

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2019

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Spécialité

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

**L'usage de tout modèle de calculatrice,
avec ou sans mode examen, est autorisé**

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12.

La page n° 12 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.

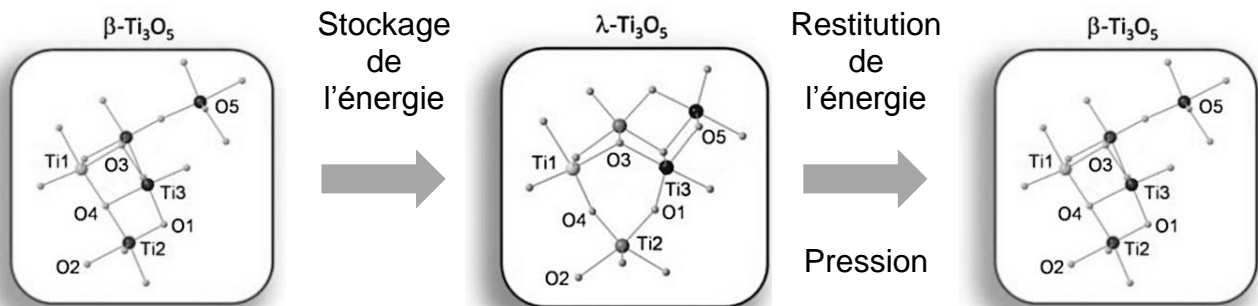
EXERCICE I. Une céramique comme réservoir d'énergie (6 points)

Des chercheurs de l'Université de Tokyo ont découvert une céramique capable de stocker de l'énergie. Son principe de fonctionnement est extrêmement simple ; *une courte exposition au Soleil permet de la « charger »* ! Cette énergie peut être stockée pendant une longue durée et restituée selon les besoins.

Le secret de ce matériau (pentaoxyde de titane, Ti_3O_5) réside dans sa structure. En effet, sous certaines conditions (élévation de la température, exposition à un rayonnement électromagnétique, application d'un courant électrique...), le matériau change de structure cristalline (voir ci-dessous) ; l'énergie reçue permet le passage du beta-pentaoxyde de titane ($\beta-Ti_3O_5$) au lambda-pentaoxyde de titane ($\lambda-Ti_3O_5$). Cette nouvelle structure est stable.

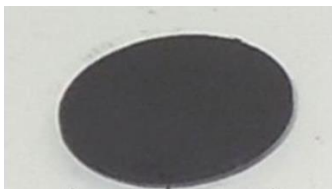
Pour restituer l'énergie, il suffit de soumettre ce matériau à une certaine pression.

Stockage puis restitution de l'énergie



Données

- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s
- Intensité de la pesanteur : $g = 9,81$ m.s⁻²
- La valeur de la célérité de la lumière c est supposée connue du candidat
- Volume V d'un cylindre de base circulaire de rayon r et de hauteur H : $V = \pi \cdot r^2 \cdot H$
- Surface S d'un disque de rayon R : $S = \pi \cdot R^2$
- Caractéristiques de la pastille cylindrique de pentaoxyde de titane utilisée dans les expériences présentées dans cet exercice :



Diamètre : 13,0 mm
Épaisseur : 0,500 mm
Masse : 0,265 g

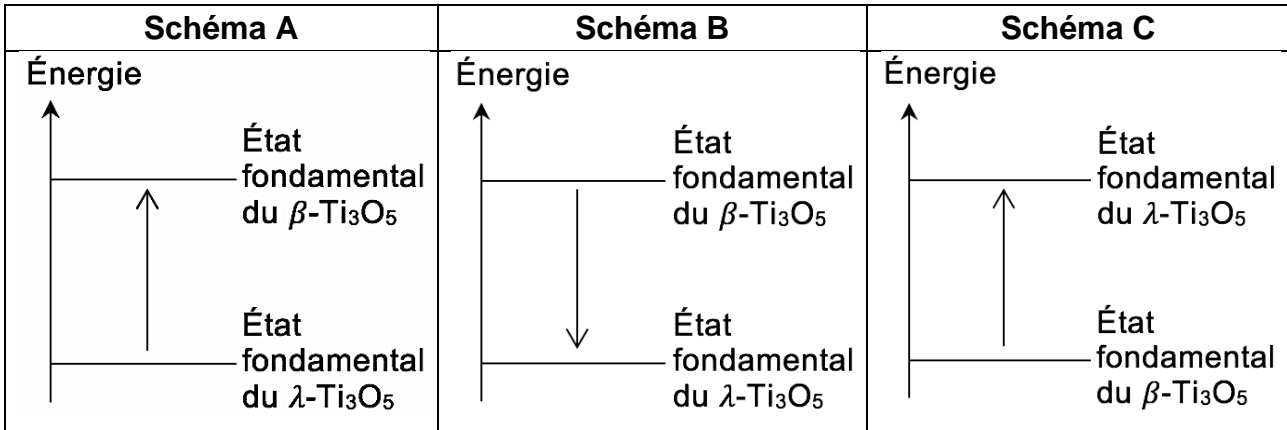
D'après Tokoro, H. et al. (2015). *External stimulation-controllable heat-storage ceramics. Nature communications. 6. 7037. 10.1038/ncomms8037.*

1. Stockage de l'énergie

Pour modifier la structure cristalline du pentaoxyde de titane, on utilise un laser. L'énergie électromagnétique du faisceau de lumière permet de modifier les liaisons à l'intérieur du cristal. Au cours de cette étape, l'énergie du rayonnement doit être focalisée sur la pastille de pentaoxyde de titane.

Pour modifier sa structure cristalline et effectuer le passage du $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ au $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$, le matériau doit recevoir une énergie volumique $E = 230 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$.

1.1. Parmi les schémas suivants, identifier celui qui illustre le stockage de l'énergie par le pentoxyde de tritane. Justifier votre réponse.



1.2. Sachant que la totalité de la surface de la pastille est éclairée, vérifier que l'énergie qu'il faut fournir à la pastille utilisée dans l'expérience vaut $E_p = 15,3 \text{ J}$.

Caractéristiques du laser utilisé

Longueur d'onde du rayonnement : $\lambda = 410 \text{ nm}$

Débit de photons : il correspond à un nombre de photons reçu par le matériau par unité de temps.

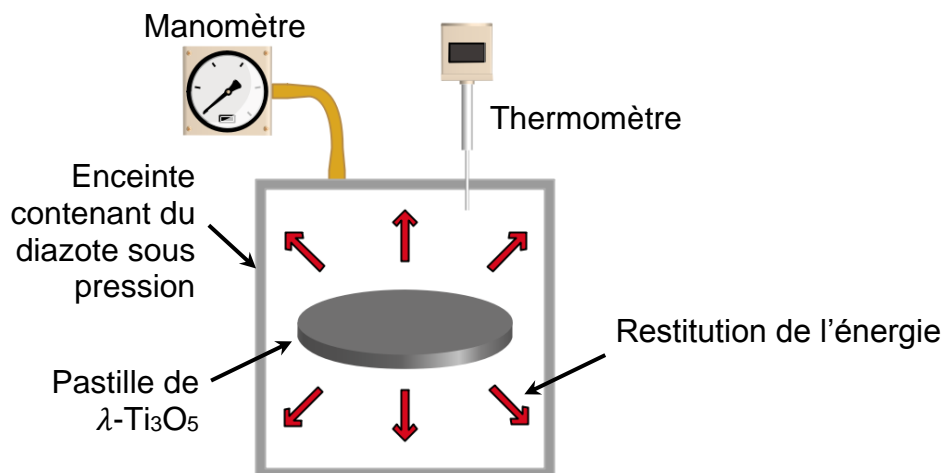
$$D_{\text{Laser}} = 10^{21} \text{ photons par seconde} \quad ; \quad D_{\text{Soleil}} = 10^{17} \text{ photons par seconde}$$

1.3. En utilisant vos connaissances, citer une propriété du laser qui justifie son utilisation dans cette expérience.

1.4. Calculer le nombre de photons nécessaires pour fournir l'énergie E_p à la pastille.

1.5. Donner l'ordre de grandeur de la durée minimale d'irradiation de la pastille par le laser pour permettre la transition $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et commenter la phrase : « une courte exposition au Soleil permet de la « charger » ! ».

2. Restitution de l'énergie



Pour libérer l'énergie stockée au sein de la structure cristalline, il suffit d'exercer une pression sur le matériau qui va entraîner une réorganisation de la structure en provoquant la transition $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$.

Le dispositif utilisé pour les tests en laboratoire est une enceinte dans laquelle du diazote est mis sous pression que l'on peut faire varier.

Variation d'énergie interne d'un gaz parfait

En faisant l'hypothèse que le diazote contenu dans l'enceinte est un gaz parfait, la variation d'énergie interne ΔU du gaz s'exprime grâce à la relation :

$$\Delta U = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot \Delta T$$

ΔU désigne la variation d'énergie interne du gaz (J)
n_{gaz} désigne la quantité de matière de gaz présent dans l'enceinte (mol)
R désigne la constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
ΔT désigne la variation de température du gaz (K)

2.1. Que représente l'énergie interne d'un système ?

Au cours de l'expérience, l'enceinte utilisée est considérée comme parfaitement isolée thermiquement. Elle contient 40,0 mmol de diazote. Lorsque la pression P est exercée, la pastille restitue l'énergie stockée qui entraîne une élévation de température du gaz de 18,2 K. L'équilibre thermique est alors atteint.

2.2. Calculer l'énergie Q restituée par la pastille au cours de l'expérience.

2.3. En considérant que les échanges thermiques s'effectuent sans perte, calculer la masse de pentoxyde de titane nécessaire pour chauffer 250 mL d'eau pure depuis la température ambiante jusqu'à 80°C. Commenter le résultat obtenu en dégageant l'intérêt de ce matériau.

Données Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
Masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$

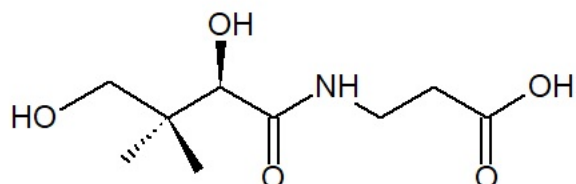
Le candidat est invité à prendre des initiatives (estimation de la température ambiante) et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.

EXERCICE II. L'acide pantothénique (9 points)

La vitamine B5, ou acide pantothénique, est indispensable au métabolisme des différents nutriments énergétiques : glucides, lipides et acides aminés.

Par ailleurs, elle participe à la synthèse de certaines hormones (cortisol, aldostérone, adrénaline), est essentielle à la croissance des tissus (cicatrisation de la peau, pousse des cheveux) et est utile au bon fonctionnement intellectuel.

Formule de l'acide pantothénique :



Cet exercice a pour but d'étudier quelques caractéristiques de la molécule d'acide pantothénique, d'étudier une synthèse de cet acide et d'analyser un complément alimentaire permettant son apport.

1. La molécule d'acide pantothénique

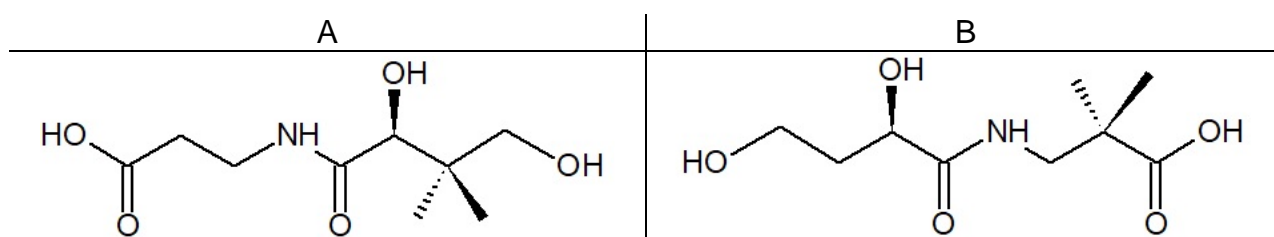
1.1. Sur la formule semi-développée de la molécule représentée en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, entourer le groupe caractéristique justifiant le qualificatif d'acide associé à son nom.

1.2. Expliquer pourquoi cette espèce chimique est qualifiée de « polyfonctionnelle ».

1.3. La molécule d'acide pantothénique possède-t-elle un ou plusieurs atome(s) de carbone asymétrique(s) ?

Sur la formule donnée en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, repérer cet (ces) atome(s) avec un astérisque (*). Justifier sur la copie.

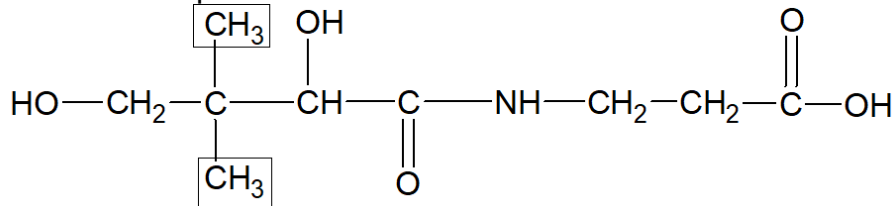
1.4. Déterminer parmi A et B lequel est un énantiomère de l'acide pantothénique. Justifier.



Le spectre RMN de l'acide pantothénique comporte, entre autres, deux signaux triplets.

On rappelle que les protons portés par un atome d'azote ou d'oxygène ne donnent pas de couplage avec les protons voisins.

- 1.5. Identifier le ou les groupes de protons responsables de ces triplets. Les encadrer sur la formule en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, et justifier sur la copie.
- 1.6. Expliquer pourquoi un seul signal correspond aux groupes de protons encadrés dans la formule ci-après.

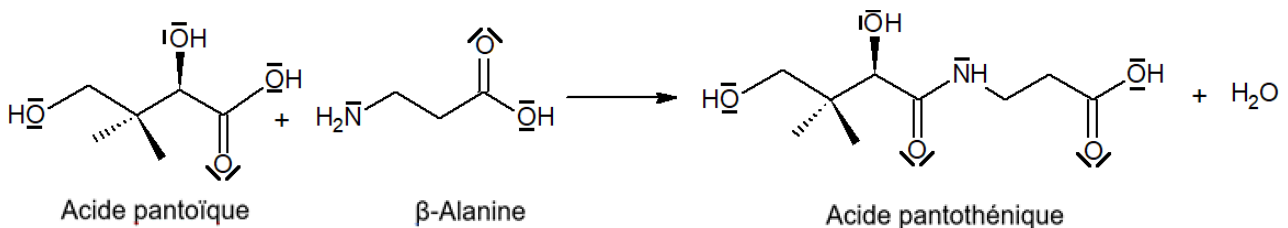


2. Synthèse de l'acide pantothénique

Données

- Couples acidobasiques et pK_A de la β -alanine : $C_3H_8NO_2^+ / C_3H_7NO_2$ ($pK_{A1} = 2,3$) ; $C_3H_7NO_2 / C_3H_6NO_2^-$ ($pK_{A2} = 9,7$)
- Valeurs d'électronégativité de quelques atomes : $\chi_C = 2,55$; $\chi_O = 3,44$; $\chi_N = 3,04$; $\chi_H = 2,20$.

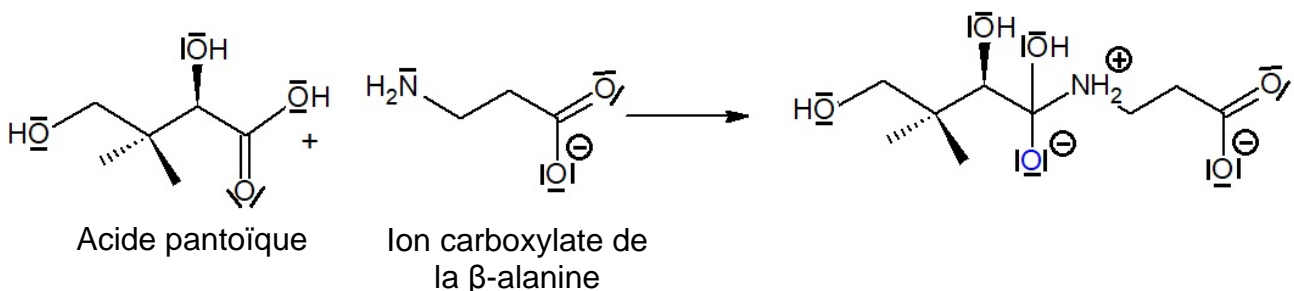
L'acide pantothénique peut être obtenu à partir de l'acide pantoïque et de la β -alanine selon la réaction de synthèse d'équation suivante :



- 2.1. Sur l'équation de réaction reproduite en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, entourer, pour chaque réactif, le groupe caractéristique qui réagit.
- 2.2. À quel problème peut-on être confronté si l'on souhaite obtenir uniquement l'acide pantothénique ?

Première étape de la synthèse

Pour favoriser la formation du produit désiré, on fait réagir, dans une première étape, l'acide pantoïque avec l'ion carboxylate de la β -alanine selon la réaction d'équation-bilan suivante :

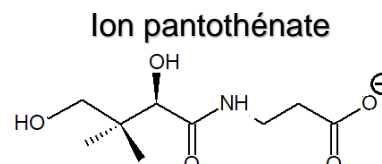


- 2.3. Donner, en justifiant, le nom de la catégorie de réaction correspondant à cette étape.

- 2.4. Sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, compléter le mécanisme en indiquant les flèches courbes.
- 2.5. Sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, compléter le diagramme de prédominance des différentes formes de la β -alanine avec les formules chimiques et les valeurs numériques manquantes.
- 2.6. Dans quel domaine de pH doit-on se situer pour obtenir l'ion carboxylate de la β -alanine ?

Dernière étape de la synthèse

Le produit issu de la première étape conduit finalement à la formation de l'ion pantothénate (ci-contre), que nous noterons pour simplifier RCOO^- .



Une fois la réaction de synthèse terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) pour obtenir l'acide pantothénique.

- 2.7. Donner l'équation de la réaction observée lors de l'ajout d'acide chlorhydrique et indiquer la nature de cette réaction.

3. Apports d'acide pantothénique par un complément alimentaire

L'apport en vitamine B5 est assuré par l'alimentation. Néanmoins, il est possible de le compléter à l'aide de comprimés de Bépanthène[®], contenant un dérivé de l'acide pantothénique : le dexpanthénol. Une fois ingéré, le dexpanthénol est transformé rapidement en acide pantothénique, qui peut être assimilé par le corps.



La masse indiquée sur la boîte correspond à la masse de dexpanthénol contenu dans un comprimé.

L'acide pantothénique étant hydrosoluble, tout excès dans l'organisme est facilement évacué. Il n'a pas été décrit d'effet secondaire suite à l'ingestion d'acide pantothénique.

Données

Masses molaires

- Atomiques : $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_N = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Moléculaire : Dexpanthénol $M = 205,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Apports suffisants en vitamine B5 (acide)

Âge	Masse
de 0 à 12 mois	1,7 mg
de 1 an à 8 ans	2,0 mg
de 9 ans à 13 ans	4,0 mg
14 ans et plus	5,0 mg
Femmes enceintes	6,0 mg

En l'absence de données scientifiques suffisantes, les autorités ont fixé, non pas un apport nutritionnel recommandé (ANR), mais un apport suffisant (AS), L'apport suffisant est un apport quotidien moyen recommandé.

Source : *Institute of Medicine, Food and Nutrition Board, 2000.*

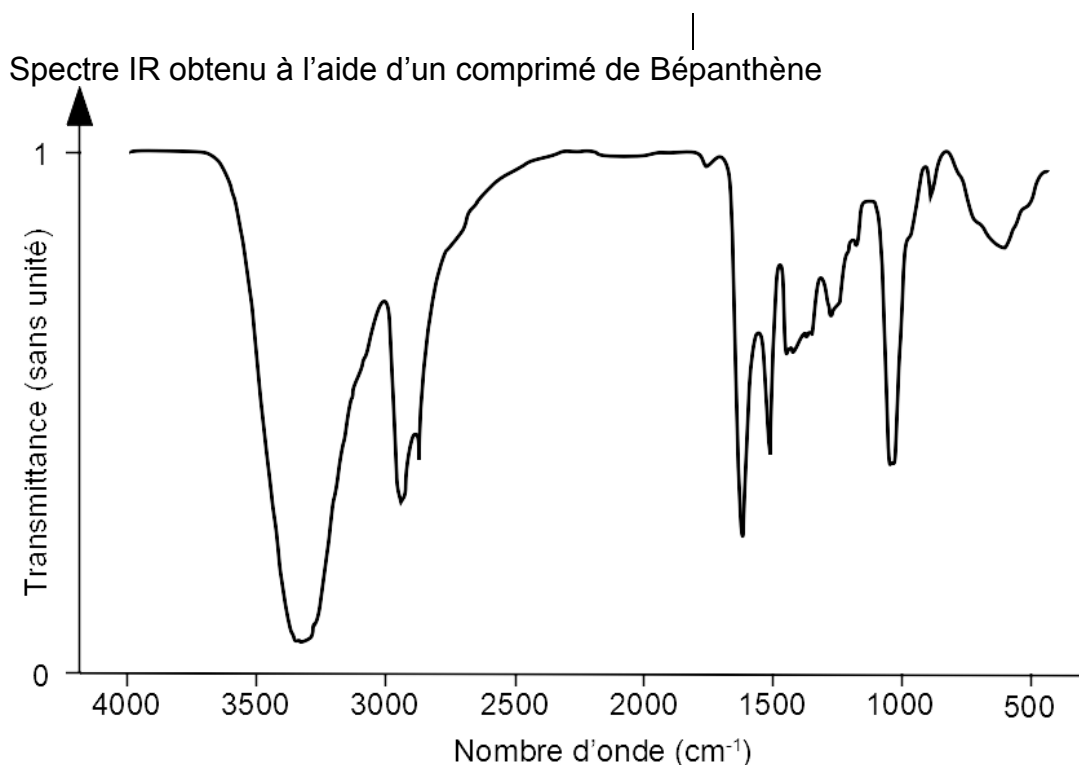
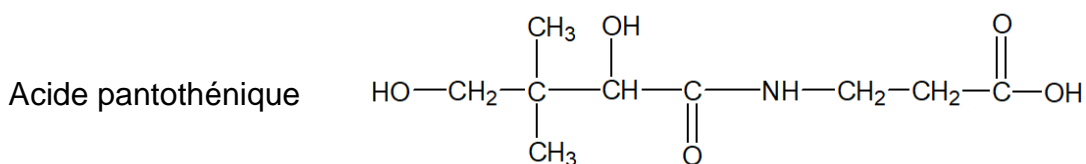
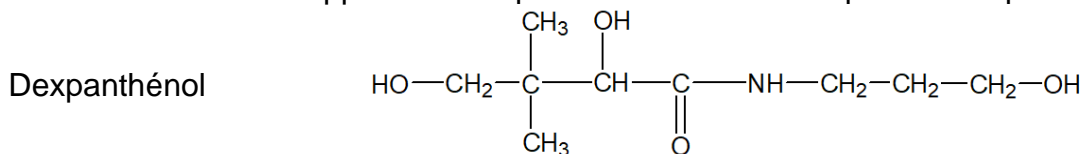


Table spectroscopique IR simplifiée

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool	3200 - 3400	Forte, Large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Forte, Large
N-H	3100 - 3500	Moyenne
C-H	2800 - 3000	Moyenne (plusieurs bandes)
C = O	1600 - 1740	Forte, Fine

Formules semi-développées du dexpanthénol et de l'acide pantothénique



3.1. Le spectre IR ci-dessus peut-il être celui de l'acide pantothénique ?

3.2. Écrire la formule brute de la molécule d'acide pantothénique.

On suppose que, une fois le comprimé ingéré, chaque molécule de dexpanthénol se transforme en une molécule d'acide pantothénique.

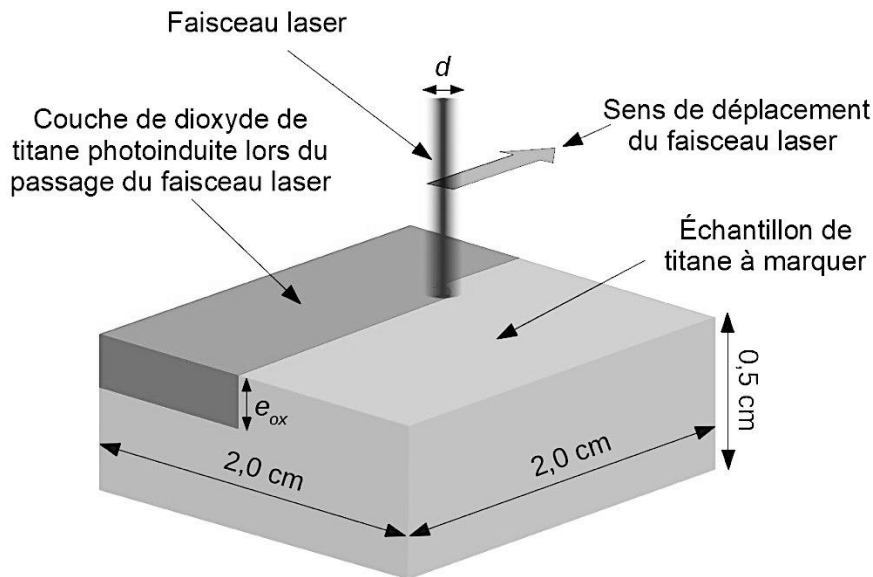
3.3. Un comprimé de Bépanthène est-il suffisant pour couvrir les apports en vitamine B5 d'une femme enceinte ? Si cette ingestion correspondait à un surdosage présenterait-elle un danger ?

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

EXERCICE III. Peindre le titane au laser

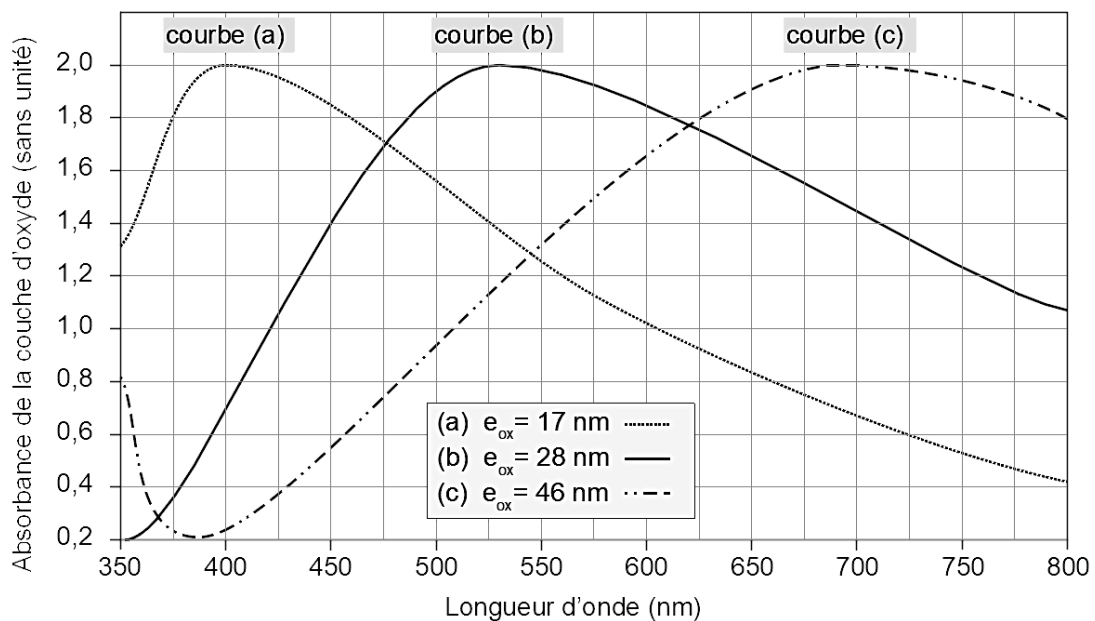
Une alternative à la coloration de pièces métalliques en titane par oxydation anodique (technique nécessitant une alimentation électrique importante et un bain électrolytique dangereux) est l'irradiation par laser. Elle permet de créer une couche superficielle de dioxyde de titane de formule TiO_2 dont l'épaisseur détermine sa couleur.

Document 1. Schéma représentant l'opération d'oxydation photoinduite par faisceau laser

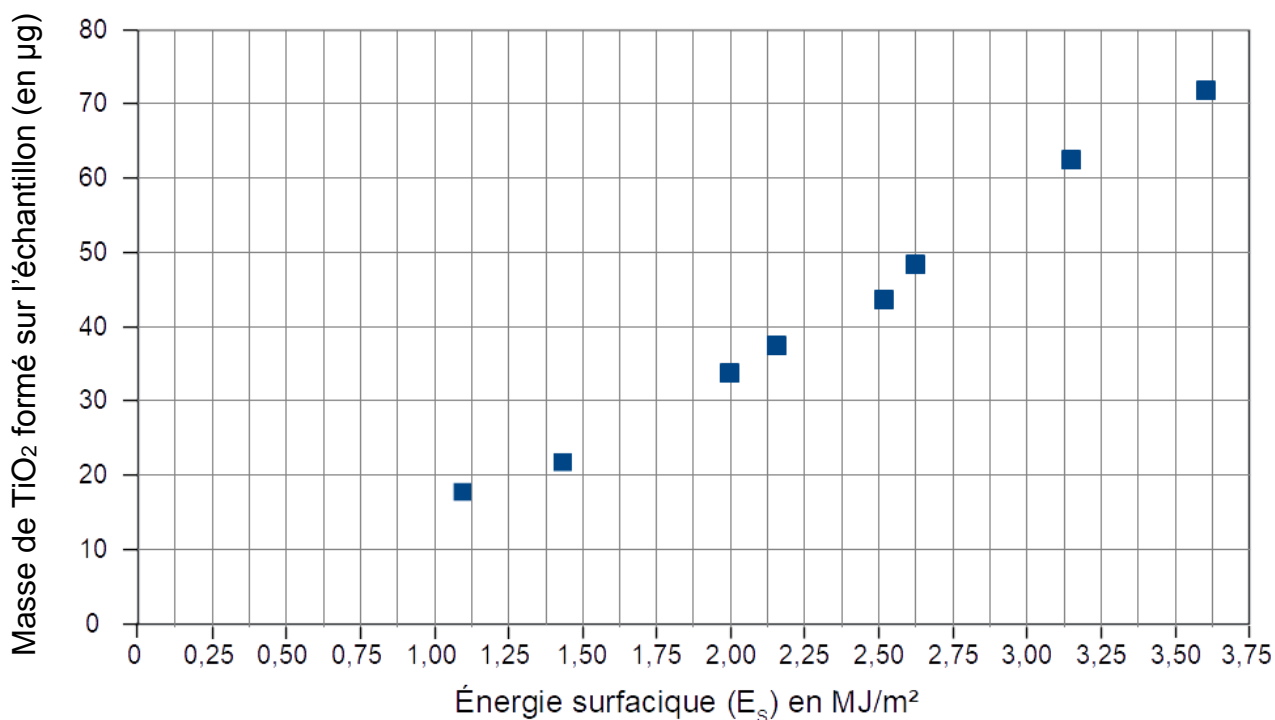


Document 2. Spectres d'absorption de quelques échantillons de titane après irradiation laser

Les échantillons (voir dimensions dans le **document 1**) sont recouverts d'une couche de dioxyde de titane d'épaisseur e_{ox} obtenue après irradiation par un faisceau laser de puissance $P = 53 \text{ W}$, de diamètre $d = 350 \mu\text{m}$ et se déplaçant à une vitesse v comprise entre $80 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $350 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.



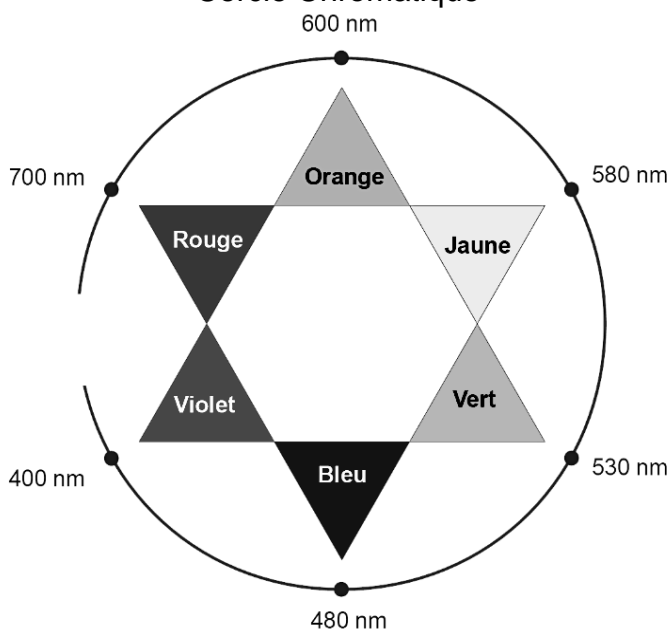
Document 3. Masse de la couche de dioxyde de titane TiO_2 formée en fonction de l'énergie surfacique reçue E_s par un échantillon de surface $S = 4,0 \text{ cm}^2$



Données du dioxyde de titane physico-chimiques TiO_2

Température de fusion (en $^{\circ}C$)	1 830
Température d'ébullition (en $^{\circ}C$)	2 500
Masse volumique (en $g.m^{-3}$)	$3,9 \times 10^6$

Cercle Chromatique



Questions

1. Montrer que la couche de dioxyde de titane de 46 nm d'épaisseur créée avec le laser du document 2 est de couleur verte.
2. Comment évolue l'énergie surfacique E_s reçue par l'échantillon de titane irradié lorsque la puissance P du laser augmente tous les autres paramètres étant fixés et lorsque la vitesse de déplacement v du laser augmente tous les autres paramètres étant également fixés ?
3. En déduire, parmi les trois relations proposées, celle qui permet de calculer l'énergie lumineuse surfacique E_s (en Joule) reçue par un échantillon de titane irradié :

$$\textcircled{1} E_s = \frac{4\sqrt{2} \cdot P}{\pi \cdot d \cdot v}$$

$$\textcircled{2} E_s = \frac{4\sqrt{2} \pi}{v \cdot d \cdot P}$$

$$\textcircled{3} E_s = \frac{4\sqrt{2} P v}{\pi d},$$

avec v la vitesse de déplacement du laser (en m.s-1), P la puissance du laser (en W) et d le diamètre du faisceau laser (en m).

Problème

Un fabricant espagnol d'outils en titane souhaite faire marquer ses outils haut de gamme du drapeau de son pays qui comporte une bande jaune entourée de deux bandes rouges.

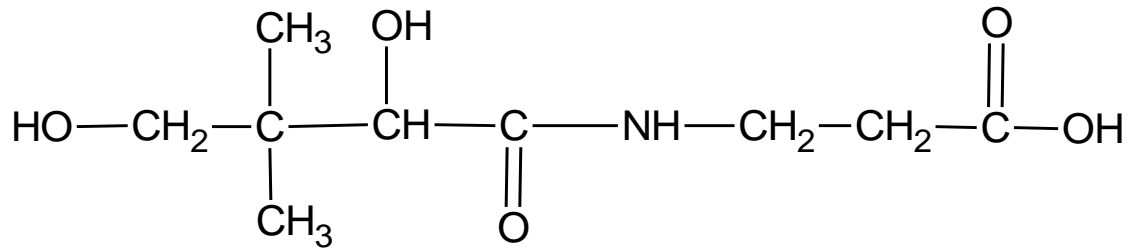


Déterminer la valeur v de la vitesse de déplacement du laser utilisé dans le document 2 pour réaliser le marquage de couleur jaune sur l'échantillon du document 1. Vérifier la cohérence du résultat obtenu.

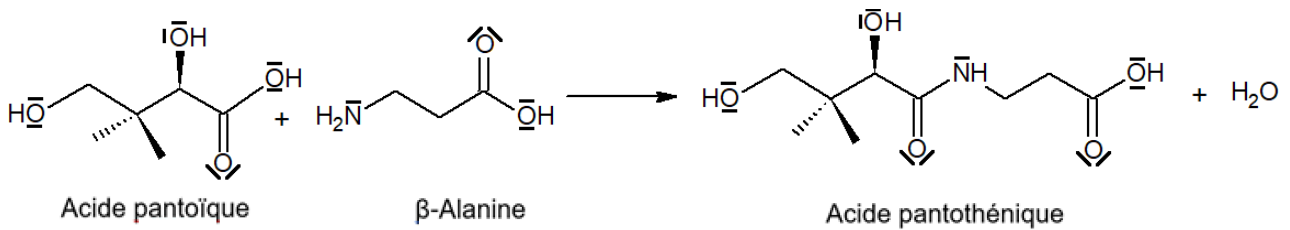
Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. L'analyse des données et des documents, ainsi que la démarche suivie seront évaluées et nécessitent d'être correctement présentées.

EXERCICE II. ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

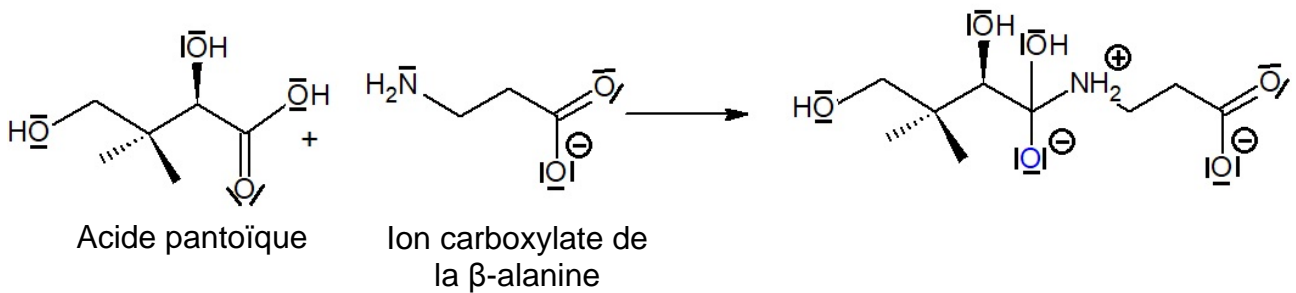
La molécule d'acide pantothénique
Questions 1.1, 1.3, 1.5.



Synthèse de l'acide pantothénique
Question 2.1.



Questions 2.4.



Questions 2.5.

