferait un bouclier. Du vent parvient quand même à entrer et des électrons et des protons d'origine solaire se trouvent piégés dans la magnétosphère, comme dans une cage… Les électrons accélérés vers la Terre sont guidés par le champ magnétique terrestre vers les régions de hautes latitudes. Ils sont la cause des aurores. En arrivant dans la haute atmosphère terrestre, chacun de ces électrons percute un grand nombre d'atomes qui gagnent une partie de l'énergie des électrons, et la réémettent en produisant la lumière des aurores. »
Source : *Aurores polaires*, Fabrice Mottez (2017, éditions Belin)

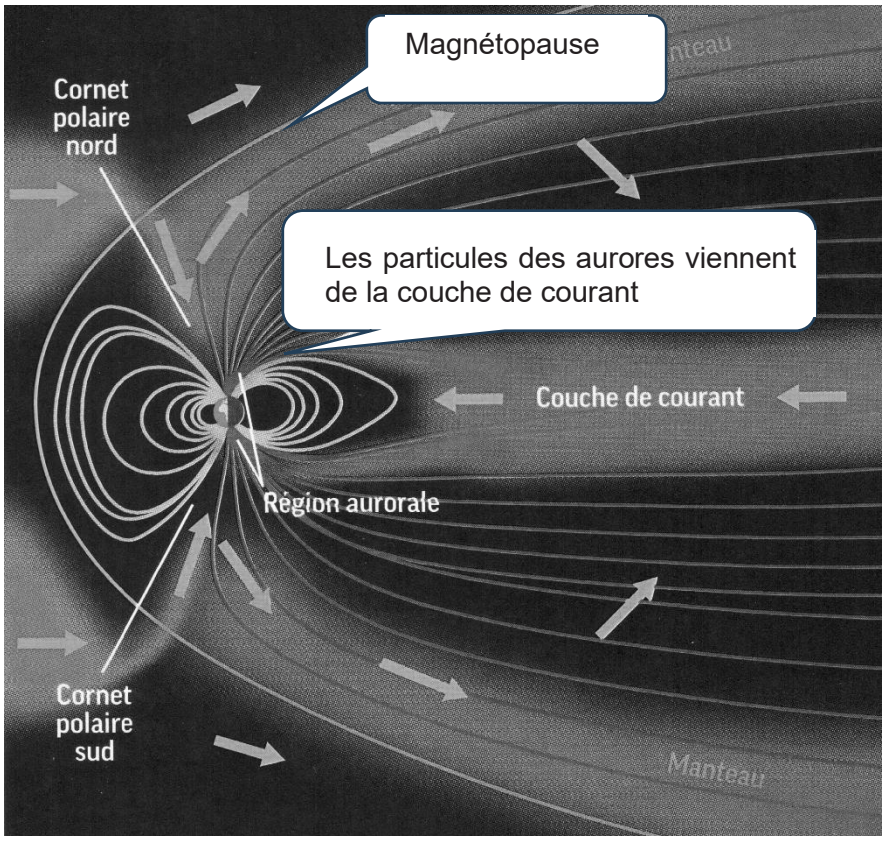


Figure 2 - Vue d'ensemble du trajet des particules issues du vent solaire. Le Soleil, non représenté ici, est à gauche (Source : d'après *Aurores polaires*, Fabrice Mottez (2017, éditions Belin))

L'étude des aurores polaires est très complexe, nous allons aborder ici uniquement quelques aspects simples de la physique de ces phénomènes.

Q1. Rappeler les formes locales des quatre équations de Maxwell ainsi que leurs noms.

Q2. Rappeler la définition d'une ligne de champ magnétique $\vec{B}$. Dessiner, sans justification sur votre copie, l'allure de quelques lignes de champ magnétique dans les trois cas suivants : un fil horizontal supposé infini, une spire circulaire, un solénoïde long. On indiquera dans chaque cas le sens de parcours du courant d'intensité I positive.

Q3. Déterminer soigneusement l'expression du champ magnétique $\vec{B}$ créé en tout point de l'espace par un fil très fin horizontal supposé infini, parcouru par un courant constant d'intensité I. On se placera dans les coordonnées cylindriques habituelles (r, θ, z) de la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$, l'axe (O, z) sera confondu avec le fil et dans le même sens que le courant.

Le champ magnétique terrestre, appelé aussi champ géomagnétique, est modélisé ici par le champ d'un dipôle magnétostatique de moment magnétique $\vec{M} = -M\vec{e}_z$ situé au centre *O* de la Terre, assimilée à une sphère de rayon R_T. Ce moment magnétique est dû aux mouvements intra-planétaires du noyau sphérique fluide de rayon R_N. Un point *P* est repéré sur Terre ou dans l'espace par les coordonnées sphériques habituelles (r, θ, φ) de la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$, l'axe (O, z) est orienté sud-nord. Les notations sont celles des **figures 3 et 4** ci-dessous :

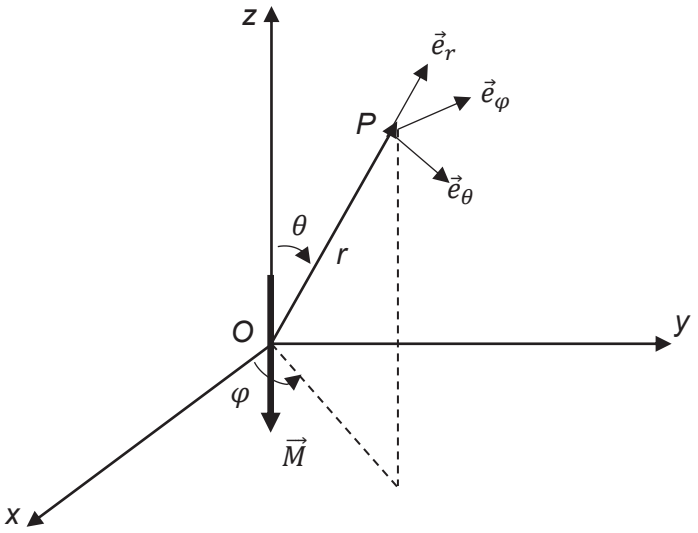


Figure 3 - Coordonnées sphériques et position du vecteur $\vec{M}$

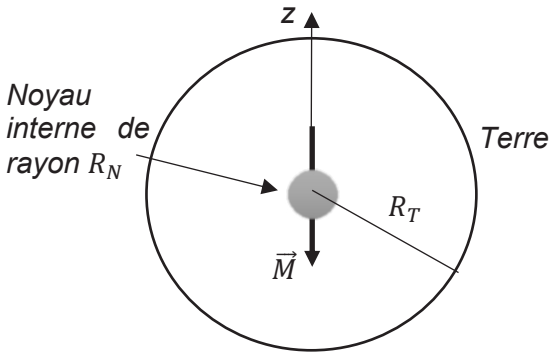


Figure 4 - La Terre et son noyau fluide

On donne l'expression du champ magnétique d'un dipôle magnétique de moment dipolaire $\vec{M}$ au point $P(r, \theta, \varphi)$:

$$\vec{B}(P) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left(3(\vec{M}.\vec{e}_r)\vec{e}_r - \vec{M}\right).$$

Q4. Exprimer les coordonnées de $\vec{B}(P)$ dans la base sphérique en tout point de la surface terrestre. Retrouver ensuite la valeur de M annoncée dans le **tableau 1**.

Q5. On suppose que le moment M est dû à des courants volumiques de densité j circulant dans le noyau terrestre. On admet une relation entre j et R_N de la forme : $M = j^{\alpha} {R_N}^{\beta}$. Déterminer par analyse dimensionnelle les exposants α et β, puis en déduire la valeur de j. Comparer cette valeur de j avec celle correspondant à un fil conducteur de section $s = 1$ mm^2 parcouru par un courant d'intensité $i = 10$ mA. Commenter.

Q6. Dessiner sur votre copie, dans le plan (yOz) l'allure des lignes de champ magnétique créé par la Terre dans l'hypothèse d'un dipôle magnétique comme sur la **figure 4**, en précisant leur orientation. Citer deux différences essentielles avec les lignes de champ visibles sur la **figure 2**.

On cherche maintenant, toujours dans l'approche simplifiée utilisée ici, à comprendre pourquoi les particules chargées du vent solaire sont déviées par la magnétosphère, c'est-à-dire la région de l'espace sous le contrôle du champ magnétique terrestre, et qui sert de bouclier protecteur vis-à-vis de ces particules.

Q7. On se place en un point A du plan équatorial (xOy), à une distance $d = 6R_T$ du point O. Quelle est alors la valeur de l'angle θ ? Quelle est l'expression des coordonnées du champ magnétique dans la base sphérique $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$? Le calcul montre que $B(A) = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ T. Commenter.

On suppose que le point A de la question précédente se trouve dans la magnétopause, c'est-à-dire la frontière qui sépare la zone dominée par le vent solaire (partie gauche de la **figure 2**) de la zone d'influence du champ magnétique terrestre, la magnétosphère.
On va se placer au voisinage du point A et considérer le champ magnétique local comme étant uniforme et stationnaire, dans la direction et le sens de l'axe (Oz) selon la **figure 5** ci-dessous :

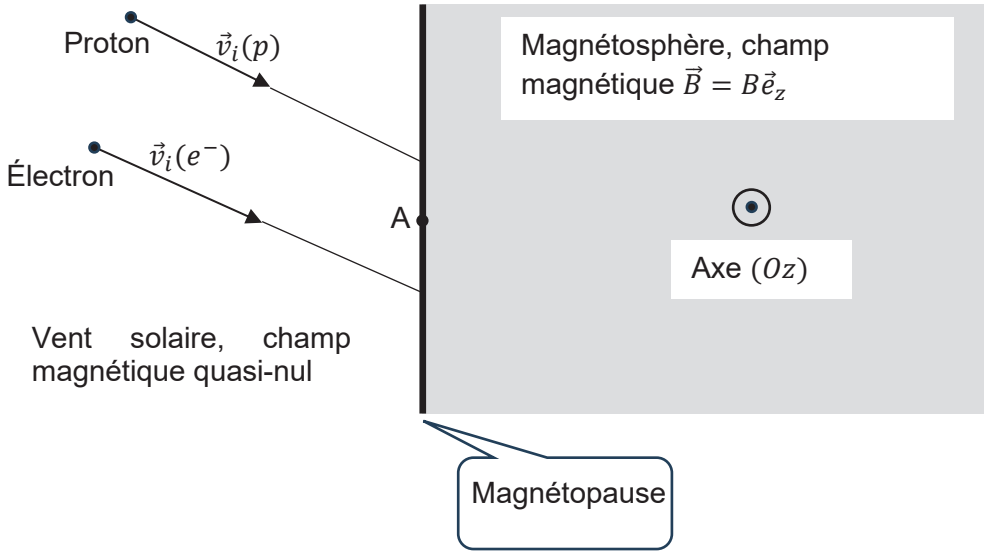


Figure 5 - Situation au voisinage du point A

Q8. Les particules incidentes du vent solaire, ici les protons et les électrons de la **figure 5**, arrivent avec des vitesses notées $\vec{v}_i(p)$ et $\vec{v}_i(e^-)$ respectivement, dans le plan (xOy) de la feuille. Dessiner sur votre copie, sans soucis d'échelle, mais avec cohérence, l'allure des trajectoires d'un électron et d'un proton, ainsi que leur sens de parcours respectif, qui permet d'expliquer le rôle de « bouclier » de la magnétosphère pour la Terre.
Déterminer les rayons des trajectoires supposées circulaires dans la magnétosphère pour chacune des particules. Calculer leurs valeurs respectives en utilisant la valeur du champ magnétique au point A donnée à la question **Q7**. On se placera dans la base locale cylindrique $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ et on supposera un vent solaire « rapide » où les particules ont une vitesse de 700 km·s^{-1}. Commenter.

Partie II - Ångström, Rydberg… et Bohr

« Anders Jonas Ångström (1814 - 1874) est un astronome et physicien suédois. Il est l'un des fondateurs de la spectroscopie. Il doit sa notoriété pour avoir établi un catalogue des raies de Fraunhofer du Soleil dans lequel il mesure les longueurs d'onde avec une unité de longueur égale à 10^{-10} m, qui fut par la suite dénommée l'ångström (symbole : Å).
Ångström a été le premier à obtenir le spectre d'une aurore boréale en 1867. Il a détecté la raie caractéristique jaune-verte à 557,7 nm, qui est parfois appelée raie d'Ångström ».
« Johannes Robert Rydberg (1854 - 1919) est un physicien suédois connu pour avoir mis au point, en 1888, une formule (la formule de Rydberg) qui relie entre elles les longueurs d'onde des raies spectrales de certains éléments du tableau de Mendeleïev ».
« Rydberg a découvert une loi qui rend compte des données expérimentales mais sans en connaître la signification physique. C'est le physicien danois Niels Bohr (1885 - 1962) qui justifie théoriquement en 1913 la formule de Rydberg en élaborant son modèle de l'atome d'hydrogène. »
(Source : d'après *Wikipédia*).

Dans cette partie, on va chercher à savoir si la couleur verte de certaines aurores boréales est due ou non à la présence d'hydrogène atomique dans la haute atmosphère. On utilise pour cela le modèle de Bohr.
Un proton fixe est placé à l'origine O d'un repère cartésien, associé à un référentiel galiléen (**Figure 6** ci-dessous). Un électron est en orbite circulaire autour du proton et soumis uniquement à la force de Coulomb exercée par ce dernier. Le moment cinétique de l'électron par rapport au point O est noté $\vec{L}_O$. Dans ce modèle, le moment cinétique est quantifié : $L_O = \vec{L}_O.\vec{e}_z = n\hbar$ avec n un entier naturel non nul et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck, ce qui fait qu'à chaque valeur de n correspond une orbite circulaire différente.

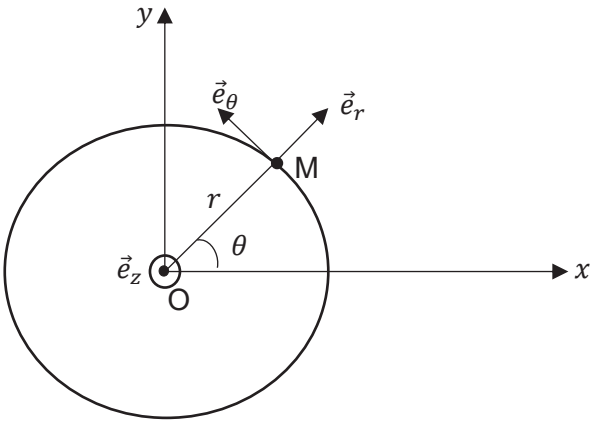


Figure 6 – Repérage du mouvement de l'électron placé en M autour du proton

Q9. Montrer que si la vitesse initiale de l'électron sur son orbite est dans le plan (xOy), alors la trajectoire de l'électron restera toujours dans ce plan. Montrer également que le mouvement circulaire de l'électron est uniforme.

Q10. Déterminer l'expression de la valeur v_n de la vitesse de l'électron en fonction du rayon de son orbite r_n, ε_0, m_e et de e.

Q11. Exprimer les énergies cinétique E_c, potentielle E_p et mécanique E_n de l'électron en fonction du rayon de son orbite r_n, ε_0 et de e.

Q12. Montrer que $r_n = a_0 n^2$. On donnera l'expression de a_0 appelé rayon de Bohr. Montrer que l'énergie mécanique E_n peut se mettre sous la forme : $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$. Déterminer l'expression de E_0. Donner deux conséquences physiques de ces expressions.

Q13. Déduire des calculs précédents la formule trouvée empiriquement par Rydberg lorsque l'atome d'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_p à un niveau d'énergie E_n :

$$\frac{1}{\lambda_{p\to n}} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

où n et p sont deux entiers non nuls avec $p > n$. Identifier l'expression de la constante de Rydberg R_∞ en fonction de E_0, h et de c.

Q14. Pour les radiations du domaine visible, $n = 2$. On donne : $\lambda_{3\to 2} = 656{,}3$ nm et $\lambda_{4\to 2} = 486{,}2$ nm. La raie verte trouvée par Ångström lors de ses études spectroscopiques des aurores boréales peut-elle être due à la présence d'hydrogène atomique dans la haute atmosphère terrestre ?

Donner deux « défauts » du modèle de Bohr. Pour une approche plus « réaliste », il faudrait utiliser l'équation de Schrödinger rappelée ci-dessous (dans le cas unidimensionnel) :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V\psi(x,t).$$

Quelle interprétation peut-on donner à la fonction $\psi(x,t)$? Quelle est sa dimension dans ce contexte ?

Partie III - Ondes de gravité dans un fjord norvégien

« Un fjord est une vallée unique, érodée par un glacier avançant de la montagne à la mer, qui a été envahie par la mer depuis le retrait de la glace.
L'aspect typique d'un fjord est celui d'un bras de mer étroit, plus ou moins ramifié, aux côtés très escarpés, qui s'avance dans les terres sur plusieurs kilomètres, parfois jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres. » (Source : d'après *Wikipédia*).



Figure 7 - Navire de tourisme naviguant dans un fjord de Norvège. (Source : *www.visitnorway.fr*)

La profondeur H de l'eau dans un fjord peut atteindre 1 300 m.
On s'intéresse dans cette partie à la propagation de vagues (ondes de gravité) de faible amplitude à la surface libre de l'eau d'un fjord (**figure 7).** On donne l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}.\overrightarrow{grad})\vec{v}\right)=\rho\vec{g}-\overrightarrow{grad}P+\eta\vec{\Delta}\vec{v} \qquad (1)$$

où ρ est la masse volumique de l'eau, $\vec{v}$ et P les champs des vitesses et de pression respectivement, $\vec{g}$ le champ de pesanteur et η la viscosité dynamique de l'eau.

Q15. À l'aide de l'équation (1), retrouver l'expression du nombre de Reynolds noté R_e. On pourra utiliser une vitesse caractéristique U et une longueur caractéristique L. Quelle est la signification de ce nombre ?

Dans le cadre de cette partie, l'écoulement sera supposé parfait et incompressible. La pression atmosphérique au-dessus de l'eau est notée P_0. La vitesse du vent est supposée nulle, la surface de l'eau, non perturbée et à l'équilibre, est plane et horizontale, d'altitude $z=0$. Le champ de pesanteur $\vec{g}=-g\vec{e}_z$ est uniforme.

Au passage de l'onde de gravité, la surface libre de l'eau se déforme par rapport à la situation à l'équilibre et on pose $z=h(x,t)$ l'équation de la surface libre perturbée.

La **figure 8** ci-dessous résume la situation :

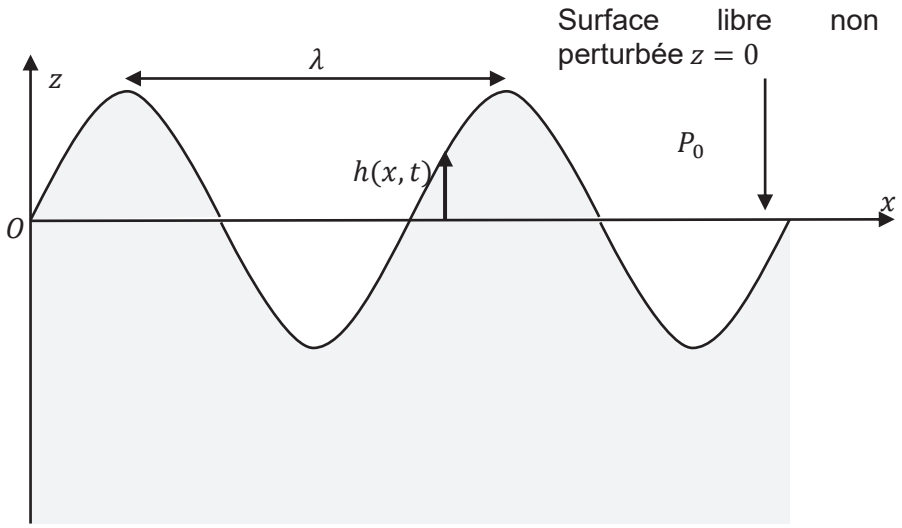


Figure 8 - Ondes de gravité et notations associées

On considère ici des ondes harmoniques d'amplitude a qui se propagent suivant l'axe (Ox), avec $a \ll \lambda$ où λ est la longueur d'onde. La dimension y n'intervient pas ici. Le fjord est supposé très profond, sa profondeur H est telle que : $H \gg \lambda$.
Dans le référentiel terrestre supposé galiléen, le champ des vitesses a pour expression :

$$\vec{v}(x,z,t)=v_x(x,z,t)\vec{e}_x+v_z(x,z,t)\vec{e}_z.$$

Le champ de pression dans l'eau est : $P(x,z,t)=P_e(z)+p(x,z,t)$ où $P_e(z)$ est la pression de l'eau à l'équilibre, sans vague, et $p(x,z,t)$ la perturbation de la pression par rapport à l'équilibre.

Q16. Que devient l'équation de Navier-Stokes dans l'hypothèse d'un écoulement parfait ? Écrire la nouvelle équation, dite équation d'Euler.

On va supposer dans toute la suite que le terme $(\vec{v}.\overrightarrow{grad})\vec{v}$ est négligeable devant le terme $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$.

Q17. Dans le cas où l'eau est à l'équilibre, sans perturbation, comment se simplifie l'équation d'Euler ? En déduire l'expression du champ de pression $P_e(z)$ en fonction de z et des constantes P_0, ρ et g.

Q18. En utilisant l'équation d'Euler, montrer que :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\overrightarrow{grad}p. \qquad (2)$$

Afin d'étudier plus en détail les ondes de gravité, on va supposer les perturbations sous forme sinusoïdale que l'on écrira en notation complexe :

$$\underline{p}(x,z,t) = f(z)e^{j(\omega t - kx)}, \qquad \underline{\vec{v}}(x,z,t) = \left[\underline{V_x}(z)\vec{e}_x + \underline{V_z}(z)\vec{e}_z\right]e^{j(\omega t - kx)}, \qquad \underline{h}(x,t) = ae^{j(\omega t - kx)}$$

où $j^2 = -1$, ω la pulsation et k la valeur du vecteur d'onde.

Justifier la possibilité d'utiliser les formes sinusoïdales proposées et en déduire l'expression en notation complexe que prend alors l'équation (2) ci-dessus.
Rappeler sans démonstration la relation traduisant l'incompressibilité d'un écoulement.
Déduire des expressions précédentes la relation suivante :

$$\frac{d^2 f(z)}{dz^2} - k^2 f(z) = 0.$$

Q19. Sachant que la perturbation p doit rester finie, montrer alors que l'expression réelle de la perturbation p de la pression s'écrit :

$$p(x,z,t) = Ae^{kz}\cos(\omega t - kx)$$

où *A* est une constante que l'on ne cherchera pas à déterminer à ce stade.
Montrer que : $e^{ka} \approx 1$. La pression étant continue au niveau de la surface libre de l'eau, montrer alors que : $A = a\rho g$.
À l'aide de l'expression en notation complexe trouvée en **Q18**, montrer que :

$$\underline{\vec{v}}(x,z,t).\vec{e}_z = -\frac{1}{j\omega\rho}\psi(z)e^{j(\omega t - kx)}$$

et déterminer l'expression de $\psi(z)$ en fonction de a, ρ, g, k et de z.

Q20. À l'interface entre l'eau et l'air, que traduit la relation $\underline{\vec{v}}(x,z,t).\vec{e}_z = \frac{\partial \underline{h}}{\partial t}$? En déduire que $\omega = (gk)^{\beta}$. Déterminer l'exposant β et vérifier l'homogénéité de cette relation. Comment appelle-t-on une telle relation ?

Q21. Rappeler la définition des vitesses de phase et de groupe. Déterminer celles-ci pour les ondes de gravité étudiées ici en fonction de g et de la valeur k du vecteur d'onde. Quelle est la relation simple qui relie ces vitesses ici ?

Chimie

PROBLÈME 1

Composition et propriétés des vins rouges

Le vin est une boisson alcoolisée obtenue par fermentation du raisin issu de la vigne viticole *Vitis vinifera*. Il s'agit d'une matrice très complexe composée de nombreuses molécules, notamment la famille des polyphénols responsables des propriétés organoleptiques du vin, c'est-à-dire sa couleur et ses arômes. Le vin est un produit alimentaire très règlementé tant au cours de son élaboration qu'avant sa commercialisation.
Ce problème est composé de deux parties indépendantes. La première traite de la synthèse d'un polyphénol présent dans le vin et la deuxième partie du dosage spectrophotométrique des polyphénols totaux présents dans un vin rouge par la méthode de Folin-Ciocalteu.

Partie I - Synthèse du resvératrol

Le resvératrol est un antioxydant puissant et naturellement présent dans le raisin. Il appartient à la famille des polyphénols puisqu'il porte plusieurs groupements hydroxyle sur un noyau aromatique : on parle de fonction phénol. Plus la durée de macération du raisin lors de la vinification est importante, plus le resvératrol est présent en concentration importante dans le vin rouge.

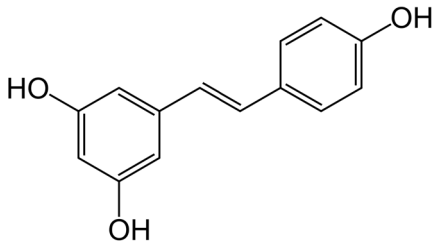


FIGURE 1 – Structure du resvératrol

Le resvératrol peut être synthétisé par la réaction de couplage organométallique de Heck dont le cycle catalytique est représenté dans le **document 1**.

La liste des abréviations utilisées dans cette partie est présentée dans le **tableau 1**.

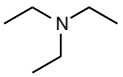
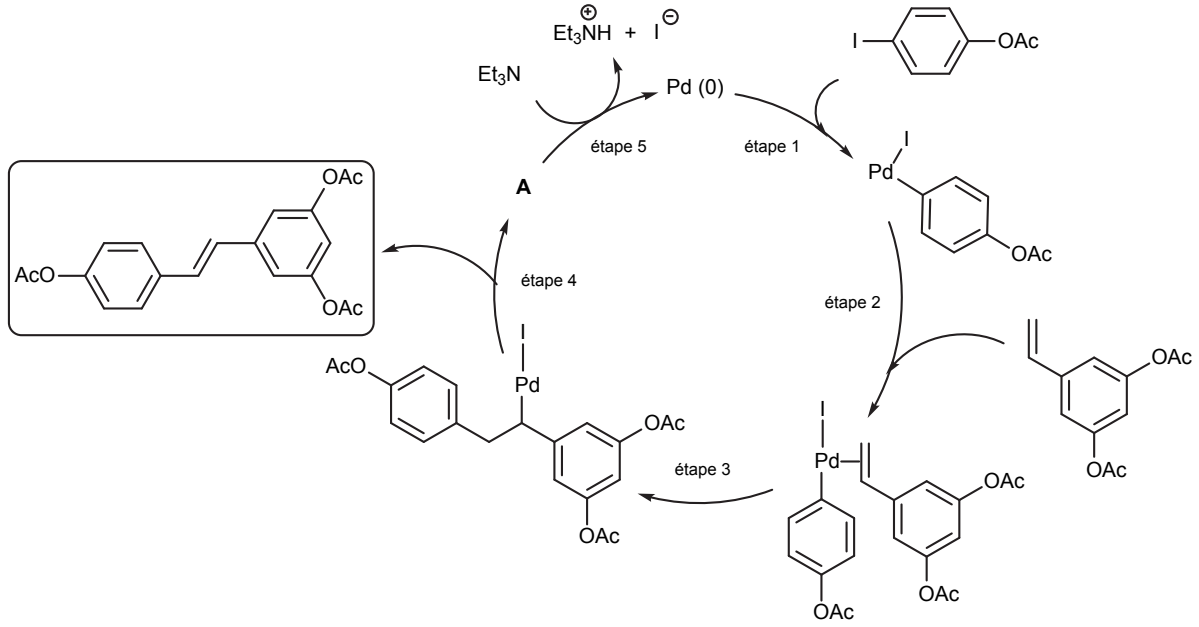
abréviation	nom	formule	abréviation	nom	formule
Ac	acétyle		Et_3N	triéthylamine	

TABLEAU 1 – Abréviations et structures des réactifs utilisés au cours de la synthèse

Document 1 - Couplage de Heck

La réaction de couplage de Heck entre le dérivé aryliodé et l'alcène, catalysée par un complexe de palladium (0) Pd(0) et en présence de triéthylamine Et_3N (N,N-diéthyléthanamine) se produit selon le cycle catalytique ci-dessous :



Q22. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'acétate de resvératrol à partir du cycle catalytique.

Q23. Déterminer la variation du nombre d'oxydation du palladium lors de l'étape 1.

Q24. Préciser la structure de l'intermédiaire **A**.

Q25. Nommer les actes élémentaires correspondant aux étapes 1, 2, 3, 4 et 5 du cycle catalytique.

Q26. Proposer des conditions de déprotection permettant de former le resvératrol à partir du produit de couplage de Heck. Nommer la réaction et écrire son mécanisme.

Partie II - Dosage des polyphénols par la méthode de Folin-Ciocalteu

Parmi les polyphénols présents dans le vin, on trouve les anthocyanes et les tanins, des molécules particulièrement importantes en œnologie puisqu'elles sont respectivement responsables de la couleur et de l'astringence d'un vin. L'astringence correspond à la sensation de sécheresse et de rugosité en bouche. Certains terroirs présentent une astringence particulièrement élevée en raison d'une concentration élevée en tanins. Cela donne une signature aux vins et les rend identifiables mais si un vin est trop astringent, il est désagréable à consommer.

La vinification est un processus physico-chimique très contrôlé par les vignerons pour s'assurer de la bonne qualité du vin. La concentration totale en polyphénols fait partie des éléments analysés. La méthode de Folin-Ciocalteu permet d'évaluer la concentration totale en composés phénoliques (sans disctinction de leur nature) par spectrophotométrie UV-visible en prenant pour étalon un polyphénol particulier : l'acide gallique.

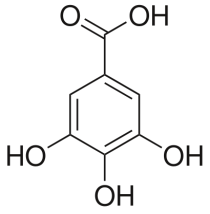


FIGURE 2 – Structure de l'acide gallique

Document 2 - Protocole de la méthode de Folin-Ciocalteu

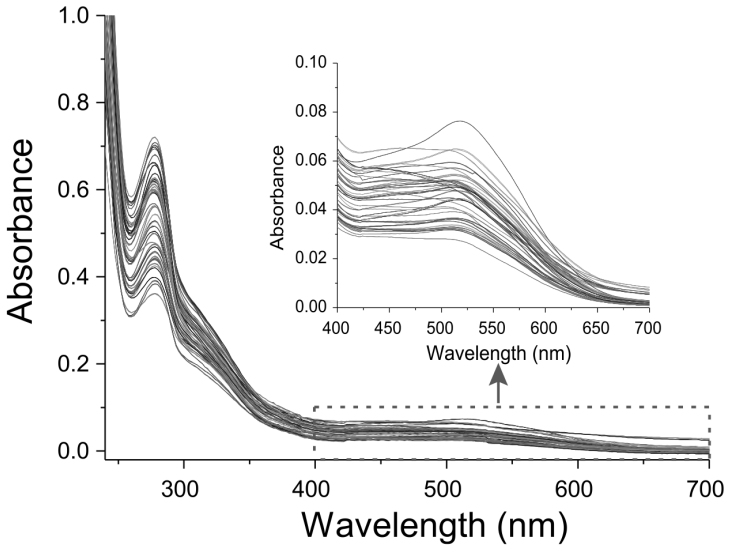
- À partir d'une solution mère d'acide gallique de concentration en masse C_m = 2,50 g · L^{-1}, préparer une gamme d'étalonnage de 10 solutions de concentration comprise entre 0 g · L^{-1} et 0,30 g · L^{-1}.
- Dans dix fioles jaugées de 10,0 mL, mélanger 1,0 mL de chaque solution d'acide gallique de la gamme, 0,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu et compléter avec une solution de carbonate de sodium à 4 % en masse.
- Dans une fiole jaugée de 10,0 mL, mélanger 1,0 mL de solution (S) préalablement diluée de vin rouge à analyser, 0,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu et compléter avec une solution de carbonate de sodium à 4 % en masse.
- Porter les onze solutions à 70 °C pendant 20 minutes.
- Mesurer l'absorbance des dix solutions étalon à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde λ = 760 nm.
- Tracer la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions étalon d'acide gallique.

Q27. Déterminer le volume de vin rouge à prélever pour préparer 10,0 mL de solution (S) de vin diluée au dixième.

Document 3 - Analyse spectrophotométrique de vins rouges dans le visible

Le réactif de Folin-Ciocalteu est un mélange d'acide phosphotungstique ($H_2PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique (H_3PMoO_{40}) qui est réduit en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}).

À titre comparatif, les spectres UV-visible d'autres vins rouges ont été enregistrés :



Hui-Wen Gu, *et al.*, *Geographical origin identification of Chinese red wines using ultraviolet-visible spectroscopy coupled with machine learning techniques*, Journal of Food Composition and Analysis, Volume 119, 2023

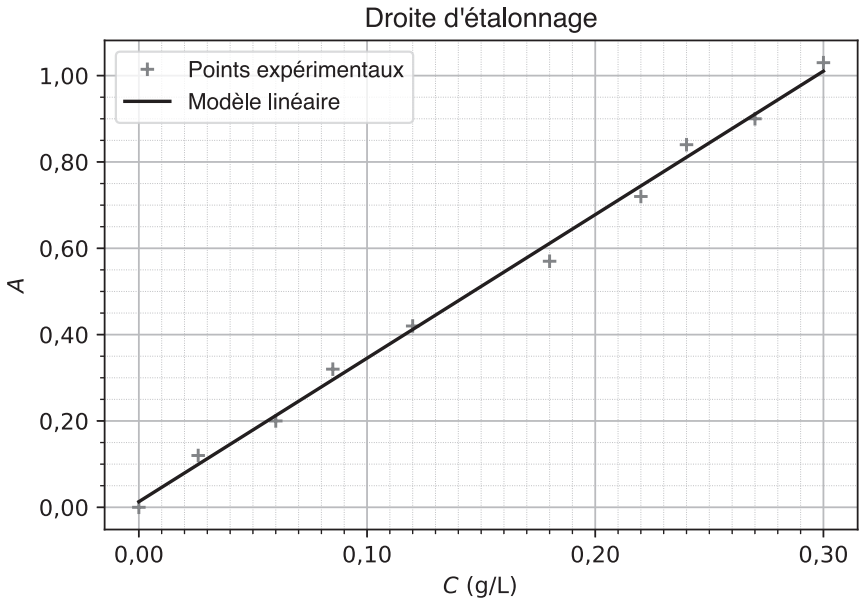
Q28. Justifier que, lors de la mise en œuvre de la méthode de Folin-Ciocalteu, la mesure de l'absorbance de l'échantillon soit réalisée à 760 nm.

Document 4 - Interprétation des résultats de l'analyse spectrophotométrique

Les résultats de la mesure de l'absorbance des dix solutions étalon d'acide gallique sont donnés dans le tableau ci-dessous :

solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
concentration en acide gallique ($g \cdot L^{-1}$)	0	0,026	0,060	0,085	0,120	0,180	0,220	0,240	0,270	0,300
absorbance	0	0,12	0,20	0,32	0,42	0,57	0,72	0,84	0,90	1,03

La droite d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en acide gallique est tracée à partir de ces points :



L'absorbance mesurée de l'échantillon de vin analysé est : $A = 0{,}52$.

Document 5 - Concentration en polyphénols totaux de différents vins rouges

À titre de comparaison, quelques concentrations en polyphénols totaux déterminées dans différents vins rouges de la région de Stefanesti en Roumanie sont présentées dans le tableau ci-dessous :

cépage	Cabernet-Sauvignon	Pinot Noir	Merlot	Feteasca Neagra
concentration en polyphénols totaux ($mg \cdot L^{-1}$)	2 578	2 241	1 473	1 768

Certains vins jeunes, issus de cépages comme le Cabernet-Sauvignon, peuvent atteindre des concentrations en polyphénols totaux de l'ordre de 4 $g \cdot L^{-1}$. Bien que la concentration en polyphénols ne soit pas le seul facteur à prendre en compte lorsqu'il est question d'astringence, on pourra considérer qu'au-delà d'une concentration de 2 $g \cdot L^{-1}$ un vin rouge peut être qualifié d'astringent.

Q29. Déterminer le plus précisément possible la concentration en polyphénols totaux, exprimée en concentration équivalente d'acide gallique, dans le vin analysé.

Q30. En déduire si le vin analysé est astringent.

PROBLÈME 2

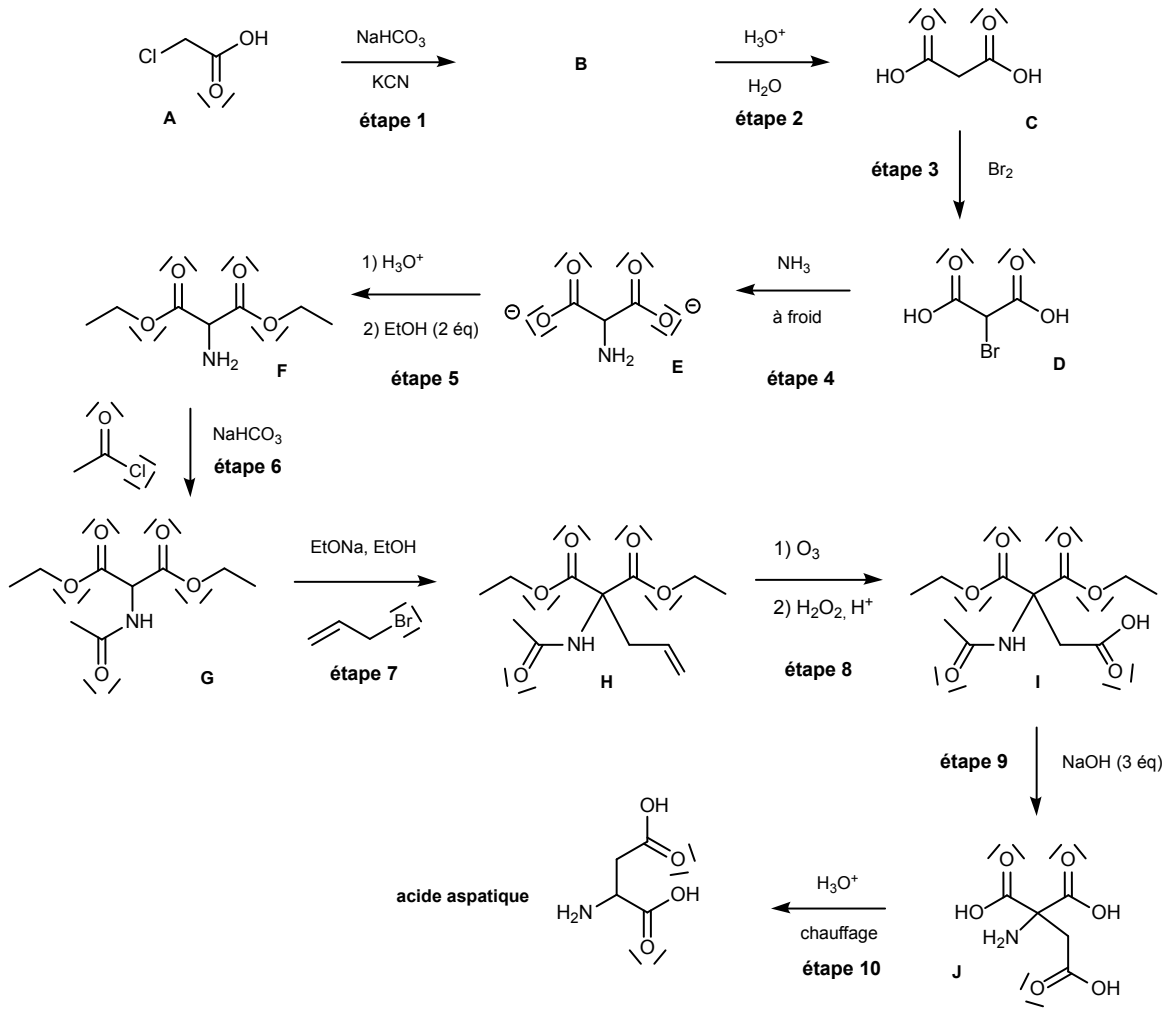
Synthèse et racémisation de l'acide aspartique

L'acide aspartique fait partie des acides aminés protéinogènes essentiels au bon fonctionnement de tous les organismes vivants. Les acides aminés sont présents dans tous les types de tissus de l'organisme, des tissus mous, jusqu'aux os et persistent donc longtemps après la mort. À la mort d'un organisme, les mécanismes qui assurent le maintien de la chiralité cessent d'opérer et le phénomène de racémisation se produit.
Ce problème est composé de deux parties indépendantes. La première s'intéresse à une synthèse de l'acide aspartique. La deuxième étudie la cinétique de racémisation de l'acide aspartique.

Partie I - Synthèse de l'acide aspartique

Ce problème s'intéresse à une synthèse de l'acide aspartique à partir de l'acide 2-chloroéthanoïque **A** présentée dans le **document 6**.

Document 6 - Synthèse de l'acide aspartique



La liste des abréviations utilisées dans cette partie est présentée dans le **tableau 2**.

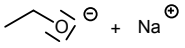
abréviation	nom	formule	abréviation	nom	formule
EtOH	éthanol		EtONa	éthanolate de sodium	

TABLEAU 2 – Abréviations et structures des réactifs utilisés au cours de la synthèse

Les valeurs des pK_a de quelques couples acido-basiques sont proposées dans le **tableau 3**.

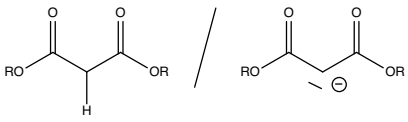
couple	pK_a	couple	pK_a
H_2CO_3 / HCO_3^-	6,4		≈ 13
R−COOH / R−COO^-	≈ 5		

TABLEAU 3 – Couples acido-basiques et valeur de leur pK_a

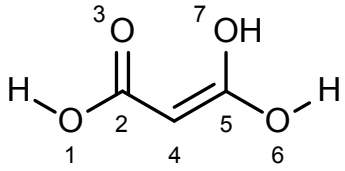
Les deux premières étapes de la synthèse permettent de préparer l'acide malonique **C**.

Q31. Donner la structure du composé **B** ainsi que le mécanisme de sa formation.

L'**étape 3** de la synthèse correspond à une monobromation de l'atome de carbone en α des deux fonctions acide carboxylique. La réaction est sous contrôle cinétique frontalier et son mécanisme peut être rationnalisé grâce au modèle des orbitales frontalières.

Document 7 - Orbitales frontalières de l'acide malonique

Les coefficients des orbitales frontalières de la forme énol de l'acide malonique sont donnés dans le tableau ci-dessous :



	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
BV	0,17	−0,58	0,35	−0,11	0,65	−0,20	−0,20
HO	−0,08	0,13	−0,51	0,67	0,38	−0,24	−0,24

Q32. Donner le mécanisme de formation de l'énol représenté dans le **document 7** à partir de **C**. Nommer cet équilibre.

Q33. En supposant que le dibrome Br_2 joue le rôle d'électrophile, justifier soigneusement la régiosélectivité observée lors de la monobromation.

Les étapes suivantes de la synthèse permettent d'obtenir l'acide aspartique.

Q34. Indiquer le rôle des **étapes 5** et **6**. Préciser également celui de l'**étape 9**.

Q35. Représenter le mécanisme de formation du composé **F** à partir du composé **E**.

Q36. Justifier le choix des réactifs utilisés au cours de l'**étape 6**.

Partie II - Cinétique de racémisation de l'acide aspartique

L'acide (L)-aspartique est le stéréoisomère de configuration naturellement présent dans les protéines.

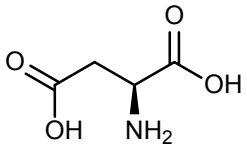


FIGURE 3 – Structure de l'acide L-aspartique

Q37. Déterminer le descripteur stéréochimique correspondant à l'acide (L)-aspartique.

Le phénomène de racémisation intervient de manière mineure au cours de la vie d'un organisme et s'accélère à la mort de celui-ci, lorsque les mécanismes contrôlant la chiralité cessent d'opérer. S'ensuit la réaction de racémisation décrite par le mécanisme réactionnel suivant :

$$\mathrm{L} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D}$$

On suppose que la cinétique de racémisation est d'ordre 1 par rapport à l'acide aspartique pour les réactions directe et inverse.

Q38. Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en acide L-aspartique [L] au cours du temps en fonction de la concentration en acide D-aspartique $[\mathrm{D}]$, la constante de vitesse de la racémisation dans le sens direct k_1 et dans le sens indirect k_{-1}.

Q39. Rappeler la définition d'un mélange racémique. En déduire une relation entre les concentrations en acide D-aspartique et L-aspartique, à un temps suffisamment long pour que la racémisation soit terminée, notées respectivement $[\mathrm{D}]_\infty$ et $[\mathrm{L}]_\infty$.

Q40. Montrer que la constante de vitesse de la racémisation k_1 et de la réaction inverse k_{-1} sont égales. On nommera k la constante de vitesse.

Q41. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par la concentration en acide L-aspartique au cours du temps s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{L}]}{\mathrm{d}t} + 2k[\mathrm{L}] = 2k[\mathrm{L}]_\infty$$

On peut montrer que la solution de cette équation différentielle en fonction du rapport entre les concentrations d'acide D-aspartique et L-aspartique $r = \dfrac{[\mathrm{D}]}{[\mathrm{L}]}$ à un instant t s'écrit :

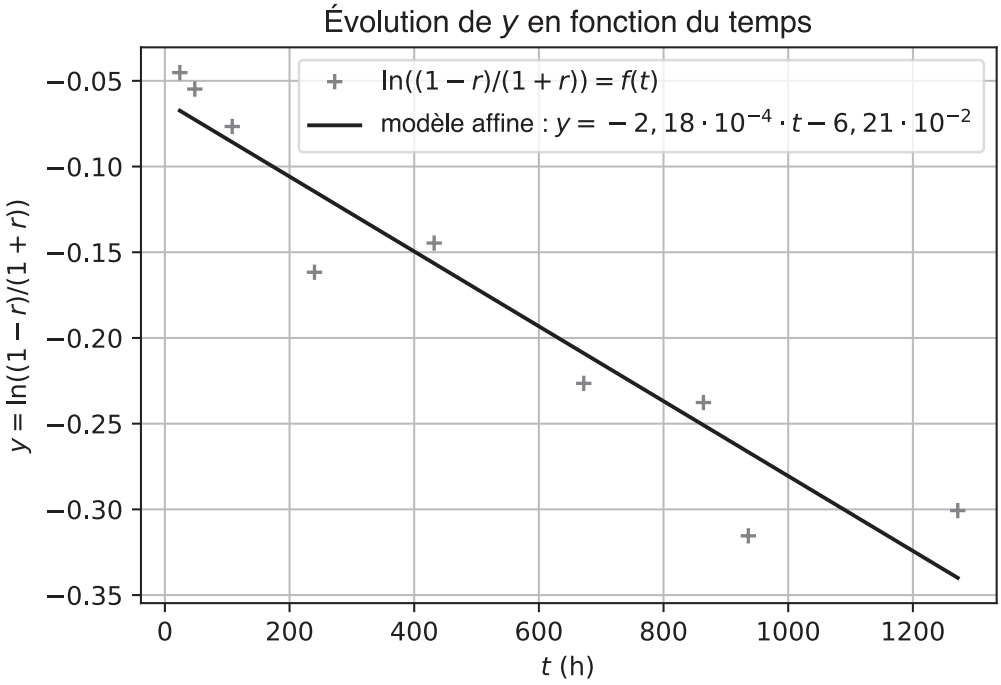
$$\ln\left(\frac{1-r}{1+r}\right) = \ln\left(\frac{1-r_0}{1+r_0}\right) - 2kt$$

On cherche à montrer, à partir des résultats expérimentaux fournis dans le **document 8**, que la réaction de racémisation suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'acide L-aspartique.

Document 8 - Racémisation de l'acide aspartique à 65 °C

La réaction de racémisation a été suivie à 65 °C et le rapport r a été déterminé par des techniques spectroscopiques et chromatographiques.

r	0,052	0,063	0,088	0,184	0,165	0,255	0,267	0,348	0,333
temps (h)	24	48	108	240	432	672	864	936	1 272



Canoira, L., García-Martínez, M.-J., Llamas, J.F., Ortíz, J.E. and Torres, T.D. (2003), Kinetics of amino acid racemization (epimerization) in the dentine of fossil and modern bear teeth. Int. J. Chem. Kinet., 35 : 576-591.

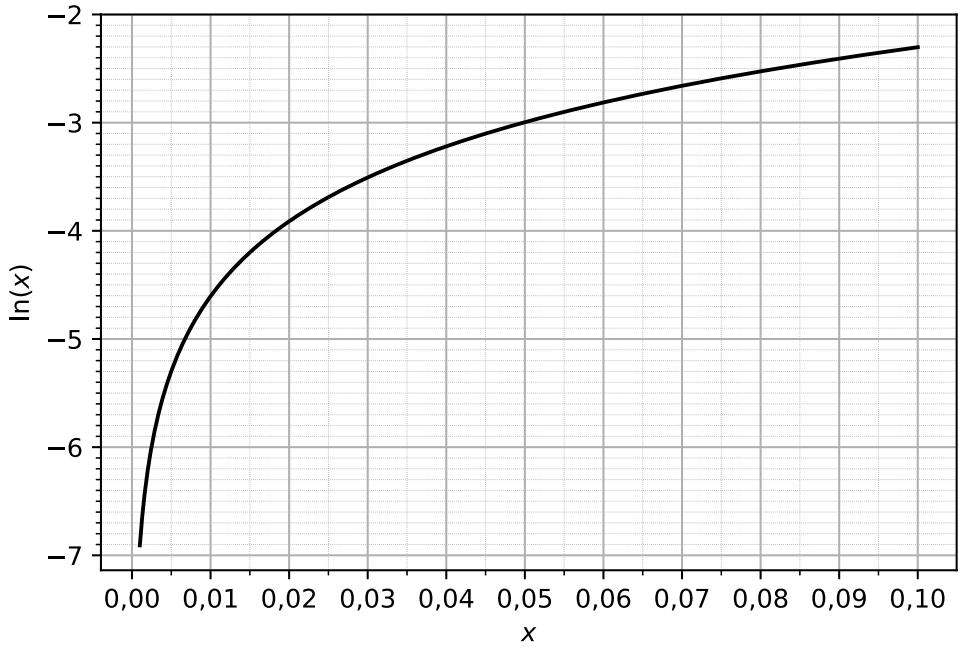
Q42. Montrer que les données expérimentales sont compatibles avec un ordre partiel égal à 1 par rapport à l'acide L-aspartique et déterminer la constante cinétique k_{65}.

Q43. Estimer le temps à l'issue duquel un échantillon porté à 65 °C serait racémisé à 99 %. Une aide au calcul est disponible à l'**annexe 1**.

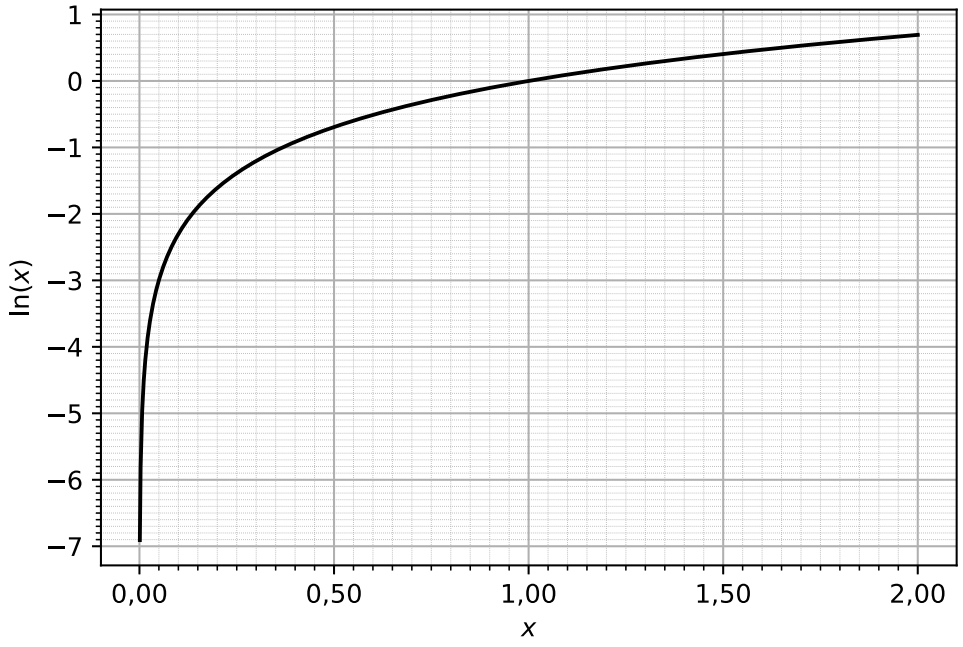
Annexe 1 - Tracé de la fonction logarithme népérien

Le tracé de la fonction logarithme népérien en fonction de x : $\ln(x) = f(x)$ est donné sur deux intervalles à des fins d'aide au calcul :

- sur l'intervalle]0 ; 0,1] :



- sur l'intervalle]0 ; 2] :



FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 26 1014 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Équations différentielles linéaires du premier ordre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc