

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2016

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 8

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

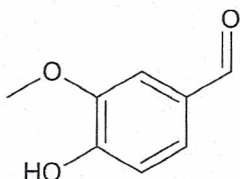
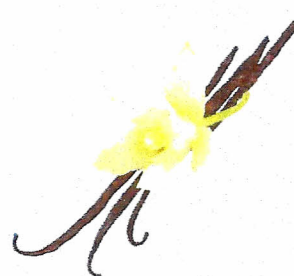
Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - 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)

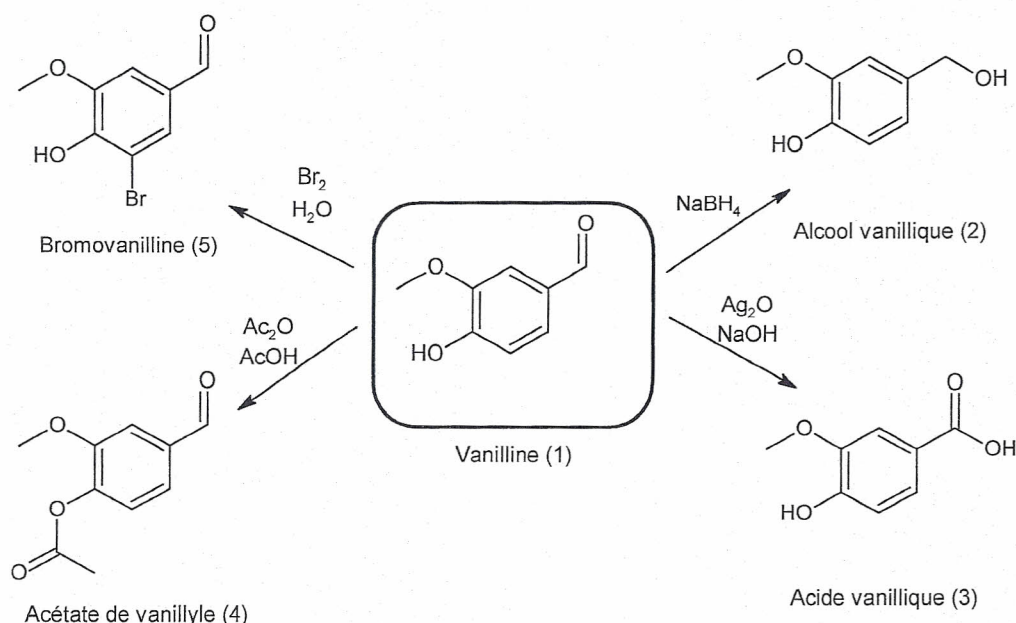


Figure 1. Exemples de synthèses mettant en jeu la vanilline.

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.

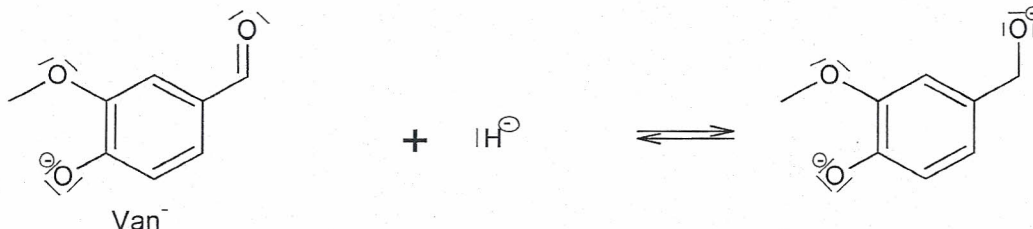
- Dans un ballon bicol, introduire 3,00 g de vanilline.
- Adapter un réfrigérant à eau.
- Dissoudre la vanilline dans 30 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire voisine de 1 mol.L^{-1} .
- Agiter pour obtenir une solution 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.

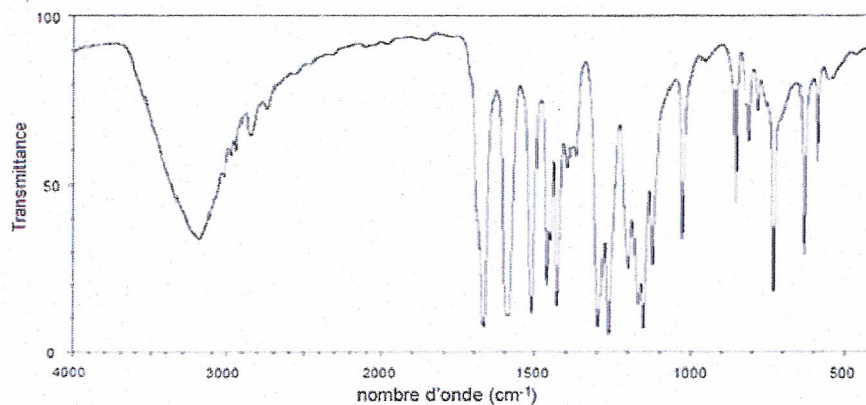


Figure 2 . spectre d'absorption IR de la vanilline .

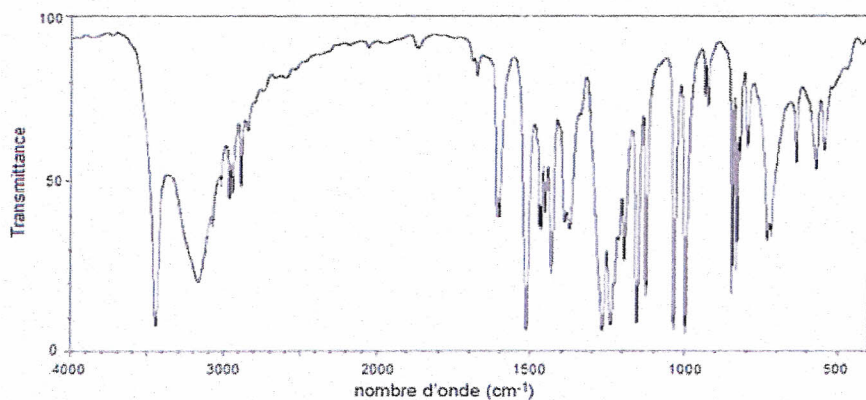


Figure 3 . spectre d'absorption IR du produit de synthèse.

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 - Édition 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.

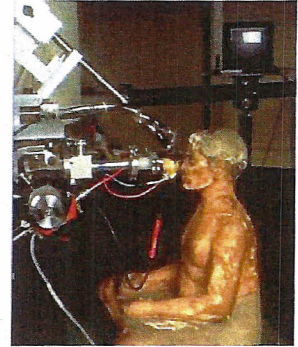
Toute démarche du candidat, même non aboutie, sera prise en compte.

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.



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

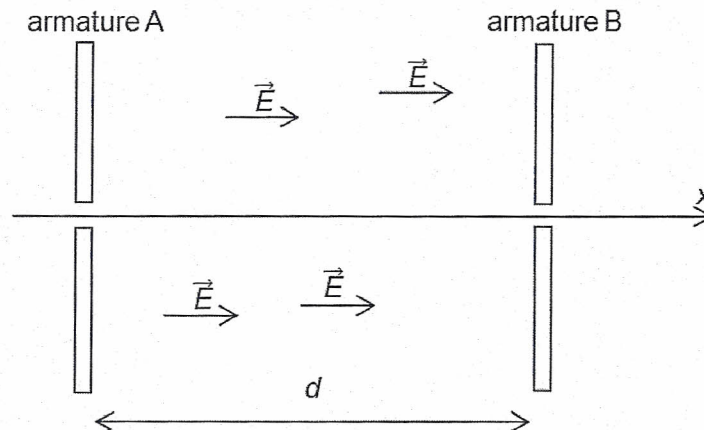
Données :

- $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- 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 .

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.

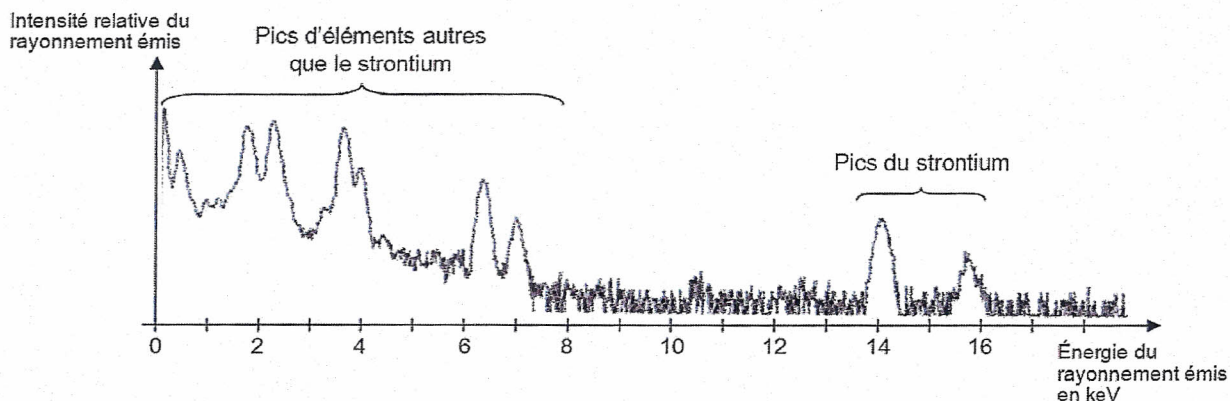
Montrer qu'une tension électrique de 2 MV permet à chaque proton d'atteindre une énergie cinétique adaptée à l'étude de la composition des matériaux par la méthode PIXE.

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 $1 \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}$). 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

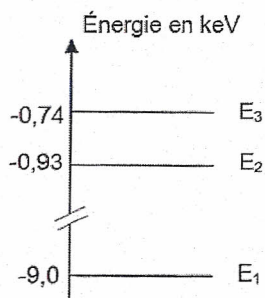


Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'élément cuivre

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 - DES ALTERNATIVES AUX LAMPES À INCANDESCENCE (5 POINTS)

20% de la consommation d'énergie électrique mondiale sont consacrés à l'éclairage. Ainsi, depuis 2012, l'Union Européenne réglemente la vente des lampes à incandescence.

L'objectif de cet exercice est de justifier cette réglementation et d'étudier des alternatives possibles aux lampes à incandescence.

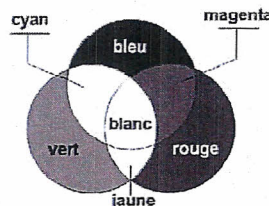


Données :

- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s ;
- $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J ;
- la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide est supposée connue par le candidat ;
- correspondance entre longueurs d'onde et couleurs

Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
400-446 nm	446-500 nm	500-578 nm	578-592 nm	592-620 nm	620-750 nm

- synthèse additive des couleurs



Lampes à incandescence

Dans une lampe à incandescence, le passage d'un courant électrique chauffe un filament à une température de l'ordre de 3000 K. Ce filament émet alors un rayonnement électromagnétique continu appelé rayonnement thermique (figure 1).

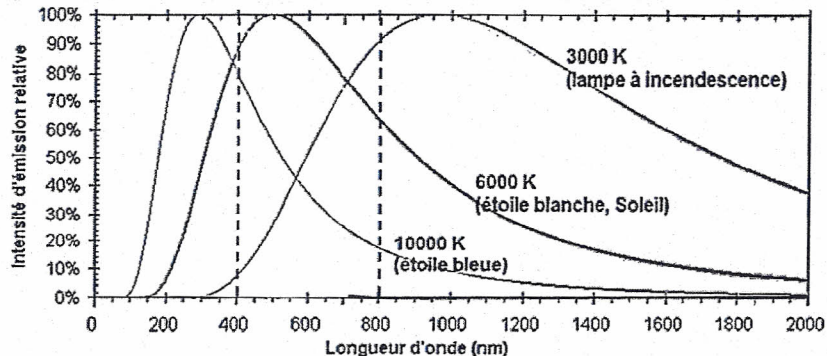


Figure 1. Spectre d'émission d'un corps chauffé pour différentes températures.

D'après : www.astrosurf.com

Diodes électroluminescentes (DEL)

Une DEL est un composant électronique constitué à partir de semi-conducteurs. Elle émet une lumière quasi monochromatique lorsqu'elle est traversée par un courant électrique. L'énergie des photons émis est déterminée par la nature du matériau semi-conducteur qui la constitue ; des exemples sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Semi-conducteur	GaSb	GaAs	AlGaAs	GaP	InGaN
Energie des photons émis (eV)	0,68	1,43	1,77	2,25	2,67

Efficacité lumineuse

L'efficacité lumineuse d'une source est le rapport entre la puissance lumineuse perçue par l'œil, exprimée en lumen (lm), et la puissance électrique consommée par la source qui s'exprime en watt.

Sources commercialisées	Efficacité lumineuse typique
Lampe à incandescence	10 lm.W ⁻¹
Lampe blanche à « DEL avec luminophore » ou à « DEL multiples »	150 lm.W ⁻¹

Lampes blanches à DEL multiples ou à DEL avec luminophore

Deux techniques sont utilisées pour obtenir une lampe blanche à partir de diodes électroluminescentes.

Une première consiste à associer des DEL de couleurs différentes.

Une deuxième consiste à recouvrir une DEL d'un luminophore. Dans ce cas, une partie des photons émis par la DEL excite les molécules du luminophore. Lors de leur désexcitation, ces molécules émettent alors de la lumière dans une large gamme de longueurs d'onde. Le YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium) peut être employé comme luminophore (figure 2).

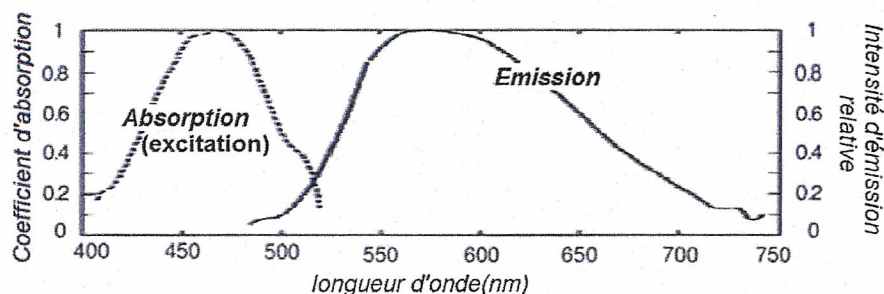


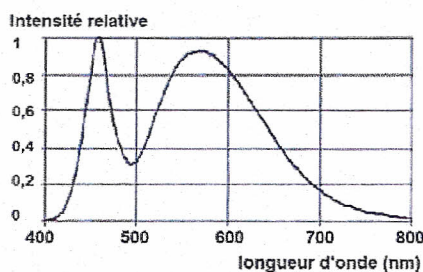
Figure 2. Spectre d'absorption et d'émission du YAG.

D'après Mirhosseini and al, OSApublishing

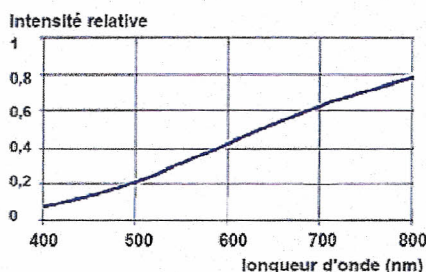
Questions préliminaires

1. Calculer la puissance électrique nécessaire à une lampe blanche à DEL avec luminophore pour fournir la même puissance lumineuse qu'une lampe à incandescence d'une puissance électrique de 60 W. Montrer que le pourcentage d'économie réalisée est de l'ordre de 93 %.

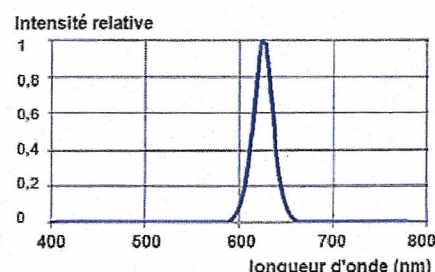
2. Associer chacun des spectres d'émission suivants à celui d'une lampe à incandescence dont le filament a une température de l'ordre de 3000 K, à celui d'une DEL ou à celui d'une lampe blanche à DEL bleue avec luminophore. Justifier.



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

Problème

On souhaite remplacer une lampe à incandescence destinée à l'éclairage domestique en utilisant au moins deux constituants parmi les suivants :

- le YAG ;
- une ou plusieurs DEL décrites précédemment.

Il existe deux solutions de remplacement utilisant deux techniques différentes. Indiquer les constituants à utiliser pour fabriquer chacune des deux lampes. Justifier par des calculs numériques le choix des semi-conducteurs à employer.

Toutes les initiatives du candidat seront valorisées. La démarche suivie nécessite d'être correctement présentée. Les calculs numériques seront menés à leur terme avec rigueur.