

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2014

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 12 pages numérotées de 1 à 12 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - SYNTHÈSE VERTE DU PHÉNOL (5 points)

Le phénol (C_6H_5OH) est un composé d'une grande importance en chimie organique industrielle car il est l'un des intermédiaires de nombreuses réactions comme celle de la synthèse de l'aspirine.

Nous allons nous intéresser dans cet exercice à la synthèse du phénol en comparant deux procédés du point de vue de la chimie verte.

Données :



Atome	Carbone	Oxygène	Hydrogène
Masse molaire atomique M ($g \cdot mol^{-1}$)	12,0	16,0	1,0



	Pictogrammes de sécurité	Production, utilisation
Propanone		Produit de synthèse très utilisé comme solvant organique.
Propène		Obtenu par transformation de produits pétroliers, le propène est une matière première essentielle de l'industrie chimique.

Document 1. Les 12 principes fondamentaux de la chimie verte



Document 2. L'économie d'atomes

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique, sans tenir compte de la quantité de sous-produits formés. Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son économie d'atomes (ou utilisation atomique).

L'Économie d'Atomes (EA) d'une synthèse est définie comme le rapport de la somme des masses molaires du (ou des) produit(s) recherché(s) sur la somme des masses molaires de tous les réactifs en tenant compte des coefficients stœchiométriques :

$$EA = \frac{\sum a_i M_i(\text{produits désirés})}{\sum b_j M_j(\text{réactifs utilisés})} = \frac{a_1 M_1(\text{produit 1}) + a_2 M_2(\text{produit 2}) + \dots}{b_1 M_1(\text{réactif 1}) + b_2 M_2(\text{réactif 2}) + \dots}$$

avec a_i et b_j les coefficients stœchiométriques et M_i les masses molaires des espèces chimiques.

Par ailleurs, il est capital de remarquer qu'un procédé vert n'est pas seulement un procédé moins polluant, il permet également au fabricant de réduire ses dépenses.

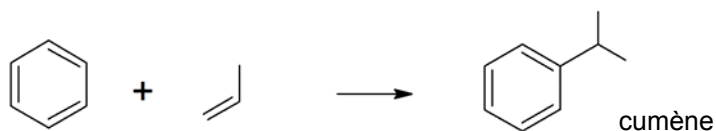
D'après le site internet : <http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Document 3. Deux procédés de synthèse du phénol

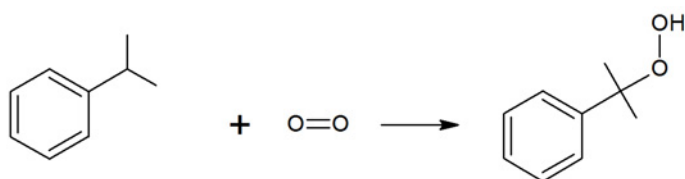
Procédé N°1 dit procédé au cumène :

Ce procédé en 3 étapes fut découvert en 1944 par les chimistes Hock et Lang et est à l'heure actuelle le plus utilisé puisqu'il est à l'origine de plus de 85% de la production mondiale de phénol.

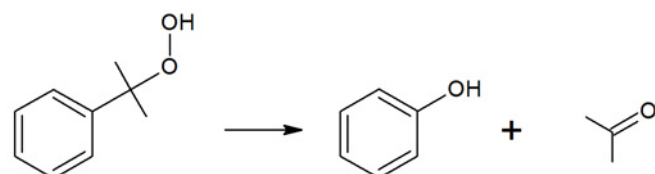
Étape 1 : réalisée à une température de 190°C, sous une pression de 34 bar, en présence d'un catalyseur acide.



Étape 2 : réalisée à une température d'environ 110°C, sous une pression de 5 à 10 bar, en milieu basique.



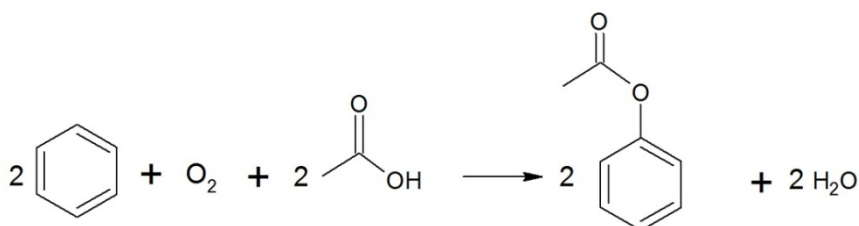
Étape 3 : réalisée à 50°C en milieu légèrement acide.



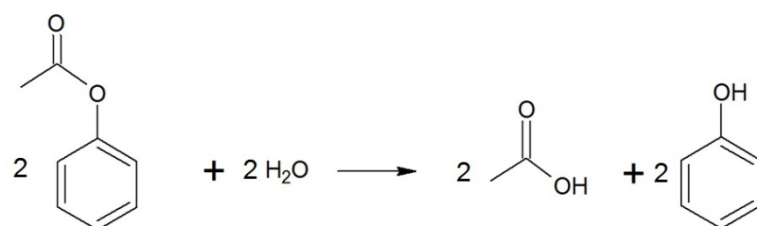
Procédé N°2 :

Ce second procédé en deux étapes est notamment étudié par la firme Mitsubishi Chemical.

Étape 1 : acétoxylation du benzène en présence d'air et d'acide éthanóïque, étape catalysée par du palladium et réalisée à environ 200°C.



Étape 2 : Hydrolyse du produit obtenu réalisée à 600°C



*D'après : Procédés de pétrochimie: les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés
A. Cauvel, G. Lefebvre et L. Castex et le site : <http://www.greener-industry.org.uk>*

1. Quelle valeur maximale l'économie d'atomes EA peut-elle atteindre ? Justifier simplement.
2. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la synthèse du phénol pour chacun de ces deux procédés.
3. Calculer la valeur de l'économie d'atomes dans le cas de la mise en œuvre du procédé n°1. On considère que la seule espèce chimique désirée est le phénol.
4. D'après les données fournies, indiquer en le justifiant précisément le procédé qui vous paraît le plus performant dans le cadre du respect des principes de la chimie verte. De quelles autres informations faudrait-il disposer afin de compléter la réponse ?

EXERCICE II - CASQUE AUDIO À RÉDUCTION DE BRUIT (10 points)

Une enquête réalisée en 2010 a révélé que les jeunes de 12 à 25 ans passent en moyenne 1h38 par jour à écouter leur baladeur numérique. Dans les transports en commun notamment, nombreux sont ceux qui s'isolent de l'environnement sonore extérieur en écoutant de la musique. Les casques audio offrent tous une réduction dite « passive » des bruits ambiants en isolant le système auditif par la seule application des oreillettes. Mais il existe aujourd'hui des casques audio qui présentent, en plus de la réduction passive, un dispositif dit « actif » qui tend à supprimer les bruits résiduels à l'intérieur des oreillettes. L'exercice traite de ces dispositifs.

Document 1. Extrait de la notice d'un casque audio à réduction de bruit

La technologie consiste à placer un micro miniature, dans chaque oreillette, destiné à capter le bruit ambiant (trafic, installations de ventilation, climatiseur, etc.) et à le supprimer par un signal anti-bruit adapté.

Caractéristiques techniques *

Transducteur	40 mm, fonction réduction de bruit active
Réponse en fréquence	10 - 25 000 Hz
Fonction réduction de bruit active QuietPoint®	Jusqu'à 20 dB
Sensibilité	109 dB
Impédance	300 ohms
Puissance d'entrée maximale	500 mW

* Caractéristiques mesurées avec le casque d'écoute en mode actif. Les caractéristiques techniques données sous réserve de modifications sans préavis.

Un interrupteur disposé sur l'oreillette gauche permet d'allumer ou d'éteindre le dispositif actif.

1. Caractéristiques du casque et oreille humaine

La « réponse en fréquence » du casque est-elle adaptée à l'audition humaine ?

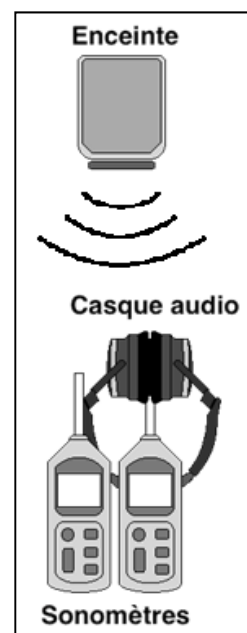
2. Efficacité du dispositif de réduction de bruit

Le dispositif expérimental représenté ci-contre est mis en place.

Une enceinte acoustique émet un signal sonore de fréquence f et d'intensité I toutes deux réglables.

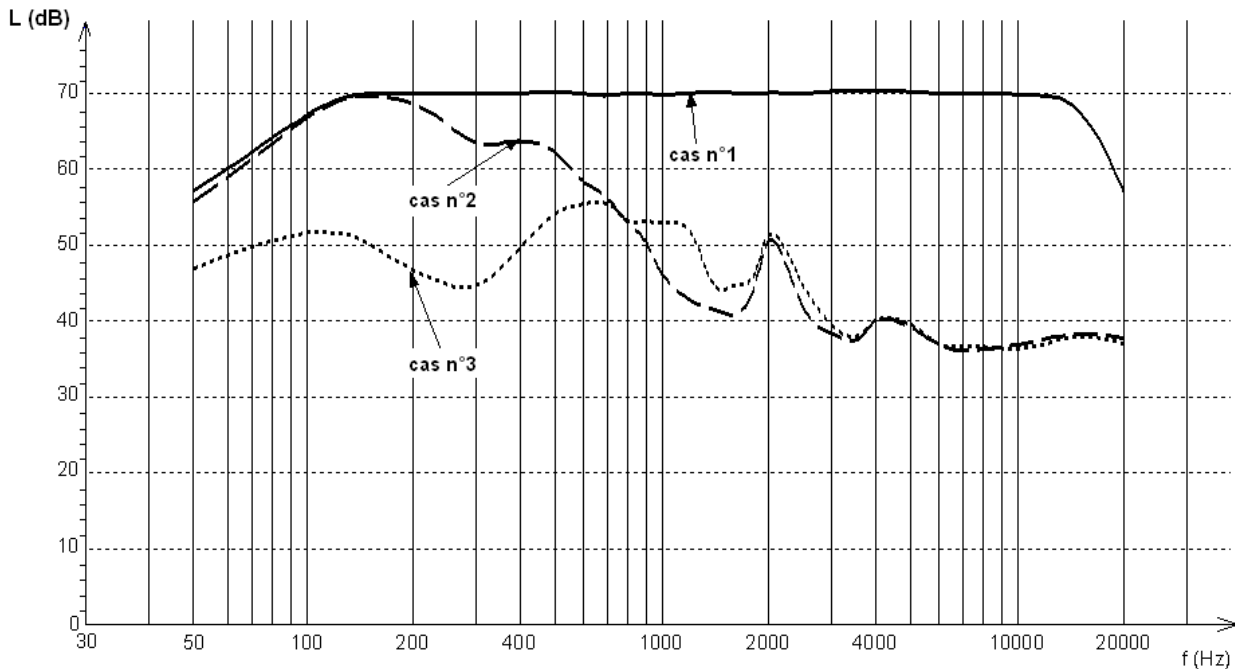
Le capteur d'un premier sonomètre est placé entre les deux oreillettes du casque. Les oreillettes sont en outre maintenues plaquées l'une contre l'autre de manière à enfermer le mieux possible le capteur. Ce sonomètre mesure ainsi le niveau d'intensité sonore L entre les oreillettes. Casque et sonomètre sont placés face à l'enceinte.

Un deuxième sonomètre mesure le niveau d'intensité sonore à proximité immédiate du casque.



Les niveaux d'intensité sonore mesurés en fonction de la fréquence sont représentés ci-dessous :

- niveau d'intensité sonore ambiant à proximité immédiate du casque (cas n°1) ;
- niveau d'intensité sonore entre les oreillettes lorsque le dispositif actif est éteint et que les oreillettes interviennent seules (cas n°2) ;
- niveau d'intensité sonore entre les oreillettes lorsque le dispositif actif fonctionne (cas n°3).



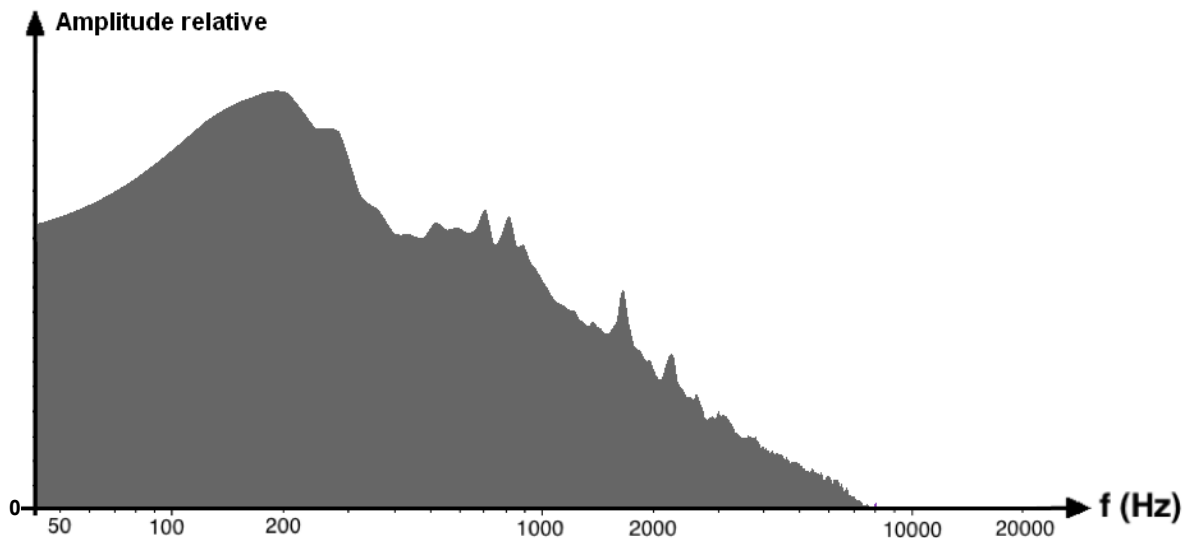
2.1. Identifier approximativement les domaines de fréquence pour lesquels :

- seules les oreillettes sont efficaces pour la réduction du bruit ambiant ;
- seul le dispositif actif est efficace pour la réduction du bruit ambiant ;
- les deux dispositifs participent ensemble à la réduction du bruit ambiant.

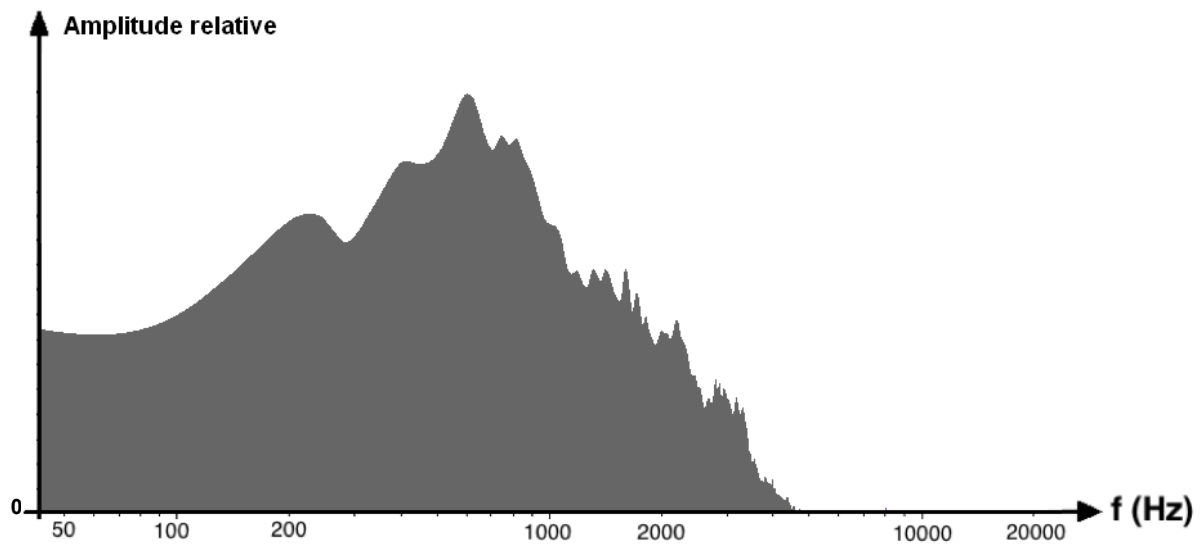
2.2. Concernant la réduction de bruit, les mesures ayant permis la construction graphique ci-dessus sont-elles conformes à la performance annoncée dans l'extrait de la notice présenté dans le document 1 ? Justifier.

Le casque à réduction de bruit est ensuite testé dans deux environnements sonores différents : à l'intérieur d'un train Corail et dans une pièce où deux personnes discutent. Les deux environnements sonores ont par ailleurs été enregistrés et les documents 2 et 3 présentent les spectres associés. Ces sons n'étant pas périodiques mais particulièrement complexes, leurs spectres ne sont pas des spectres de raies comme celui d'une note jouée par un instrument de musique mais des spectres continus. L'amplitude relative en ordonnée montre la contribution de chaque fréquence émise au niveau d'intensité sonore global.

Document 2. Spectre de l'environnement sonore dans un train Corail



Document 3. Spectre de l'environnement sonore créé par une discussion dans une pièce



2.3. Exploiter l'ensemble des trois graphes afin de prévoir dans lequel des deux environnements sonores le dispositif actif est susceptible d'intervenir le plus efficacement. Justifier.

3. Simulation du dispositif actif

D'après la notice, la réduction active du bruit consiste à émettre un signal dit « anti-bruit ».

Le dispositif expérimental représenté ci-contre est mis en place.

Le bruit est modélisé par une onde sonore sinusoïdale de fréquence $f_B = 132$ Hz émise par l'enceinte acoustique B.

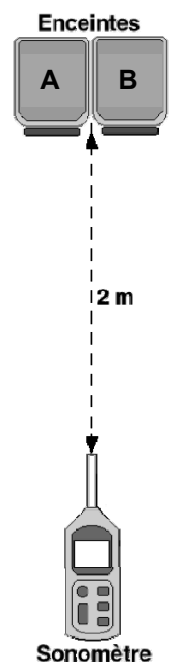
Le signal anti-bruit est modélisé par une onde sonore sinusoïdale de fréquence f_A émise par une deuxième enceinte acoustique A accolée à la première.

Un logiciel contrôle la fréquence et l'intensité de chaque signal ainsi que le déphasage entre les signaux.

À une distance de deux mètres face aux enceintes, le niveau d'intensité sonore du son émis par chaque enceinte, seule, est systématiquement ajusté à $L_A = L_B = 50$ dB.

Ce dispositif permet ainsi de mesurer l'influence de la fréquence de chaque signal et du déphasage entre les signaux sur le niveau d'intensité sonore L face aux deux enceintes à une distance de deux mètres.

Les résultats de trois expériences sont regroupés dans le document 4 ci-après.



Document 4. Résultats des expériences

Expérience	1	2	3
Fréquence f_B (Hz)	132	132	132
Fréquence f_A (Hz)	198	132	132
Déphasage à l'émission des signaux produits par les enceintes A et B		en phase	en opposition de phase
L (dB)	53 ± 1	56 ± 1	44 ± 1

Remarque : Les incertitudes affichées dans ce document sont associées à des niveaux de confiance de 95%.

3.1. Les intervalles de confiance associés aux mesures des niveaux d'intensité sonores lors des expériences 1, 2 et 3 permettent-ils de conclure que les valeurs mesurées sont significativement différentes ? Justifier.

3.2. On note I l'intensité sonore associée au niveau d'intensité sonore L . Pour quelle expérience l'intensité I du son est-elle la somme des intensités des sons issus de chaque enceinte prise séparément ? On justifiera la réponse par un calcul.

3.3. Comme les ondes électromagnétiques, les ondes sonores peuvent donner lieu aux phénomènes de réflexion, réfraction, diffraction, interférences, etc.

3.3.1. Par comparaison avec les propriétés des ondes électromagnétiques monochromatiques, indiquer quel phénomène physique est responsable de la variation du niveau d'intensité sonore observée d'une expérience à l'autre dans le document 4. On apportera les précisions nécessaires permettant de justifier l'évolution du niveau d'intensité sonore.

3.3.2. Quelle expérience modélise le dispositif actif de réduction de bruit ? Justifier votre réponse.

4. Traitement numérique du bruit

Données :

- le pas de quantification p d'un convertisseur sur n bits s'exprime par : $p = \frac{\Delta U}{2^n}$ où ΔU est la plage de conversion exprimée en volt ;
- la condition de Shannon indique que, pour numériser convenablement un signal, il faut que la fréquence d'échantillonnage soit au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale du signal à numériser.

Le signal anti-bruit émis résulte d'un traitement numérique du bruit selon les étapes suivantes :

- le bruit est capté par un microphone ;
- le signal électrique correspondant est numérisé ;
- le signal numérique est traité pour produire le signal numérique anti-bruit ;
- le signal numérique anti-bruit est converti en signal analogique.

Les graphiques du document 5 ci-contre illustrent, pour une fréquence d'échantillonnage f_e et un pas de quantification p donnés, le début du processus de traitement.

4.1. À l'aide des graphiques ci-contre, calculer la fréquence f_e d'échantillonnage et estimer la valeur du pas p de la quantification.

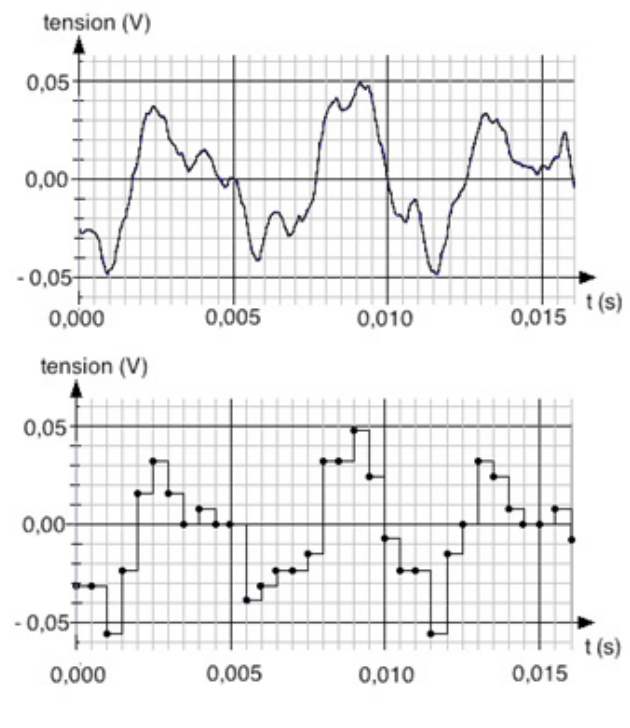
4.2. La plage de conversion a pour valeur $\Delta U = 2 \text{ V}$. S'agit-il d'un codage sur 8 ou sur 16 bits ?

4.3. Dans le cas du casque, le bruit est traité par séquences enregistrées de durée 6,4 ms avec une fréquence d'échantillonnage de 20 kHz et un codage sur 8 bits.

4.3.1. Calculer en bit ou en octet la taille du fichier associé à la séquence numérisée de durée 6,4 ms.

4.3.2. La fréquence d'échantillonnage choisie remplit-elle la condition de Shannon dans le cadre du traitement des bruits dont les spectres sont donnés dans les documents 2 et 3 ? Justifier votre réponse.

Document 5. Numérisation du signal



EXERCICE III - PHOTOCATALYSE ET NANOPARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE (5 points)

Les panneaux vitrés sont très utilisés dans l'architecture moderne notamment parce qu'ils permettent d'apporter davantage de clarté à l'intérieur des édifices. Cependant les salissures opacifient rapidement les vitres et il est nécessaire d'effectuer très régulièrement des opérations de nettoyage sur des surfaces souvent difficiles d'accès.

Depuis 2001, on trouve dans le commerce des vitres dites « auto-nettoyantes ». Ces vitres sont recouvertes d'une couche transparente de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 . Sous l'action de la lumière solaire, cette couche facilite la réaction de décomposition, par le dioxygène et l'eau, des matières organiques présentes dans les salissures. Les produits de cette dégradation sont solubles dans l'eau et facilement éliminés par la pluie. Ce phénomène de catalyse d'une réaction chimique par l'action de la lumière s'appelle photocatalyse.

Données :

- Célérité de la lumière dans le vide et dans l'air : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1. Photocatalyse par les nanoparticules de dioxyde de titane.

En utilisant les documents 1 et 2, montrer que la lumière solaire permet l'action photocatalytique du dioxyde de titane recouvrant les vitres auto-nettoyantes.

Document 1. Principe de l'action photocatalytique du dioxyde de titane

Comme pour un atome, les niveaux d'énergie électroniques d'une nanoparticule de dioxyde de titane TiO_2 sont quantifiés. Cependant, ces niveaux d'énergie sont très resserrés, et regroupés en « bandes » d'énergie (**figure 1**). Deux de ces bandes permettent d'expliquer l'effet photo-catalytique de TiO_2 : la bande de valence et la bande de conduction. Dans une nanoparticule de dioxyde de titane à l'état fondamental, tous les électrons se trouvent dans la bande de valence. Dans le cas du TiO_2 de la marque Degussa P25®, l'écart (ou gap) entre la bande de valence et la bande de conduction est égal à 3,2 eV.

Par absorption d'un photon, un électron de la bande de valence d'une nanoparticule de catalyseur est promu dans la bande de conduction (**figure 2**). La perte d'un électron dans la bande de valence forme un trou positif. L'électron promu « migre » en surface du catalyseur, ce qui aurait été impossible s'il était resté dans la bande de valence. L'électron est alors capturé par une molécule de dioxygène ambiant, adsorbée sur la surface du catalyseur. Il se forme alors un ion superoxyde O_2^- .

Quasi simultanément, l'eau présente dans l'environnement cède un électron à la bande de valence du cristal afin de « combler » le trou positif de la bande de valence. L'eau se transforme en un radical hydroxyle HO avec libération d'un ion H^+ .

Les radicaux hydroxyle et l'ion superoxyde sont des Dérivés Réactifs de l'Oxygène, ou DRO. Ce sont eux qui oxydent les matières organiques des salissures, et ce de manière plus efficace que le dioxygène et l'eau.

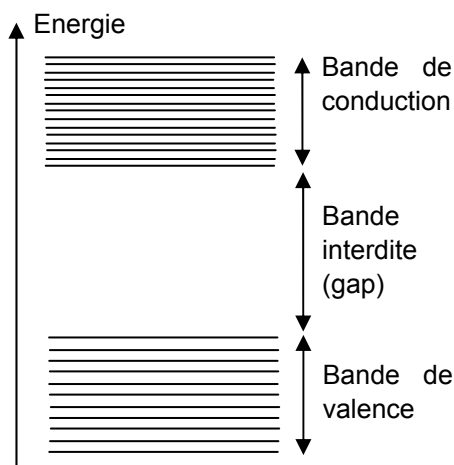


Figure 1. Diagramme de bandes d'énergie d'une nanoparticule de TiO_2

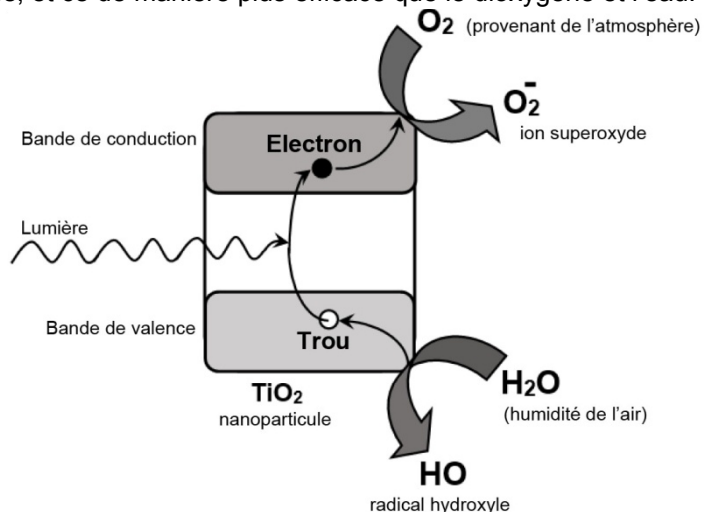
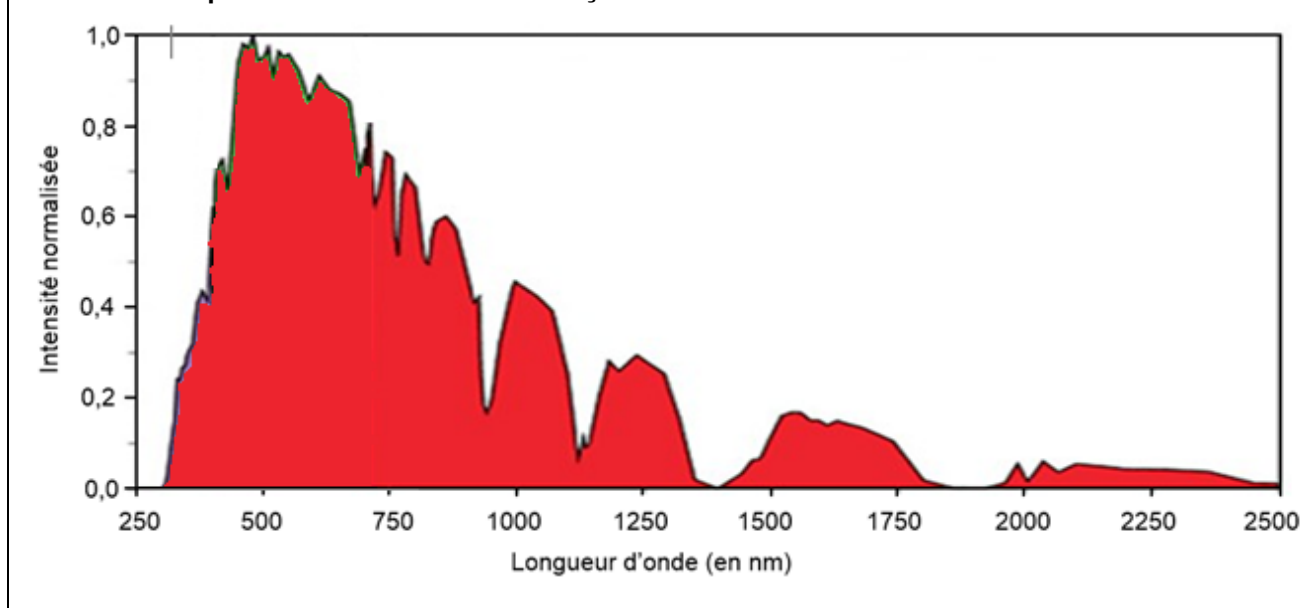


Figure 2. Mécanisme de la photocatalyse par le dioxyde de titane

Document 2. Spectre de la lumière solaire reçue au niveau du sol.



2. Vérification expérimentale de l'effet catalytique de TiO_2 sur la dégradation du bleu de méthylène.

À l'aide des documents 3, 4 et 5, répondre aux questions suivantes :

2.1. Justifier la longueur d'onde choisie dans le suivi spectrophotométrique.

2.2. Le suivi spectrophotométrique réalisé permet-il de vérifier que le dioxyde de titane est un catalyseur ? Argumenter précisément votre réponse et proposer, si besoin, une expérience complémentaire à mener pour cette vérification.

2.3. Comment compléter le protocole afin de montrer que le dioxyde de titane Degussa® P25 est un photocatalyseur ? Décrire les résultats attendus par la mise en œuvre de ce protocole.

Document 3. Suivi spectrophotométrique de la dégradation du bleu de méthylène par le dioxygène de l'air, sous l'action du dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane testé lors de cette manipulation est celui de la marque Degussa® P25, dont les nanoparticules ont un diamètre moyen de 25 nm.

Le protocole suivi pour vérifier l'effet catalytique du dioxyde de titane choisi sur la dégradation du bleu de méthylène par le dioxygène de l'air est le suivant :

- Étape 1 : dans un bécher noté A, verser 100 mL d'une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration molaire $C = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Étape 2 : répéter l'opération précédente dans un bécher noté B.
- Étape 3 : mettre le bécher B sous agitation magnétique et ajouter 300 mg de TiO_2 Degussa® P25. Ce dernier est insoluble dans l'eau, mais l'agitation permet de disperser les fines particules dans la solution.
- Étape 4 : placer les deux béchers sous une lampe UV, de manière à obtenir un éclairage identique. Conserver l'agitation et mettre en route un chronomètre.
- Étape 5 : effectuer un prélèvement de quelques millilitres du contenu de chacun des béchers au bout de 1 minute.
- Étape 6 : centrifuger le prélèvement du bécher B de sorte que les particules de TiO_2 Degussa® P25 s'agglomèrent et ne viennent pas perturber les mesures d'absorbance.
- Étape 7 : mesurer l'absorbance des deux prélèvements limpides, à la longueur d'onde de 660 nm.
- Étape 8 : répéter toutes les heures, pendant 5 heures, les étapes de prélèvement, de centrifugation et de mesures d'absorbance.

Résultats des mesures :

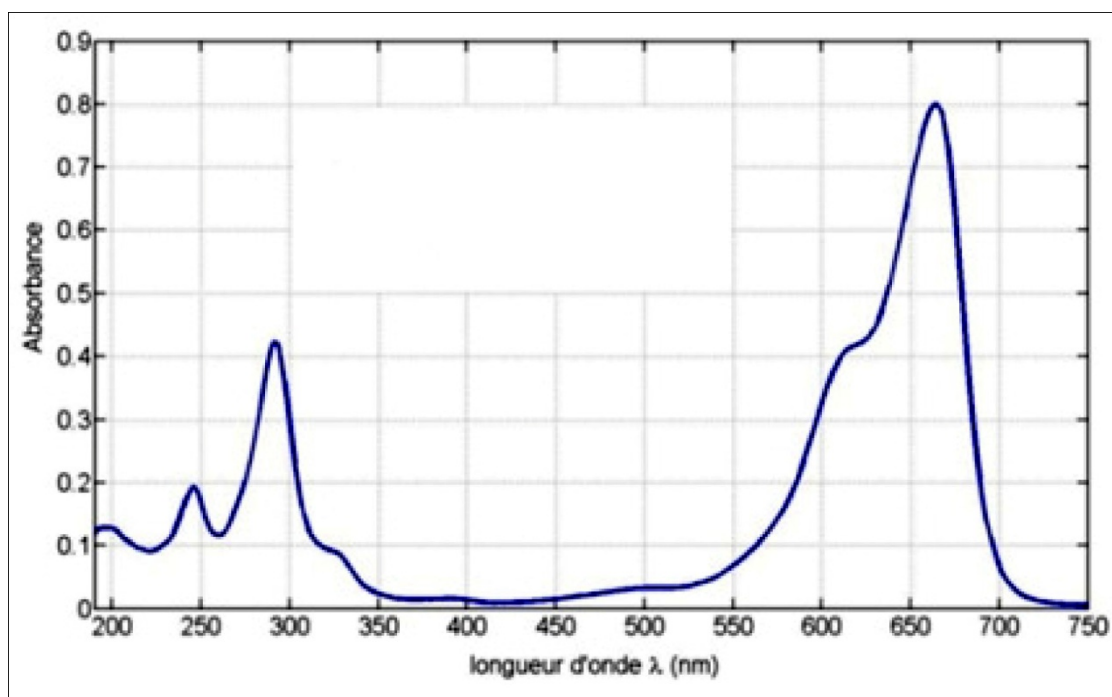
Cas du bécher A

Instant t (en min)	1	60	120	180	240	300
Absorbance	0,28	0,27	0,28	0,29	0,27	0,27

Cas du bécher B

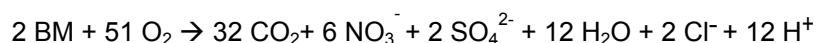
Instant t (en min)	1	60	120	180	240	300
Absorbance	0,27	0,16	0,1	0,07	0,05	0,04

Document 4. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.



Document 5. Quelques données à propos de la décomposition du bleu de méthylène (BM) par le dioxygène.

- L'équation de la réaction de décomposition du BM est :



- Toutes les espèces produites sont incolores.