

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 11 pages numérotées de 1 à 11 y compris celle-ci.

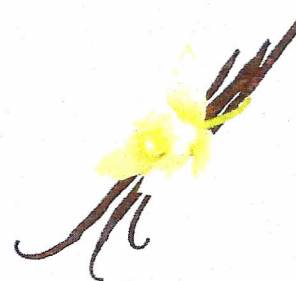
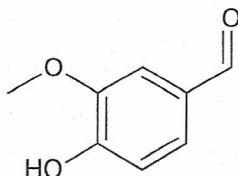
La page d'annexe (page 11) EST À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elle n'a pas été complétée.

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

EXERCICE I - VANILLE ET VANILLINE (9 points)

La gousse de vanille est le fruit d'une orchidée grimpante ; cette plante s'attache aux branches des arbres à l'aide de racines aériennes et peut atteindre 100 m de long. Les gousses de vanille de la Réunion, de Madagascar et de Tahiti sont réputées.

La vanille naturelle développe un parfum complexe formé de plusieurs centaines de composés aromatiques différents. La note dominante de l'arôme de la vanille naturelle est donnée par la molécule de vanilline ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, de formule brute $C_8H_8O_3$ et de formule topologique :



Dans cet exercice, on se propose d'étudier la réactivité de la vanilline, puis une technique d'analyse permettant de doser la vanilline dans un sucre vanillé.

Données :

➤ Données physico-chimiques

Espèce chimique	Vanilline (HVan)	Alcool vanillique (AVan)
Formule brute	$C_8H_8O_3$	$C_8H_{10}O_3$
Masse molaire moléculaire	152,0 g.mol ⁻¹	154,0 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.
pK _a (à 25 °C)	7,4	9,8

➤ Extrait d'une table de données (spectroscopie IR)

Liaison	Famille chimique	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)
C - H	Alcane Alcène	2480 – 3000 > 3000
C = O	Acide carboxylique Ester Aldéhyde ou cétone Amide	1760 1700 – 1750 1650 – 1740 1650 – 1695
C = C	Alcène non conjugué Alcène conjugué	1640 – 1670 1600 – 1650

1. La vanilline, molécule polyfonctionnelle

La vanilline est un composé polyfonctionnel qui présente beaucoup d'intérêt en chimie organique. Elle permet entre autres de produire l'alcool vanillique et l'acide vanillique (figure 1)

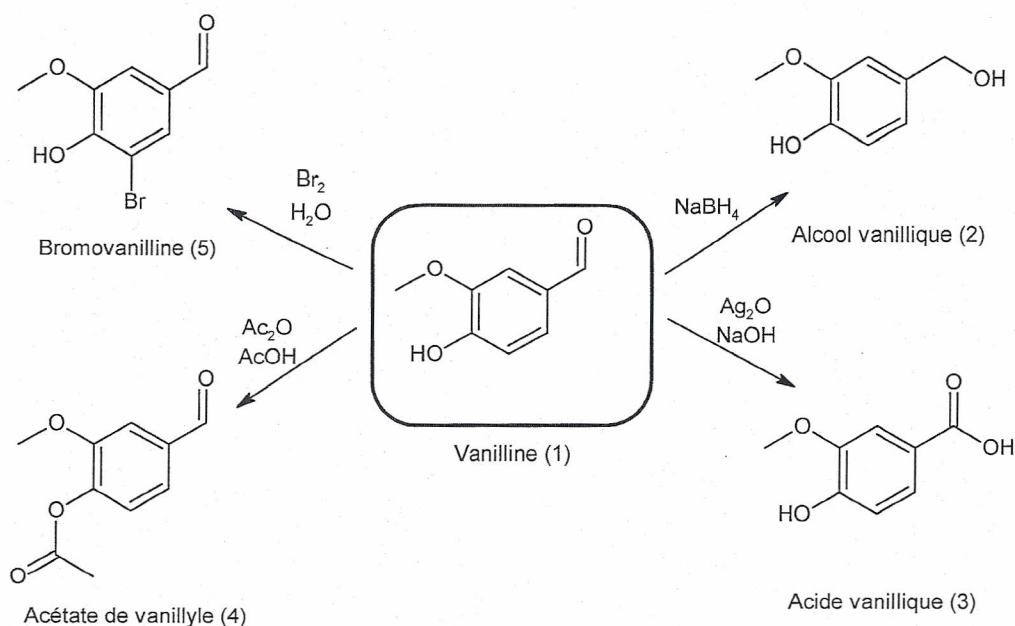


Figure 1. Exemples de synthèses mettant en jeu la vanilline.

1.1. Indiquer pour chacune des réactions de synthèse des composés (2) et (5) s'il s'agit d'une réaction d'addition, d'élimination ou de substitution. Justifier brièvement.

1.2. La réaction conduisant à l'alcool vanillique (2) correspond-elle à une modification de chaîne ou de groupe caractéristique ? Justifier.

1.3. On s'intéresse à la réaction permettant de passer de la vanilline (1) à l'acide vanillique (3). Recopier les formules de la vanilline (1) et de l'acide vanillique (3). Pour chacune de ces molécules, entourer le groupe caractéristique modifié et indiquer le nom de la fonction chimique associée.

On se propose d'étudier la synthèse de la vanilline (1) en alcool vanillique (2) par le borohydrure de sodium NaBH_4 . La réaction, qui libère de l'énergie, est réalisée par les ions hydruure H^- apportés par NaBH_4 en excès. Les ions H_3O^+ sont également introduits en excès.

Le protocole expérimental de la synthèse est le suivant.

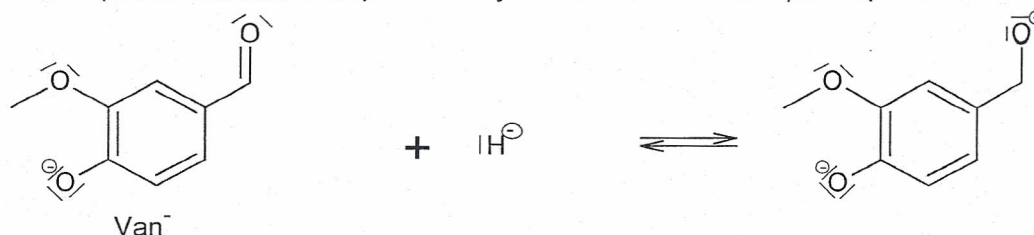
- Dans un ballon bicol, introduire 3,00 g de vanilline.
- Adapter un réfrigérant à eau.
- Dissoudre la vanilline dans 30 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire voisine de 1 mol.L^{-1} .
- Agiter pour obtenir une solution homogène et refroidir au moyen d'un bain de glace.
- Ajouter 900 mg de borohydrure de sodium par petites portions en maintenant l'agitation.
- Une fois le borohydrure de sodium ajouté, retirer le bain de glace et laisser sous agitation, à température ambiante, pendant 30 min.
- Refroidir ensuite à 0°C et ajouter progressivement quelques millilitres d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire voisine de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Récupérer le précipité d'alcool vanillique obtenu par filtration sur Büchner et le laver deux fois avec de l'eau glacée.
- Purifier l'alcool vanillique obtenu par recristallisation.
- Sécher l'alcool vanillique purifié en le plaçant une heure à l'étuve (enceinte chauffée).

La réalisation de ce protocole a permis de synthétiser 2,29 g d'alcool vanillique.

1.4. Justifier l'utilisation d'un réfrigérant à eau sur le ballon bicol.

1.5. Représenter sur un axe des pH les domaines de prédominance du couple acide-base de la vanilline. On notera $HVan$ la vanilline et Van^- sa base conjuguée. Pourquoi ajoute-t-on une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour dissoudre la vanilline ?

1.6. Une des étapes du mécanisme simplifié de la synthèse de l'alcool vanillique est présentée ci-dessous.



1.6.1. Écrire la formule développée de Van^- .

1.6.2. Recopier l'étape du mécanisme et relier par des flèches courbes les sites donneurs et accepteurs d'électrons.

1.7. Justifier l'ajout d'acide chlorhydrique en excès après le refroidissement à 0 °C du mélange réactionnel.

1.8. Les spectres d'absorption infrarouge de la vanilline et du produit de synthèse obtenu sont donnés ci-dessous (figure 2 et figure 3). Vérifier que la vanilline a été consommée lors de la réaction réalisée.

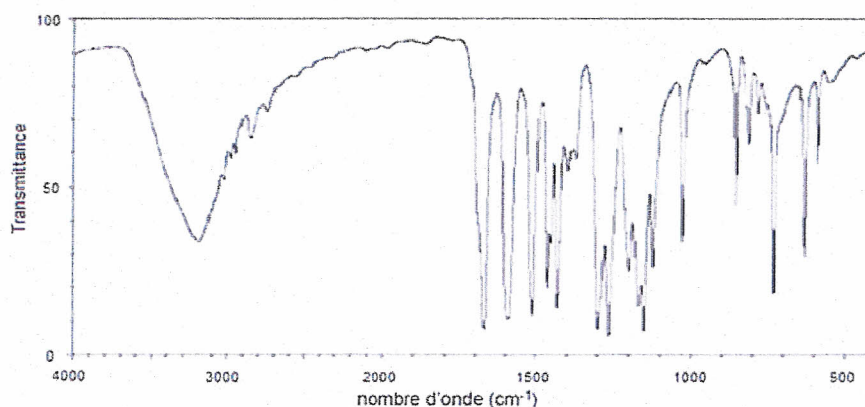


Figure 2 . spectre d'absorption IR de la vanilline.

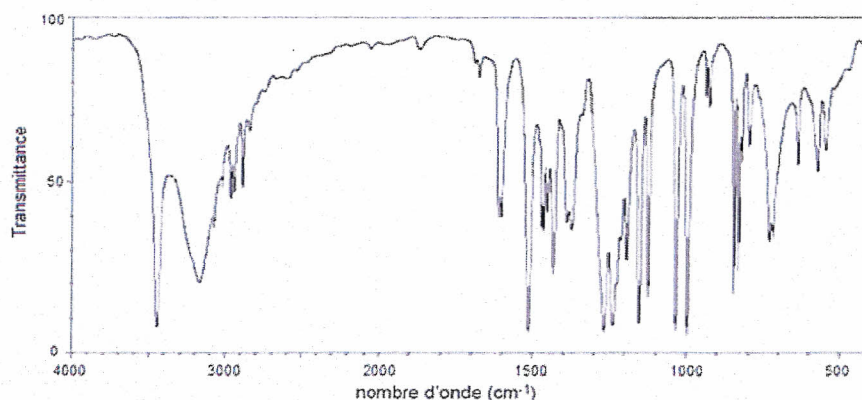


Figure 3 . spectre d'absorption IR du produit de synthèse.

1.9. Déterminer la valeur du rendement η de la synthèse.

2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline dans un sachet de sucre vanillé

Sur l'étiquette du sachet de sucre vanillé, il est précisé l'information suivante : « 4 % en masse de gousse de vanille ». On souhaite vérifier cette information.



Protocole de préparation de la gamme étalon

- Dans une fiole jaugée de 1,00 L, introduire 100 mg de vanilline pure.
- Dissoudre complètement la vanilline et compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution mère notée F_0 .
- Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, introduire 1,00 mL de F_0 et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On note F_1 la solution fille obtenue.
- Préparer de même des solutions filles F_2 à F_6 en prélevant respectivement des volumes égaux à 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 et 6,0 mL de F_0 .
- Mesurer l'absorbance A des six solutions pour une longueur d'onde de 348 nm. À cette longueur d'onde, seule la vanilline absorbe.

Protocole de préparation de l'échantillon de sucre vanillé

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, introduire 1,0 g de sucre vanillé.
- Dissoudre complètement le sucre et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Mesurer l'absorbance de la solution de sucre vanillé pour une longueur d'onde de 348 nm.

Résultats expérimentaux

Solutions filles	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	sucre vanillé
Concentrations (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)		13	20	26	33	39	
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020	0,241

*D'après La chimie expérimentale (Chimie organique et minérale)
Romain BARBE, Jean-François LE MARÉCHAL - Edition 2007 DUNOD*

2.1. Montrer que la concentration de la solution mère F_0 est de $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ puis en déduire la concentration de la solution fille F_1 .

2.2. Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que la masse de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé est d'environ 0,7 mg.

Toute démarche du candidat, même non aboutie, sera prise en compte.

2.3. Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, vérifier si la mention sur l'étiquette est acceptable.

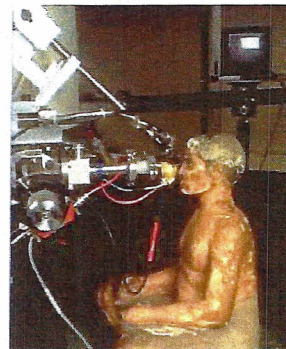
EXERCICE II - UN ACCÉLÉRATEUR AU SERVICE DE L'ART (6 points)

Depuis décembre 1987, un accélérateur de particules baptisé AGLAE est installé au centre de recherche et de restauration des musées de France.

Dans cet exercice, on s'intéresse dans un premier temps à l'accélérateur de particules AGLAE et dans un deuxième temps à son utilisation pour identifier les pigments recouvrant les œuvres.

Données :

- $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- masse du proton : $m = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
- intensité du champ de pesanteur : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$;
- charge du proton : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- domaine de longueurs d'onde des rayons X : de 10^{-11} m à 10^{-8} m .

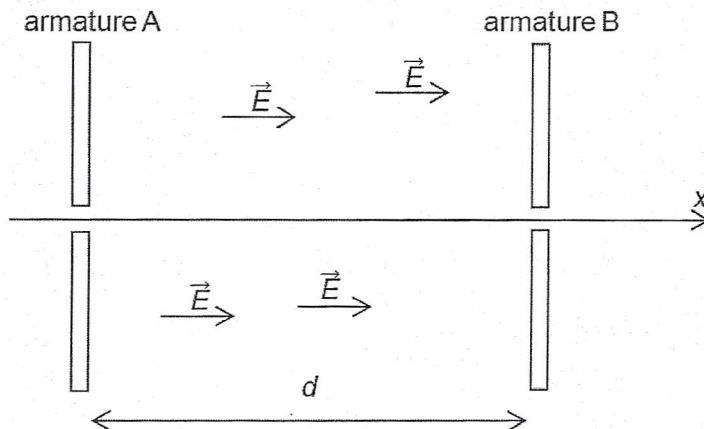


Analyse d'une œuvre par PIXE
d'après : www.cnrs.fr

Principe simplifié de l'accélérateur de particules

Dans l'accélérateur AGLAE, une tension électrique $U = 2 \text{ MV}$ est appliquée entre deux armatures A et B séparées par une distance $d = 4 \text{ m}$. Cette tension génère un champ électrique $\vec{E}$ uniforme de valeur $E = \frac{U}{d}$

Lorsque des protons pénètrent (à vitesse pratiquement nulle) dans ce champ, ils sont soumis à la force électrique et sont accélérés.



La méthode PIXE

La méthode PIXE (*Particle Induced X-ray Emission* ou émission de rayons X induite par des particules chargées) est la principale méthode utilisée pour étudier la composition des matériaux. Lorsqu'un proton du faisceau d'AGLAE bombarde un atome de l'objet à étudier, cet atome peut passer dans un état excité et émet alors des rayons X pour libérer son excès d'énergie. Chaque élément chimique peut être identifié par des valeurs d'énergie de rayons X émis qui lui sont propres.

Pour ne pas endommager les œuvres, le faisceau de protons doit respecter certaines conditions. D'une part, l'énergie cinétique de chaque proton doit être comprise entre 1,4 et 4 MeV. D'autre part, le nombre de protons frappant la cible chaque seconde doit être adapté au matériau étudié. Ainsi, l'intensité du courant de protons ne doit pas dépasser quelques centaines de picoampères pour les matériaux fragiles tels que le papier, mais peut atteindre 50 nanoampères pour les métaux.

D'après le livre *La chimie et l'art* de Philippe Walter.

1. L'accélérateur de protons

1.1. Donner l'expression de la force électrique $\vec{F}$ s'exerçant sur un proton dans l'accélérateur et calculer sa valeur.

1.2. Peut-on négliger le poids du proton devant la force électrique qu'il subit dans l'accélérateur ? Justifier par un calcul.

1.3. La variation de l'énergie cinétique d'un proton est égale au travail de la force électrique qui s'exerce sur lui durant son parcours dans l'accélérateur.

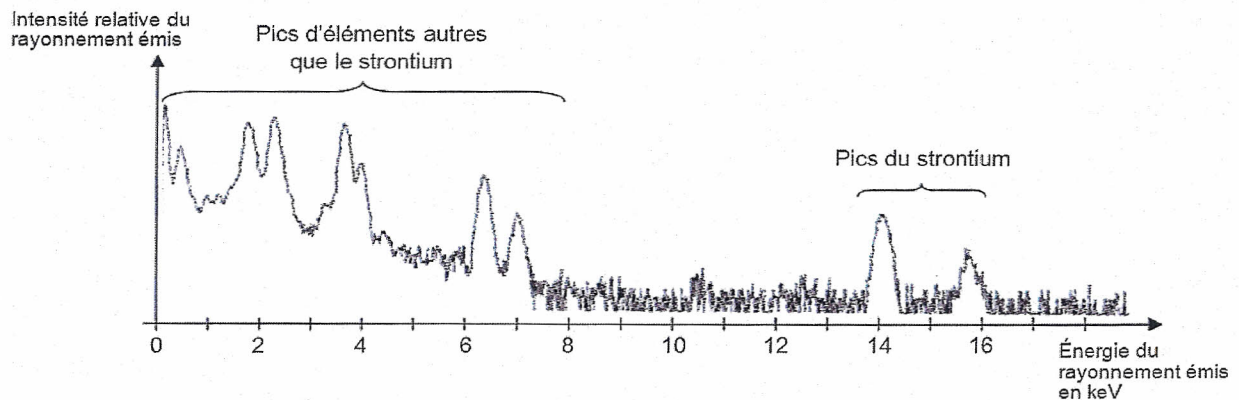
Montrer qu'une tension électrique de 2 MV permet à chaque proton d'atteindre une énergie cinétique adaptée à l'étude de la composition des matériaux par la méthode PIXE.

1.4. Calculer la valeur de la vitesse atteinte par le proton à la sortie de l'accélérateur. Indiquer s'il est pertinent d'utiliser le cadre de la mécanique classique pour cette étude.

1.5. Évaluer l'ordre de grandeur du nombre de protons nécessaires pour l'étude d'un métal par la méthode PIXE en sachant qu'AGLAE fonctionne quelques minutes (un courant de 1 A correspond à un débit de charge de 1 C.s^{-1}). Comparer ce nombre au nombre de protons contenus dans une mole de protons.

2. Étude d'une œuvre

Un homme portant une tunique est représenté sur l'une des stèles funéraires conservées au musée du Louvre. On a réalisé un spectre PIXE sur un échantillon de l'œuvre pour déterminer la composition du pigment utilisé pour peindre cette tunique.



Spectre PIXE sur un échantillon de l'œuvre

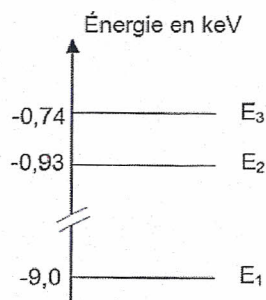


Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'élément cuivre

2.1. Dans le cas du strontium, les rayonnements émis lors des désexcitations sont-ils bien des rayons X ? Justifier.

2.2. Le pigment utilisé pour peindre la tunique contient-il l'élément cuivre ? Justifier la réponse.

EXERCICE III - RADAR DOPPLER MÉTÉOROLOGIQUE ET AVIATION (5 points)

Le but de cet exercice est de comprendre l'intérêt des radars météorologiques dans la sécurité aérienne.

La valeur de la vitesse de la lumière dans le vide est supposée connue par le candidat.

Aviation et dangers météorologiques

Les rafales descendantes et la grêle constituent les principaux dangers des orages pour l'aviation.

Les rafales descendantes sont des vents violents pouvant être causés par des précipitations abondantes. Elles sont particulièrement redoutées par les avions en phase d'atterrissage.

Si ces rafales ne présentent pas particulièrement de dangerosité lorsqu'elles soufflent face à l'avion (position 2 sur la figure 1), elles peuvent être responsables d'une perte de portance conduisant au crash lorsqu'elles soufflent en vent arrière (position 4 sur la figure 1).

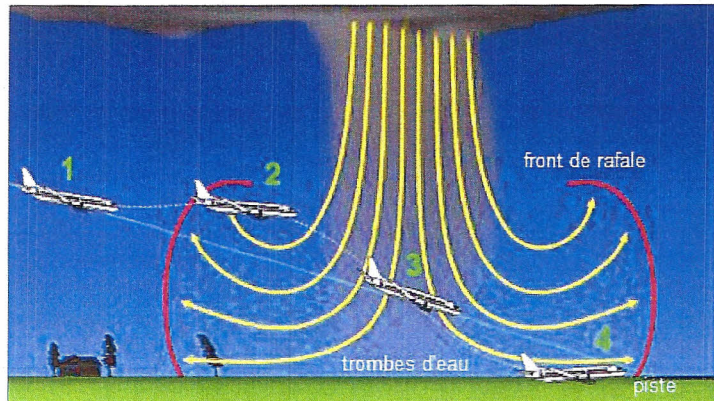


Figure 1. Les rafales descendantes.
d'après mrmeteo.info

Les rafales descendantes porteuses de grêle peuvent être détectées grâce aux radars météorologiques qui permettent de donner l'alerte lorsque les directions et/ou sens du vent observés entre les deux extrémités d'une piste sont très différents.

Les précipitations peuvent elles aussi présenter un danger pour l'atterrissage. Des précipitations dont l'intensité dépasse 50 mm.h^{-1} correspondent à de forts orages. La grêle constitue un autre danger pour l'aviation. Lorsque le diamètre des grêlons dépasse 4 cm, ils peuvent causer d'importants dommages à la carlingue ainsi qu'aux réacteurs des avions.

Les radars météorologiques

Les radars météorologiques permettent de localiser les précipitations et de mesurer leur intensité en temps réel. En exploitant l'effet Doppler (figure 2), ils fournissent aussi des informations sur le vent dans les zones de précipitations.

L'onde électromagnétique émise par le radar a une fréquence $f_{\text{émise}} = 3,0 \times 10^9 \text{ Hz}$ et se propage à la vitesse de la lumière dans le vide.

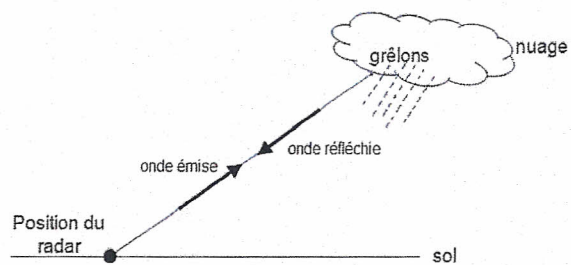


Figure 2. Radar météorologique.

1. Détection des précipitations

Cette partie décrit les conditions météorologiques particulières d'un orage subies par un avion en phase d'atterrissage. Il s'agit de savoir si cet avion peut atterrir en toute sécurité ou si un déroutement est nécessaire.

Afin de reconstituer la carte en 3D des précipitations, le radar balaye l'espace horizontalement et verticalement en émettant des impulsions électromagnétiques de courte durée $\tau = 1 \mu s$.

On s'intéresse à la zone de précipitations présente au voisinage de la piste (figure 3), le radar pointant dans la direction 2 indiquée sur le schéma.

Dans le nuage, plus la zone représentée est foncée, plus l'intensité des précipitations est importante.

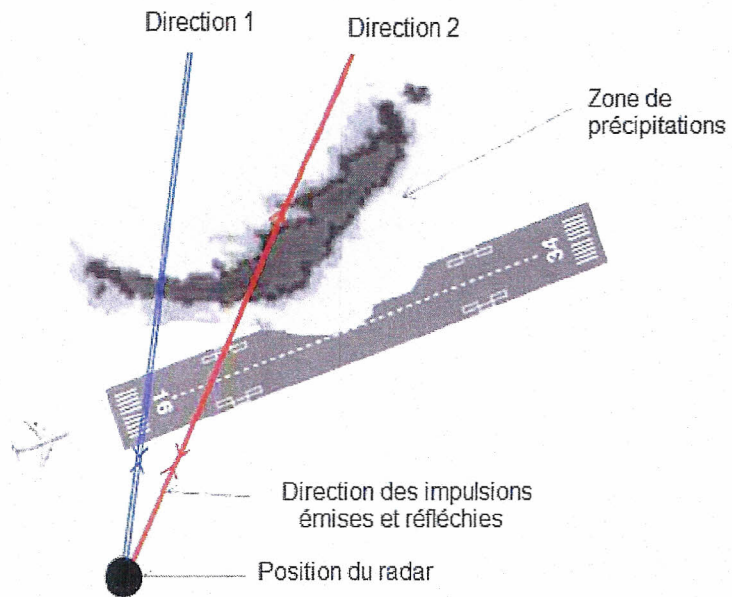


Figure 3. Position du radar au voisinage de la piste.

Une simulation des signaux émis (E) et reçus (R) par le radar dans la direction 2 est présentée sur la figure 4. L'amplitude du signal reçu est proportionnelle à l'intensité des précipitations et sa durée à l'épaisseur de la zone de précipitations.

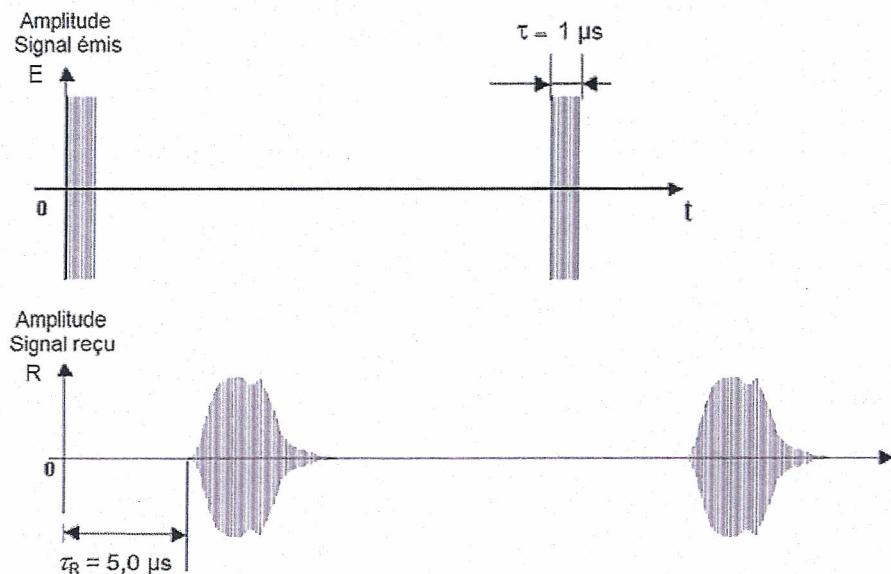


Figure 4. Simulation des signaux émis et reçus par le radar.

1.1. À quelle distance du radar se trouve le début de la zone de précipitations ?

1.2. Représenter sans souci d'échelle, en ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE sur la figure A, l'allure du signal reçu lorsque le radar émet l'onde dans la direction 1 indiquée sur la figure 3.

2. Conditions météorologiques et atterrissage

Intensité des précipitations

La réflectivité Z est la grandeur caractérisant la puissance retournée au radar météorologique lorsque l'onde électromagnétique émise rencontre des précipitations.

Du fait de la grande variabilité de Z , on préfère utiliser la grandeur R_{dBZ} (réflectivité en dB) définie par la relation suivante :

$$R_{dBZ} = 10 \log \frac{Z}{Z_0}$$

où Z_0 est la réflectivité de référence.

L'échelle ci-contre donne la correspondance entre R_{dBZ} , exprimé en dBZ, et l'intensité des précipitations.

mm.h ⁻¹	R _{dBZ}
200	60
100	55
50	50
24	45
12	40
4	33
1	23
0.1	7

Le radar météorologique mesure une réflectivité maximale $Z = 10^5 \times Z_0$ en bord de piste.

2.1. Estimer l'intensité des précipitations.

Nature des précipitations

L'onde électromagnétique est émise par le radar à une fréquence $f_{\text{émise}}$. La fréquence $f_{\text{reçue}}$ de l'onde réfléchie vers l'émetteur dépend de la vitesse de chute des hydrométéores (goutte de pluie, grêlon...).

Lorsque l'angle entre la direction dans laquelle le radar émet l'onde et la direction de chute des hydrométéores vaut θ (figure 5), le décalage en fréquence Δf s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta f = f_{\text{reçue}} - f_{\text{émise}} = \frac{2 \times v \times \cos \theta}{c} \times f_{\text{émise}}$$

avec v vitesse des hydrométéores par rapport au radar et c la célérité de l'onde électromagnétique.

Pour $\theta = 60^\circ$, le radar mesure un décalage Doppler $\Delta f = +200$ Hz en bord de piste.

La vitesse d'un grêlon (supposé sphérique) dépend de son diamètre d selon la relation :

$$v = \sqrt{k \times \frac{d}{2}} \quad \text{avec } k = 3,8 \times 10^4 \text{ m.s}^{-2}.$$

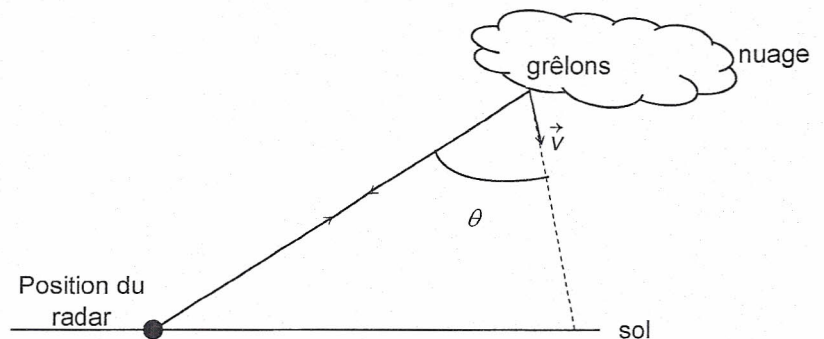


Figure 5. Orientation du radar météorologique.

2.2. Calculer le diamètre des grêlons.

Rafales descendantes

Le radar météorologique permet aussi de mesurer la vitesse du vent au niveau de la piste.

Le radar détecte un décalage Doppler entre la fréquence reçue et la fréquence émise. Ce décalage est : positif en début de piste (position n°1 sur la figure B présente sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE) et négatif en bout de piste (position n°2).

2.3. Représenter sur la figure B de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, sans souci d'échelle, à l'aide de vecteurs, la direction et le sens du vent au niveau des positions n°1 et n°2. Justifier.

Atterrissage ou déroutement

2.4. Faire un bilan des conditions météorologiques décrites dans les trois questions précédentes, puis indiquer en le justifiant si l'avion peut atterrir en toute sécurité ou si un déroutement est nécessaire.

ANNEXE DE L'EXERCICE III

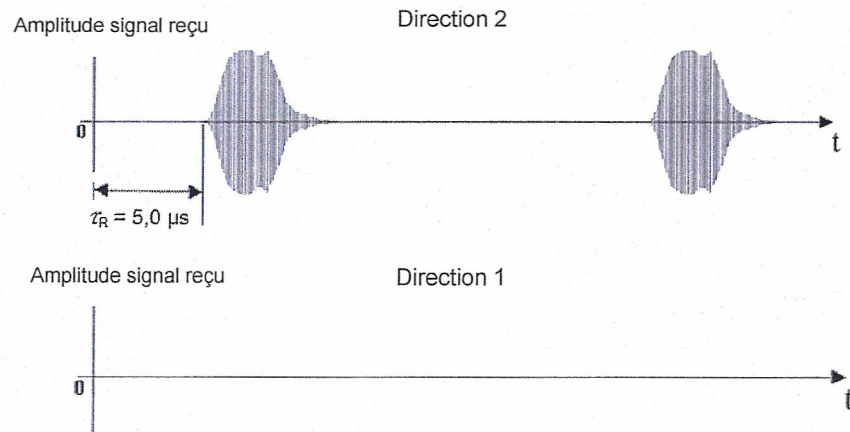


Figure A. Simulation des signaux émis et reçus par le radar.

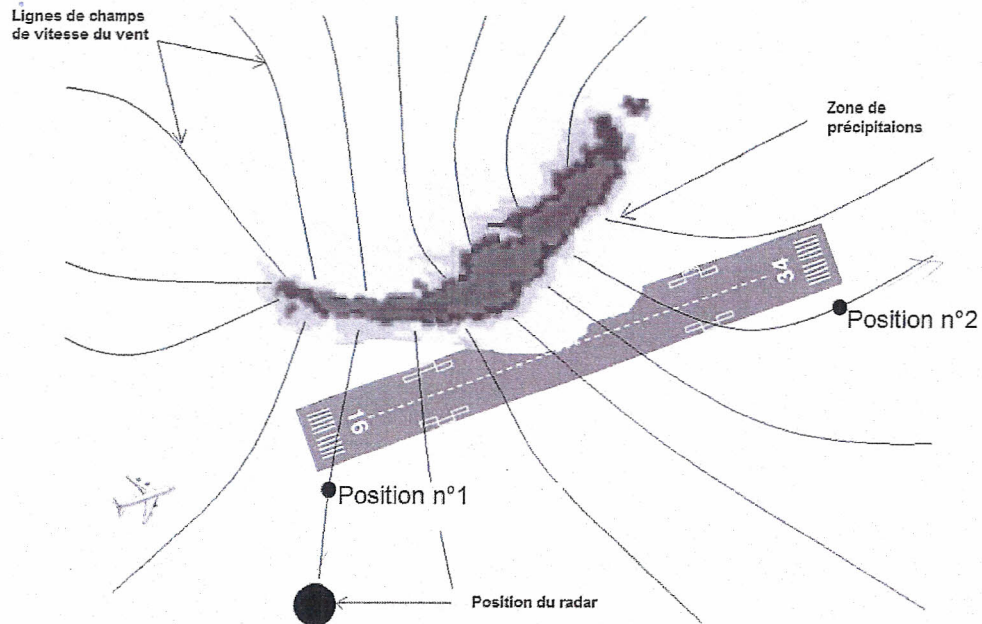


Figure B. Vue aérienne du plan de la piste au niveau du sol.