

BACCALAUREAT BLANC

EXTERNAT NOTRE DAME

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3h30

Coefficient 6

L'usage de la calculatrice électronique est autorisée

Ce sujet comporte 3 exercices

14 Pages numérotées de 1 à 14, y compris celle-ci.

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

Exercice I – Sans douleur ou presque (9 points)

Exercice II – Un radar pour étoiles (6 points)

Exercice III – Les plus petits réservoirs à huile (5 points)

Exercice I – Sans douleur ou presque (9 points)

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est utilisée en médecine comme anesthésique local d'usage externe. Elle est présente dans des crèmes pour le traitement des coups de soleil, mais on la trouve aussi dans de nombreuses autres préparations : pastilles contre les maux de gorge, produits gingivaux contre les douleurs dentaires.

Dans le cadre d'un projet de recherche, demandé en premier cycle universitaire, on envisage de synthétiser de la benzocaïne. Pour cela quatre grandes tâches devront être réalisées :

- l'étude bibliographique préliminaire ;
- la vérification de la pureté du réactif ;
- la réalisation de la dernière étape de la synthèse et l'évaluation de son rendement ;
- l'identification du produit obtenu.

Données :

Masse molaire moléculaire en g.mol^{-1} :

éthanol : 46,0 ; benzocaïne : 165,2 ; acide-4-aminobenzoïque : 137,1

Masse volumique de l'éthanol : $0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

$pK_{a1} (\text{NH}_3^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{NH}_3^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-_{(\text{aq})}) = 2,5$

$pK_{a2} (\text{NH}_3^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-_{(\text{aq})} / \text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-_{(\text{aq})}) = 4,9$

Degré de pureté d'une espèce chimique : rapport de la masse de cette espèce chimique présente dans un échantillon sur la masse de cet échantillon.

1. Étude bibliographique préliminaire

Lors de la phase de recherche bibliographique, deux documents ont été retenus : le document 1 en fin d'exercice et le document 2 en annexe en fin de sujet.

1.1. Représenter sur votre copie la molécule de benzocaïne. Entourer les groupes caractéristiques présents, puis nommer les familles chimiques correspondantes.

1.2. La molécule de benzocaïne présente-t-elle des énantiomères ou des diastéréoisomères ? Justifier.

1.3. En vous appuyant sur le document 1 et sur vos connaissances, répondre aux questions suivantes :

1.3.1. Pourquoi l'étape (a) de la synthèse de la benzocaïne peut-elle être classée dans la catégorie des réactions de substitution ?

1.3.2. L'étape (b) fait intervenir un métal, le palladium (Pd), en tant que catalyseur. Indiquer les propriétés d'un catalyseur.

1.4. Sur le document 2, situé en **annexe à rendre avec la copie**, compléter le mécanisme réactionnel de l'étape (d) (estérification), à l'aide de flèches courbes.

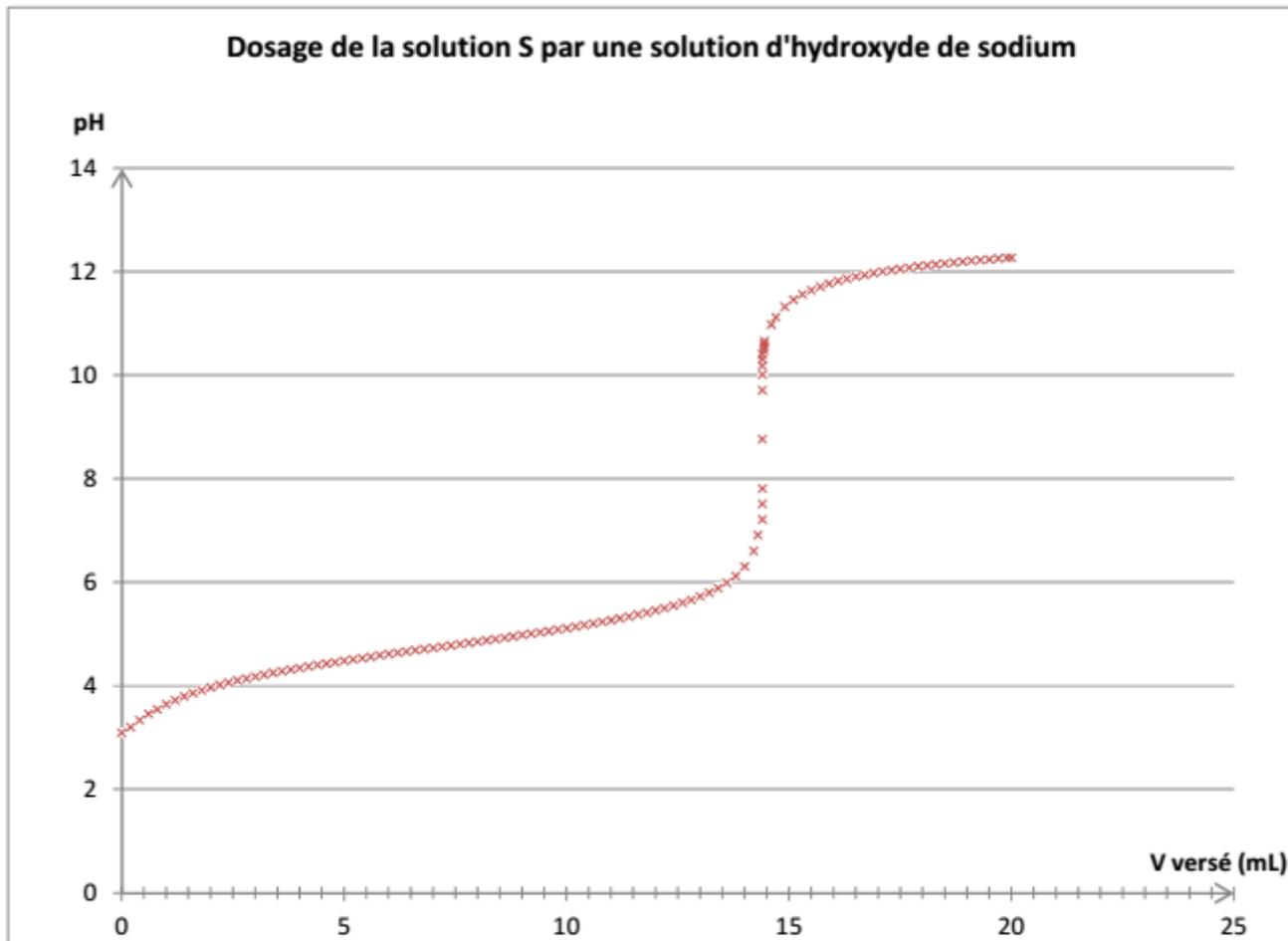
2. Vérification de la pureté du réactif

Pour réaliser la synthèse de la benzocaïne, il faut que le réactif, l'acide 4-aminobenzoïque, ait un degré de pureté supérieur à 98%.

On dispose en laboratoire d'un flacon d'acide 4-aminobenzoïque dont la pureté n'est pas indiquée. Afin de la vérifier, un dosage par titrage est réalisé.

Pour cela, on prélève une masse $m = 1,00$ g de poudre contenue dans le flacon. Cet échantillon est ensuite introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant. La solution S obtenue a un pH de 3,8.

On titre cette solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $C_a = 5,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On suit le titrage par pH-métrie. Le graphique représentant l'évolution du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé est représenté ci-dessous :



2.1.1. À l'aide des données et de vos connaissances, justifier que l'espèce chimique dosée dans la solution S est $\text{NH}_3^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^-_{(\text{aq})}$.

2.1.2. Sous quelle forme se retrouve l'espèce chimique dosée à la fin du titrage ?

2.1.3. Écrire l'équation chimique de la réaction support du titrage.

2.2. À l'aide du graphique précédent, déterminer le volume à l'équivalence en précisant la méthode utilisée.

2.3. En déduire la concentration molaire de la solution aqueuse de l'acide 4-aminobenzoïque avec deux chiffres significatifs.

2.4. Une méthode plus précise conduit à la valeur $C = 1,44 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la concentration molaire de l'acide 4-aminobenzoïque.

Le produit contenu dans le flacon peut-il être utilisé dans la synthèse envisagée ?

3. Réalisation de la dernière étape de la synthèse et détermination de son rendement

Dans un ballon de 100 mL, introduire une masse $m = 1,50$ g de l'acide 4-aminobenzoïque solide et un volume $V = 20,0$ mL d'éthanol. Agiter doucement le mélange, le ballon étant placé dans un bain de glace et ajouter goutte à goutte 1 mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique.

Chauffer à reflux pendant une heure, puis laisser revenir le mélange à température ambiante.

Après plusieurs étapes de séparation afin de récupérer le produit formé, on obtient un solide blanc qui est séché et pesé.

3.1. Montrer que la masse de benzocaïne, notée $m_{théorique}$ que l'on peut espérer former à l'issue de la synthèse vaut : $m_{théorique} = 1,80$ g.

3.2. En fin de synthèse, la masse de produit récupéré est $m_{expérimental} = 0,81$ g. Définir et calculer le rendement de cette réaction.

4. Identification du produit formé

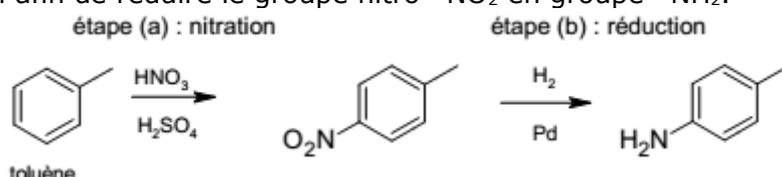
4.1. Dans le document 3, on donne les spectres infrarouge de l'acide 4-aminobenzoïque et du produit obtenu. Associer à chaque molécule son spectre IR en justifiant.

4.2. Vérifier, à l'aide du spectre RMN du produit obtenu, que l'étape d'estérification de la benzocaïne s'est bien déroulée.

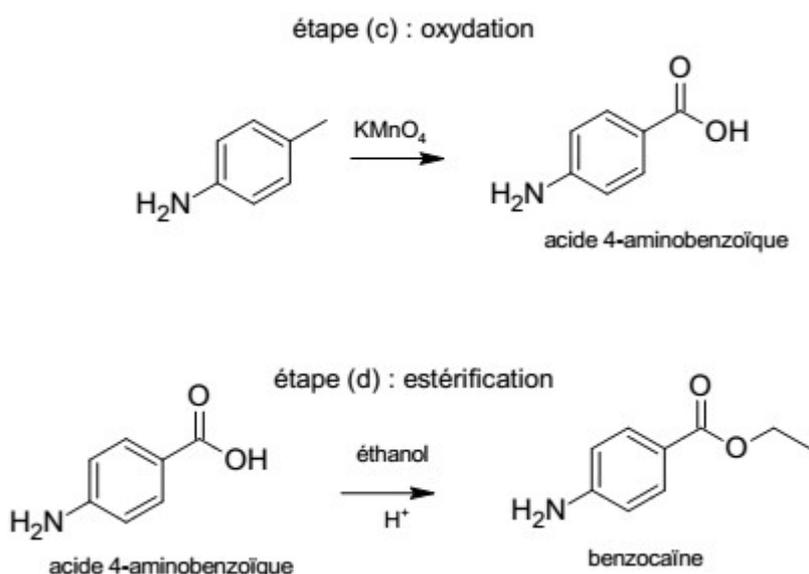
Document 1 : La synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne est préparée à partir du toluène en plusieurs étapes.

La première étape débute par une nitration du toluène, suivie par une hydrogénation catalytique en présence de palladium afin de réduire le groupe nitro $-NO_2$ en groupe $-NH_2$.



On procède ensuite à une oxydation sélective, par du permanganate de potassium, pour obtenir l'acide 4-aminobenzoïque, suivie d'une estérification pour obtenir la benzocaïne.



Adapté d'un ouvrage universitaire de chimie organique (J. Clayden & al. Chimie organique)

Document 2 : Mécanisme réactionnel de l'étape (d) (estérification)

Le document se trouve en annexe à rendre avec la copie

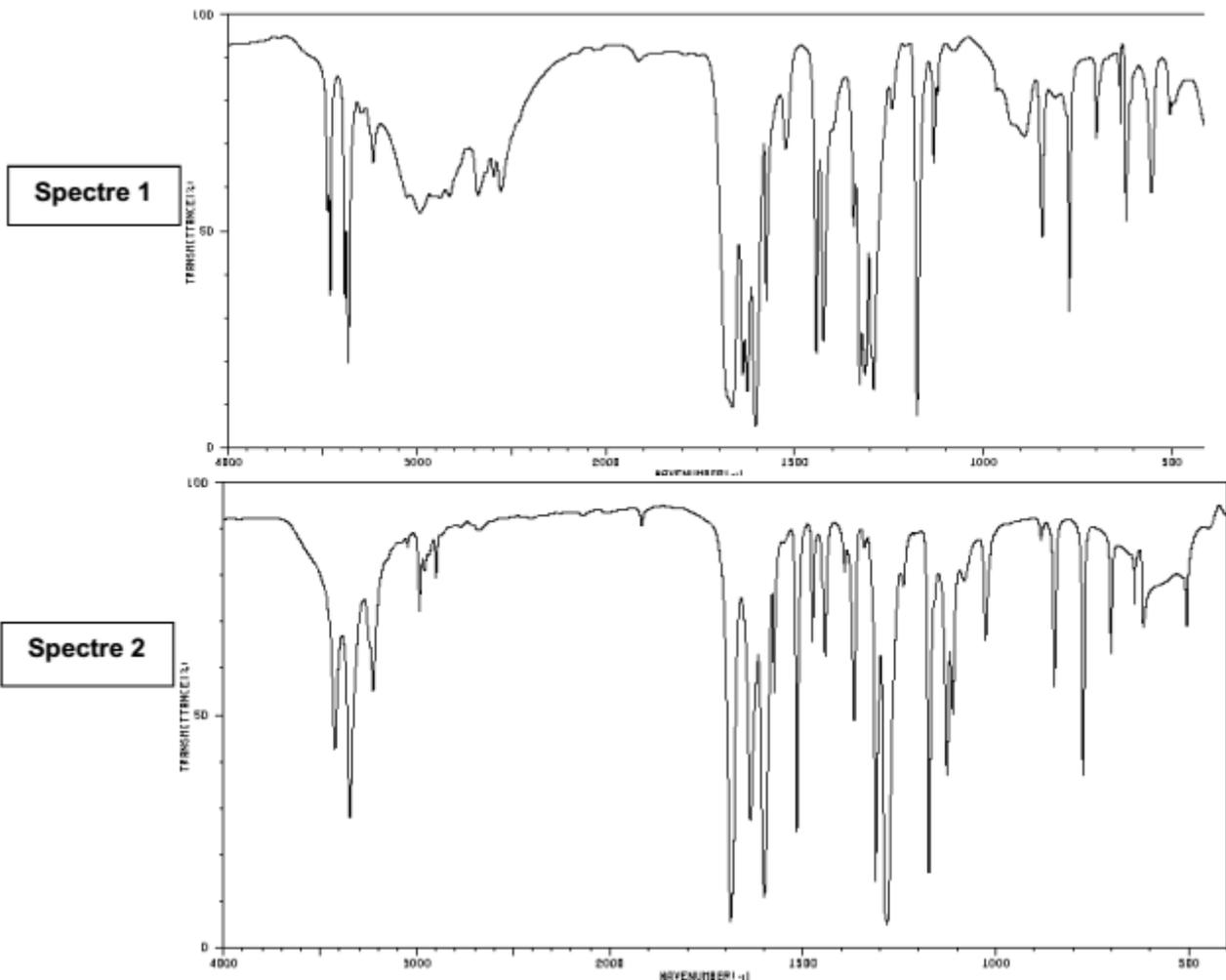
Document 3 : Analyse du produit obtenu**Spectres infrarouge de l'acide 4-aminobenzoïque et du produit obtenu**

Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Spectre RMN du produit obtenu

Déplacements chimiques et intégration des signaux :

- 7,8 ppm pour 2H
- 6,6 ppm pour 2H
- 4,3 pour 2H
- 4,1 pour 2H correspondant à NH₂
- 1,3 pour 3H

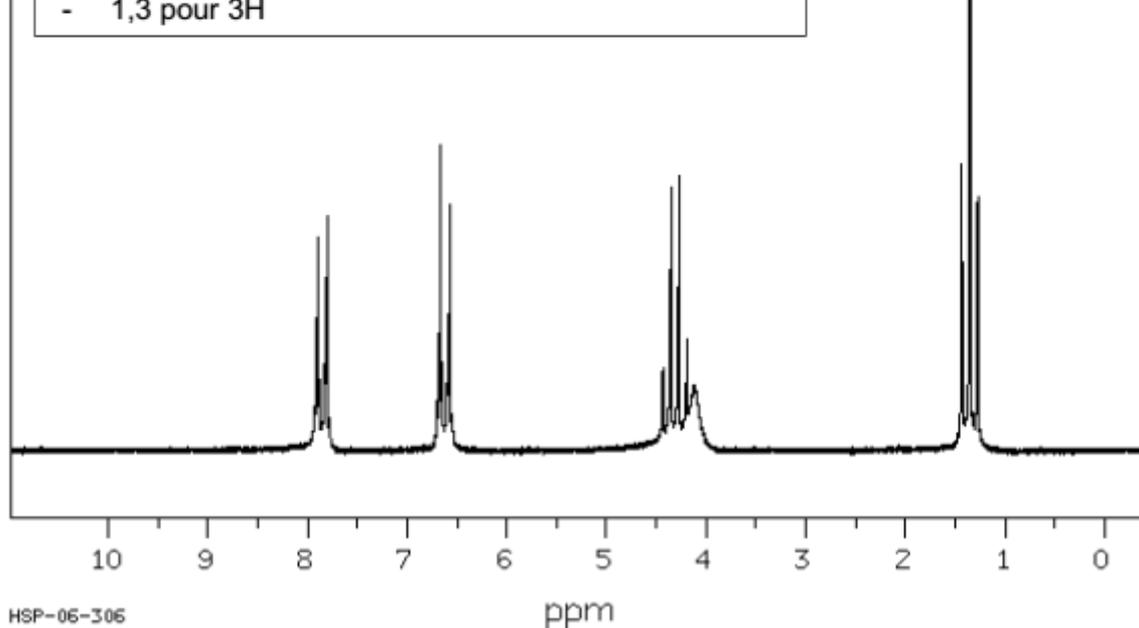


Table simplifiée de déplacements chimiques en RMN du proton :

Environnement des H	Déplacement chimique du proton (ppm)
R-H	0,7 - 2,0
$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \quad \text{C}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	7,0 - 9,0
R-NH-	0,6 - 5,0
R-OH	1,0 - 5,2
C=C-H	4,5 - 6,0
R-O-C(R')-H	3,1 - 4,0
R-CO-O-CH- (esters)	3,7 - 4,8
R-CO-CH- (cétones)	2,2 - 2,7

Exercice II – Un radar pour étoiles (6 points)

L'effet Doppler constitue un moyen d'investigation utilisé en astrophysique. Il permet de déterminer la vitesse des astres à partir de l'analyse spectrale de la lumière que ceux-ci émettent. Cet exercice s'intéresse à deux applications distinctes, à savoir le modèle d'Univers en expansion et la détection d'une étoile double « spectroscopique ».

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Les documents utiles à la résolution sont rassemblés en fin d'exercice.

Donnée : $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$

1. Preuve de l'expansion de l'Univers

- 1.1. En utilisant le document 3, déterminer la longueur d'onde médiane du doublet de Ca^{2+} dans le spectre de la galaxie nommée : NGC 691.
Sachant que la longueur d'onde médiane λ_0 de ce doublet mesurée sur Terre pour une source au repos est de 5268 \AA , calculer le « redshift » z caractérisant le décalage vers le rouge de cette galaxie, défini dans le document 1.
- 1.2. Calculer la vitesse d'éloignement de la galaxie NGC 691 par rapport à la Terre.
- 1.3. À l'aide des documents 1 et 2, établir dans le cas non relativiste, la relation entre la vitesse d'éloignement V de la galaxie et sa distance d à la Terre, montrant que V est proportionnelle à d .
- 1.4. À partir des valeurs du nombre z données dans le document 2, montrer que l'expression utilisée pour calculer la vitesse d'éloignement des galaxies donnée dans le document 1 n'est pas applicable dans tous les cas.

2. Détection d'une étoile double « spectroscopique ».

On appelle « étoile double » un système stellaire composé de deux étoiles proches en orbite autour du même point (ce point étant le centre d'inertie G du système). Une étoile double « spectroscopique » est constituée de deux astres trop proches pour être séparés par un télescope optique et ne peut être détectée que par l'étude de son spectre à haute résolution. Le mouvement des deux étoiles provoque en effet un léger déplacement des raies d'absorption du spectre par effet Doppler.

Dans les questions suivantes, on suppose que les deux étoiles A et B décrivent des orbites circulaires de même rayon R , avec la même vitesse $V = V_A = V_B$, autour du centre d'inertie G du système. La période de rotation commune aux deux étoiles A et B est notée T : c'est la période de l'étoile double.

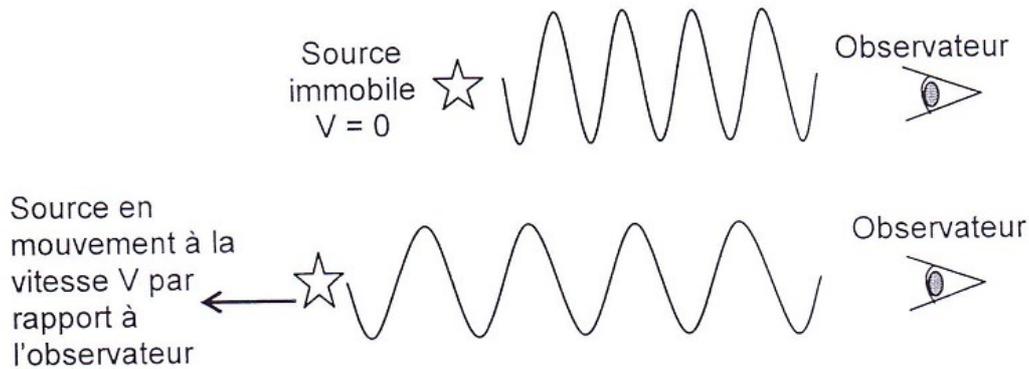
- 2.1. Expliquer pourquoi, dans la situation décrite sur le document 4, on $\lambda_A > \lambda_B$.
- 2.2. Sachant que l'effet Doppler ne se manifeste pas lorsque le vecteur vitesse de la source est perpendiculaire à la direction de visée, compléter en justifiant le tableau de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**. Schématiser sans souci d'échelle le spectre correspondant à chaque configuration et montrer que l'évolution temporelle de ces spectres est périodique de période $T/2$.
- 2.3. En utilisant les spectres du document 5 qui montrent l'évolution temporelle de la position de la raie $H\alpha$ dans le spectre de l'étoile double HD 80715, vérifier que la période T de celle-ci est voisine de 3,8 jours.

DOCUMENTS DE L'EXERCICE II

Document 1 : principe de l'effet Doppler

On note λ_0 la longueur d'onde de référence de la raie étudiée dans le spectre (source immobile par rapport à l'observateur) et λ la longueur d'onde de la radiation émise par la source en mouvement. Lorsqu'une étoile s'éloigne de la Terre, on observe un décalage vers les grandes longueurs d'onde

appelé « redshift » et caractérisé par le nombre $z = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$



La formule de Doppler donne la vitesse d'éloignement V de la source lumineuse par rapport à l'observateur terrestre dans le cas non relativiste :

$$V = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$$

c est la célérité de la lumière dans le vide ($c = 2,99792 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

Document 2 : Décalage vers le rouge

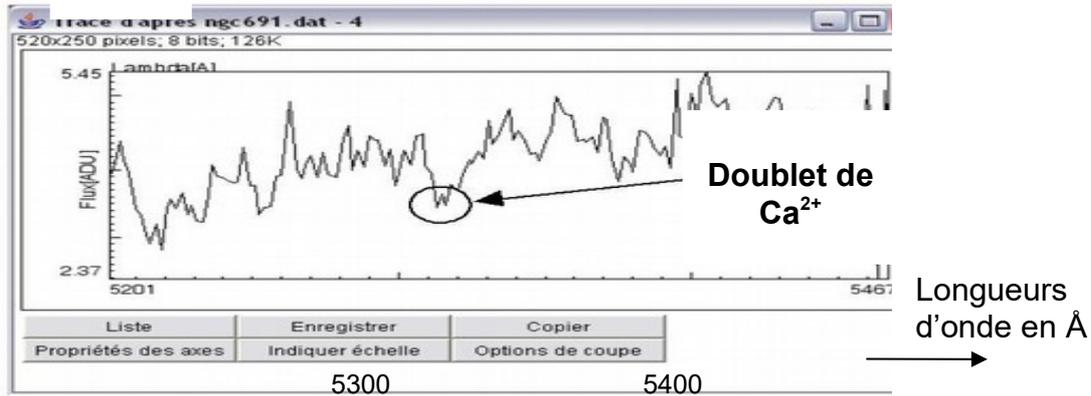
En 1930, Edwin HUBBLE avait constaté expérimentalement que plus les galaxies étaient lointaines, plus leur spectre présentait un décalage vers le rouge important.

Le « décalage vers le rouge », qui sera appelé « redshift » apparaît, quand il est petit, comme proportionnel à la distance : $z = \frac{H_0 d}{c}$ où H_0 est une constante appelée constante de Hubble.

Ce décalage est traditionnellement interprété comme étant dû à la vitesse d'éloignement des galaxies. Cette interprétation, si elle est vraie pour les « redshifts » petits est en fait fondamentalement erronée dans une perspective de relativité générale. Les « redshifts » observés vont d'une fraction de l'unité pour la plupart des galaxies, à 4 ou 5 pour les objets plus lointains, quasars, ou certaines autres galaxies.

D'après « Cosmologie : Des fondements théoriques aux observations »
Francis Bernardeau (CNRS Éditions – EDP sciences)

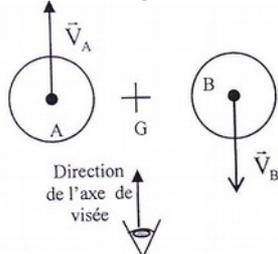
Document 3 : Extrait du spectre NGC 691



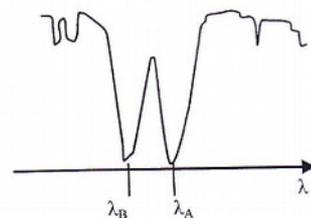
Source : observatoire de Haute Provence, logiciel libre SalsaJ.

Document 4 : Effet du mouvement des deux composantes d'une étoile double sur une raie d'absorption si l'axe reliant les deux étoiles est perpendiculaire à l'axe de visée.

A1. Configuration :

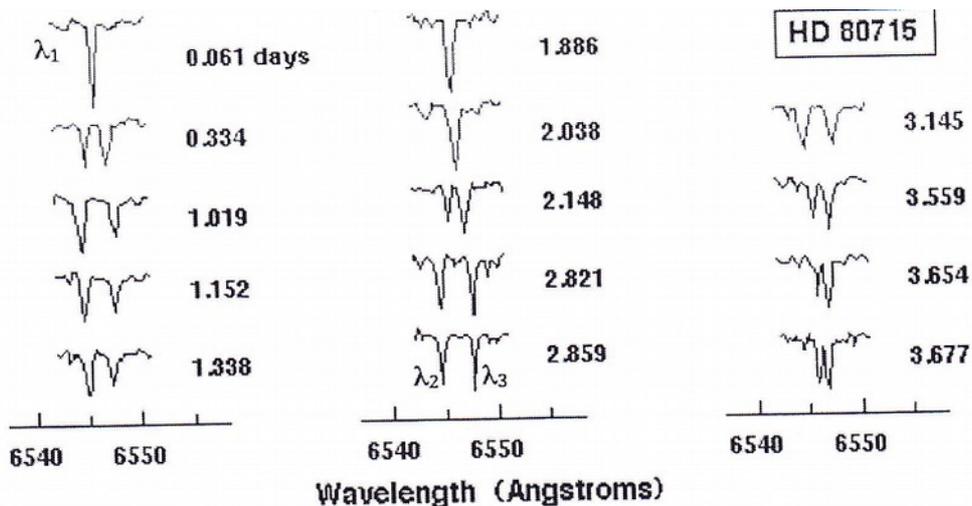


b) Spectre observé (extrait) :



On note : λ_A la longueur d'onde de la raie provenant du spectre de l'étoile A et λ_B la longueur d'onde de la raie provenant du spectre de l'étoile B.

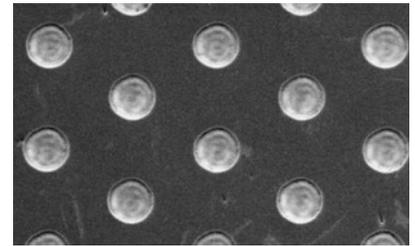
Document 5 : Évolution temporelle de la position de la raie H α dans le spectre de l'étoile HD 80715.



Crédit : « Observatoire de Paris / U.F.E. »

Exercice III – Les plus petits réservoirs à huile (5 points)

La micro-texturation de surface est une technologie qui permet d'optimiser la lubrification des pièces métalliques en contact, par exemple dans les moteurs employés dans les sports mécaniques (formule 1, moto grand prix, etc.). Cette micro-texturation est réalisée sur des matériaux appelés DLC (Diamond Like Carbon) déposés en fines couches sur les pièces à lubrifier. Grâce à l'utilisation d'un laser à impulsions ultra-brèves, on crée à la surface des pièces mécaniques un réseau de motifs (cavités, rainures, etc.) ayant des dimensions de quelques dizaines de micromètres qui se comportent comme des microréservoirs d'huile (après lubrification).



D'après MAG'MAT | N° 31 | Juillet - Décembre 2009

Les lasers pulsés

À la différence d'un laser conventionnel qui produit un rayonnement continu, les lasers pulsés émettent des flashes lumineux très brefs qu'on appelle des impulsions. La durée τ et la cadence (fréquence) f de ces impulsions sont réglables. Un laser pulsé est dit « femtoseconde » si la durée τ est de l'ordre d'une à quelques centaines de femtosecondes. Contrairement aux lasers continus qui produisent un rayonnement monochromatique, les lasers pulsés émettent un rayonnement polychromatique dans une bande de fréquence de largeur $\Delta\nu$ centrée sur une fréquence ν_0 (voir schéma). Les énergies des impulsions femtosecondes peuvent paraître faibles (de l'ordre du mJ à $f = 1$ kHz) mais leur brièveté fait que la puissance instantanée du laser durant une impulsion (puissance de crête) peut atteindre plusieurs gigawatts dans le domaine industriel.

	Laser continu	Laser pulsé de période de répétition T
Évolution de la puissance au cours du temps		
Spectre en fréquence		

Caractéristiques techniques d'un « laser femtoseconde » infrarouge

Fréquence centrale du rayonnement émis	$\nu_0 = 375$ THz
Largeur de la bande de fréquence d'émission	$\Delta\nu = 100$ THz
Cadence (fréquence) des impulsions	$f = 1,0$ kHz
Durée d'une impulsion	$\tau = 150$ fs
Puissance de crête atteinte durant une impulsion	$P_{\text{crête}} = 1,0$ GW
Diamètre de la section circulaire du faisceau	$D = 98$ μm

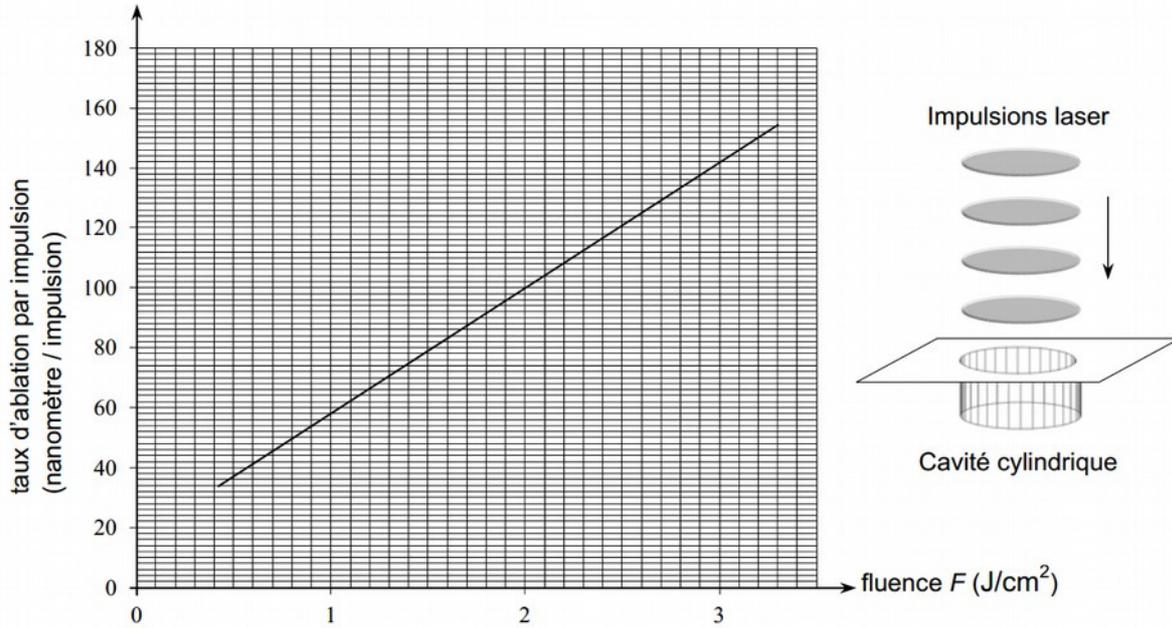
Cavité de diamètre D et de profondeur p dans une couche de DLC

Lorsqu'on dirige un faisceau laser pulsé femtoseconde vers une surface recouverte de DLC, chaque impulsion laser apporte suffisamment d'énergie pour graver (creuser) une cavité cylindrique dans la couche de DLC.

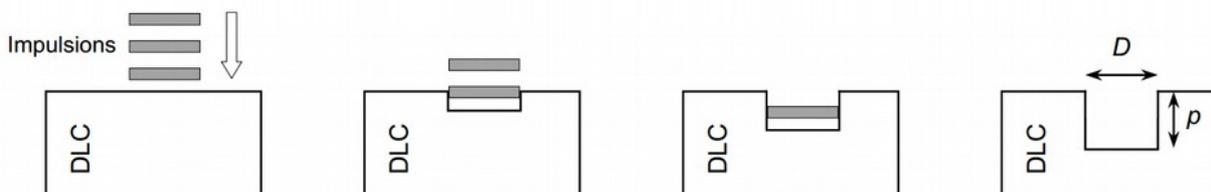
On admet que le diamètre de la cavité gravée correspond au diamètre D du faisceau laser utilisé.

On a tracé ci-dessous la courbe donnant le taux d'ablation du DLC par impulsion, c'est-à-dire la profondeur de la cavité gravée par une seule impulsion laser, en fonction de la fluence F du laser utilisé.

La fluence est obtenue en divisant l'énergie d'une impulsion laser (en J) par la surface circulaire gravée (en cm^2).



On admettra, comme le montre les schémas ci-dessous, que la profondeur totale p de la cavité gravée est proportionnelle au nombre d'impulsions reçues et donc à la durée Δt de la gravure.



Données :

gamme de longueurs d'onde correspondant aux radiations visibles « rouges » : [620 nm - 780 nm] ;

préfixes utilisés dans le système international d'unités :

Préfixe	tera	femto
Abréviation	T	f
Puissance de 10	10^{12}	10^{-15}

A1. la valeur de la célérité de la lumière dans le vide (ou dans l'air) doit être connue par le candidat ;

A2. constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s.

1. Domaine d'émission du laser femtoseconde

1.1. Le laser femto seconde présenté est dit « infrarouge ». Justifier.

1.2. Ce laser apparaît rouge à l'observateur. Justifier.

2. Caractéristiques d'une impulsion du laser femtoseconde

2.1. Montrer que l'énergie transportée par une seule impulsion du laser précédent est égale à 0,15 mJ.

2.2. Évaluer le nombre de photons produits par le laser durant une seule impulsion.

3. Gravure par le laser femtoseconde

On utilise le laser femtoseconde pour graver une cavité dans une couche de DLC.

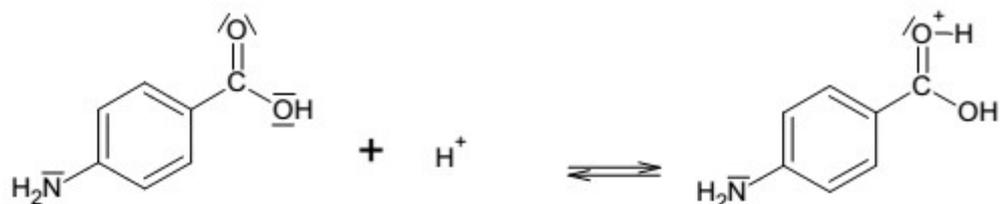
Déterminer la fluence du laser étudié, puis la durée Δt nécessaire à la gravure d'une cavité circulaire cylindrique de 98 μm de diamètre et de 6 μm de profondeur.

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.

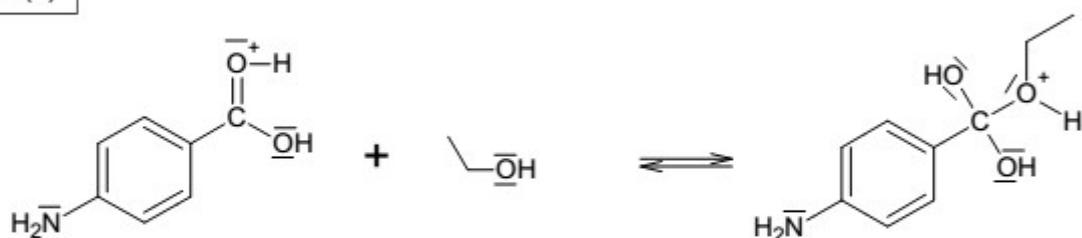
Annexe - Exercice I - à rendre avec la copie

Document 2 : Mécanisme réactionnel de l'étape (d) (estérification).

Étape (1)



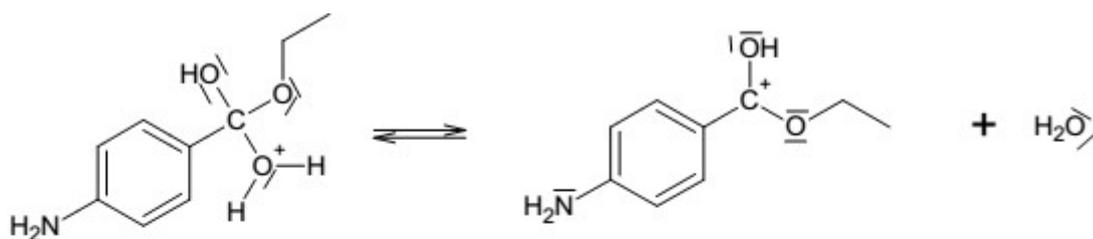
Étape (2)



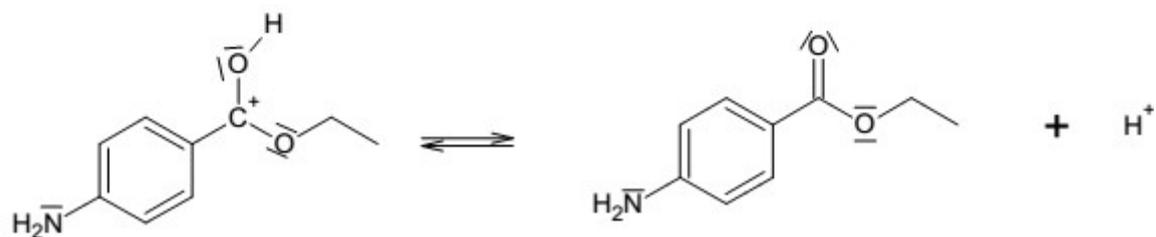
Étape (3)



Étape (4)



Étape (5)

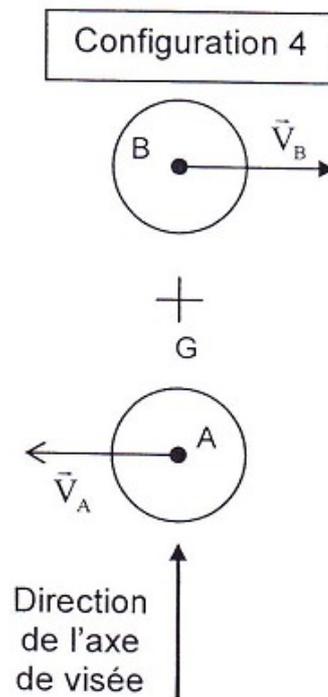
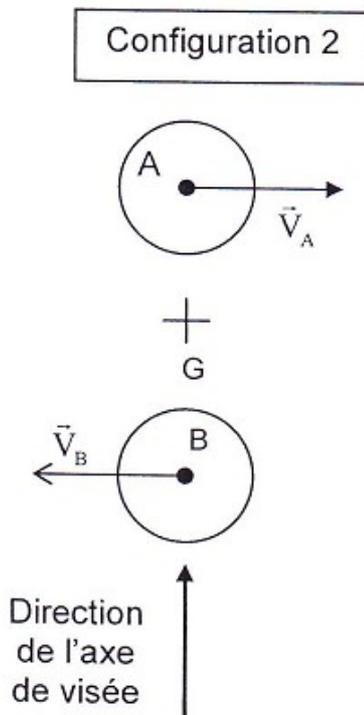
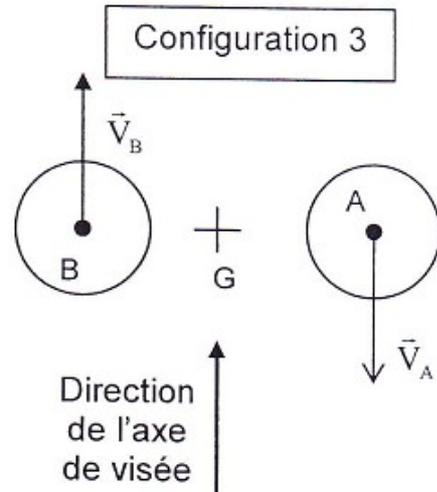
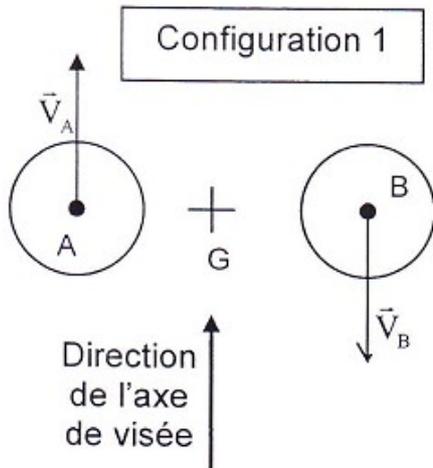


Annexe - Exercice II - à rendre avec la copie

Question 2.2.

Pour chaque proposition, indiquer la (les) configurations correcte(s).

Relation entre λ_A et λ_B	$\lambda_A = \lambda_B$	$\lambda_A > \lambda_B$	$\lambda_A < \lambda_B$
Configuration(s)			



Sur ces schémas, l'observateur n'est pas représenté car il est à une très grande distance.