BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2016

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Obligatoire

DURÉE DE L'ÉPREUVE : **3 h 30** – COEFFICIENT : **6**

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 13 pages numérotées de 1 à 13.

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

Le candidat doit traiter les trois exercices.

EXERCICE I : UN PEU DE CHIMIE CHEZ LES ABEILLES (5 POINTS)

Les parties A et B sont indépendantes.

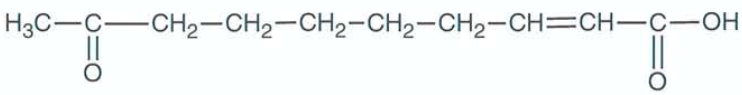
A. LA COMMUNICATION CHEZ LES ABEILLES

L'absence de détection des sons, le peu de sensibilité au toucher, et la déficience de la vue dans l'obscurité de la ruche sont remplacés chez l'abeille par des émissions chimiques comme les phéromones. Ces substances sont produites par tous les individus d'une ruche. La transmission du message chimique induit un changement de comportement des abeilles qui le perçoivent.



1. La phéromone mandibulaire de la reine.

Cette phéromone est composée d'un mélange de 5 espèces chimiques. Une de ces espèces identifiée chez l'abeille domestique, et notamment chez la reine, est l'acide (2E)-9-oxodéc-2-ènoïque dont la formule semi-développée est représentée ci-dessous. Elle assure la cohésion de la colonie en commandant aux ouvrières de nourrir la reine, de la toiletter.



Acide-9-oxodéc-2-ènoïque

1.1. Recopier la molécule de l'acide-9-oxodéc-2-ènoïque, encadrer les groupes caractéristiques présents et nommer les familles des fonctions correspondantes.

1.2. La molécule d'acide 9-oxodéc-2-ènoïque possède deux stéréoisomères de configuration. Les représenter.

Une autre de ces espèces chimiques, l'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque, de formule relativement semblable à la précédente, est émise lors du vol nuptial par la reine pour attirer les mâles.

1.3. Le groupe caractéristique hydroxy étant –OH, représenter l'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque par analogie avec l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque.

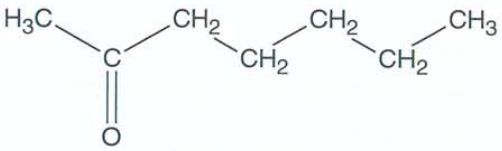
1.4. La molécule d'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque présente deux types de stéréoisomérie de configuration. Justifier.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

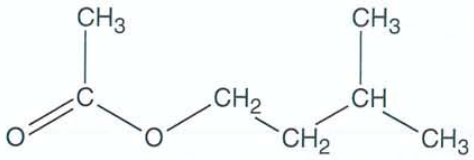
2. Phéromone d'alarme et phéromone d'attaque.

Une des phéromones d'alarme est l'heptan-2-one. Elle est émise, entre autres, quand un intrus s'approche de la ruche ou qu'une abeille est agressée. La réaction d'alerte est immédiate dans la colonie, mais de courte durée.



heptan-2-one

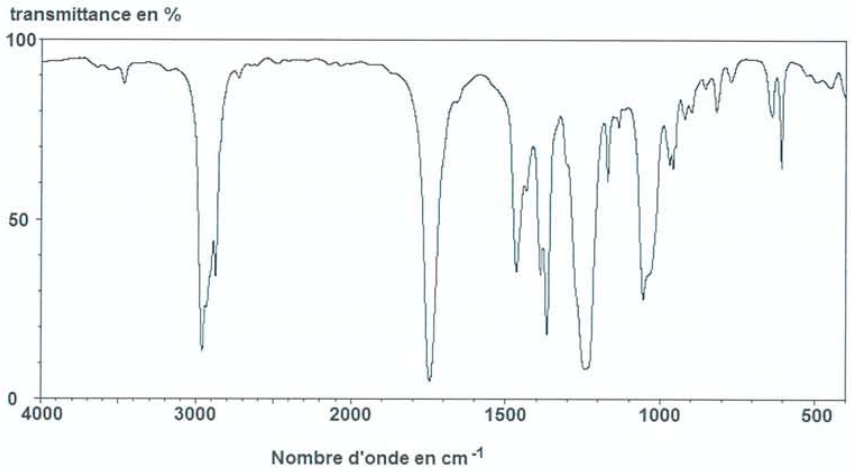
La phéromone d'attaque est l'éthanoate d'isoamyle. C'est une espèce chimique volatile qui est produite par des cellules bordant la poche à venin. C'est pourquoi, si une abeille pique, les glandes secrétant cette phéromone restent avec le dard et continuent à émettre le signal d'attaque.



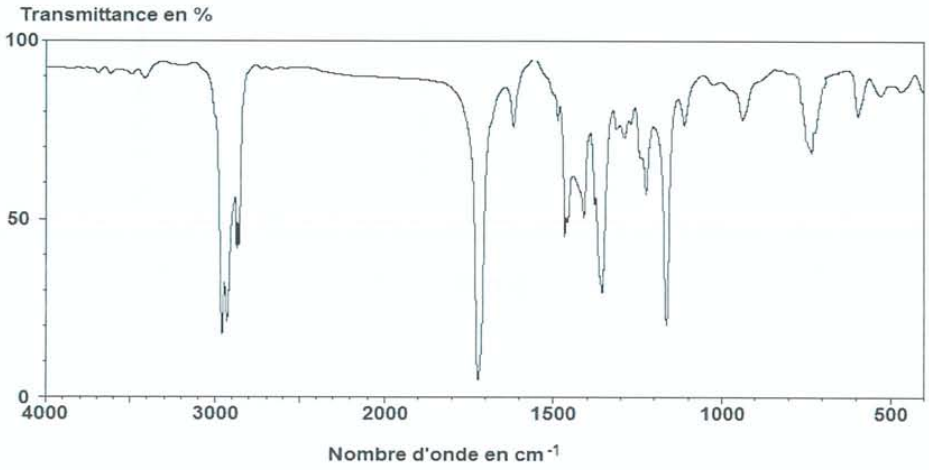
éthanoate d'isoamyle

Pour distinguer ces deux phéromones, on peut avoir recours à la spectroscopie infrarouge.

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2



Bandes d'absorption IR de quelques types de liaisons chimiques

Liaison O−H	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison O−H des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C−H	Entre 2900 et 3100 cm^{-1}	Bande moyenne à forte
Liaison C−H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Double bande moyenne
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C–O	Entre 1200 et 1300 cm^{-1}	Bande forte

Ces spectres ne peuvent être distingués que grâce aux bandes d'absorption dont le nombre d'onde est compris entre 500 et 1500 cm^{-1}.

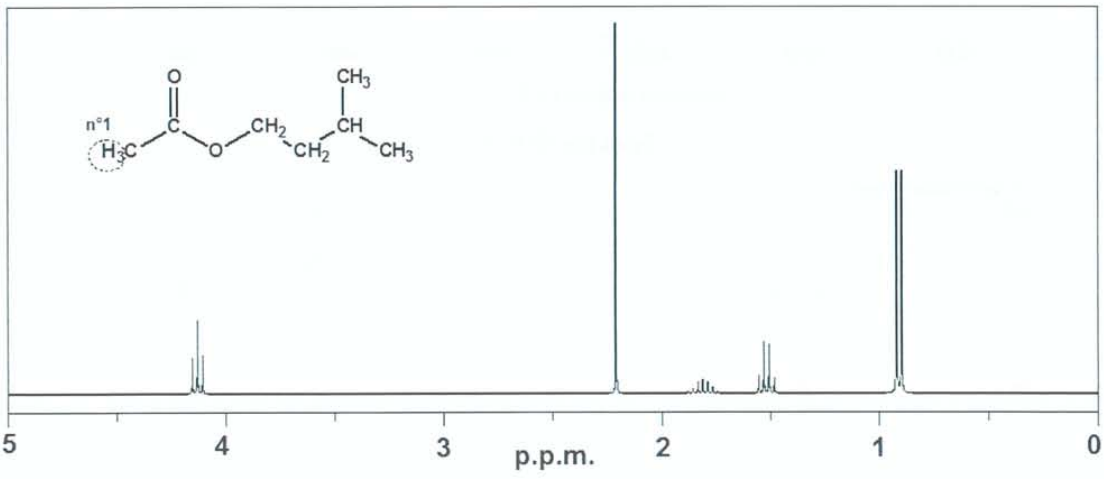
2.1. Attribuer à chaque spectre la molécule de phéromone correspondante, en expliquant votre choix.

Le spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle est représenté ci-dessous. Il comporte :

- Un doublet à 0,9 ppm
- Un quadruplet à 1,5 ppm
- Un nonuplet (9 pics) à 1,8 ppm
- Un singulet à 2,2 ppm
- Un triplet à 4,1 ppm

2.2. Repérer et numéroter les groupes de protons équivalents de la molécule d'éthanoate d'isoamyle, comme débuté ci-dessous avec l'exemple du groupe n°1 et justifier que le spectre correspond bien à la phéromone d'attaque.

Spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle :



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

B. LE MIEL : SOURCE DE NOURRITURE

Le miel est la substance naturelle sucrée produite par les abeilles *Apis mellifera*. On distingue principalement :

- le miel de nectar : miel qui provient des nectars de plantes ;
- le miel de miellat : miel qui provient principalement d'excrétions d'insectes butineurs laissées sur les parties vivantes de plantes ou de sécrétions de parties vivantes de plantes.

Les normes alimentaires internationales spécifient que la teneur en sucres réducteurs (glucose, fructose) doit être au minimum de :

- 60 g pour 100 g pour les miels de nectar ;
- 45 g pour 100 g pour les miels de miellat.

On souhaite doser les sucres réducteurs dans un miel de sapin (miel de miellat) par une méthode spectrophotométrique en utilisant un indicateur de présence des sucres réducteurs, le DNS.

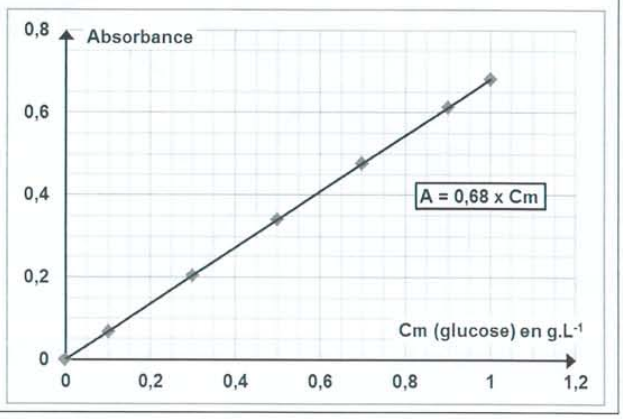
Données

- Le DNS ou acide 3,5-dinitrosalicylique présente une forme oxydée de couleur jaune qui réagit de la même façon avec le fructose ou le glucose et se transforme en une forme réduite de couleur rouge.
- Le spectre d'absorption UV-Visible de la forme réduite du DNS présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 530$ nm.

Protocole utilisé :

- préparer des solutions étalons de glucose dans une solution de DNS en excès ;
- mesurer l'absorbance A de solutions étalons de glucose dans une solution de DNS en excès à la longueur d'onde $\lambda = 530$ nm ;
- réaliser 50,0 mL d'une solution S_0, solution aqueuse de miel contenant 0,60 g de miel de sapin ;
- diluer 10 fois la solution S_0 dans une solution de DNS en excès ; Soit S_1 la solution obtenue.

Résultats expérimentaux.

Absorbance de la solution S_1 à la longueur d'onde $\lambda = 530$ nm :	Courbe d'étalonnage.
$A_{S1} = 0,40$.	

1. Expliquer pourquoi le DNS doit être introduit en excès.
2. Ce miel satisfait-il à la norme internationale ?

EXERCICE II - LES LIDAR « LIGHT DETECTION AND RANGING » (10 POINTS)

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

Les LiDAR, acronyme de « Light Detection And Ranging », sont des systèmes de mesure à distance utilisant généralement les propriétés d'un laser. On les utilise pour la télémétrie (distance Terre-Lune par exemple), la topographie (réalisation de cartes), les mesures de concentrations de gaz ou encore pour déterminer la vitesse des vents.

Données à 25°C :

Célérité en $m.s^{-1}$	Dans l'air	Dans l'eau
onde sonore et ultrasonore :	$3{,}40 \times 10^{2}$	$1{,}48 \times 10^{3}$
onde électromagnétique :	$3{,}00 \times 10^{8}$	$2{,}26 \times 10^{8}$

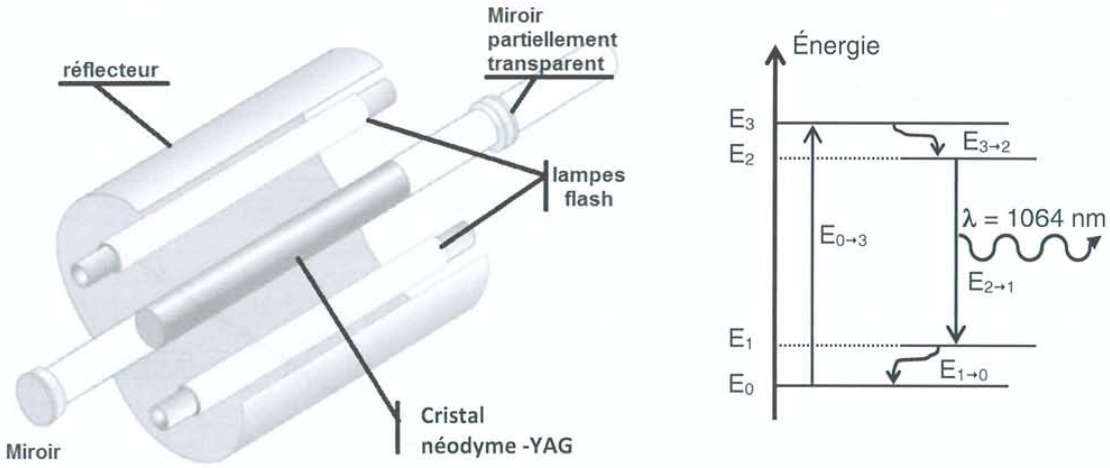
Constante de Planck : $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J.s

1. Le LiDAR topographique embarqué.

Un LiDAR topographique envoie des impulsions laser de courte durée et de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Tout obstacle sur le trajet du faisceau va renvoyer une partie du rayonnement dans la direction du faisceau incident. La mesure de la durée de l'aller-retour de chaque impulsion permet alors de reconstituer numériquement l'espace environnant. Embarqué à bord d'un avion ou d'un satellite, le LiDAR topographique est un moyen de cartographier la Terre à distance avec une grande précision.

D'après *La physique en applications* R. CARPENTIER et B. DEPRET

Un des lasers utilisés est un laser dont le milieu amplificateur est un cristal solide néodyme-YAG décrit dans le ***document n°1*** ci-dessous :



Document n°1 : schéma du laser néodyme-YAG et de son diagramme énergétique simplifié.

1.1. Donner deux propriétés caractéristiques du rayonnement émis par un laser.

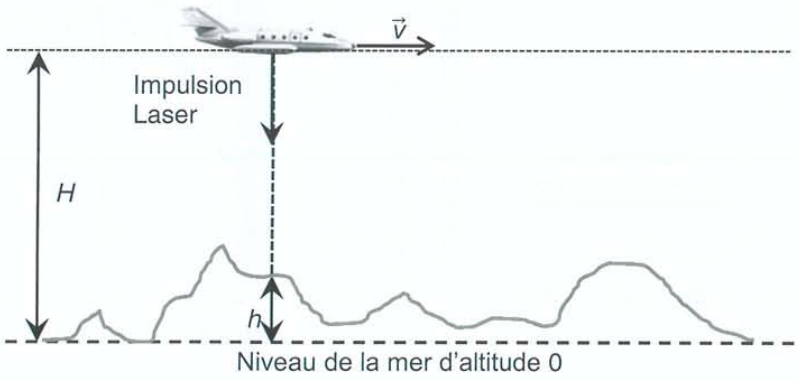
1.2. À quoi servent les lampes flash lors du fonctionnement de ce laser ?

1.3. Le niveau fondamental d'énergie E_0 est pris comme origine des énergies. L'énergie du niveau E_3 est égale à $2{,}458 \times 10^{-19}$ J. Quelle longueur d'onde doit être présente dans le spectre de la lumière émise par la lampe flash ?

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

Sur la figure ci-dessous, l'avion embarquant le lidar topographique vole à une altitude $H = 3{,}50$ km à la vitesse de 450 km.h^{-1}. Sa position est déterminée par un GPS.

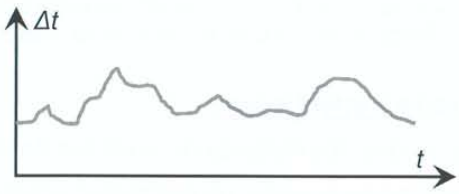


1.4. En faisant l'hypothèse que la distance parcourue par l'avion pendant la durée Δt est négligeable par rapport à H, montrer que la durée Δt du trajet aller-retour de l'impulsion laser en fonction de H, h et de la célérité de la lumière c est $\Delta t = \dfrac{2 \times (H - h)}{c}$.

1.5. Parmi les deux graphiques ci-dessous, indiquer celui qui correspond à la situation étudiée. Justifier brièvement la réponse.



Graphique a



Graphique b

1.6. Lors du survol du Puy de Dôme (volcan du centre de la France), on mesure $\Delta t = 13{,}6$ µs. Estimer l'altitude du Puy de Dôme par rapport au niveau de la mer.

1.7. Dans le cadre de la mesure de l'altitude du Puy de Dôme, l'hypothèse faite à la question 1.4 est-elle vérifiée ?

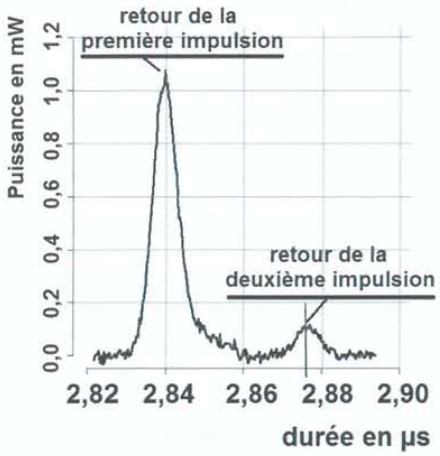
2. Le LiDAR bathymétrique.

Les systèmes LiDAR bathymétriques aéroportés ressemblent au LiDAR topographique mais ils sont constitués de deux lasers différents : un laser infrarouge et un laser vert. Ils servent à déterminer la profondeur de l'eau. Pour cela, le LiDAR envoie deux impulsions simultanées (une impulsion verte et une impulsion infrarouge). Le rayonnement infrarouge sert à repérer la surface de l'eau. Le rayonnement vert, quant à lui, pénètre dans l'eau et est réfléchi par le fond.

En mesurant la différence entre les temps de parcours des deux impulsions laser (***Document n°2***), on peut déterminer la profondeur de l'eau.

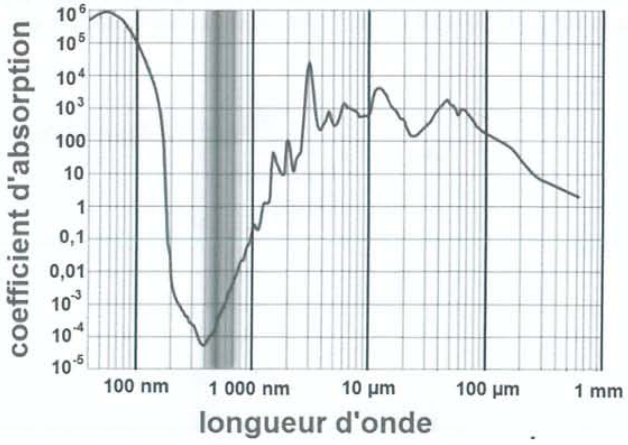
D'après *: http://wikhydro.developpement-durable.gouv.fr/*

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 7 / 14
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer



Document n°2 :

puissance lumineuse reçue par le récepteur en fonction du temps.



Spectre n°1 : *spectre d'absorption de l'eau.*

La radiation est d'autant plus absorbée que le coefficient d'absorption est élevé.

2.1. Les longueurs d'onde des deux lasers sont de 532 nm et de 1064 nm. Attribuer, en justifiant, la longueur d'onde à chacun des deux lasers du LiDAR bathymétrique.

2.2. Expliquer pourquoi il est plus judicieux d'utiliser le laser vert, plutôt que le laser infrarouge, pour détecter le fond de l'eau.

2.3. En vous appuyant sur un schéma expliquant le principe de cette mesure, estimer la valeur de la profondeur de l'eau à l'endroit où la mesure du document n°2 a été effectuée.

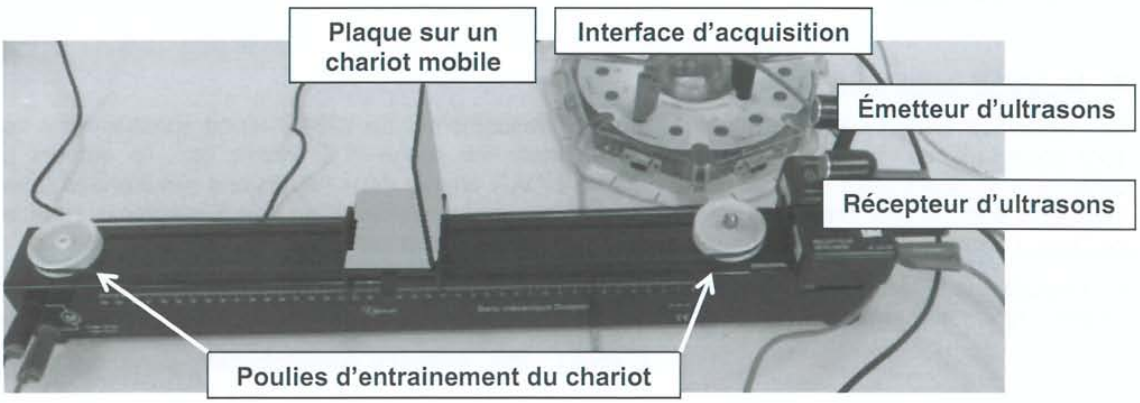
3. Le LiDAR à effet Doppler

Il permet de faire des mesures de la vitesse de vents ou de nuages grâce à l'effet Doppler.

Pour présenter ce principe, un professeur propose le dispositif expérimental photographié ci-après dans lequel le LiDAR est remplacé par un ensemble « émetteur – récepteur » d'ultrasons et le nuage est modélisé par une plaque fixée sur un chariot mobile.

On suppose que la température de la salle est de 25°C.

Photographie du dispositif expérimental :



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 8 / 14
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

À l'aide de ce dispositif, le professeur a proposé aux élèves de réaliser deux expériences pour mesurer la vitesse de déplacement d'un objet.

Expérience n°1

Pour déterminer la valeur v de la vitesse de déplacement du chariot, Anna, à l'aide d'un chronomètre, mesure la durée mise par le chariot pour se déplacer d'une distance $d = 30{,}0 \pm 0{,}5$ cm.

Elle réalise plusieurs chronométrages dont les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Mesure n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durée τ (en s)	2,08	2,05	2,06	2,13	2,08	2,07	2,09	2,05	2,08	2,09

Dans les conditions de l'expérience :

- L'écart type sur la durée est $\sigma_{n-1} = 2{,}35 \times 10^{-2}$ s
- L'incertitude sur la durée se calcule avec la formule $U(\tau) = \dfrac{2{,}26 \times \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$, où n est le nombre de mesures réalisées.
- L'incertitude relative sur la valeur de la vitesse est $\dfrac{U(v)}{v} = \sqrt{\left(\dfrac{U(\tau)}{\tau}\right)^2 + \left(\dfrac{U(d)}{d}\right)^2}$

Expérience n°2

Avec les mêmes réglages, Karim détermine la valeur de la vitesse v de déplacement du chariot à l'aide de l'effet Doppler.
Disposant d'une interface d'acquisition et d'un logiciel de traitement, il mesure la fréquence reçue par le récepteur dans deux situations expérimentales :

- Lorsque le chariot reste immobile, $f_1 = 42170$ Hz.
- Lorsque le chariot est en mouvement, $f_2 = 42134$ Hz.

Dans les conditions de l'expérience :

- Lors de la réflexion sur un obstacle en mouvement, la fréquence de l'onde reçue après réflexion est différente de celle de l'onde émise de fréquence $f_{ém}$.
- La valeur absolue de la variation de fréquence $|\Delta f|$ est donnée par : $|\Delta f| = \dfrac{2 \times v \times f_{ém}}{c}$

  Dans cette relation :
  - v est la valeur de la vitesse de déplacement de l'obstacle par rapport à la source ;
  - c est la célérité de l'onde.

3.1. Citer une différence entre les ondes utilisées dans un LiDAR et celles utilisées dans ces deux expériences.

3.2. Dans le cas de l'expérience n°1, déterminer la valeur de la vitesse de déplacement du chariot, notée v_{exp1} et exprimer le résultat en prenant en compte l'incertitude associée.

3.3. Lors de l'expérience n°2, le chariot se rapproche-t-il ou s'éloigne-t-il de l'ensemble « émetteur-récepteur » ? Justifier.

3.4. L'incertitude relative sur la valeur de la vitesse déterminée dans l'expérience 2 est de 5%. Les deux expériences donnent-elles des valeurs de vitesses compatibles ?

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 9 / 14
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

EXERCICE III – SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE DU MENTHOL (5 points)

Le menthol est l'arôme le plus vendu au monde (20 000 tonnes/an). Il est utilisé dans les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et dans l'industrie du tabac pour ses effets, en particulier rafraîchissant, désinfectant et anesthésique.
À l'origine, le menthol pur n'était obtenu que par extraction à partir de différentes variétés de menthe cultivée. La demande mondiale croissante et l'insuffisance de la production agricole (13 000 tonnes/an) ont conduit les chimistes à synthétiser cette molécule. Mais imiter la nature n'est pas chose aisée : en effet la menthe extraite des plantes ne contient qu'une des formes de la molécule de menthol, le (-)-menthol. Seule cette forme a une forte action rafraîchissante ; son énantiomère, le (+)-menthol, a, quant à lui, une odeur de moisi. Les chimistes ont donc dû inventer des procédés qui fabriquent sélectivement le (-)-menthol. La catalyse asymétrique, développée notamment par une équipe menée par Ryoji Noyori pour laquelle il a obtenu le prix Nobel de chimie en 2001, en est l'aboutissement.

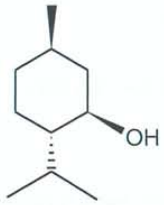
D'après : *http://chemwiki.ucdavis.edu/*

Données :

- Molécule de (-)-menthol.

Formule brute : $C_{10}H_{20}O$

Formule topologique en représentation de CRAM :



- Masse molaire atomique

$M(H) = 1,0\ g.mol^{-1}$ $M(C) = 12,0\ g.mol^{-1}$ $M(O) = 16,0\ g.mol^{-1}$

- Catalyse asymétrique.

Une synthèse asymétrique consiste à synthétiser par exemple un produit sous la forme d'un énantiomère, en partant d'une matière première achirale. Cette transformation nécessite l'utilisation d'un catalyseur chiral ou l'ajout d'un intermédiaire chiral qui est temporairement lié au réactif ; dans le premier cas, on parle alors de catalyse asymétrique.

- Deux des douze principes de la chimie verte.
  - Principe n°2 : Économie d'atomes.
    Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les atomes entrant dans le processus (ou la plupart d'entre eux).
  - Principe n°9 : Catalyse.
    L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés classiques moins sélectifs.

D'après: Paul T. Anastas et John C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press,New York, 1998.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 10 / 14
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

- Utilisation atomique.

Pour quantifier l'économie d'atomes, on a introduit une grandeur, l'utilisation atomique UA.
Dans le contexte de cet exercice, cette grandeur est le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les réactifs :

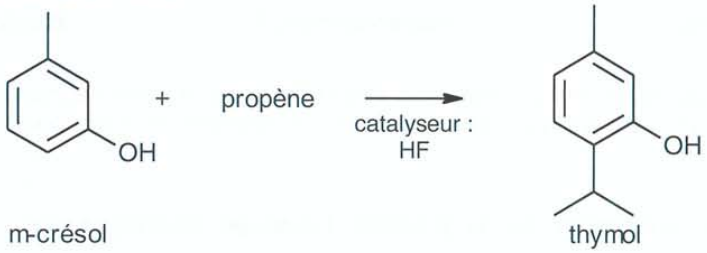
$$UA = \frac{M(\text{produit recherché})}{\sum_i M_i(\text{réactif})} = \frac{M(\text{produit recherché})}{\sum_j M_j(\text{produit})}$$

Une valeur de UA proche de 1 met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit $UA = 1$.

L'objectif de cet exercice est d'étudier deux procédés de fabrication du (-)-menthol.

1. Synthèse du (-)-menthol par le procédé au thymol

L'une des premières synthèses du (-)-menthol a été réalisée à partir du m-crésol issu des goudrons de charbon. Dans une première étape, on obtient le thymol en faisant réagir le propène sur le m-crésol, suivant la réaction :



m-crésol thymol

Le thymol est ensuite hydrogéné dans une deuxième étape. Mais l'existence de plusieurs atomes de carbone asymétriques dans la molécule de menthol conduit dans cette synthèse à la formation de 8 stéréoisomères du menthol. C'est au prix de nombreuses étapes de séparation que l'on parvient à isoler le (-)-menthol.



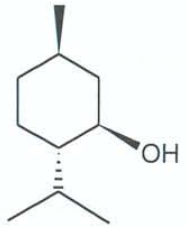
thymol mélange de 8 stéréoisomères du menthol

1.1. Donner les formules semi-développée et topologique du propène.

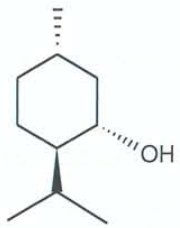
1.2. Choisir, en justifiant, le type de réaction auquel appartient la réaction d'hydrogénation du thymol dans la liste suivante : acide-base, addition, élimination, substitution.

1.3. Recopier la formule topologique du (-)-menthol et indiquer, par des astérisques, les atomes de carbone asymétriques.

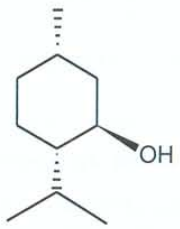
1.4. Deux stéréoisomères du (-)-menthol sont représentés ci-dessous. Préciser le type de relation de stéréoisomérie qui lie le (-)-menthol avec le stéréoisomère 1 d'une part et avec le stéréoisomère 2 d'autre part. Justifier chaque type de relation.



(-)-menthol



stéréoisomère 1



stéréoisomère 2

1.5. Si les deux étapes de la synthèse sont totales et si les 8 stéréoisomères du menthol sont obtenus dans les mêmes proportions, quel est le rendement de la synthèse en (-)-menthol ?

2. Synthèse du (-)-menthol par le procédé Takasago développé par l'équipe de Ryoji Noyori

Cette synthèse énantiosélective, à partir du myrcène de formule brute $C_{10}H_{16}$ présent dans le pétrole raffiné, implique une catalyse asymétrique et s'effectue selon le schéma réactionnel représenté en page suivante.

2.1. Le myrcène présente-t-il une stéréoisomérie de type Z/E ? Justifier votre réponse.

2.2. Dans ce procédé, identifier les étapes créant un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques et identifier celle impliquant une catalyse asymétrique.

2.3. Compte tenu du recyclage de la diéthylamine $HN(C_2H_5)_2$, le bilan global du procédé peut s'écrire :

$$\text{myrcène} + X + Y \rightarrow \text{(-)-menthol}$$

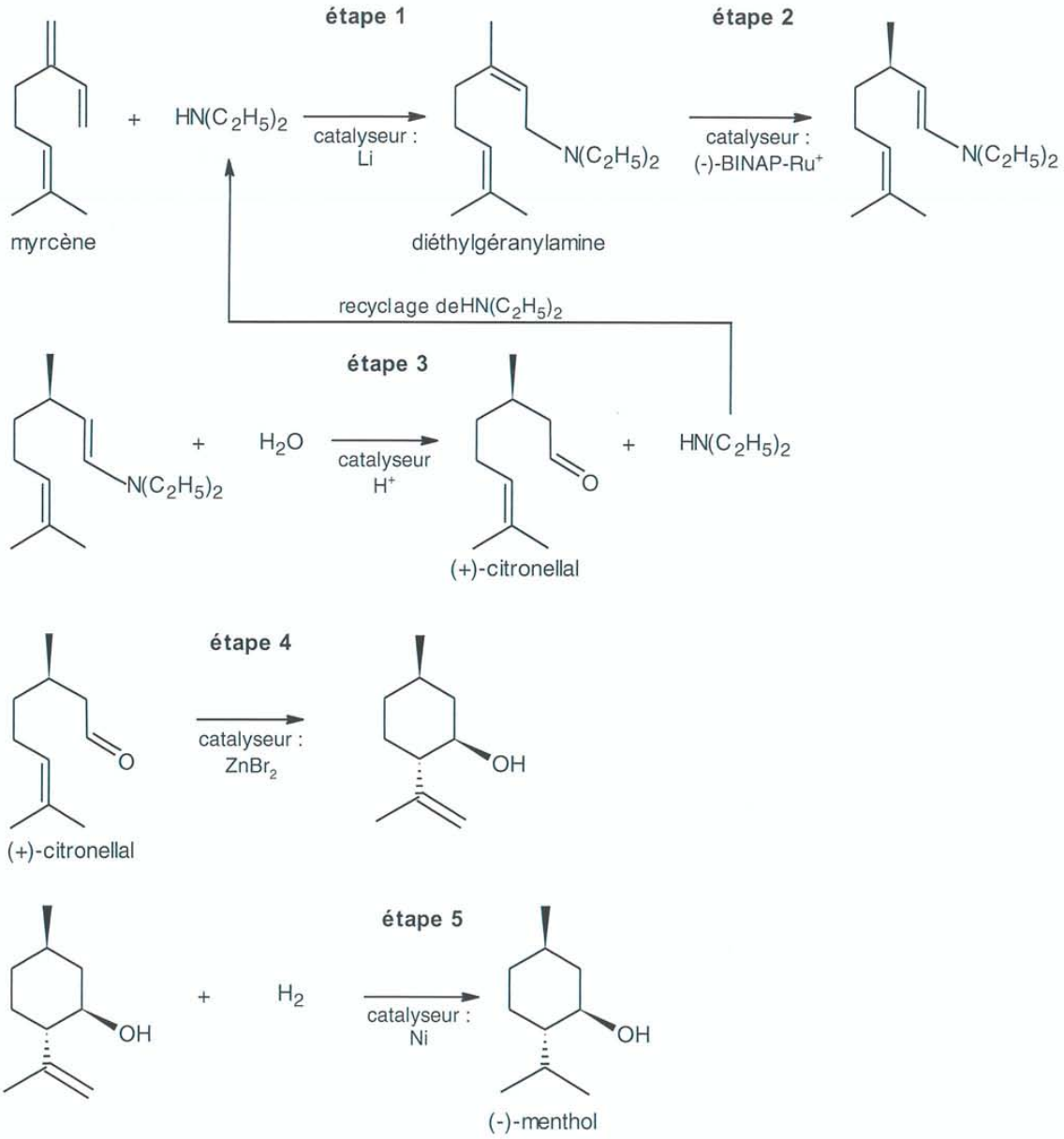
Donner les formules brutes des deux molécules X et Y présentes dans ce bilan.

3. Comparaison des deux procédés de synthèse.

Présenter, de façon détaillée, les points positifs du procédé Takasago par rapport au procédé au thymol dans une perspective du respect des deux principes de la chimie verte fournis. Il sera tenu compte de la rigueur de l'argumentation.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 12 / 14
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

Schéma réactionnel du procédé Takasago développé par l'équipe de Ryoji Noyori



D'après : Leffingwell, J.C. & R.E. Shackelford,
Laevo-Menthol - Syntheses and organoleptic properties, Cosmetics and Perfumery