

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2016

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Spécialité

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

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

« Conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999 »

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte 15 pages numérotées de 1 à 15.

Le document réponse page 15 est à rendre avec la copie.

Le sujet est composé de 3 exercices indépendants les uns des autres.

Le candidat doit traiter les trois exercices.

EXERCICE I - UN ÉTONNANT ASCENSEUR À BATEAU : THE FALKIRK WHEEL (6 points)

La **Roue de Falkirk** (en anglais *Falkirk Wheel*) est un ascenseur rotatif à bateaux, reliant le canal inférieur (Forth and Clyde Canal) au canal supérieur (Union Canal), près de la ville de Falkirk dans le centre de l'Écosse.

L'ouverture de l'ascenseur en 2002 a permis le passage des bateaux d'un canal à l'autre. L'édifice se substitue à un ancien escalier d'écluses.

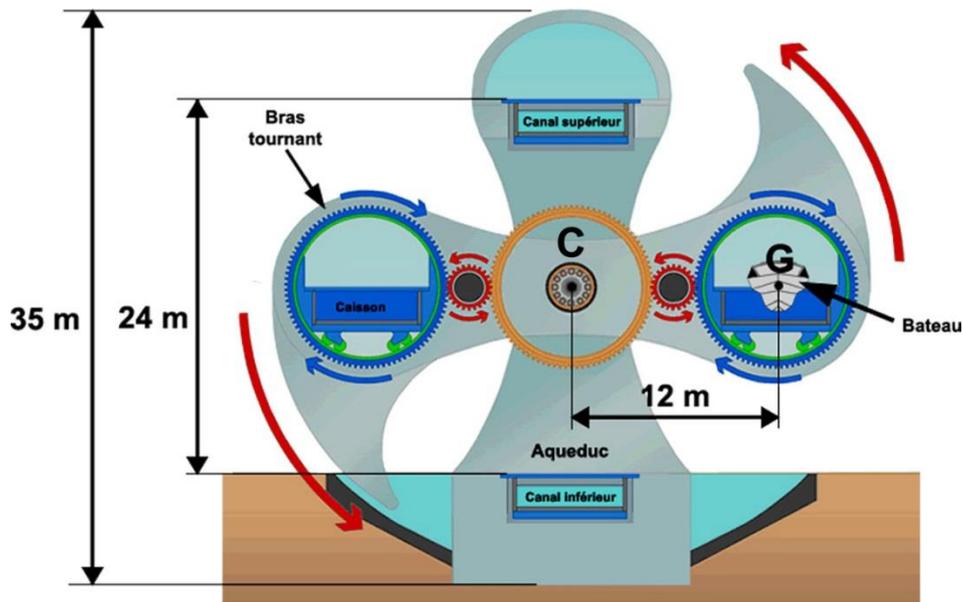


Schéma de la roue de Falkirk (vue de face)

La Roue de Falkirk mesure 35 mètres de haut.

Le système d'ascenseur permet d'élever les bateaux d'une hauteur de 24 m.

La durée d'une ascension d'un godet avec son bateau est estimée à 5 min 30 s.

Le bras tournant comporte deux godets remplis d'eau situés à chacune de ses extrémités.

Un système de roues dentées permet la rotation du bras tout en maintenant l'eau à l'horizontale dans les godets.

La masse totale d'un godet avec l'eau et le bateau peut être estimée à 500 tonnes.

La distance entre C le centre de la roue et le centre du godet (G) est de 12 m.

Un joule est égal à un wattseconde : $1 \text{ J} = 1 \text{ W}\cdot\text{s}$

Un wattheure vaut 3600 joules : $1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$

Dans tout l'exercice, on notera v la valeur du vecteur vitesse \vec{v} . De même, on notera a la valeur du vecteur accélération \vec{a} .

Partie A : Étude du mouvement

Le système considéré est constitué d'un godet contenant de l'eau et un bateau. Il est assimilé à un point matériel noté G correspondant au centre du godet.

1. Le référentiel d'étude du mouvement

Trois personnes observent le système lorsque le bras tournant est en mouvement.

Un référentiel est lié à chacun des observateurs suivants :

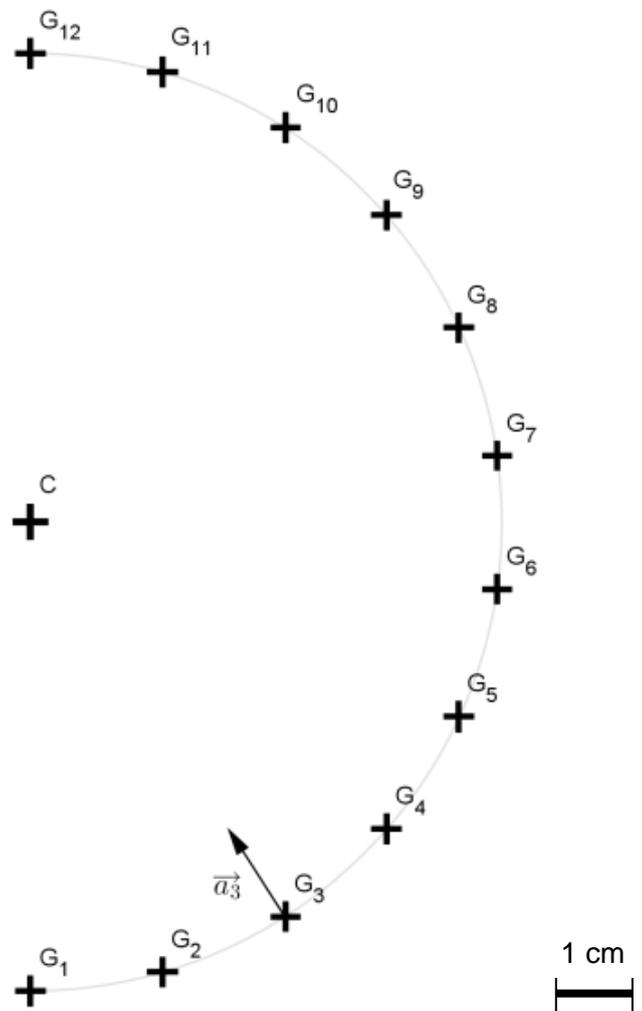
- R_1 : référentiel lié à une touriste sur la berge, immobile par rapport au sol.
- R_2 : référentiel lié à un voyageur assis dans le bateau.
- R_3 : référentiel lié à un technicien installé dans le godet opposé à celui contenant le bateau et immobile par rapport à son godet.

Pour réaliser une étude du mouvement du système et appliquer les lois de Newton, quel référentiel faut-il choisir parmi ceux proposés ? Justifier votre réponse.

2. Le système d'enregistrement du mouvement

Le système d'enregistrement permet de prendre une succession de photographies à intervalles de temps égaux, puis de les superposer afin d'étudier un mouvement.

La superposition des photographies de la roue prises par un photographe amateur depuis la rive et un dispositif de pointage ont permis de repérer l'évolution de la position du point G lors de l'ascension d'un bateau.



Echelles :

Distance : 1 cm sur le schéma
représente 2,0 m dans la réalité

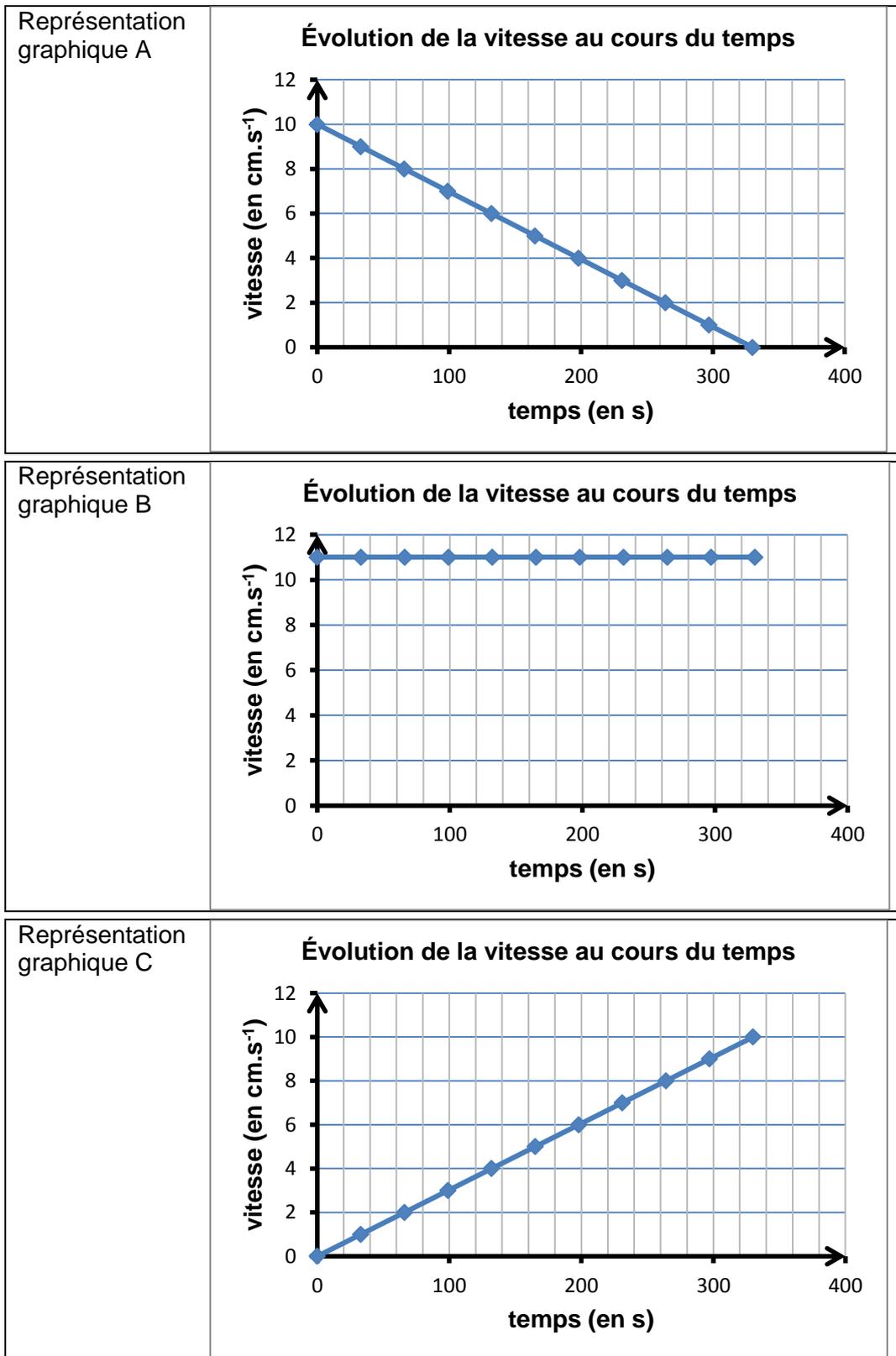
Accélération : 1 cm sur le schéma
représente $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Δt : durée entre deux photographies
successives : 30 s

Position du centre de gravité G lors de l'ascension
Le référentiel d'étude est un référentiel terrestre lié au sol.

2.1. Les trois graphiques A, B et C ci-dessous représentent trois évolutions temporelles possibles de la valeur de la vitesse du point G.

Identifier celui qui correspond à l'ascension du bateau. Un argument quantitatif est attendu.



2.2. Donner la nature du mouvement du point G en justifiant les termes employés.

2.3. Citer au moins un adjectif pour qualifier l'accélération du système.

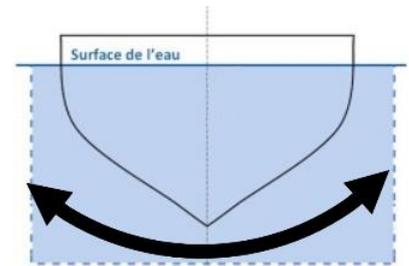
3. Le roulis

Définition :

Le roulis est un mouvement d'oscillations latérales du navire. Sur le schéma ci-contre, la double flèche symbolise le roulis du bateau.

Afin d'éviter le roulis du bateau lors de l'ascension, la valeur de l'accélération du système, dans son mouvement de rotation autour du centre C de la roue, doit être faible.

On admet que si l'accélération du système, dans son mouvement de rotation autour de C, ne dépasse pas un centième de l'accélération de la pesanteur terrestre, alors le roulis est négligeable



Donnée : valeur de l'intensité du champ de pesanteur terrestre, $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$

Déterminer la valeur de l'accélération du godet avec l'eau et son bateau. Le roulis est-il négligeable ?

Partie B : Étude énergétique

La Roue de Falkirk est un dispositif particulièrement économe en énergie. Le but de cette deuxième partie est de vérifier l'affirmation suivante : « pour l'ascension d'un bateau, la roue tourne en utilisant l'énergie de huit bouilloires en fonctionnement. »

D'après <http://www.thefalkirkwheel.co.uk/about-the-wheel-/quick-quirky-facts>

1. Énergie nécessaire au fonctionnement de la Roue de Falkirk

1.1. Calculer la variation d'énergie mécanique d'un godet avec l'eau et son bateau lors de son ascension. L'ensemble est immobile tant au départ qu'à l'arrivée.

1.2.a. Quelle est la relation correcte entre l'énergie et la puissance parmi les 3 expressions proposées ci-dessous ? Justifier votre choix.

$$E = P \times \Delta t$$

$$E = \frac{P}{\Delta t}$$

$$E = \frac{P^2}{\Delta t}$$

1.2.b. Sachant que l'ensemble des moteurs hydrauliques transmet une puissance de 22,5 kilowatts à la Roue de Falkirk, calculer l'énergie fournie par les moteurs lors d'une ascension.

1.3. Expliquer pourquoi l'énergie fournie par les moteurs est très inférieure à celle reçue par le godet avec l'eau et le bateau lors de son ascension.

2. Estimation de l'énergie nécessaire au fonctionnement de huit bouilloires électriques

Données

Capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$

Contenance de chaque bouilloire : 3,0 L

Calculer la valeur de l'énergie nécessaire pour porter à ébullition l'eau de ces huit bouilloires.

Le candidat est invité à estimer certaines grandeurs, à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.

La démarche suivie est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

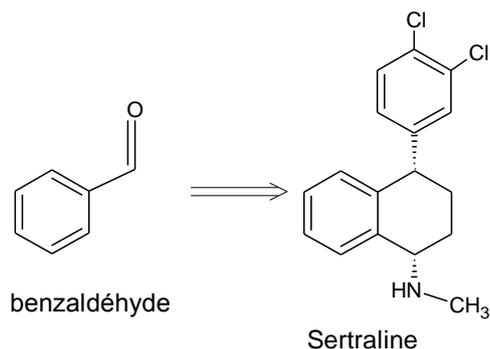
3. Comparaison des énergies

Déduire des questions précédentes si l'affirmation « La roue tourne en utilisant l'énergie de huit bouilloires en fonctionnement. » est plausible ou totalement fautive.

EXERCICE II – SYNTHÈSE D'UN MÉDICAMENT (9 points)

Le benzaldéhyde est un liquide incolore, couramment utilisé comme additif alimentaire pour son odeur d'amande amère. Il s'avère également être d'une grande utilité en chimie organique de synthèse ; cet exercice cherche à étudier quelques aspects de la synthèse d'une molécule d'intérêt biologique, la sertraline (antidépresseur), à partir du benzaldéhyde.

Une voie de synthèse propose de synthétiser, en 9 étapes, la sertraline à partir du benzaldéhyde.



La première partie s'intéresse à la pureté du benzaldéhyde utilisé comme réactif.

Dans une deuxième partie, quelques-unes des 9 étapes de la voie de synthèse sont analysées. Enfin, dans une troisième partie une alternative à deux étapes sensibles est étudiée.

Données :

- Benzaldéhyde :
 - Masse molaire moléculaire : $M = 106 \text{ g.mol}^{-1}$
 - Masse volumique : $\rho = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$
- Couples acide-base :
 - L'acide benzoïque appartient au couple : $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 / \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-)$

- Pureté d'un réactif :

$$\rho = \frac{\text{quantité réelle présente dans l'échantillon}}{\text{quantité théorique présente dans l'échantillon pur}}$$

- Table simplifiée en spectroscopie IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3200 - 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Forte à moyenne, large
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	3000 - 3100	Moyenne
$\text{C}_{\text{al}}\text{-H}$	2750-2900	Moyenne, parfois 2 bandes
C=O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	Forte
C=O acide	1680 - 1710	Forte
C=C aromatique	1450-1600	Variable, 3 à 4 bandes

Remarques :

- C_{tri} signifie un atome de carbone relié à 3 voisins (C trigonal).
- C_{al} signifie un atome de carbone de la fonction aldéhyde.
- C=C aromatique symbolise les liaisons carbone-carbone d'un cycle aromatique comme ci-contre :

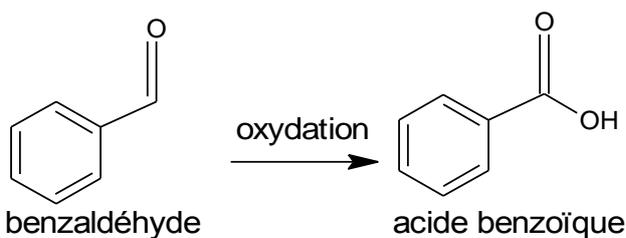


- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

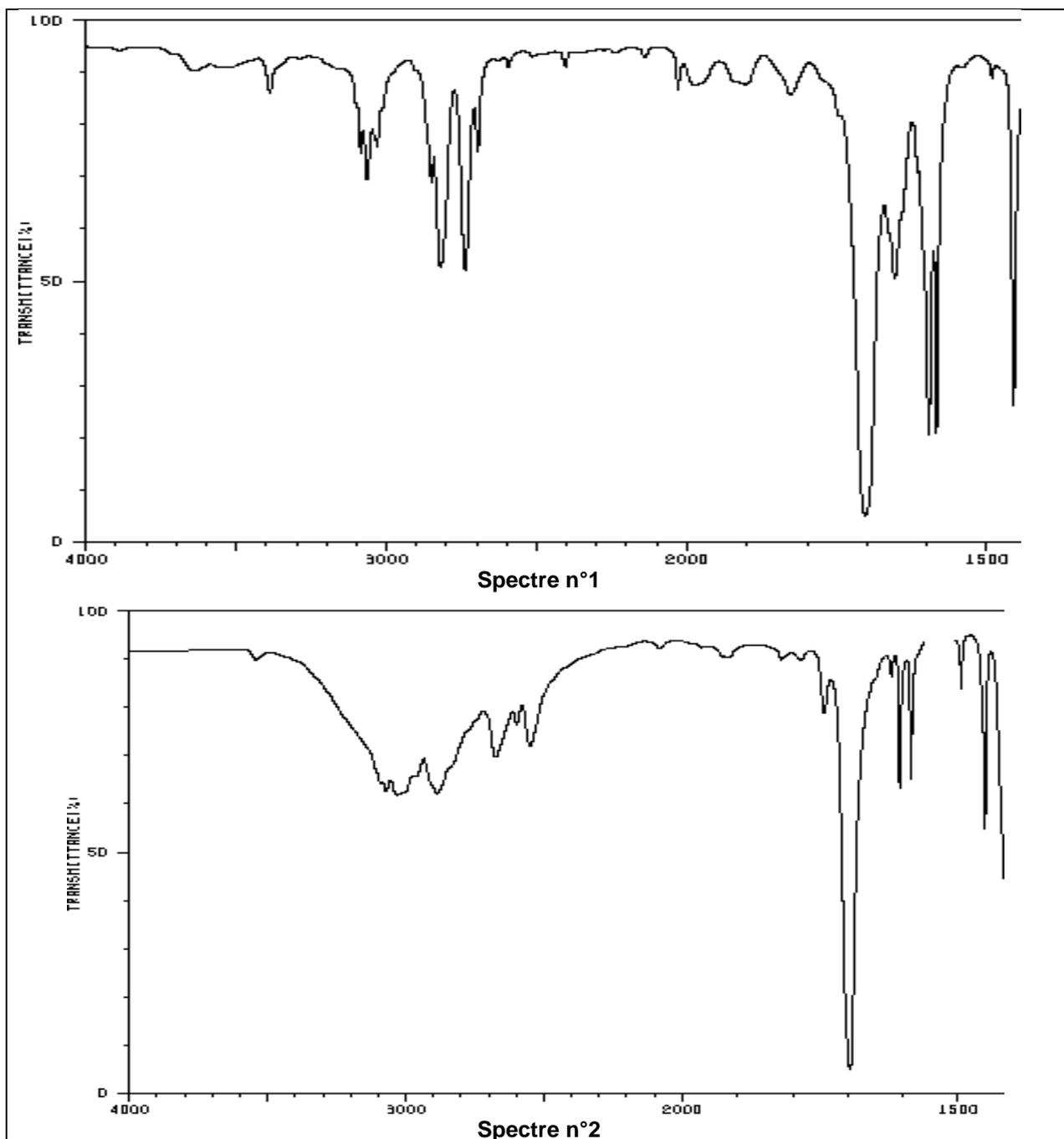
Nom	Zone de virage	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
Hélianthine	3,1 - 4,4	Rouge	Jaune
Bleu de thymol	8,0 – 9,6	Jaune	Bleu
Bleu de Nil	10,1 – 11,1	Bleu	Rouge

Partie 1 : pureté du benzaldéhyde

Le benzaldéhyde étant susceptible de s'oxyder en acide benzoïque lorsque le flacon est entamé, il convient de vérifier sa pureté avant de l'utiliser comme réactif.



- 1.1. Sur les molécules de benzaldéhyde et d'acide benzoïque reproduites **dans l'annexe à rendre avec la copie**, entourer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.
- 1.2. En expliquant la démarche suivie, associer à chaque molécule (benzaldéhyde et acide benzoïque) un des spectres infrarouge reproduits ci-dessous.



En abscisse : nombre d'onde σ (en cm^{-1})

Pour vérifier la pureté du benzaldéhyde qu'il va utiliser pour une synthèse, un élève réalise dans son lycée la chromatographie sur couche mince (CCM) de la solution contenue dans un flacon entamé de benzaldéhyde. Il obtient le chromatogramme ci-contre, où B correspond au point de dépôt de la solution contenue dans le flacon de benzaldéhyde et AB correspond au point de dépôt d'acide benzoïque.



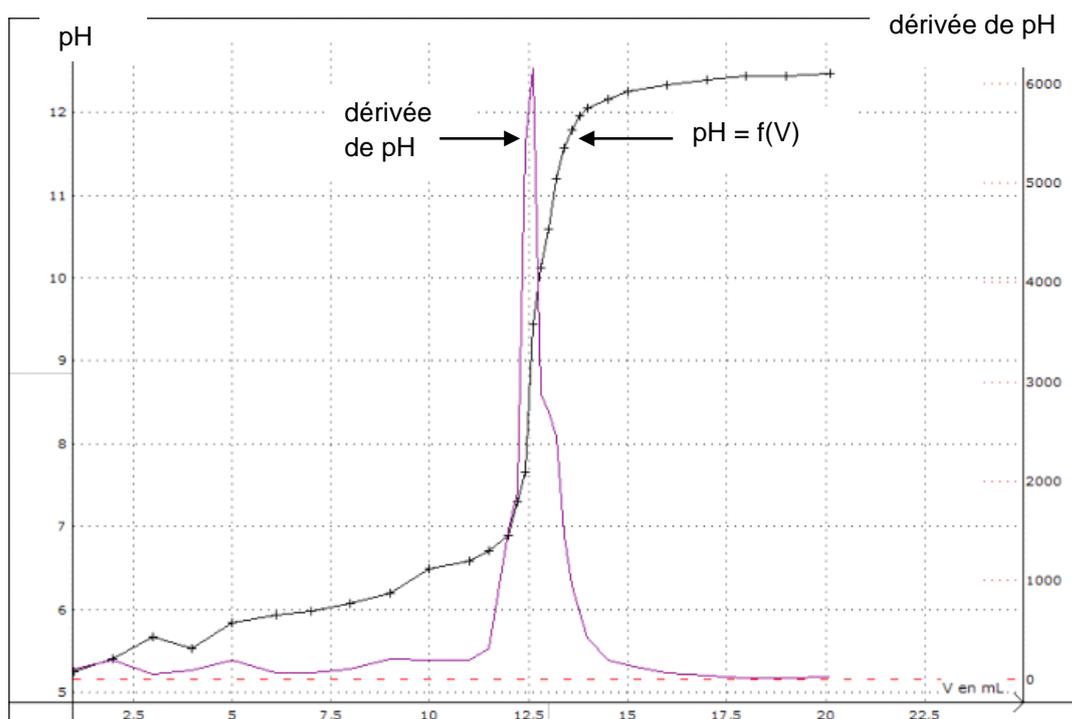
1.3. Expliquer ce que la CCM permet de conclure.

L'élève cherche à déterminer quantitativement la pureté du benzaldéhyde dans le flacon entamé. Pour cela, il réalise le titrage de 10,0 mL de solution prélevée dans le flacon de benzaldéhyde par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$), de concentration molaire $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.4. Citer la définition d'un couple acide-base et d'une réaction acido-basique.

1.5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde.

Le titrage étant suivi par pHmétrie, l'élève a tracé la courbe $\text{pH} = f(V)$ et la courbe « dérivée de pH » (notée $\frac{d\text{pH}}{dV}$) en fonction de V.



1.6. Déterminer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans le volume de solution prélevée en explicitant la méthode utilisée à l'aide des graphiques donnés **dans l'annexe à rendre avec la copie**.

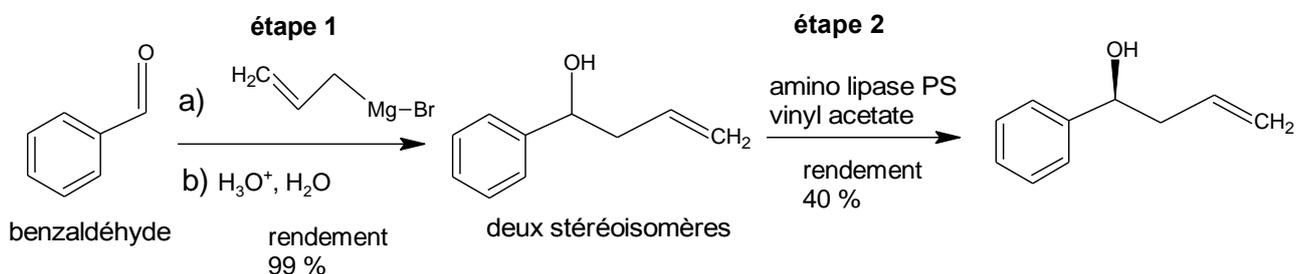
1.7. Déterminer la quantité de matière de benzaldéhyde présente dans 10,0 mL de benzaldéhyde pur.

1.8. En déduire la valeur de la pureté de la solution du flacon entamé de benzaldéhyde.

1.9. Expliquer quel indicateur coloré choisir si l'on souhaitait effectuer le même titrage à l'aide d'un suivi colorimétrique. Indiquer le changement de couleur qui permettrait alors de repérer l'équivalence.

Partie 2 : étude des deux premières étapes de la synthèse de la sertraline à partir du benzaldéhyde

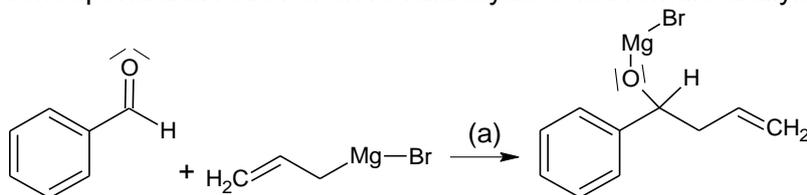
Les deux premières étapes de la synthèse de la sertraline sont présentées ci-dessous :



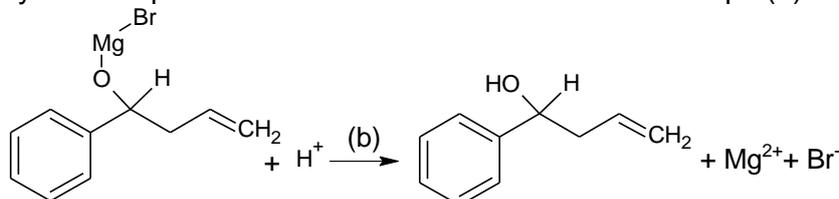
D'après *Org. Lett.* **2011**, 13, 5740

L'étape 1 de la synthèse comporte en fait deux étapes (a) et (b) :

- L'étape (a) correspond à la réaction entre l'aldéhyde et le bromure d'allylmagnésium :



- Une hydrolyse acide permet ensuite d'obtenir l'alcool lors de l'étape (b) :

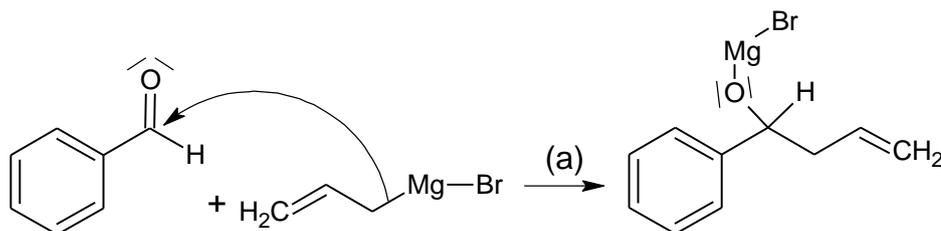


Données :

- Électronégativité de quelques éléments (échelle de Pauling) :

Élément	C	H	O	Mg	Br
Électronégativité	2,55	2,20	3,44	1,31	2,96

- Déterminer, pour les réactifs de l'étape (a), si le carbone lié au Mg dans le bromure d'allylmagnésium est un site donneur ou attracteur d'électrons. Répondre à la même question pour le carbone du groupement carbonyle du benzaldéhyde.
- Compléter, **dans l'annexe à rendre avec la copie**, le mécanisme réactionnel de l'étape (a) ci-dessous, en indiquant la ou les flèche(s) courbe(s) manquante(s).



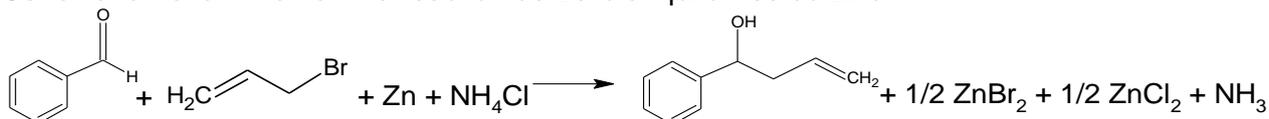
- 2.3. À l'issue de l'étape (b), on obtient deux stéréoisomères : les représenter sur la copie en utilisant la représentation de Cram, puis, préciser en le justifiant le type de relation de stéréoisomérisation qui les lie.
- 2.4. L'obtention de deux stéréoisomères, dont les effets biologiques peuvent être différents, est problématique pour la synthèse d'un médicament. En déduire l'intérêt de l'étape 2.

Partie 3 : Variantes proposées pour deux étapes de la synthèse

Pour réaliser la première étape, une variante présentée ci-dessous peut être envisagée.

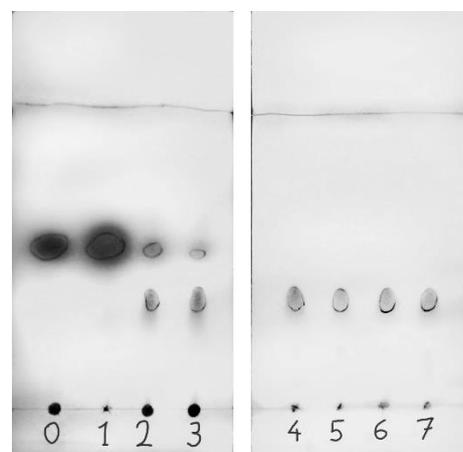
Variante de l'étape 1

Cette variante fait intervenir la réaction de Barbier qui utilise du zinc :



L'avantage de la réaction de Barbier résulte du fait qu'il s'agit d'une réaction « one pot », c'est-à-dire que tous les réactifs sont mélangés au départ dans le milieu réactionnel (à $t = 0$ min). On peut suivre la cinétique de la réaction par CCM, en prélevant toutes les minutes 1 mL environ du milieu réactionnel et en réalisant une extraction de la phase organique avec un peu d'éther.

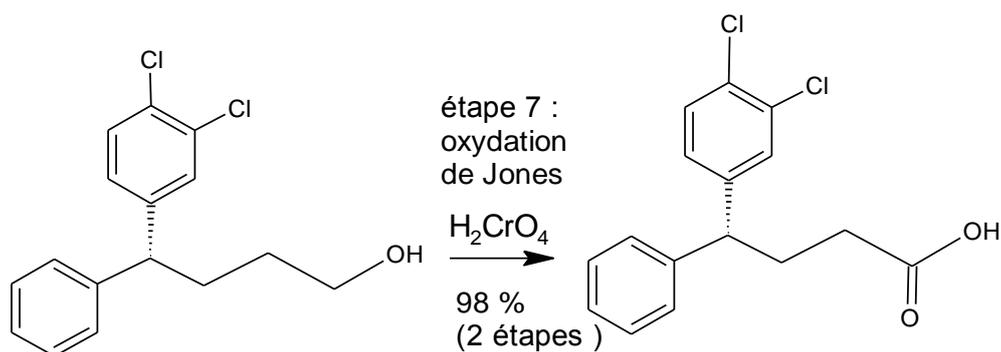
Les CCM ci-contre ont été obtenues en réalisant des dépôts de la phase organique à différentes dates de prélèvement (de $t = 0$ à 7 minutes) et une révélation sous UV.



- 3.1. Évaluer la durée de la réaction en expliquant le raisonnement.

Variante de l'étape 7

L'étape 7 de la synthèse de la sertraline, présentée ci-dessous, correspond à une oxydation de Jones, pour laquelle l'oxydant est de l'acide chromique :



D'après *Org. Lett.* **2011**, 13, 5740

Une variante dite « verte » peut être envisagée, en utilisant une solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (couplée à un catalyseur).

Cette variante verte a été effectuée avec le réactif ci-dessous:

	Réactif	Produit
Formule brute	$C_{10}H_{22}O$	$C_{10}H_{20}O_2$
Masse molaire moléculaire	158 g.mol ⁻¹	172 g.mol ⁻¹
Masse des réactifs utilisés et du produit obtenu	100 g	96 g

D'après R. Noyori, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Comm*, **2003**, 1977-1986

Données

- Une oxydation correspond à une perte d'électron(s).
- Informations sur l'oxydant employé lors de l'étape 7 ou de sa variante :
 - L'acide chromique H_2CrO_4 contient du chrome à l'état d'oxydation (VI). Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse est corrosif, mais les dangers varient selon la concentration de la solution employée :

Espèce chimique	Composés du chrome (VI)	Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse	
Classement	Cancérogène catégorie 1B Potentiel cancérigène probable pour l'être humain	Corrosif	Corrosif
Pictogramme			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	Peut provoquer le cancer ou peut provoquer le cancer par inhalation	Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires	Provoque une irritation cutanée
Seuil	> 0,1 %	> 35 %	8 – 35 %

- 3.2. Écrire la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu dans la variante, l'eau oxygénée étant transformée en eau. Montrer qu'il s'agit d'une oxydation pour l'espèce organique
- 3.3. Déterminer le rendement de l'oxydation dans la variante verte, l'eau oxygénée étant introduite en excès. Peut-on apporter une conclusion quant à l'intérêt de la variante verte en termes de rendement ?
- 3.4. Donner un argument qui explique pourquoi cette variante verte est plus compatible avec la notion de chimie durable que l'oxydation de Jones.

EXERCICE III SPECIALITE - L'ORGUE MARIN DE BLACKPOOL (5 points)



L'orgue marin de Blackpool (station balnéaire située au nord de Manchester en Angleterre) est une sculpture musicale de 15,0 mètres de haut, construite en 2002, et dont l'auteur a voulu qu'elle soit une « manifestation musicale de la mer ».

La houle à marée haute pousse l'air dans des tuyaux placés dans la digue face à la mer, ce qui fait alors sonner dix-huit tuyaux d'orgue ouverts aux deux extrémités.

Les longueurs des tuyaux d'orgue sont choisies pour jouer une série harmonique en si bémol.

Sur le panneau explicatif placé au pied de la structure, on peut lire :

« La note jouée la plus basse est un si bémol (notée Si b) ; la hauteur de la deuxième note jouée est le double de celle de la première, la hauteur de la troisième est le triple de la hauteur de la première et ainsi de suite... »

Question préliminaire : Parmi les trois tuyaux représentés sur le plan à l'échelle de l'orgue page 14, indiquer celui qui joue la note la plus grave. Justifier.

Problème : à l'aide des informations données par les différents documents, vérifier la phrase inscrite sur le panneau explicatif (en gras dans le texte introductif). Cette phrase est-elle vraie tout au long de l'année ? Justifier.

Le candidat est invité à présenter son raisonnement de manière claire et ordonnée. Les éventuelles hypothèses posées devront apparaître clairement ainsi que les calculs nécessaires à la résolution du problème. Toute tentative de réponse, même incomplète, sera valorisée.

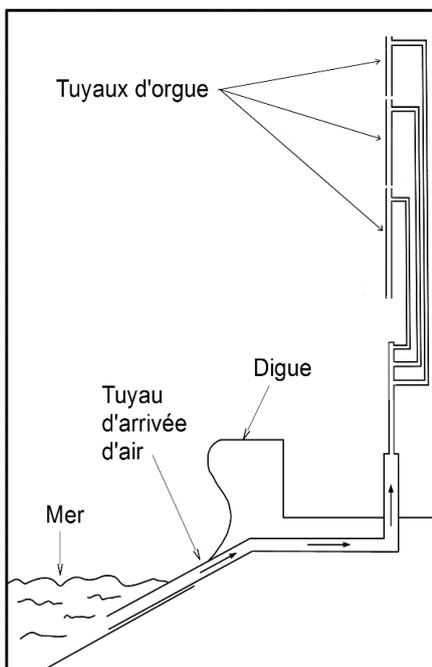


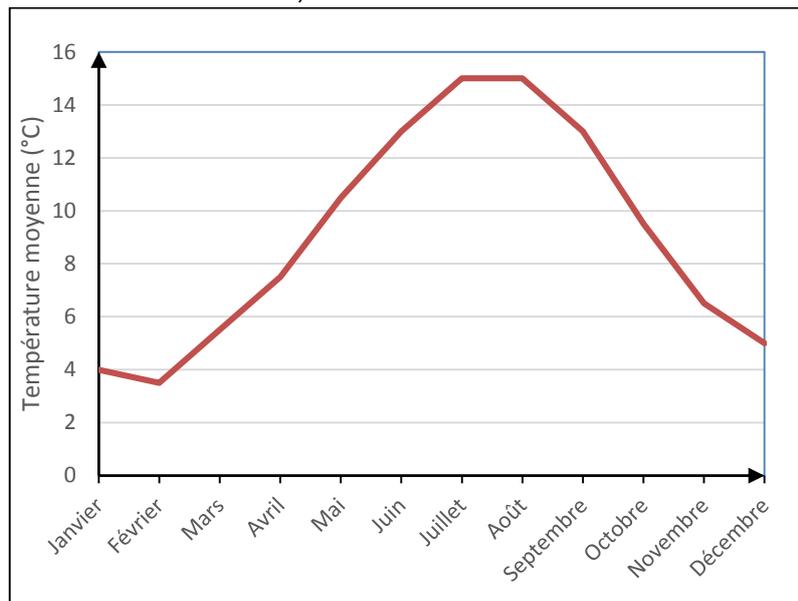
Schéma de fonctionnement de l'orgue marin de Blackpool

(vue en coupe)

Remarque importante : ce schéma n'est pas à l'échelle

Températures moyennes dans la ville de Blackpool

(d'après <http://www.weatheronline.co.uk/>)



Fréquences (en Hz) des notes des six premières octaves

Octave	-1	0	1	2	3	4
Do	16,4	32,7	65,4	130,8	261,6	523,3
Do #	17,3	34,6	69,3	138,6	277,2	554,4
Ré	18,4	36,7	73,4	146,8	293,7	587,3
Mi b	19,4	38,9	77,8	155,6	311,1	622,3
Mi	20,6	41,2	82,4	164,8	329,6	659,3
Fa	21,8	43,7	87,3	174,6	349,2	698,5
Fa #	23,1	46,2	92,5	185,0	370,0	740,0
Sol	24,5	49,0	98,0	196,0	392,0	784,0
Sol #	26,0	51,9	103,8	207,7	415,3	830,6
La	27,5	55,0	110,0	220,0	440,0	880,0
Si b	29,1	58,3	116,5	233,1	466,2	932,3
Si	30,9	61,7	123,5	246,9	493,9	987,8

Fréquence fondamentale d'un tuyau d'orgue

Pour un tuyau d'orgue ouvert aux deux extrémités, la longueur L (en m) du tuyau et la fréquence f (en Hz) du son émis sont liées par la relation :

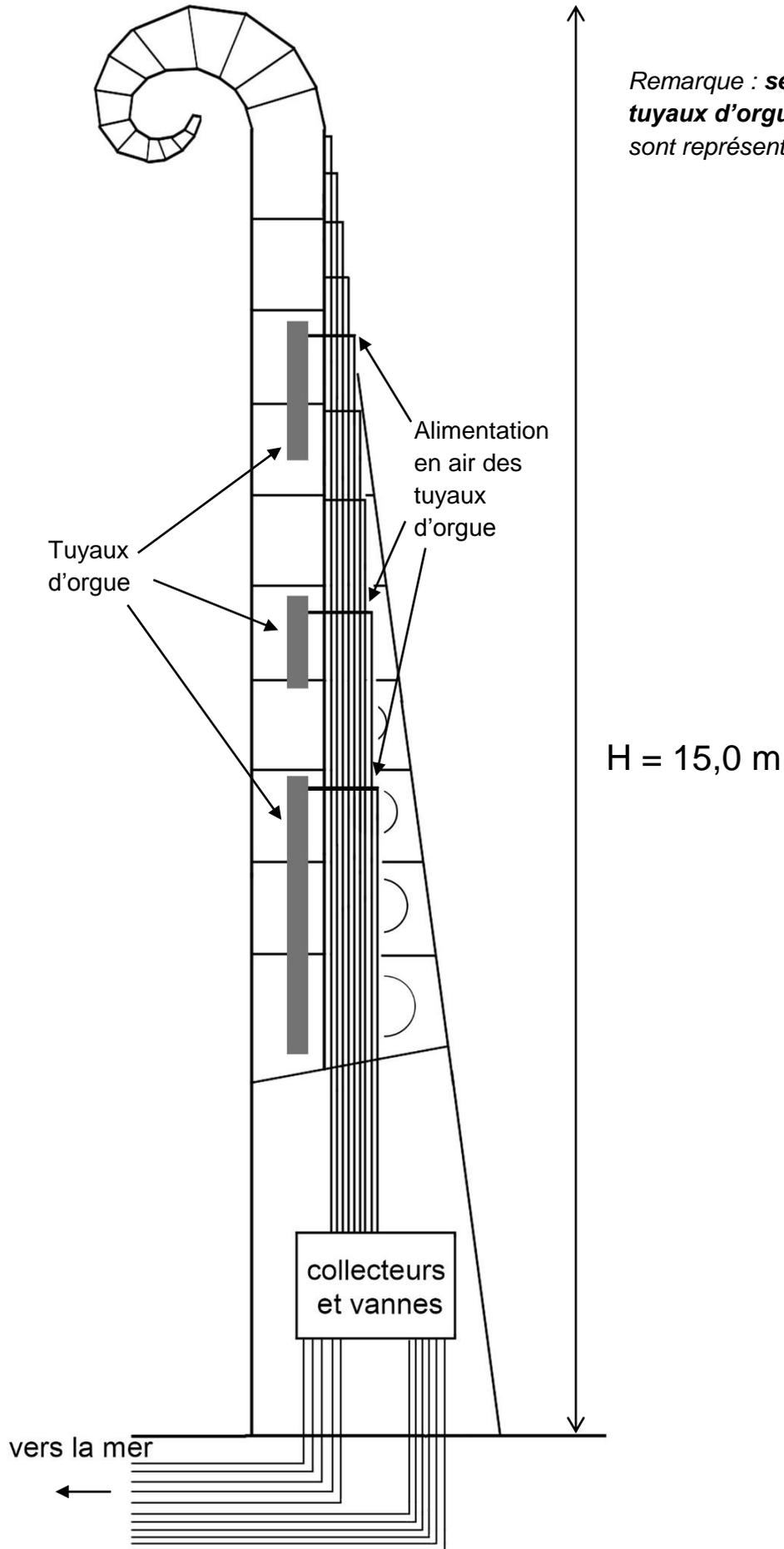
$$L = \frac{v_{son}}{2 \times f}$$

Vitesse du son dans l'air

La vitesse v_{son} (en m.s⁻¹) du son dans l'air dépend de la température θ (en °C) de l'air suivant la relation :

$$v_{son} = 331,5 + 0,607 \times \theta$$

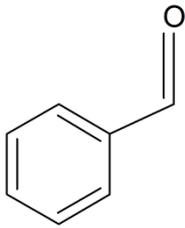
Plan à l'échelle de l'orgue marin de Blackpool (vue de profil)



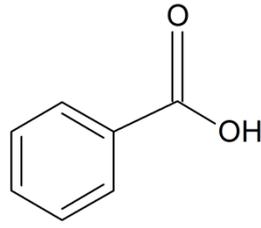
ANNEXE Exercice II

A rendre avec la copie

Question 1.1 :

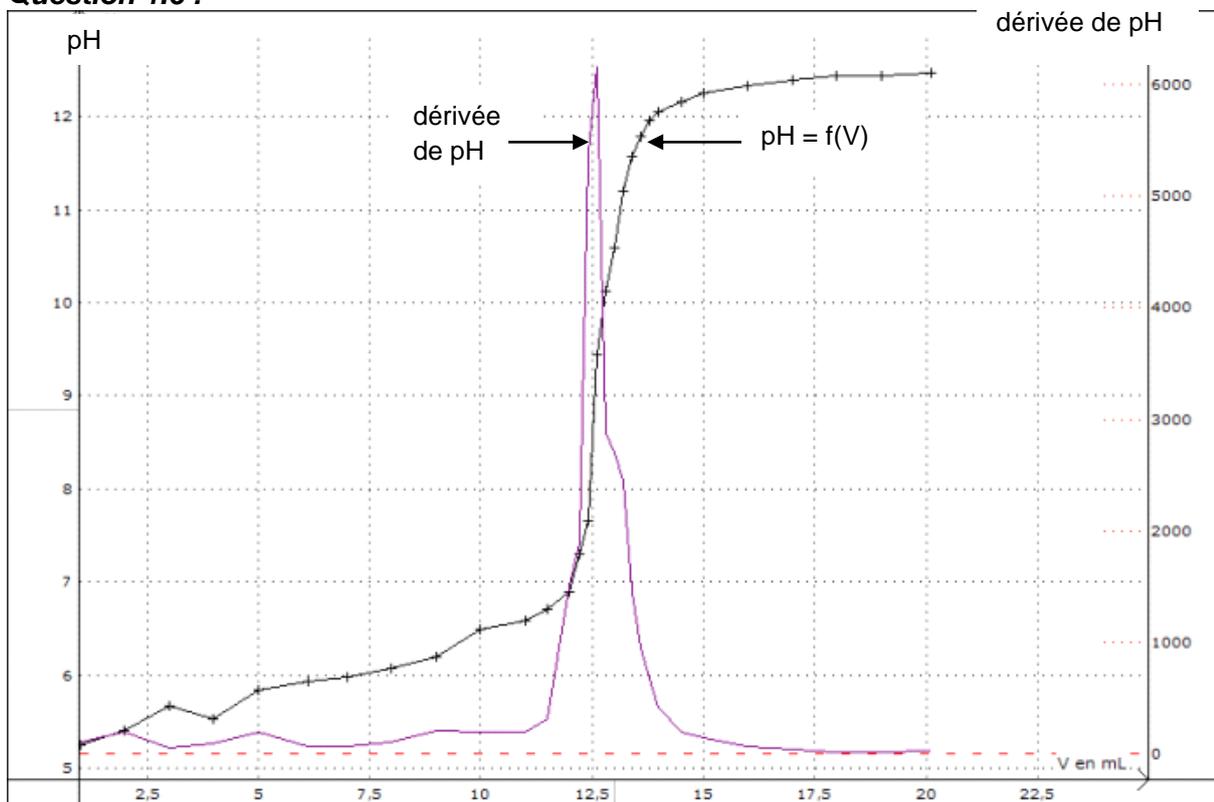


Benzaldéhyde



Acide benzoïque

Question 1.6 :



Remarque : La courbe « dérivée de \underline{pH} » correspond à la courbe représentant $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de V

Question 2.2 :

L'étape (a) correspond à la réaction entre l'aldéhyde et le bromure d'allylmagnésium :

