

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2016

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 6

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE DÉTECTION DE MÉDICAMENTS CONTREFAITS (9,5 points)

L'Organisation Mondiale de la Santé alerte sur le commerce illicite de médicaments contrefaits qui s'étend aujourd'hui à l'échelle mondiale. On peut citer l'exemple d'un sirop contre la toux dans lequel l'un des excipients, le glycérol, a été substitué par un antigel toxique, l'éthylène glycol.

Cet exercice propose d'étudier plusieurs techniques physico-chimiques susceptibles d'identifier des sirops contrefaits.

Données :

- charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- propriétés physico-chimiques du glycérol et de l'éthylène glycol :

	Glycérol ou propane-1,2,3-triol	Éthylène glycol ou éthane-1,2-diol
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Formule semi-développée	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Caractéristiques diverses	Liquide transparent incolore, visqueux, non toxique, au goût sucré ; agent hydratant qui améliore l'onctuosité des préparations pharmaceutiques	Liquide transparent incolore, au goût sucré, toxique, pouvant être mortel à l'ingestion
Masse molaire (g.mol^{-1})	92,1	62,1
Masse volumique à 25°C (g.cm^{-3})	1,3	1,1
Température de fusion à la pression atmosphérique (°C)	17,8	-13,7
Température d'ébullition à la pression atmosphérique (°C)	290	197
Indice de réfraction à 589,3 nm à 25°C	1,47	1,44

1. Comparaison des propriétés du glycérol et de l'éthylène glycol

1.1. À quelle famille de composés organiques appartiennent le glycérol et l'éthylène glycol ?

1.2. Quelle(s) caractéristique(s) commune(s) au glycérol et à l'éthylène glycol rend(ent)-elle(s) possible la contrefaçon d'un sirop ?

1.3. Proposer une interprétation pour rendre compte de la grande différence de température d'ébullition de ces deux molécules.

2. Différentes techniques pour distinguer le glycérol de l'éthylène glycol

2.1. Citer deux techniques expérimentales non spectroscopiques permettant de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol.

2.2. Spectroscopie infrarouge

2.2.1. Quelle information sur une molécule un spectre infrarouge permet-il d'obtenir ?

2.2.2. La spectroscopie infrarouge est-elle une technique pertinente pour repérer un sirop contrefait à l'éthylène glycol ? Justifier.

2.3. Spectroscopie de RMN du proton

2.3.1. La spectroscopie de RMN du proton permet-elle de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol ? Justifier si le spectre de la figure 1 est celui du glycérol ou celui de l'éthylène glycol.

2.3.2. La spectroscopie de RMN du proton est une méthode adaptée pour connaître la structure d'un composé pur ; elle est par contre mal adaptée pour analyser les constituants d'un mélange contenant un grand nombre d'espèces chimiques et reconnaître ainsi un sirop contrefait. Justifier cette affirmation.

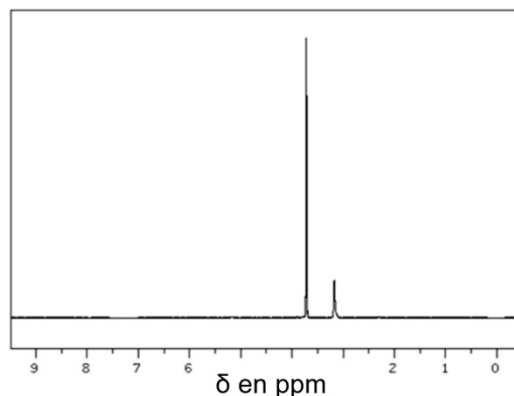


Figure 1. Spectre de RMN du proton.
D'après <http://sdb.sdb.aist.go.jp>
(national institute of advanced industrial
science and technology)

3. Spectrométrie de masse à temps de vol

Le spectromètre à temps de vol

Le spectromètre à temps de vol est un dispositif permettant d'analyser les constituants d'un mélange. Une petite quantité du mélange liquide à analyser est injectée dans une enceinte où règne un vide poussé appelée chambre d'ionisation (figure 2). Le liquide se vaporise et les molécules présentes dans le gaz sont ionisées de sorte qu'elles se retrouvent sous forme d'ions mono-chargés de charge $q = e$. Ces ions pénètrent dans la chambre d'accélération où ils acquièrent une vitesse v sous l'action d'un champ électrique uniforme. Les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande que les ions les plus lourds. Les ions parcourent ensuite une distance d connue, dans une zone où ne règne pas de champ électrique (tube de vol). Un détecteur à la sortie du tube de vol permet de mesurer le temps de vol Δt , durée nécessaire aux ions pour parcourir la distance d . La mesure des temps de vol caractéristiques de chaque ion permet d'identifier les différents constituants d'un mélange.

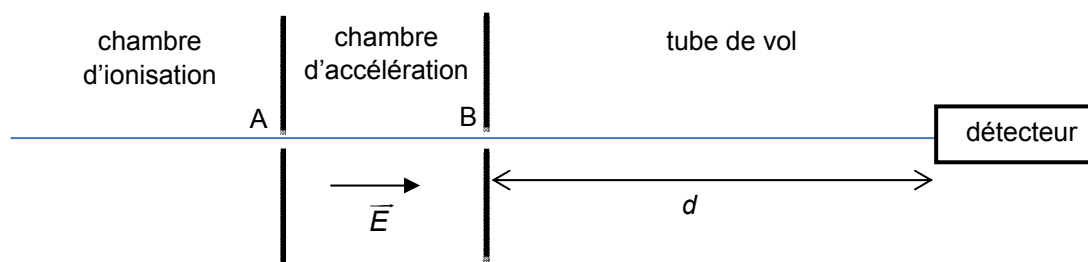


Figure 2. Schéma de principe du spectromètre à temps de vol.

3.1. Accélération des ions

La chambre d'accélération est constituée de deux plaques métalliques parallèles positionnées en A et B (figure 2). Une tension U_{AB} positive est appliquée entre ces deux plaques, produisant un champ électrique uniforme $\vec{E}$.

On pourra négliger l'influence du poids des ions dans la chambre d'accélération.

3.1.1. Pourquoi les molécules constituant le mélange doivent-elles être ionisées à l'entrée de la chambre d'accélération ?

Un ion, de charge électrique $q = e$ et de masse m , se déplace dans la chambre d'accélération entre les deux plaques. L'effet du champ électrique $\vec{E}$ est tel que la variation d'énergie cinétique de l'ion entre les deux plaques A et B est égale au travail de la force électrique $\vec{F}$ s'exerçant sur lui entre A et B : $E_c(B) - E_c(A) = W_{AB}(\vec{F})$.

La relation entre le champ électrique $\vec{E}$ et la tension électrique U_{AB} dans le dispositif est donnée par l'expression : $\vec{E} \cdot \overrightarrow{AB} = U_{AB}$.

On étudie le mouvement de l'ion dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen.

3.1.2. En faisant l'hypothèse que la vitesse initiale de l'ion est nulle au point A, montrer que l'expression

$$\text{de la vitesse } v_B \text{ de l'ion en B est : } v_B = \sqrt{\frac{2eU_{AB}}{m}}.$$

3.1.3. En déduire l'influence de la masse de l'ion sur la valeur de sa vitesse et justifier en la citant une des phrases du texte d'introduction sur le spectromètre à temps de vol.

3.2. Parcours dans le tube de vol

L'ion pénètre dans le tube de vol de longueur $d = 1,50$ m avec la vitesse v_B précédente dont l'ordre de grandeur est un million de km.h^{-1} . On peut considérer le mouvement de l'ion dans le tube de vol comme rectiligne uniforme.

3.2.1. Montrer que, dans ces conditions, la masse m de l'ion s'exprime ainsi : $m = 2eU_{AB} \left(\frac{\Delta t}{d} \right)^2$.

3.2.2. Le spectromètre à temps de vol est réglé avec les paramètres suivants : $U_{AB} = 25,0$ kV ; $d = 1,50$ m. On introduit un échantillon pur dans la chambre d'ionisation. Le temps de vol mesuré est : $\Delta t = 6,56$ μs . S'agit-il de glycérol ou d'éthylène glycol ?

3.2.3. La résolution du spectromètre à temps de vol permet de distinguer deux espèces chimiques si l'écart entre leurs temps de vol est supérieur à 20 nanosecondes. Cette technique permettrait-elle de distinguer un sirop contre la toux produit dans un laboratoire pharmaceutique de sa contrefaçon ?

EXERCICE II - UN SON PEUT EN MASQUER UN AUTRE (5,5 POINTS)

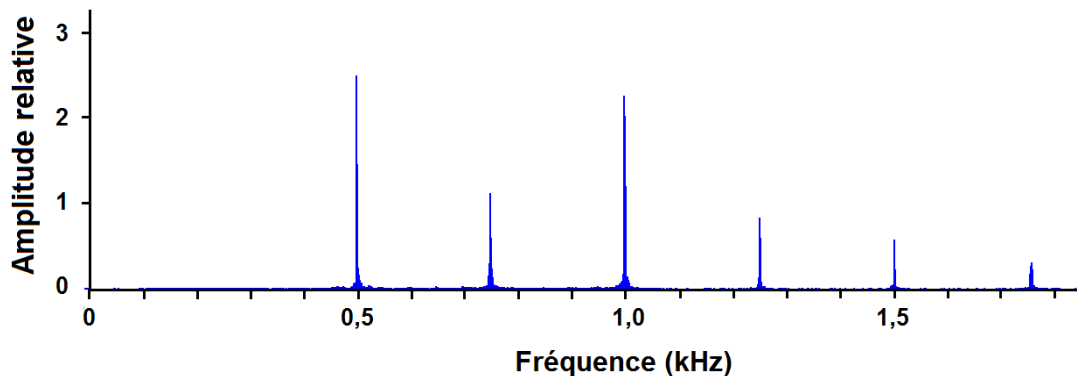
Les oreilles captent les sons et le cerveau les interprète. La psychoacoustique est la science qui étudie l'interprétation des sons par le cerveau. Un des effets psychoacoustiques, l'effet de masquage, est étudié dans cet exercice.

Données :

- débit binaire lors de la lecture d'une musique enregistrée sur CD : $1,41 \times 10^6 \text{ bits.s}^{-1}$;
- 1 octet correspond à 8 bits ;
- intensité sonore de référence $I_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$.

1. La fondamentale manquante

Le cerveau a la capacité de reconstituer certaines informations manquantes pour construire une perception auditive interprétable. C'est le cas pour un son musical dont on perçoit la hauteur bien que sa fréquence fondamentale ait été supprimée. Un son joué par un piano est numérisé puis transmis. Son spectre après réception est donné ci-dessous. La composante spectrale correspondant à la fréquence fondamentale a été supprimée au cours d'un traitement spécifique du signal.



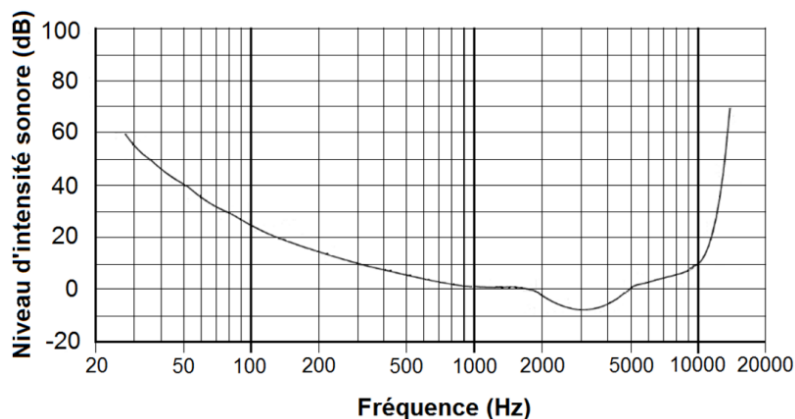
Déterminer la hauteur du son joué par le piano. Expliquer votre raisonnement.

2. L'effet de masquage

Si deux sons purs sont écoutés simultanément, le plus intense, appelé son masquant, peut créer une gêne sur la perception du second, le son masqué. Il peut même le rendre inaudible. La comparaison des courbes des figures 1 et 2 données à la suite, permet de mettre en évidence ce phénomène psychoacoustique appelé « effet de masquage ».

- Figure 1 : seuil d'audibilité humaine en fonction de la fréquence.

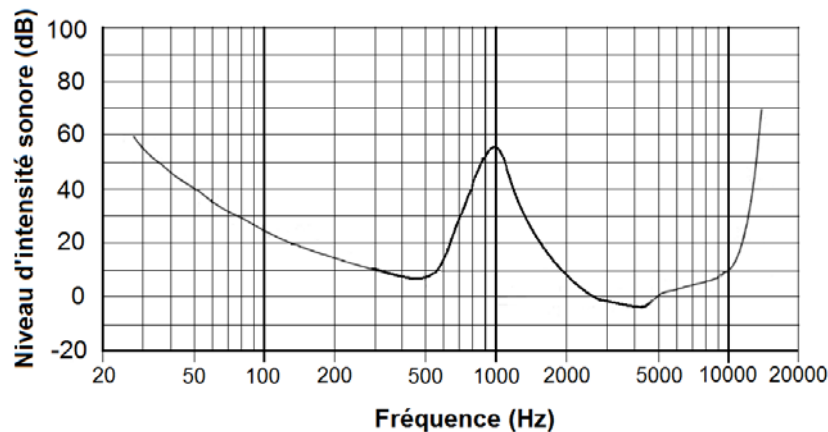
Le graphique suivant indique les valeurs minimales de niveau d'intensité sonore audible en fonction de la fréquence lorsque le son est écouté en environnement silencieux.



Exemple de lecture : un son de fréquence 80 Hz doit avoir un niveau sonore supérieur à 30 dB pour être audible.

- Figure 2 : seuil d'audibilité humaine d'un son en présence d'un son masquant de niveau d'intensité sonore 55 dB et de fréquence 1 kHz.

Le graphique suivant indique les valeurs minimales de niveau d'intensité sonore audible en fonction de la fréquence lorsque le son est écouté simultanément avec un son pur de fréquence 1kHz et de niveau d'intensité sonore 55 dB.

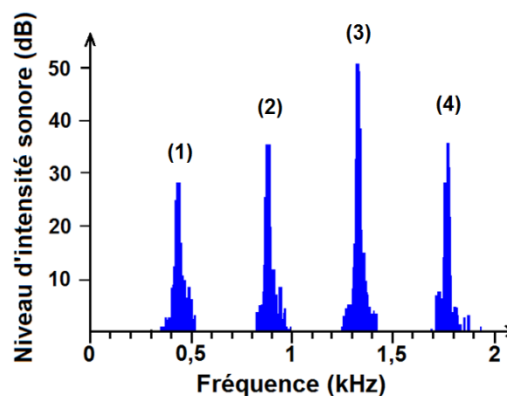


2.1. Déterminer le niveau d'intensité sonore minimal pour qu'un son de fréquence 800 Hz soit audible en présence d'un son masquant de fréquence 1 kHz et de niveau sonore 55 dB.

Le format MP3 exploite l'effet de masquage pour compresser l'enregistrement numérique d'un signal sonore. Cela consiste à réduire l'information à stocker sans trop dégrader la qualité sonore du signal. La compression de l'enregistrement permet donc de réduire le « poids » numérique (ou la taille du fichier) d'un enregistrement musical.

Le spectre fréquentiel de la note La3 jouée par une flûte traversière dans un environnement silencieux est donné ci-dessous.

- Figure 3 : spectre fréquentiel de la note La3 jouée par une flûte traversière.



La flûte joue la note La3 en présence d'un son masquant de fréquence 1 kHz et de niveau d'intensité sonore de 55 dB qui correspond au cas de la figure 2. L'enregistrement numérique du signal sonore est compressé au format MP3.

2.2. En étudiant chaque pic du spectre de la figure 3, indiquer celui ou ceux qui seront éliminés par ce codage MP3. Justifier.

2.3. Une chanson de 3 minutes est enregistrée sur un CD. Cet enregistrement est compressé au format MP3. Le « poids » numérique du fichier obtenu est alors égal à $2,88 \times 10^6$ octets. À l'aide des données, déterminer le facteur de compression du format MP3 après en avoir proposé une définition.

2.4. Effet de masquage lors du passage d'un train

Dans une ambiance sonore calme deux personnes conversent à un mètre l'une de l'autre. L'auditeur perçoit la parole de l'orateur avec un niveau d'intensité sonore égal à 50 dB.

Un train passe. La parole de l'orateur est masquée par le bruit du train. On suppose que dans ces conditions, le bruit du train masque toutes les fréquences audibles.

On admettra que le niveau d'intensité sonore minimal audible de la parole, en présence du train, est égal à 60 dB quelle que soit la fréquence. Pour être entendu, l'orateur parlera plus fort ou se rapprochera de son auditeur.

- 2.4.1.** L'orateur ne se rapproche pas mais parle plus fort. Là où se trouve l'auditeur, le niveau d'intensité sonore est de 70 dB, déterminer s'il perçoit le son.

Pour une source isotrope (c'est-à-dire émettant de la même façon dans toutes les directions), l'intensité sonore en un point situé à une distance d de la source est inversement proportionnelle à d^2 , c'est-à-dire que

l'intensité sonore $I = \frac{k}{d^2}$ où k est une constante.

- 2.4.2.** Si l'orateur ne parle pas plus fort mais se rapproche de l'auditeur, à quelle distance de l'auditeur devra-t-il se placer pour être audible ? Justifier les étapes de votre raisonnement.

Toutes les initiatives du candidat seront valorisées. La démarche suivie nécessite d'être correctement présentée.

EXERCICE III - EN CAS D'EXPOSITION AU SOLEIL (5 points)

Le Soleil est essentiel à la vie, cependant certaines précautions s'imposent lors d'une exposition. En effet une exposition répétée et excessive aux rayons ultraviolets (UV) du Soleil peut provoquer des brûlures (coups de soleil), endommager la peau et augmenter le risque de cancer.

Il est donc recommandé de porter des vêtements protecteurs et d'utiliser une crème solaire.

Dans le cas où la protection n'a pas été suffisante, il existe des produits pour soulager les brûlures.

Données :

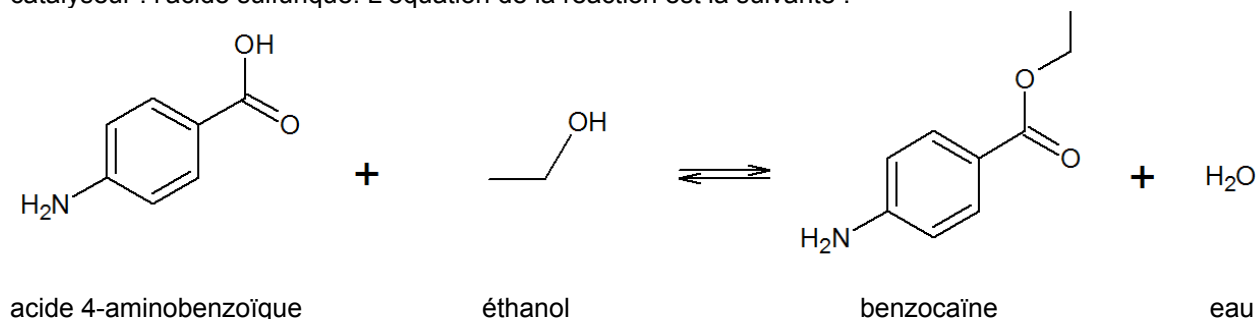
Masses molaires atomiques :

$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Une crème pour soulager les coups de soleil

Un coup de soleil ou érythème solaire est une brûlure superficielle de la peau liée à une protection insuffisante lors d'une exposition au Soleil.

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle), de masse moléculaire 165 g.mol^{-1} , est le principe actif d'un médicament pouvant soulager la douleur consécutive à cette brûlure. Elle peut être synthétisée avec un rendement de l'ordre de 60 % à partir de l'acide 4-aminobenzoïque en présence d'un faible ajout d'un catalyseur : l'acide sulfurique. L'équation de la réaction est la suivante :



1.1. Justifier à partir de sa formule topologique que l'acide 4-aminobenzoïque appartient à la famille des acides aminés.

1.2. Estimer la masse d'acide 4-aminobenzoïque minimale pour former 1,0 g de benzocaïne.

1.3. Préciser, en justifiant, si le rendement de la synthèse serait modifié par ajout d'une plus grande quantité d'acide sulfurique.

2. Une crème pour se protéger des coups de soleil

➤ Composition de la crème solaire étudiée :

Filtre solaire contenant du butyl-méthoxydibenzoylméthane.

Formulation à 3 % (pourcentage massique en principe actif : 3,0 g de butyl-méthoxydibenzoylméthane pour 100 g de produit).

➤ Données concernant le butyl-méthoxydibenzoylméthane :

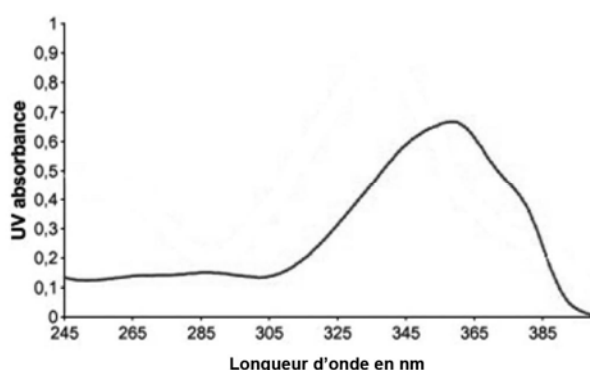


Figure 1. Spectre d'absorption du butyl-méthoxydibenzoylméthane.

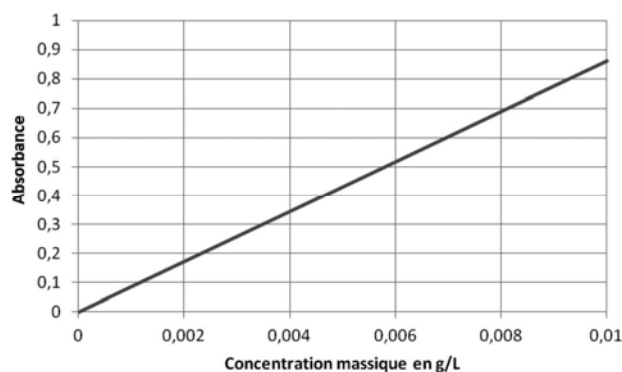


Figure 2. Absorbance à 360 nm d'une solution de butyl-méthoxydibenzoylméthane dans du méthanol en fonction de sa concentration massique.

- Absorbances de solutions réalisées avec la crème solaire étudiée :

On mesure l'absorbance de solutions réalisées avec 0,2 g de crème solaire dissoute dans 1 L de solution de méthanol :

- crème solaire à l'ouverture : $A = 0,52$;
- crème solaire ouverte depuis 3 mois : $A = 0,52$;
- crème solaire ouverte depuis 6 mois : $A = 0,51$;
- crème solaire ouverte depuis 9 mois : $A = 0,43$;
- crème solaire ouverte depuis 12 mois : $A = 0,35$;
- crème solaire ouverte depuis 15 mois : $A = 0,25$.

On considère que l'absorption des espèces chimiques autres que le butyl-méthoxydibenzoylméthane est négligeable.

- Les différents types de rayonnements UV :

Les trois types de rayonnements ultraviolets sont les suivants :

- les UV-a, dont la longueur d'onde est relativement grande, entre 315 nm et 400 nm ;
- les UV-b, de longueur d'onde intermédiaire entre 280 nm et 315 nm ;
- les UV-c, de courte longueur d'onde entre 100 nm et 280 nm.

Ces rayonnements UV sont plus ou moins absorbés par la couche d'ozone et l'atmosphère terrestre comme le montre la figure 3.

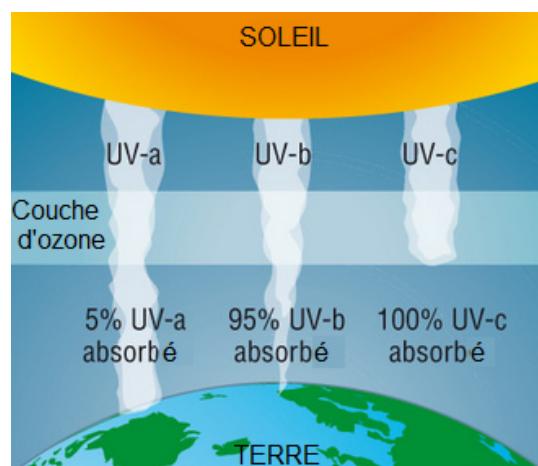


Figure 3. Absorption, par l'atmosphère, des rayonnements UV émis par le Soleil
D'après les sites wikipedia et www.chemhume.co.uk

On considérera que la crème reste efficace tant que le pourcentage massique en principe actif est supérieur à 2,5%, quelle que soit la longueur d'onde de la radiation absorbée.

Travail à réaliser

- Présenter un bilan des performances de la crème solaire étudiée concernant :
 - sa capacité à protéger des différents types de rayonnements UV ;
 - sa durée de conservation après la première ouverture (on pourra étudier en particulier l'évolution du pourcentage massique en principe actif au cours du temps).
- Proposer des pistes afin d'améliorer les performances de la crème solaire étudiée.