

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2019

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3 heures 30
Coefficient : 8

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

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

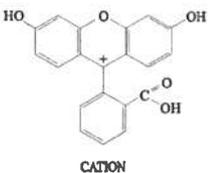
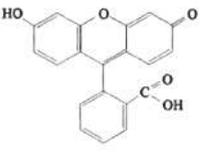
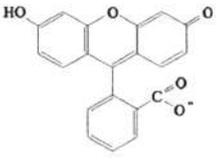
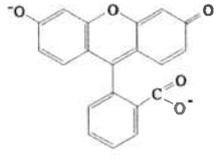
Le sujet comporte trois exercices présentés sur 10 pages numérotées de 1 à 10.

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

EXERCICE 1 : UN MARQUEUR FLUORESCENT, LA FLUORESCÉINE (10 points)

La fluorescéine est obtenue par dissolution dans l'eau de fluorescinat de sodium, solide de couleur rougeâtre. La fluorescéine est connue pour émettre une lumière « vert-fluo » quand elle est éclairée en lumière blanche ou en lumière UV. Ses applications sont nombreuses : traçage de cours d'eau souterrains, détection de fuites, angiographie de l'œil. L'intérêt des molécules fluorescentes ne s'arrête pas là : en 2008, M. Chalfie et R.Y. Tsien ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte de la GFP (Green Fluorescent Protein) à partir de l'étude d'une méduse bioluminescente. Cette découverte permet aujourd'hui le marquage de protéines, d'anticorps et le suivi de processus biologiques complexes par fluorescence.

À la fluorescéine sont associées différentes formes acidobasiques :

Écriture simplifiée	H_3Flu^+	H_2Flu	$HFlu^-$	Flu^{2-}
Formule topologique	 <p style="text-align: center;">CATION</p>	 <p style="text-align: center;">QUINONOID</p>	 <p style="text-align: center;">MONOANION</p>	 <p style="text-align: center;">DIANION</p>

Référence : Chem. Ber. 91 572-580.1958

Cet exercice a pour objectif d'étudier les propriétés spectroscopiques de la fluorescéine d'une part et d'étudier une voie de synthèse de la fluorescéine d'autre part.

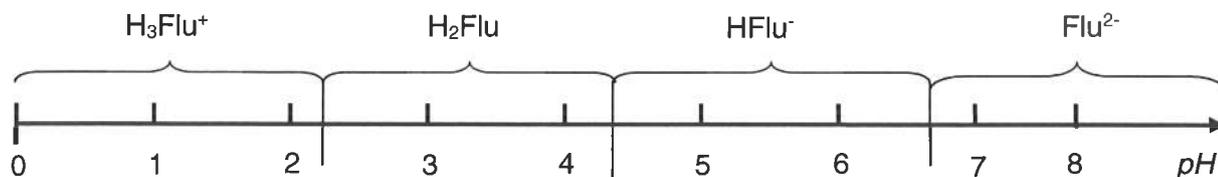
Données :

- Produit ionique de l'eau à 25°C : $pK_e = 14$;
- Couples acido-basiques de l'eau : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- ;
- Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.C$ avec ϵ , le coefficient d'extinction molaire.

Nom	Formule brute	Masse molaire en $g.mol^{-1}$	Températures de changement d'état	Solubilité dans l'eau en $g.L^{-1}$	Sécurité
Résorcine	$C_6H_6O_2$	110	$T_f = 110\text{ °C}$; $T_{eb} = 280\text{ °C}$	1400	
Anhydride Phtalique	$C_8H_4O_3$	148	$T_f = 131\text{ °C}$; $T_{eb} = 284\text{ °C}$	$6,2 \times 10^{-3}$	
Forme H_2Flu de la fluorescéine	$C_{20}H_{12}O_5$	332	$T_f = 315\text{ °C}$	Peu soluble	
Fluorescinat de sodium $FluNa_2$	$C_{20}H_{10}O_5Na_2$	376		600	
Acide sulfurique	H_2SO_4	98		Miscible avec l'eau	

1. Propriétés spectroscopiques de la fluorescéine

La détermination des concentrations de fluorescéine par mesures d'absorbance ou d'émission de fluorescence est délicate car l'absorbance et l'émission de fluorescence dépendent fortement du pH de la solution ; parmi les différentes formes de la fluorescéine, la forme Flu^{2-} est la plus fluorescente. Le diagramme de prédominance des différentes formes de la fluorescéine figure ci-après.



1.1. Identifier les différents couples acide/base associés à la fluorescéine et estimer leur pK_a .

1.2. On réalise une solution aqueuse S_0 en dissolvant $1,00 \times 10^{-2}$ g de fluorescinat de sodium FluNa_2 dans 100 mL d'eau déminéralisée.

1.2.1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du fluorescinat de sodium en ions Flu^{2-} et Na^+ dans l'eau. En déduire la concentration molaire apportée en ion fluorescinat $[\text{Flu}^{2-}]_0$.

1.2.2. Lors de la dissolution, les ions Flu^{2-} réagissent avec l'eau. Écrire l'équation de la réaction. De quel type de réaction s'agit-il ?

1.2.3. Justifier la relation suivante : $[\text{Flu}^{2-}] = [\text{Flu}^{2-}]_0 - [\text{HFlu}^-]$

Avec : $[\text{Flu}^{2-}]_0$: concentration molaire apportée en ions fluorescinat.

$[\text{Flu}^{2-}]$: concentration molaire en ion fluorescinat à l'équilibre.

$[\text{HFlu}^-]$: concentration molaire de l'espèce HFlu^- à l'équilibre.

1.2.4. À partir des résultats précédents, en déduire la concentration molaire en ions HFlu^- à l'équilibre, pour un pH de la solution égal à 7,0, en utilisant la relation ci-dessous.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{Flu}^{2-}]}{[\text{HFlu}^-]}\right)$$

1.2.5. Le résultat trouvé est-il cohérent avec le diagramme de prédominance ? Justifier.

1.3. Pour obtenir une solution aqueuse de fluorescence maximale, on réalise le spectre d'absorption et d'émission en absorbance de la fluorescéine sous la forme Flu^{2-} dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na^+_{aq} ; HO^-_{aq}) de concentration molaire $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

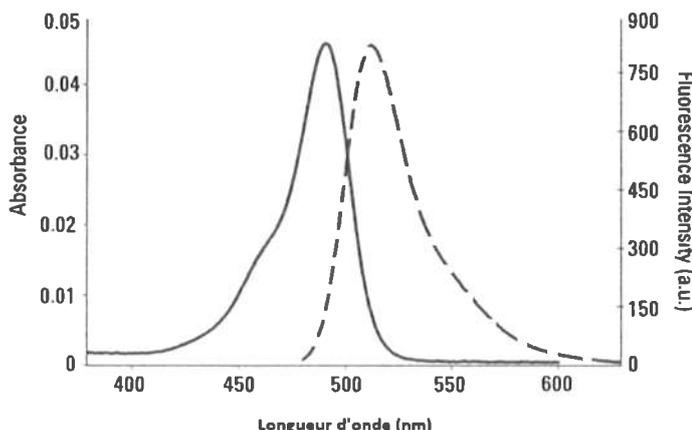


Figure 1 : Spectre d'absorption et d'émission par fluorescence de la fluorescéine sous la forme Flu^{2-} dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

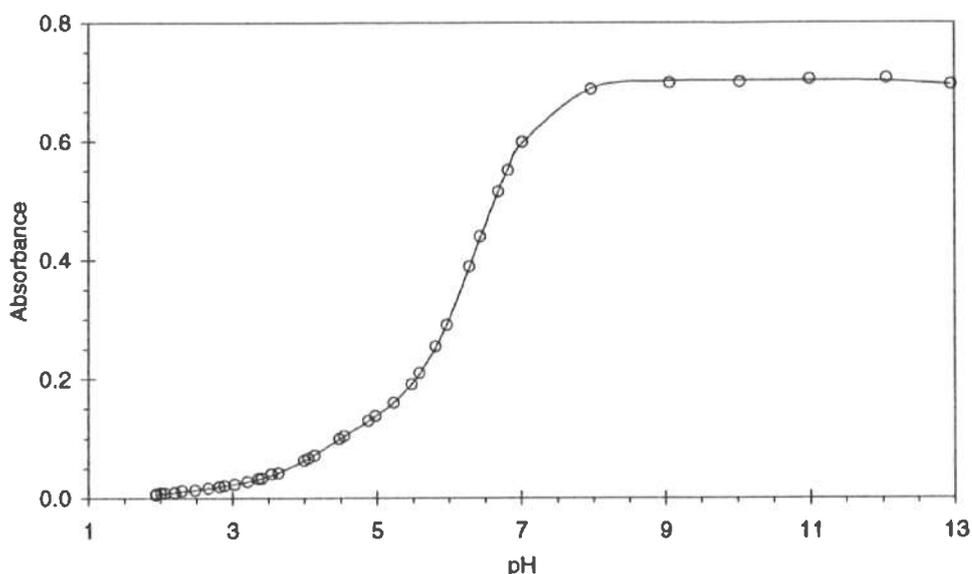


Figure 2 : Absorbance d'une solution de fluorescéine en fonction du pH.

Référence : ISSN 0378-4738 = Water SA Vol. 28 No. 4 Octobre 2002

- 1.3.1. Vérifier que le pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na^+_{aq} ; HO^-_{aq}) de concentration molaire $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 12.
 - 1.3.2. Cette solution permet-elle d'assurer une fluorescence maximale ? Argumenter.
 - 1.3.3. Quelle courbe de la figure 1 correspond au spectre d'absorption de la fluorescéine sachant qu'elle absorbe dans le bleu et fluoresce dans le vert ?
 - 1.3.4. L'eau à la source du Lez à Montpellier a un pH de 8,3. Le suivi fluorimétrique du cours d'eau est-il envisageable ? Justifier.
- 1.4. L'étude qui suit a pour objectif d'étudier l'absorption de la fluorescéine. Pour cela, on réalise une solution aqueuse S_0 de volume 100,0 mL par dissolution de $1,00 \times 10^{-2} \text{ g}$ de fluoresceinate de sodium. En diluant la solution aqueuse S_0 par 10, on obtient la solution aqueuse S_1 . La valeur pH de cette solution aqueuse est ajustée au-dessus de 9. Trois solutions S_2 , S_3 et S_4 sont fabriquées de façon analogue. On mesure l'absorbance des différentes solutions aqueuses à une longueur d'onde appropriée, en utilisant une cuve spectrophotométrique de 1 cm d'épaisseur et on obtient les résultats suivants :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,68 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-6}$
A	1,523	1,200	0,811	0,411

- 1.4.1. Rédiger le protocole de dilution pour préparer S_1 à partir de S_0 en précisant la liste du matériel utilisé.
- 1.4.2. À quelle longueur d'onde faut-il réaliser le dosage spectrophotométrique ?
- 1.4.3. Montrer que les mesures réalisées sont en accord avec la loi de Beer-Lambert.
- 1.4.4. En déduire la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ pour la forme prédominante de la fluorescéine à ce pH .

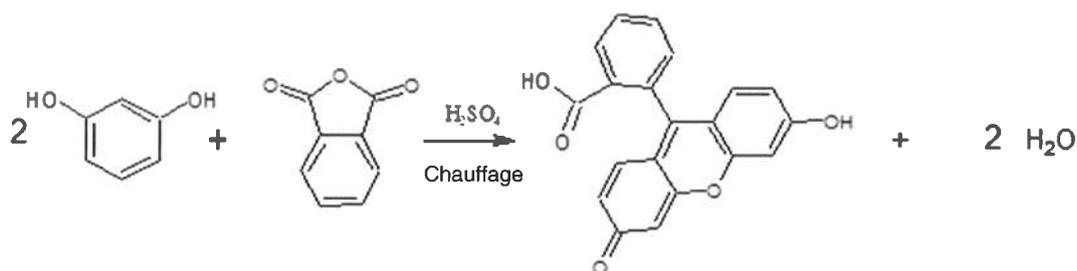
2. Synthèse de la fluorescéine

La fluorescéine a été découverte et synthétisée en 1871 par Adolf von Baeyer à partir de résorcine et d'anhydride phtalique. Il s'agit de la première synthèse d'une molécule fluorescente.

On se propose d'étudier un protocole de synthèse de la fluorescéine à partir de la résorcine.

- Broyer 3,30 g de résorcine et 2,00 g d'anhydride phtalique.
- Les introduire dans un ballon de 100 mL et placer l'ensemble dans un bain d'huile thermostaté à 180 °C.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Le système prend alors rapidement une couleur rougeâtre et des vapeurs sont émises. Chauffer pendant 30 min tout en agitant.
- Laisser refroidir. Veiller à retirer le barreau aimanté car le produit brut passe à l'état solide.
- Dissoudre le produit obtenu en ajoutant progressivement une solution aqueuse de soude à 1 mol.L⁻¹ en utilisant une agitation magnétique.
- Placer la solution obtenue dans un grand bécher.
- Pour précipiter la fluorescéine, acidifier la solution en ajoutant progressivement de l'acide sulfurique tout en agitant. Arrêter quand la phase aqueuse devient limpide.
- Filtrer sur Büchner.
- Sécher à l'étuve à 100 °C.

L'équation de la réaction de synthèse est donnée ci-dessous :



- Identifier les deux réactifs résorcine et anhydride phtalique dans l'équation de réaction. Justifier votre démarche.
- Montrer que la résorcine est introduite en excès.
- Sous quel état physique se trouvent les réactifs à la température du bain d'huile ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique lors de l'étape c ? Justifier.
- Quelle est la nature des vapeurs émises lors de l'étape d ? Justifier.
- Sous quelle forme prédomine la fluorescéine à la fin de l'étape f ?
- Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique dans l'étape h permet-il la précipitation de la fluorescéine ?
- Une masse de 2,47 g de fluorescéine est obtenue. Quel est le rendement de la synthèse ?

EXERCICE 2 : SAUT À SKI AUX JEUX OLYMPIQUES D'HIVER 2018 (5 points)

La médaille d'or d'Andreas Wellinger

Le 10 février 2018, lors des JO d'hiver de PyeongChang, dans des conditions difficiles en raison d'un vent important, l'Allemand Andreas Wellinger a réalisé, sur le tremplin HS109 d'Alpensia, un saut qui lui a permis d'obtenir la médaille d'or.

L'exercice consiste à faire l'étude du mouvement d'Andreas Wellinger sur la piste d'élan et lors du saut dans le cadre d'un modèle simplifié et de comparer les résultats obtenus aux mesures réalisées le jour de l'épreuve olympique.

Données :

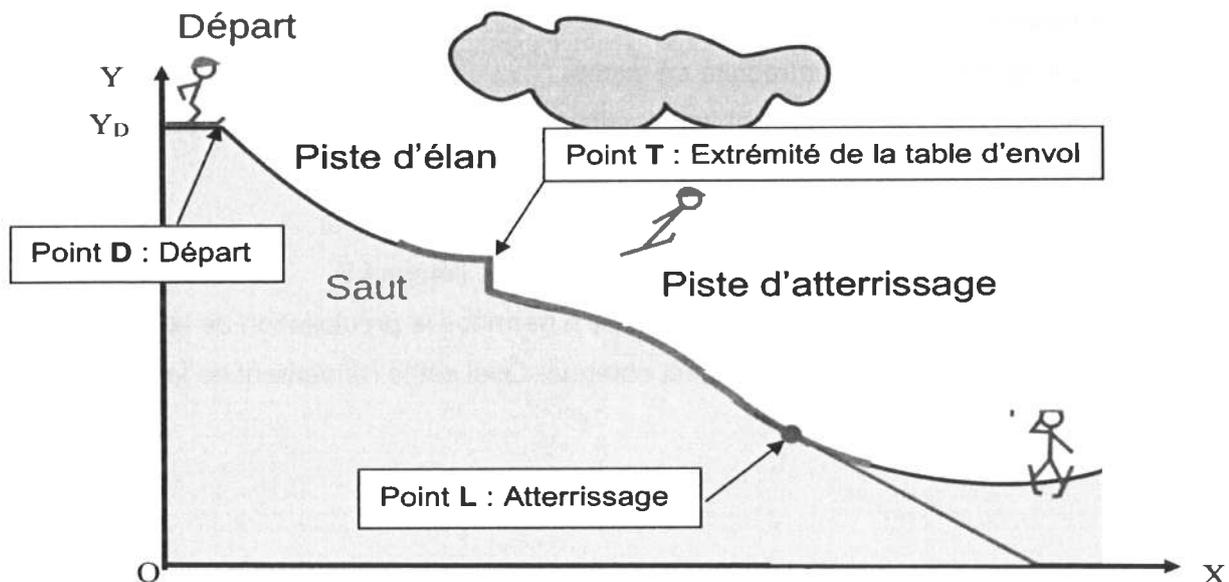
- accélération de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$;
- masse de Andreas Wellinger avec son équipement : $m = 70 \text{ kg}$;
- altitude du point de départ D : $y_D = 98 \text{ m}$;
- altitude au point d'envol T (bout de la table d'envol) : $y_T = 65 \text{ m}$;
- inclinaison de la table d'envol : $\alpha = 11^\circ$;
- vitesse de décollage mesurée : $v_T = 83,3 \text{ km.h}^{-1}$.

Cette étude sera menée dans le référentiel terrestre, le système {skieur + équipement} sera considéré comme un point matériel. On négligera tout type de frottement.

Au départ de l'épreuve, au point D, la vitesse du skieur est nulle.

La valeur de l'énergie potentielle de pesanteur est nulle en $y = 0$.

Modélisation de la piste de saut à ski



D'après : <https://fr.wikipedia.org>

1. Étude du mouvement du skieur sur la piste d'élan du tremplin

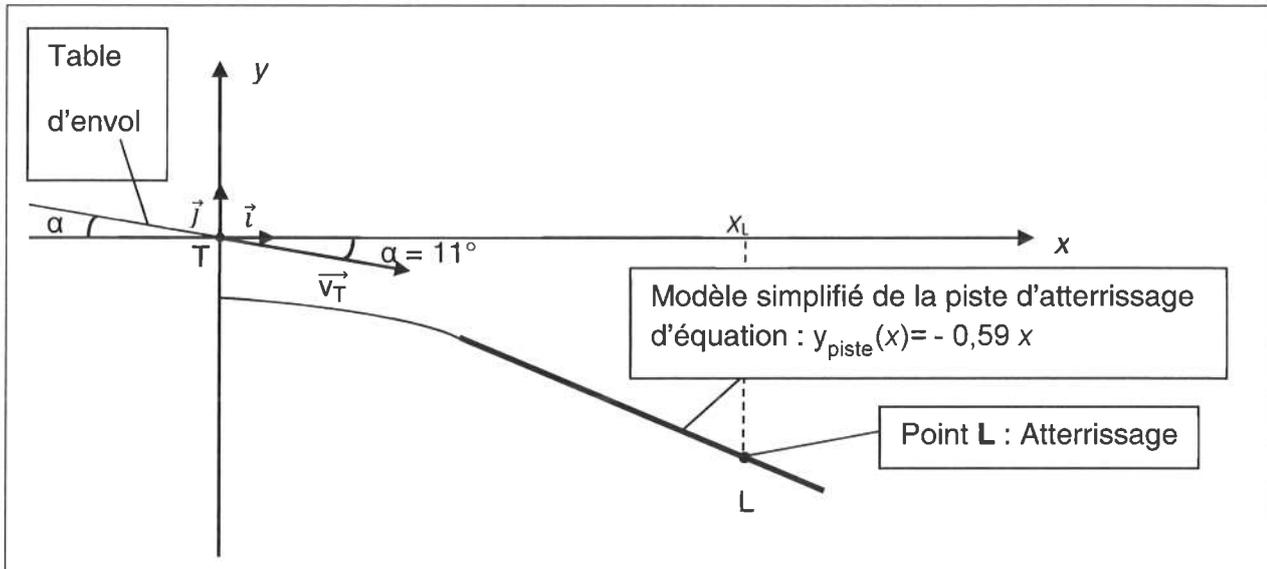
- 1.1. Calculer la valeur de E_{mD} l'énergie mécanique du système au point D.
- 1.2. Exprimer l'énergie mécanique E_{mT} du système au point T en fonction de la masse m du système, de l'accélération g de la pesanteur, de l'altitude y_T du point T et de la vitesse v_T au point T.
- 1.3. En utilisant une approche énergétique, montrer que l'expression littérale de la valeur v_T de la vitesse du système au bout de la table d'envol est $v_T = \sqrt{2g.(y_D - y_T)}$. Calculer sa valeur numérique.
- 1.4. Le résultat obtenu par calcul pour la vitesse de décollage v_T est-il en accord avec la valeur mesurée le jour de l'épreuve ? Commenter.

2. Étude du mouvement du skieur lors du saut

Pour cette étude, on utilise le repère orthonormé (T, \vec{i}, \vec{j}) , T étant le point situé au bout de la table d'envol.

On modélise de manière simplifiée l'allure de la piste d'atterrissage par une droite d'équation $y_{piste}(x) = -0,59 x$.

On notera x_L l'abscisse du point d'atterrissage L.



- 2.1 En appliquant la deuxième loi de Newton, déterminer les coordonnées du vecteur accélération lors du saut.
- 2.2 Montrer, en détaillant chaque étape de votre raisonnement, que les équations horaires du point matériel M représentant le système étudié lors du saut dans le champ de pesanteur s'écrivent :

$$\begin{aligned}x(t) &= v_T \cos \alpha t \\ y(t) &= -\frac{1}{2} g t^2 - v_T \sin \alpha t\end{aligned}$$

- 2.3 En déduire que l'équation de la trajectoire du point matériel M s'écrit :

$$y(x) = -9,5 \times 10^{-3} x^2 - 1,9 \times 10^{-1} x$$

Dans cette équation x et y sont exprimés en mètres.

2.4 Le jour de l'épreuve olympique, la longueur réelle mesurée lors du saut étudié a été de 113 m. Cette longueur correspond à la longueur TL sachant que le point d'atterrissage L a une abscisse réelle égale à 97 m.

Le cadre du modèle précédent permet-il de rendre compte de la valeur réelle de l'abscisse du point d'atterrissage ?

Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

EXERCICE 3 : DE L'EAU FRAÎCHE AVEC MON BOJITO (5 points)



Le « bojito » est une cruche en terre cuite, jadis utilisée dans les régions méditerranéennes pour refroidir les liquides (eau et vin). Son principe de refroidissement est fondé sur l'évaporation de l'eau à travers un matériau poreux.

Figure 1 : Bojito (site marchand)

L'objectif de cet exercice est de présenter et valider un modèle permettant de décrire le fonctionnement du bojito (**figure 1**).

Données :

- capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- énergie massique de vaporisation de l'eau à 20 °C : $L_V = 2,4 \times 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$;
- capacité thermique de la cruche : $C_{cruche} = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}$;
- masse volumique de l'eau considérée comme constante : $\rho_{eau} = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$;
- volume d'eau contenue dans la cruche : $V = 1,9 \text{ L}$.

Document 1 : Les réfrigérateurs du désert

Ces réfrigérateurs rudimentaires, qui fonctionnent sans électricité, sont composés le plus souvent d'un pot de terre cuite poreux imprégné d'eau. Le pot contient les liquides ou les aliments que l'on souhaite conserver au frais. De la même manière que l'on ressent le froid quand on sort d'un bain, l'eau qui imprègne la terre cuite s'évapore et provoque un refroidissement.

En pratique, selon les dispositifs et dans de bonnes conditions, on peut observer des chutes de température de l'ordre de 5 °C à 20 °C et ainsi conserver les aliments dans de meilleures conditions !

D'après le site internet <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/frigo-desert.xml>

Document 2 : Dispositif expérimental et résultats obtenus

Une expérience (**figure 2**) est réalisée au laboratoire afin de modéliser le comportement du système {cruche + eau}. Le récipient contient un volume V d'eau liquide initialement à la température ambiante de 21°C. La terre cuite de la cruche poreuse est imbibée d'eau liquide. L'expérience est réalisée dans des conditions stables d'humidité, dans un milieu de température ambiante constante à 21 °C et avec une soufflerie reproduisant un vent de vitesse constante 10 m.s⁻¹. Pendant six heures, on procède aux relevés simultanés des valeurs de la température de l'eau à l'intérieur de la cruche et de la masse totale du système {cruche + eau}. On obtient les deux graphes représentés après le schéma de l'expérience.

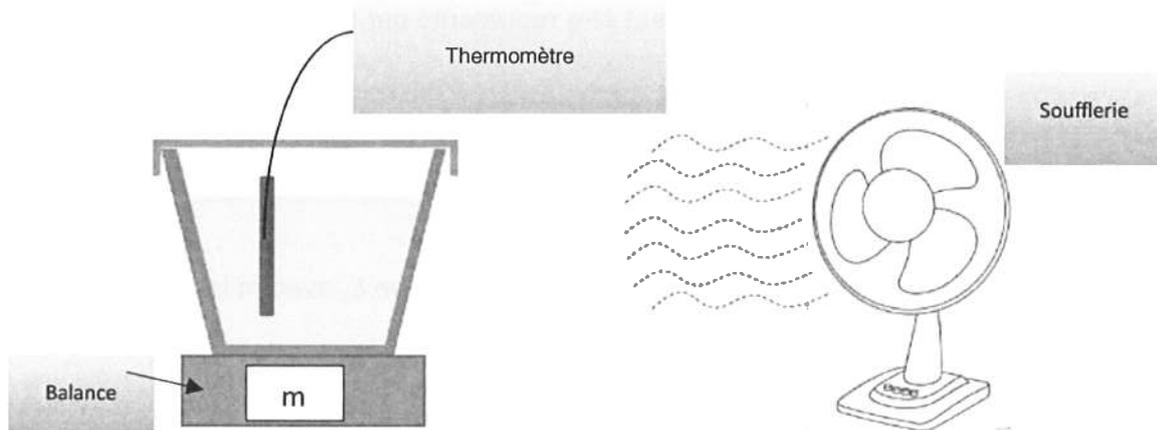
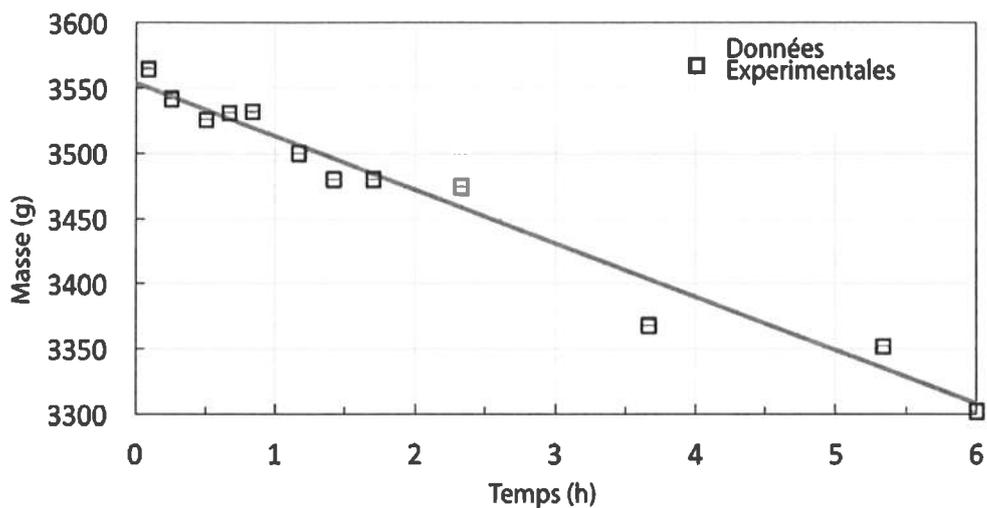
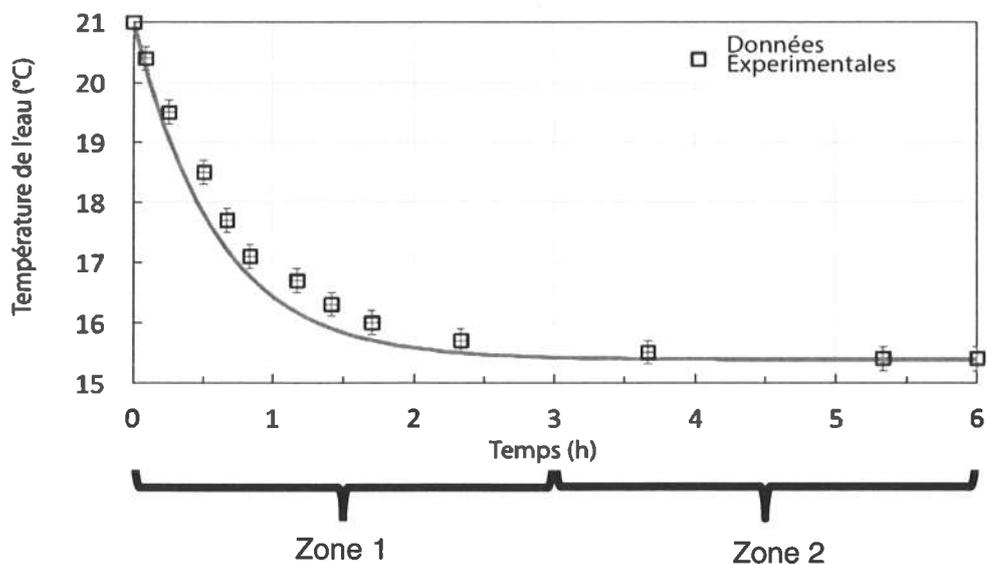


Figure 2 : Schéma de l'expérience

Évolution de la masse du système {cruche + eau} au cours du temps



Évolution de la température de l'eau au cours du temps

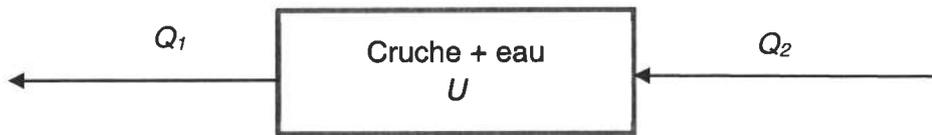


D'après le site internet <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr>

Document 3 : Schéma des échanges d'énergie entre le système et l'extérieur.

Le système étudié S : {cruche + eau} échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

Le bilan énergétique, pendant une durée Δt , peut être représenté par le diagramme suivant :



Q_1 : Énergie cédée à l'extérieur par vaporisation de l'eau : $Q_1 = m.L_v$ avec m la masse d'eau vaporisée pendant la durée Δt ;

Q_2 : Énergie reçue de l'extérieur par contact avec l'air ;

U : Énergie interne du système S.

Questions préliminaires

1. Calculer la variation d'énergie interne d'un volume $V = 1,9$ L d'eau dont la température diminue de 1 °C.
2. D'après les résultats de l'expérience, déterminer la valeur de la masse d'eau du système {cruche + eau} qui se vaporise au cours du temps en gramme par heure.
3. Justifier qualitativement l'existence des deux zones de la courbe d'évolution de la température lors de l'expérience.

Résolution de problème

Pour prévoir la température du bojito au bout de la première heure, peut-on modéliser son fonctionnement en négligeant l'énergie reçue Q_2 de l'extérieur sur cette durée ?

Vous répondrez de manière quantitative à l'aide d'un bilan énergétique faisant intervenir la variation d'énergie interne du système S : {cruche + eau}.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.