BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2025

PHYSIQUE-CHIMIE

Mardi 17 juin 2025

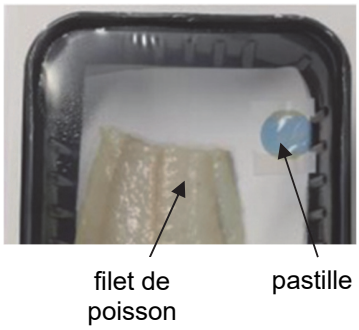
Durée de l'épreuve : **3 heures 30**

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collège », est autorisé.

Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1/12 à 12/12.

Exercice 1 - Un emballage intelligent au rayon poissonnerie (9 points)

Un emballage « intelligent » est un emballage alimentaire capable d'afficher, à destination du client, des informations qui s'actualisent automatiquement au cours du temps. On trouve par exemple, sur certains emballages de produits frais au rayon poissonnerie, une pastille qui informe de la fraicheur du filet de poisson qu'ils contiennent. Ces pastilles sont imbibées d'un indicateur coloré.



Dans cet exercice, on souhaite vérifier si le bleu de bromophénol, un indicateur coloré acide-base noté BBP dans la suite de l'exercice, peut convenir pour la réalisation de ce type de pastille.

1. Synthèse du bleu de bromophénol

Pour synthétiser et caractériser le BBP ($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$), on réalise le protocole suivant :

- étape n°1 : dissoudre dans un erlenmeyer une masse m = 201 mg de rouge de phénol ($C_{19}H_{14}O_5S$) dans 10 mL d'éthanol. Agiter, puis ajouter goutte à goutte une solution contenant du perbromure de pyridinium, qui permet de libérer du dibrome Br_2 dans le milieu ;
- étape n°2 : éliminer le solvant jusqu'à obtenir des cristaux au fond du ballon. Filtrer puis sécher les cristaux à l'étuve. Le produit solide obtenu est appelé par la suite le produit synthétisé brut ;
- étape n°3 : réaliser une chromatographie sur couche mince des réactifs et du produit synthétisé brut ;
- étape n°4 : enregistrer les spectres d'absorption du BBP de référence et du produit synthétisé brut.

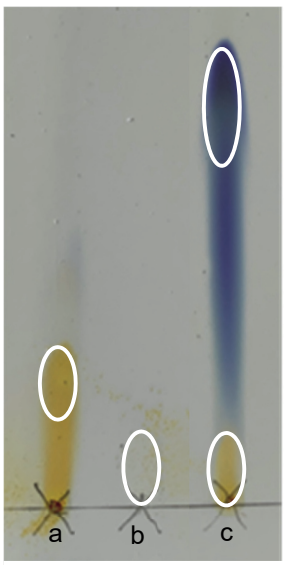
Données :

- équation de la réaction modélisant la synthèse du BBP :

$$C_{19}H_{14}O_5S(solv) + 4\ Br_2(solv) \rightarrow C_{19}H_{10}Br_4O_5S(solv) + 4\ HBr(solv)$$

où (solv) signifie dissous dans le solvant, ici l'éthanol ;

- concentration standard : c° = 1 mol·L^{-1} ;
- température de fusion du BBP : θ_{fusion} = 273 °C ;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et u(x) l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x ;
- chromatogramme obtenu du produit synthétisé brut (les espèces étant dissoutes dans un solvant adapté) :



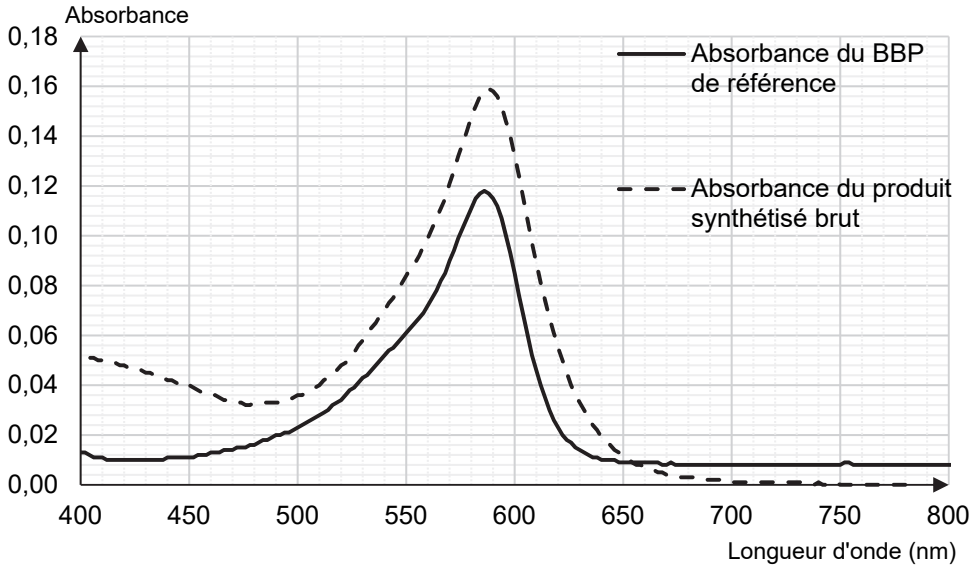
a : rouge de phénol

b : perbromure de pyridinium

c : produit synthétisé brut à l'état final

} les espèces ont été dissoutes dans un solvant adapté

- spectres d'absorption du BBP de référence et du produit synthétisé brut **:**



Q1. Donner un titre aux étapes du protocole, en choisissant parmi les propositions suivantes : analyse du produit brut ; transformation des réactifs ; séparation.

Q2. En vous appuyant sur le chromatogramme obtenu, montrer qu'une transformation chimique a eu lieu et préciser si le produit synthétisé brut est pur.

Q3. À l'aide des spectres d'absorption proposés, justifier que le produit brut contient du BBP.

Q4. Citer une autre méthode permettant d'identifier le produit brut.

2. Identification du produit synthétisé par une mesure de pK_A

Le produit brut obtenu est purifié. On se propose d'en déterminer la constante d'acidité associée pour confirmer qu'il s'agit de BBP, en étudiant la courbe de titrage d'une solution contenant cette espèce par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Q5. Le BBP est un indicateur coloré acide-base dont le couple acide-base est noté $BH_2(aq)$ / $BH^-(aq)$. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A de ce couple en fonction de $[BH_2]$, $[BH^-]$, $[H_3O^+]$, concentrations des espèces à l'équilibre chimique, ainsi que de la concentration standard $c°$.

Q6. À partir de l'expression précédente, établir la relation suivante :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[BH^-]}{[BH_2]}\right)$$

On prépare une solution S_a du produit de synthèse purifié. On réalise un titrage de la solution S_a à l'aide d'une solution S_b d'hydroxyde de sodium, suivi par pH-métrie.

L'équation de la réaction support du titrage est :

$$BH_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow BH^-(aq) + H_2O(\ell)$$

La courbe de titrage est donnée sur la figure 1 ci-dessous.

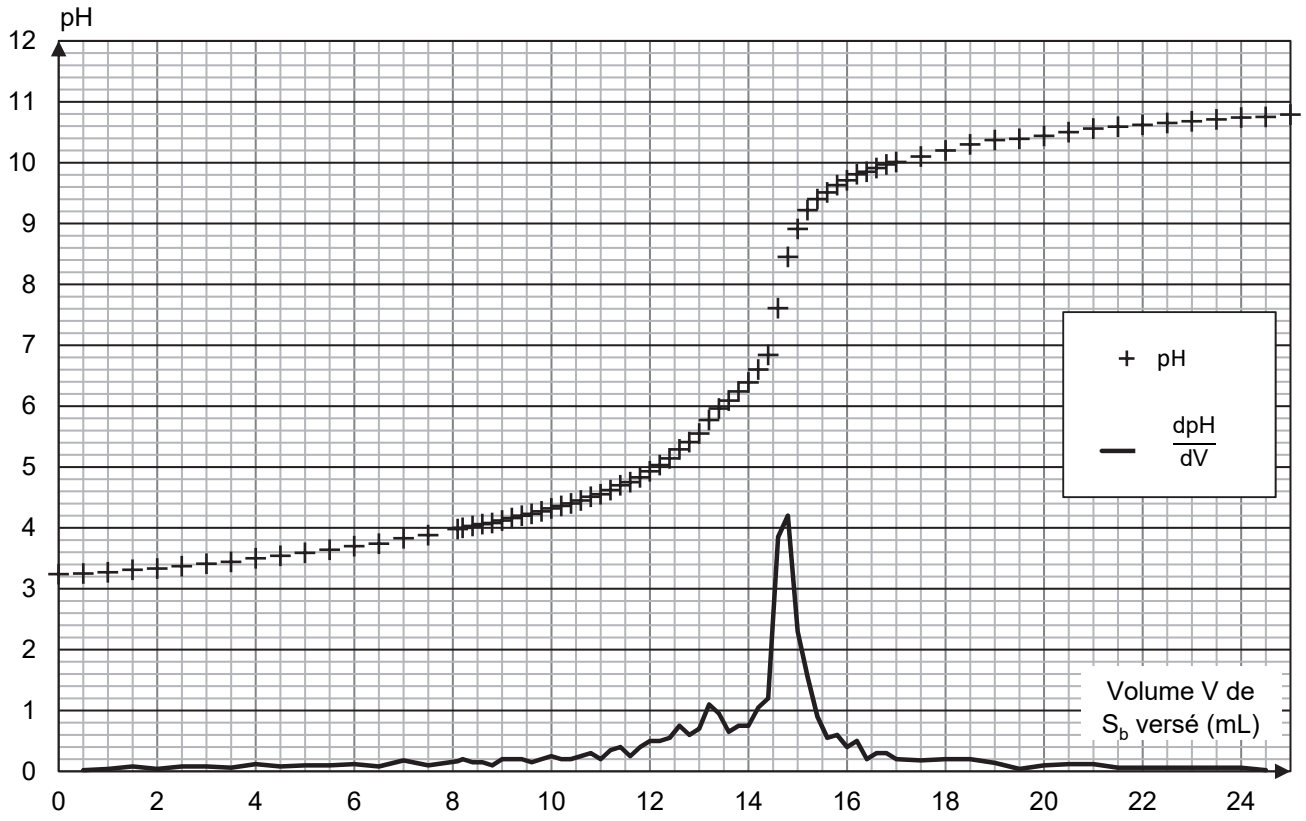


Figure 1. Courbes de suivi pH-métrique et dérivée $\frac{dpH}{dV}$ du titrage de la solution S_a

Q7. Définir l'équivalence d'un titrage.

Q8. En explicitant la méthode, déterminer le volume V_E de solution S_b versé à l'équivalence.

Pour déterminer expérimentalement le pK_A du couple $BH_2(aq)/BH^-(aq)$, on s'intéresse à un point particulier de la courbe, la demi-équivalence, atteint pour un volume versé égal à $\frac{V_E}{2}$.

Q9. Montrer que $[BH^-] = [BH_2]$ à la demi-équivalence.

Q10. En déduire, en explicitant la démarche utilisée, la valeur expérimentale du pK_A du couple $BH_2(aq)$ / $BH^-(aq)$.

Q11. Sachant que la valeur tabulée du pK_A à 25 °C de ce couple est égale à 4,1, indiquer si la valeur obtenue à la question **Q10** est compatible avec la présence de BBP dans le produit de synthèse purifié. L'incertitude-type sur la mesure du pK_A est évaluée à $u(pK_A) = 0,3$.

3. Étude de la couleur de la pastille dans l'emballage intelligent

Une pastille est imprégnée par une solution de BBP. Cet indicateur coloré a des formes acide et basique de couleurs différentes en solution. On donne ci-dessous le spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant majoritairement la forme acide :

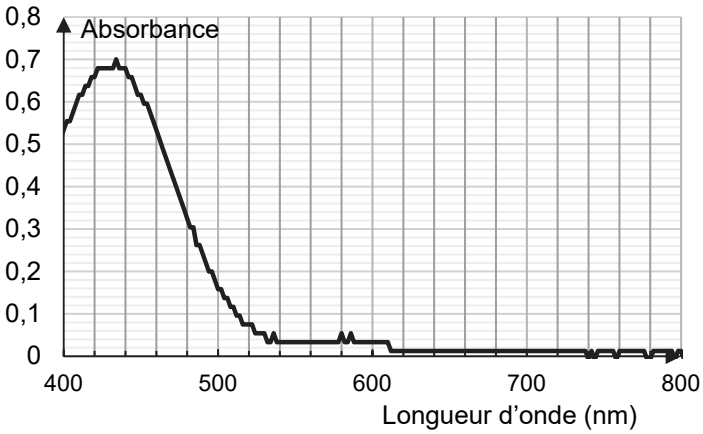


Figure 2. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de BBP de pH = 2,0, contenant majoritairement la forme acide

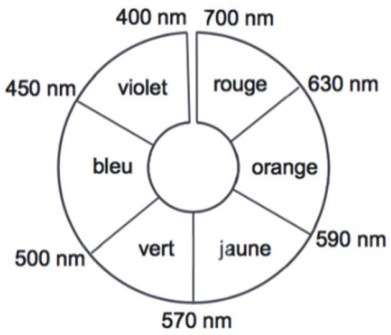


Figure 3. Cercle chromatique

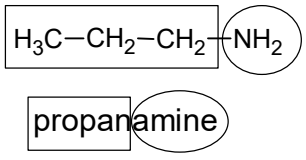
Données :

- une solution contenant majoritairement la forme basique du BBP est de couleur bleue ;
- masse volumique de l'eau à 20 °C : ρ_{eau} = 1,0 kg·L^{-1} ;
- masse molaire du chlorure d'hydrogène : M = 36,5 g·mol^{-1} ;
- règles de nomenclature :
  - pour les squelettes carbonés :

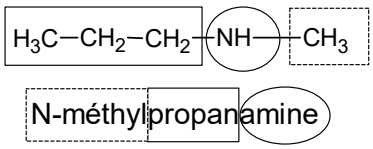
Pour les hydrocarbures ramifiés, la position de la ramification sur la chaine principale est indiquée par un chiffre et le groupe est indiqué par le préfixe. Si plusieurs groupes sont identiques, on précède le préfixe par di, tri ou tétra, respectivement pour 2, 3 ou 4 groupes identiques.		
Méthyl CH_3-	Éthyl CH_3-CH_2-	Propyl $CH_3-CH_2-CH_2-$

  - pour les dérivés de l'ammoniac :

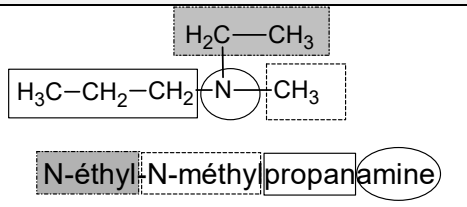
Si l'atome d'azote du groupe fonctionnel possède plus qu'un groupe substituant, le groupe substituant est nommé suivant la règle pour les squelettes carbonés et précédé de la lettre « N » :



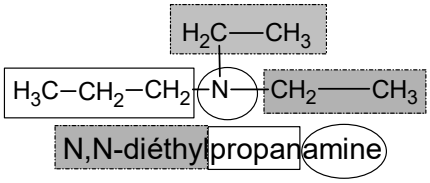
Cas 1 – Aucun substituant sur le groupe azoté



Cas 2 – Un substituant sur le groupe azoté



Cas 3 – Deux substituants différents sur le groupe azoté



Cas 4 – Deux substituants identiques sur le groupe azoté

Q12. Montrer que la solution contenant la forme acide du BBP est de couleur jaune.

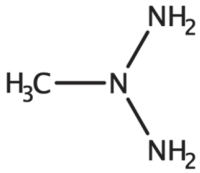
Pour obtenir le spectre de la figure 2, il est nécessaire de préparer une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2,0. La solution commerciale utilisée au laboratoire est de titre massique t_m = 37 % et de densité d = 1,18. On dispose de pipettes jaugées de volumes usuels entre 1,0 mL et 50,0 mL et d'une fiole jaugée de volume V = 200,0 mL.

Q13. Montrer qu'il est impossible de préparer cette solution en ne réalisant qu'une seule dilution avec le matériel proposé.

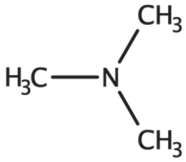
Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Au cours du temps, les bactéries contenues dans le poisson produisent naturellement des molécules de *N*,*N*-diméthylméthanamine qui entrent en contact avec la pastille imbibée de BBP.

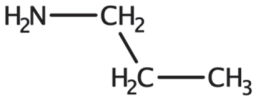
Q14. Choisir, parmi les trois formules semi-développées suivantes, celle qui correspond à la molécule de *N*,*N*-diméthylméthanamine.



Molécule A



Molécule B



Molécule C

Au cours de la dégradation du poisson, qui se réalise sur plusieurs jours, la *N*,*N*-diméthylméthanamine, composé volatil, est produite. La pastille de BBP initialement jaune se colore alors en bleu.

Q15. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique responsable de ce changement de couleur. On note $BH_2(aq)$ / $BH^-(aq)$ le couple acide-base correspondant au BBP, et $R_3NH^+(aq)$ / $R_3N(aq)$ celui associé à la *N*,*N*-diméthylméthanamine.

4. Cinétique d'ordre 1 de la décoloration du BBP en présence d'ion hydroxyde

L'ion BH^- est une espèce amphotère. Les molécules de *N*,*N*-diméthylméthanamine produites lors de la dégradation du poisson rendent le milieu basique. En milieu très basique, le BBP se décolore selon une transformation chimique lente, considérée totale et modélisée par la réaction d'équation suivante :

$$BH^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow B^{2-}(aq) + H_2O(\ell)$$

Q16. Justifier le caractère amphotère de l'ion BH^-.

On souhaite savoir si cette transformation peut nuire à l'efficacité d'un emballage intelligent.

Pour cela, on suit l'évolution de la concentration en ions BH^-, en fonction du temps, dans une solution très basique. Le protocole mis en place est le suivant :

- placer un volume d'une solution contenant des ions BH^- dans une fiole jaugée de 50,0 mL ;
- compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium introduite en excès ;
- suivre l'évolution de l'absorbance par spectrophotométrie pendant une trentaine de minutes et tracer l'évolution temporelle de la concentration en ions BH^-, notée $[BH^-]$ (voir figure 4).

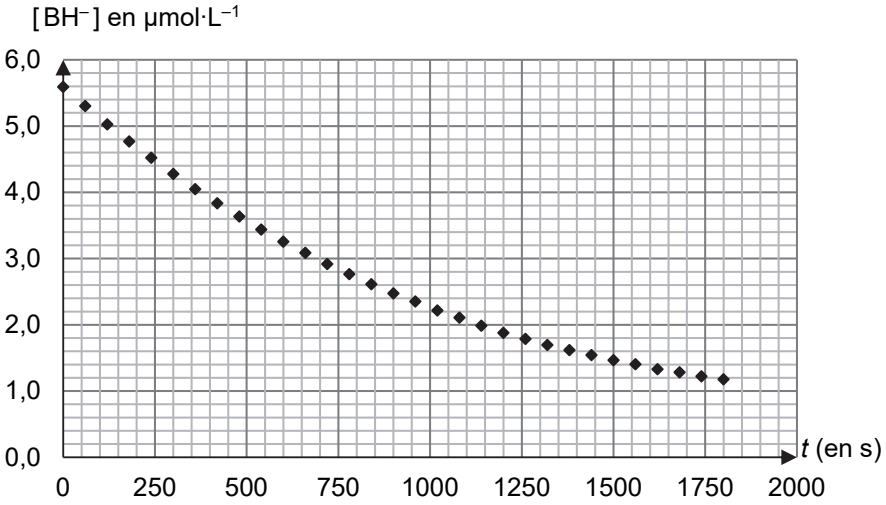


Figure 4. Évolution temporelle de la concentration en ions BH^-

Q17. Après avoir déterminé le temps de demi-réaction, indiquer si ce temps caractéristique et la réaction associée sont adaptés à une utilisation dans la pastille d'un emballage intelligent. Détailler votre raisonnement en explicitant les évolutions de la couleur de la pastille de l'emballage au cours du temps.

Exercice 2 - Datation d'une roche (6 points)

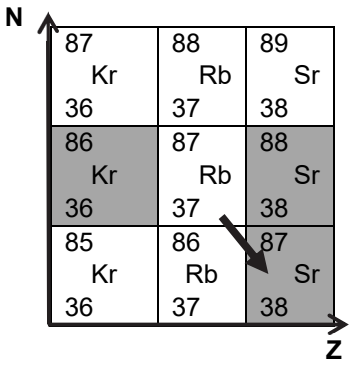


Les phénomènes de radioactivité permettent, en géologie, la datation des roches. Il est par exemple possible d'utiliser le strontium 87 (^{87}Sr), qui est notamment issu de la désintégration du rubidium 87 (^{87}Rb), lui-même également présent dans une roche.

Les objectifs de cet exercice sont d'étudier le principe de la datation au strontium 87, puis d'utiliser des résultats d'analyse pour déterminer l'âge d'une roche du site de Meymac situé dans le département de la Corrèze, site âgé de plusieurs centaines de millions d'années.

Données :

- temps de demi-vie du noyau de rubidium 87 exprimé en années (a) : $t_{1/2} = 49{,}2\times10^{9}$ a ;
- constante radioactive du noyau de rubidium 87 : $\lambda = 1{,}41\times10^{-11}$ a^{-1} ;
- on suppose qu'une datation d'un échantillon de 1 g de roche par le rubidium 87 radioactif est possible tant qu'il reste au moins $N_{min} = 2{,}0\times10^{9}$ noyaux de rubidium 87 dans l'échantillon ;
- extrait du diagramme (N,Z) : les cases grises indiquent les éléments stables.



1. Le rubidium 87, un isotope radioactif adapté pour dater une roche

Q1. Rappeler la définition de noyaux isotopes.

Q2. Écrire l'équation de la désintégration du rubidium 87 indiquée par la flèche sur l'extrait du diagramme (N,Z).

Q3. Préciser à quel type de désintégration correspond cette transformation nucléaire.

On estime qu'un échantillon de 1 g de roche du site de Meymac contenait à sa formation $N_{Rb}(0) = 5{,}8\times10^{20}$ noyaux de rubidium 87. On souhaite déterminer l'âge maximal d'une roche qu'il serait possible de déterminer par une datation au rubidium 87 d'un échantillon de 1 g.

Q4. Rappeler la définition du temps de demi-vie $t_{1/2}$.

Q5. Déterminer, en justifiant le résultat, le nombre maximal de demi-vies après lequel il reste suffisamment de rubidium 87 dans l'échantillon pour qu'on puisse le détecter.

On remarquera que le rapport $\frac{5{,}8\times10^{20}}{2{,}0\times10^{9}}$ est compris entre 2^{38} et 2^{39}.

Q6. Justifier que le rubidium 87 est adapté pour dater un échantillon de 1 g de roche du site de Meymac.

2. Décroissance radioactive du rubidium 87 dans une roche

La désintégration spontanée des noyaux de rubidium 87 présents dans un échantillon de 1 g de roche suit la loi de décroissance radioactive. Le nombre $N_{Rb}(t)$ de noyaux de rubidium 87 présents dans un échantillon de roche à la date t est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dN_{Rb}(t)}{dt} = -\lambda \cdot N_{Rb}(t)$$

Q7. Vérifier que $N_{Rb}(t) = N_{Rb}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ est solution de l'équation différentielle ci-dessus.

On appelle t_f la date à laquelle il reste $N_{min} = 2{,}0 \times 10^9$ noyaux de rubidium 87 dans l'échantillon.

Q8. Déterminer l'expression de t_f en fonction de N_{min}, $N_{Rb}(0)$ et λ.

Q9. Calculer la valeur de t_f puis la comparer à la réponse donnée dans la question **Q6**. Commenter.

3. Datation d'une roche du site de Meymac au strontium 87

On considère que la quantité de strontium 87 formé au cours du temps dans la roche est uniquement issue de la désintégration du rubidium 87. La quantité de strontium 87 présent dans la roche à une date t s'écrit :

$$N_{Sr}(t) = N_{Sr}(0) + N_{Sr\ formé}(t) \qquad \text{Équation 1}$$

avec :

- $N_{Sr}(t)$: nombre de noyaux de strontium 87 présents à la date t ;
- $N_{Sr}(0)$: nombre de noyaux de strontium 87 présents à la date $t = 0$;
- $N_{Sr\ formé}(t)$: nombre de noyaux de strontium 87 formés par la désintégration du rubidium 87 à la date t.

Q10. Donner la relation entre $N_{Sr\ formé}(t)$, $N_{Rb}(0)$ et $N_{Rb}(t)$, sachant que pour un noyau de rubidium 87 qui se désintègre, un noyau de strontium 87 se forme.

Q11. En déduire l'égalité :

$$N_{Sr\ formé}(t) = N_{Rb}(t) \cdot (e^{\lambda \cdot t} - 1) \qquad \text{Équation 2}$$

Les équations 1 et 2 permettent enfin d'obtenir l'équation 3 :

$$\frac{N_{Sr}(t)}{N_{réf}} = \frac{N_{Sr}(0)}{N_{réf}} + (e^{\lambda \cdot t} - 1) \cdot \frac{N_{Rb}(t)}{N_{réf}} \qquad \text{Équation 3}$$

où $N_{réf}$ représente le nombre de noyaux stables de strontium 86, supposé constant au cours du temps.

On écrit l'équation 3 sous la forme $y = b + (e^{\lambda \cdot t} - 1) \cdot x$ avec $y = \frac{N_{Sr}(t)}{N_{réf}}$, $b = \frac{N_{Sr}(0)}{N_{réf}}$ et $x = \frac{N_{Rb}(t)}{N_{réf}}$, dans laquelle :

- y et x sont des grandeurs mesurables par les géologues pour un ensemble d'échantillons prélevés dans une roche donnée ;
- b est une grandeur indépendante de l'échantillon.

Plusieurs échantillons de roche du site de Meymac sont prélevés à la date t_{roche} correspondant à l'âge de la roche. Pour chaque échantillon, on mesure les grandeurs x et y. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1 ci-après :

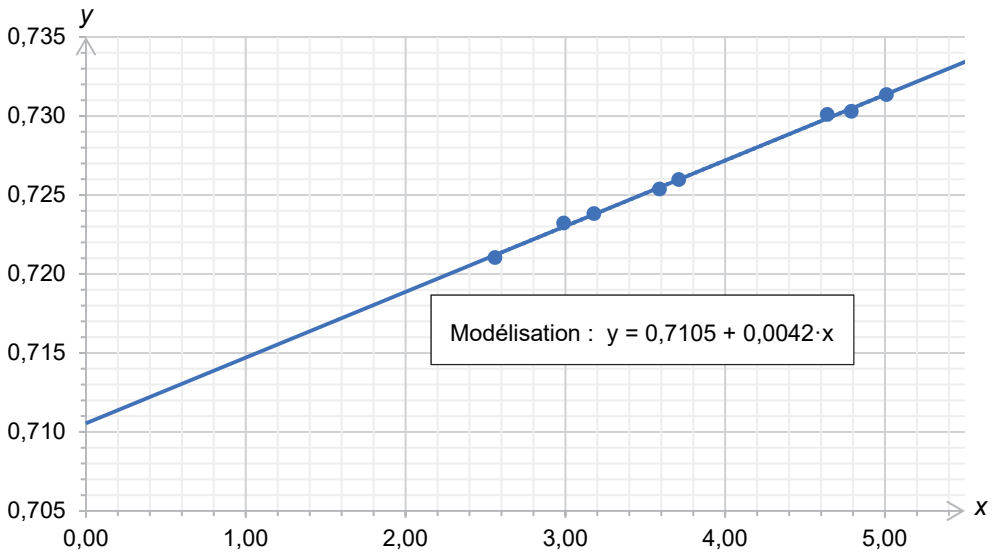


Figure 1. Mesures pour différents échantillons de roche du site de Meymac

Q12. Déterminer l'âge t_{roche} de la roche du site de Meymac.

Exercice 3 - Viscosimètre à chute de bille (5 points)

Certains équipements mécaniques, comme les moteurs, nécessitent l'utilisation d'huiles de valeur de viscosité contrôlée pour pouvoir fonctionner correctement.

Le but de cet exercice est d'étudier le principe de fonctionnement d'un viscosimètre à chute de bille permettant de mesurer, à température ambiante, la viscosité d'une huile appelée « huile C ».



Viscosimètre à chute de bille KF40 Brookfields®

La mesure de la viscosité de l'huile C repose sur l'exploitation de la chute verticale d'une bille en acier dans un récipient cylindrique, rempli de cette huile, représenté sur la figure 1. Le mouvement du centre de masse de la bille est étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen, muni d'un repère d'origine O, d'axe vertical (O*z*) orienté vers le bas et de vecteur unitaire $\overrightarrow{k}$. La situation est schématisée sur la figure 1.

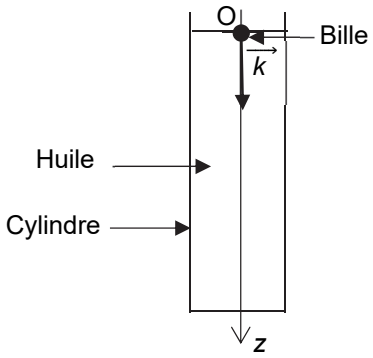


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental de mesure

Données :

Les données numériques de cet exercice proviennent de travaux réalisés à l'université de Grenoble.

- masse volumique de l'huile C : $\rho_h = 8{,}31\times10^{2}$ kg·m^{-3} ;
- masse volumique de la bille : $\rho_b = 1{,}06\times10^{3}$ kg·m^{-3} ;

- rayon de la bille : $r = 0{,}993$ mm ;
- intensité de la pesanteur terrestre : $g = 9{,}81$ m·s^{-2} ;
- volume d'une bille de rayon r : $V_b = \frac{4}{3}\cdot\pi\cdot r^3$;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et u(x) l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x.

Lors de sa chute verticale dans l'huile C, la bille de masse m est soumise à trois forces :

- son poids noté $\overrightarrow{P}$;
- la poussée d'Archimède, exercée par l'huile, d'expression vectorielle $\overrightarrow{P_A} = -\rho_h\cdot V_b\cdot g\cdot\overrightarrow{k}$;
- la force de frottement exercée par l'huile sur la bille, d'expression vectorielle dans les conditions de l'expérience : $\overrightarrow{f} = -\alpha\cdot\eta_C\cdot v\cdot\overrightarrow{k}$ avec α une constante homogène à une distance, dépendant des paramètres géométriques du système, η_C la viscosité de l'huile C et v la valeur de la vitesse du centre de masse de la bille. On donne $\alpha = 1{,}92\times10^{-2}$ m.

Q1. Montrer, à l'aide d'un raisonnement sur les unités, que la viscosité η_C s'exprime en N·m^{-2}·s.

À la date $t = 0$, la bille est lâchée avec une vitesse initiale nulle depuis le point O, situé dans l'huile, en haut du récipient cylindrique. Au bout de quelques instants, le mouvement de la bille devient rectiligne uniforme, la bille atteint alors une vitesse limite notée v_{lim}.

Q2. Préciser, en justifiant, si la valeur de la force de frottement $\overrightarrow{f}$ augmente ou diminue quand la valeur de la vitesse de la bille augmente.

Q3. Représenter sur un schéma, sans calcul et en justifiant, l'ensemble des forces appliquées au système {bille}, lorsque la vitesse limite est atteinte.

Q4. Montrer que la vitesse limite vérifie l'équation :

$$\alpha \cdot \eta_C \cdot v_{lim} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho_b - \rho_h)}{3}$$

Q5. La valeur limite de la vitesse de la bille vaut $v_{lim} = 5{,}37\ mm \cdot s^{-1}$. Calculer la valeur de la viscosité η_C de l'huile C.

L'huile C a une viscosité de référence qui vaut $\eta_{réf} = 0{,}093\ N \cdot m^{-2} \cdot s$ et l'incertitude-type sur la valeur de la viscosité η_C obtenue vaut $u(\eta_C) = 0{,}003\ N \cdot m^{-2} \cdot s$.

Q6. Déterminer si la valeur de la viscosité η_C obtenue expérimentalement est en accord avec la valeur de référence.

On souhaite déterminer la durée nécessaire pour que la bille, lâchée avec une vitesse initiale nulle, atteigne sa vitesse limite.

Q7. Le vecteur accélération $\overrightarrow{a}$ du centre de masse de la bille s'écrit : $\overrightarrow{a} = a \cdot \overrightarrow{k}$. À l'aide de la deuxième loi de Newton, montrer que l'accélération a peut s'écrire :

$$a = g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h \cdot V_b}{m}\right) - \frac{\alpha \cdot \eta_C}{m} \cdot v \qquad \text{où } m \text{ est la masse de la bille}$$

Q8. En déduire que l'évolution de la coordonnée v du vecteur vitesse $\overrightarrow{v}$ de chute de la bille au cours du temps obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{3 \cdot \alpha \cdot \eta_C}{4 \cdot \rho_b \cdot \pi \cdot r^3} \cdot v = g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_b}\right)$$

Si la bille est abandonnée avec une vitesse initiale nulle, la résolution de l'équation différentielle précédente permet d'obtenir l'expression de sa vitesse $v(t)$:

$$v(t) = v_{lim} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \qquad \text{avec } \tau = \frac{4 \cdot \rho_b \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot \alpha \cdot \eta_C}$$

Q9. Calculer la valeur de τ en utilisant la valeur de la viscosité de référence de l'huile étudiée. Justifier que l'on peut considérer que la vitesse de la bille est pratiquement égale à sa valeur limite durant tout le mouvement sachant que le tube du viscosimètre a une hauteur d'environ 15 cm.