

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2018

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

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

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - LA CAFEINE DANS LE THÉ (4 points)

Les infusions de thé sont préparées à partir de feuilles de théier (*Camelia Sinensis*). Elles représentent, aujourd'hui, la deuxième boisson la plus consommée au monde, juste après l'eau plate.

Parmi les constituants du thé, on retrouve la caféine (parfois appelée aussi théine, mais en réalité, ces deux noms désignent la même molécule).

Dans cet exercice, on s'intéressera à la caféine présente dans le thé et au nombre de tasses de thé qu'un adulte peut boire par jour sans risque pour la santé.

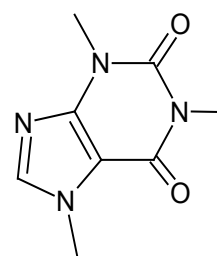
Données :

- masse molaire moléculaire de la caféine : $M_{CAF} = 194 \text{ g.mol}^{-1}$;
- pour une personne en bonne santé, le risque d'intoxication à la caféine existe pour une consommation de plus de 400 mg de caféine par jour pendant une durée prolongée.

1. Caractéristiques de la caféine

La formule topologique de la molécule de caféine est donnée ci-contre :

Figure 1. Formule topologique de la molécule de caféine.



1.1. Représenter la formule semi-développée de la caféine.

1.2. Justifier que le spectre RMN de la caféine présente quatre singulets.

2. Nombre de tasses de thé qu'un adulte peut boire par jour

L'objectif de cette partie est d'évaluer le nombre de tasses de thé du commerce qu'un adulte peut boire par jour sans risque pour la santé.

Pour cela, on souhaite réaliser un dosage spectrophotométrique de la caféine présente dans une infusion de thé. Le spectre UV de la caféine obtenu après son extraction d'une infusion de thé par du dichlorométhane est donné figure 2.

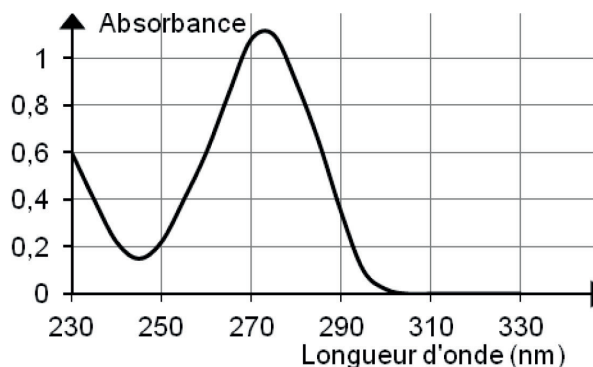


Figure 2. Spectre UV de la caféine dans le dichlorométhane

2.1. Estimer la valeur de la longueur d'onde optimale à laquelle le spectrophotomètre pourrait être réglé pour réaliser les mesures d'absorbance lors du dosage. Justifier.

2.2. Sachant que le dichlorométhane est incolore et que l'absorbance de la caféine est quasiment nulle pour des longueurs d'onde supérieures à 330 nm, indiquer si la caféine est une espèce colorée dans le dichlorométhane.

On dissout de la caféine en poudre dans du dichlorométhane afin de préparer 100 mL d'une solution S_0 de caféine de concentration molaire $C_0 = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.3. Déterminer la valeur de la masse de caféine qui a été dissoute dans le dichlorométhane afin d'obtenir 100 mL de solution S_0 .

On prépare par dilution de la solution S_0 quatre autres solutions S_1, S_2, S_3, S_4 dont on mesure l'absorbance à la longueur d'onde retenue (voir question 2.1.). Les mesures sont reportées sur le graphe de la figure 3.

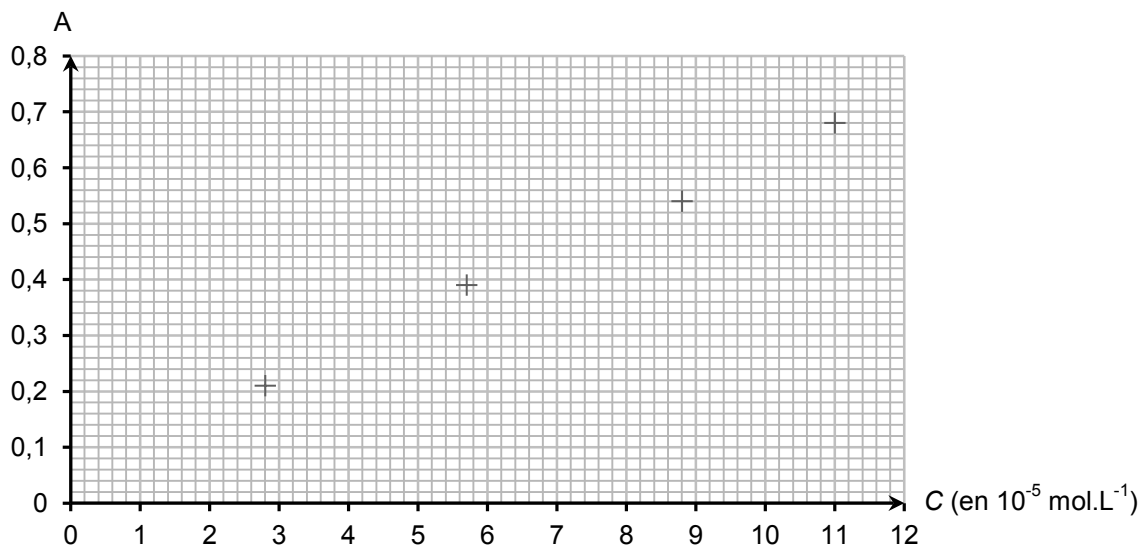


Figure 3. Absorbance en fonction de la concentration en caféine.

2.4. Choisir, en justifiant la réponse, parmi les 4 lots de verrerie suivants, celui qui permet de préparer avec précision la solution S_3 de concentration molaire en caféine égale à $C_3 = 5,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lot	1	2	3	4
Verrerie	Pipette jaugée de 2,0 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Pipette jaugée de 5,0 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Pipette graduée de 10 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Éprouvette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 50,0 mL

2.5. Une infusion de thé est préparée en introduisant un sachet de thé du commerce dans une tasse contenant de l'eau chaude. L'emballage conseille une durée d'infusion de deux minutes. Au bout de ces deux minutes, on retire le sachet et on laisse l'infusion de thé refroidir. La caféine de l'infusion est extraite à l'aide de 100 mL de dichlorométhane.

On considère que la totalité de la caféine a été extraite par le dichlorométhane et qu'elle est contenue dans ce volume $V = 100 \text{ mL}$.

Trop concentrée pour une mesure d'absorbance, la solution de caféine dans le dichlorométhane obtenue est tout d'abord diluée 10 fois. L'absorbance de cette solution diluée est mesurée à la longueur d'onde retenue (voir question 2.1.) et on obtient $A = 0,43$.

En se limitant au critère lié à la quantité de caféine, évaluer le nombre maximal de tasses de ce thé qu'un adulte pourrait boire par jour. Commenter.

EXERCICE II - VOYAGE DANS LA CEINTURE D'ASTÉROÏDES (11 points)

« Le moteur le plus courant de l'univers du film Star Wars est un propulseur ionique. Il est amusant de constater que cette technologie a déjà été réellement utilisée.

La sonde Dawn avait pour mission d'étudier Vesta et Cérès, les deux principaux corps de la ceinture d'astéroïdes. C'est grâce à ses propulseurs ioniques qu'elle a pu passer d'un astéroïde à l'autre.

Le principe du moteur ionique consiste à ioniser un gaz inerte comme le xénon (c'est-à-dire à produire des ions), à l'aide d'un fort courant électrique. Ensuite, un champ électrique intense accélère les ions produits qui, éjectés par une tuyère, propulsent le vaisseau dans la direction opposée à leur flux. Ce mode de propulsion est très économe : à puissances égales, un moteur ionique consomme dix fois moins de combustible qu'un moteur de fusée classique. Cependant, les moteurs ioniques actuels ne produisent que des accélérations assez faibles et sont tout à fait incapables d'exécuter les acrobaties que réalisent les chasseurs interstellaires de Star Wars. »



D'après Roland Lehoucq – « Faire des sciences avec Star Wars »

Données :

- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$;
- masse molaire atomique du xénon : $M = 131,3 \text{ g.mol}^{-1}$;
- la valeur de la célérité c de la lumière dans le vide est supposée connue par le candidat.

Dans cet exercice, on étudiera le principe simplifié de la propulsion ionique, puis dans une partie indépendante, on déterminera la masse de l'astéroïde Cérès.

1. La propulsion ionique

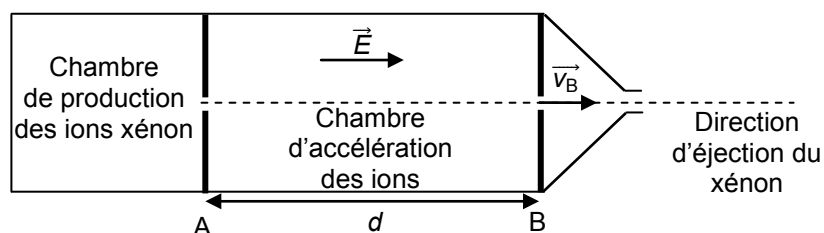


Figure 1. Schéma de principe simplifié d'un moteur ionique.

Les ions xénon créés sont accélérés entre les grilles A et B par un champ électrique \vec{E} supposé uniforme. À la sortie de la chambre d'accélération, un dispositif appelé neutraliseur, transforme les ions xénon en atomes de xénon, afin de maintenir la charge électrique globale de la sonde Dawn constante.

1.1. Étude de l'ionisation du xénon

L'énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de cet atome. Dans le cas du moteur ionique, le mécanisme d'ionisation est fondé sur des processus physiques complexes. On étudie ici un mécanisme plus simple au cours duquel le xénon est ionisé par une radiation lumineuse.

- 1.1.1. L'énergie d'ionisation d'un atome de xénon est égale à 12,1 eV. Calculer la valeur minimale de la longueur d'onde de la radiation qui permettrait l'ionisation d'un atome de xénon en ion Xe^+ .
- 1.1.2. Dans quel domaine d'ondes électromagnétiques se situe cette radiation ? Justifier.

1.2. L'accélération des ions xénon

- 1.2.1. Montrer que la masse d'un atome de xénon vaut $m = 2,18 \times 10^{-25}$ kg.

Pour la suite, on considèrera que la masse d'un atome de xénon est égale à la masse de l'ion xénon. Les ions xénon Xe^+ , de masse m , pénètrent dans la chambre d'accélération en A, avec une vitesse que l'on considèrera nulle. Une tension électrique U constante est appliquée entre les grilles A et B (figure 1).

- 1.2.2. Déterminer l'expression du travail $W_{AB}(\vec{F}_e)$ de la force électrique \vec{F}_e appliquée à un ion xénon se déplaçant de la grille A à la grille B en fonction de e et U . On donne la relation entre le champ électrique E , la tension U , et la distance d entre les grilles A et B :

$$E = \frac{U}{d}$$

- 1.2.3. La variation de l'énergie cinétique des ions xénon entre les grilles A et B, $(E_{c(B)} - E_{c(A)})$ est égale au travail de la force électrique sur ce trajet. En déduire que la vitesse d'un ion xénon à la sortie de la chambre d'accélération est donnée par la relation :

$$v_B = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

- 1.2.4. Déterminer, pour une tension accélératrice de 300 V, la valeur de la vitesse d'éjection des ions xénon. Commenter la valeur obtenue.

1.3. Principe de la propulsion par réaction de la sonde spatiale

On désire illustrer le principe de la propulsion par réaction. On se place dans un référentiel R dans lequel la sonde Dawn est initialement immobile, dans une région de l'espace éloignée de tout astre.

La masse de la sonde Dawn, avant le démarrage du moteur ionique, est égale à $M_s = 1240$ kg.

On étudie dans un premier temps l'éjection d'un seul atome de xénon, de vitesse \vec{v}_B par rapport au référentiel R. Après cette éjection, la sonde de masse $(M_s - m)$, acquiert une vitesse \vec{v}_S par rapport à R.

- 1.3.1. Donner l'expression de la quantité de mouvement \vec{p}_1 de l'atome éjecté ainsi que la quantité de mouvement \vec{p}_2 de la sonde de masse $(M_s - m)$ après l'éjection de l'atome de xénon. Le schéma ci-contre représente la sonde Dawn ; les vecteurs vitesse sont représentés sans souci d'échelle.



- 1.3.2. Dans la situation étudiée, justifier la conservation de la quantité de mouvement du système {sonde + atome de xénon} et l'égalité suivante : $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$.

- 1.3.3. En déduire l'expression de v_s en fonction de v_B , M_s et m .

- 1.3.4. Calculer la valeur de v_s et commenter le résultat. On prendra $v_B = 2,1 \times 10^4$ m.s⁻¹.

En réalité, le moteur ionique éjecte en continu une grande quantité d'atomes de xénon : il consomme 3,3 mg de xénon par seconde.

- 1.3.5. La sonde Dawn a une réserve de 450 kg de xénon. Indiquer pendant combien d'années le moteur ionique peut fonctionner.

Les éléments chimiques du tableau ci-dessous ont été testés pour faire fonctionner des moteurs ioniques spatiaux.

Élément chimique	sodium	mercure	césium	argon	krypton	xénon
Énergie d'ionisation (eV)	5,14	10,4	3,89	15,8	14,0	12,1
Propriétés	corrosif	corrosif, toxique	corrosif	inerte	inerte	inerte

1.3.6. Bien que rare et cher, le xénon a été choisi comme gaz de propulsion du moteur ionique de la sonde Dawn. À l'aide des données, indiquer deux arguments pour justifier ce choix.

2. L'astéroïde Cérès

En 2015, la sonde Dawn s'est mise en orbite quasi-circulaire de rayon r autour de l'astéroïde Cérès, astéroïde de rayon moyen $R = 470$ km. Ses moteurs ioniques désactivés, la sonde Dawn a effectué une révolution autour de Cérès à une altitude moyenne de 13500 km en 15 jours à la vitesse v .

Données :

➤ masse de Cérès : $M_c = (9,46 \pm 0,04) \times 10^{20}$ kg.

2.1. Donner les caractéristiques de la force exercée par Cérès sur la sonde Dawn. Faire un schéma représentant cette force. On notera M_D la masse de la sonde Dawn.

2.2. Montrer que, dans le cas d'un mouvement circulaire, le mouvement de la sonde Dawn autour de Cérès est uniforme.

2.3. Établir que la vitesse v de la sonde Dawn sur son orbite de rayon r autour de Cérès est donnée par la relation :

$$v = \sqrt{\frac{GM_c}{r}}$$

2.4. En déduire l'expression de la troisième loi de Kepler.

2.5. Déterminer une valeur de la masse de l'astéroïde Cérès dans le cadre de l'hypothèse d'un mouvement circulaire. Commenter.

EXERCICE III - DES BONBONS SALÉS À LA RÉGLISSE (5 points)

Dans la tradition des pays nordiques, les bonbons à la réglisse contiennent un solide ionique (chlorure d'ammonium) qui leur confère un goût particulièrement salé et piquant.

Des élèves ont pour objectif de vérifier la valeur du pourcentage massique en chlorure d'ammonium indiqué sur l'étiquette du paquet de bonbons ci-dessous.

Ingrédients : sucre, 4,2 % de chlorure d'ammonium, extrait de réglisse, amidon de maïs modifié, anti-agglomérant E553b (silicate de magnésium), sirop de glucose.

Données :

- masse molaire du chlorure d'ammonium NH_4Cl : $M = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$;
- équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau :
$$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$$
- pK_A du couple $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $\text{pK}_A = 9,2$;
- la conductivité σ d'une solution aqueuse ionique peut s'exprimer en fonction des concentrations molaires $[X_i]$ des ions dans la solution et des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion :
$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$
 où X_i est un ion.
- conductivités molaires ioniques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

ions	ion hydroxyde HO^-	ion chlorure Cl^-	ion ammonium NH_4^+	ion sodium Na^+
$\lambda \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	19,8	7,7	7,3	5,0

- pourcentage massique d'une espèce X dans un mélange :

$$100 \times \frac{m(X)}{m(\text{mélange})}$$

où $m(X)$ et $m(\text{mélange})$ sont respectivement les masses de l'espèce X et du mélange.

Protocole suivi par les deux groupes d'élèves :

- Étape 1 : Dissoudre un bonbon de masse 1,0 g dans une fiole jaugée de volume 250,0 mL complétée avec de l'eau distillée. On obtient la solution S_0 .
- Étape 2 : Prélever 40,0 mL de S_0 .
- Étape 3 : Réaliser un titrage de ce prélèvement par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction support du titrage a pour équation : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

1. Expliquer pourquoi la réaction support du titrage est qualifiée d'acido-basique en précisant les couples mis en jeu.

Un premier groupe d'élèves (groupe A) choisit de réaliser un titrage acido-basique suivi par pH-métrie, un second groupe (groupe B) réalise un titrage acido-basique suivi par conductimétrie.

2. Titrage suivi par pH-métrie

Les élèves du groupe A tracent l'évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé. Ils obtiennent la courbe de la figure 1.

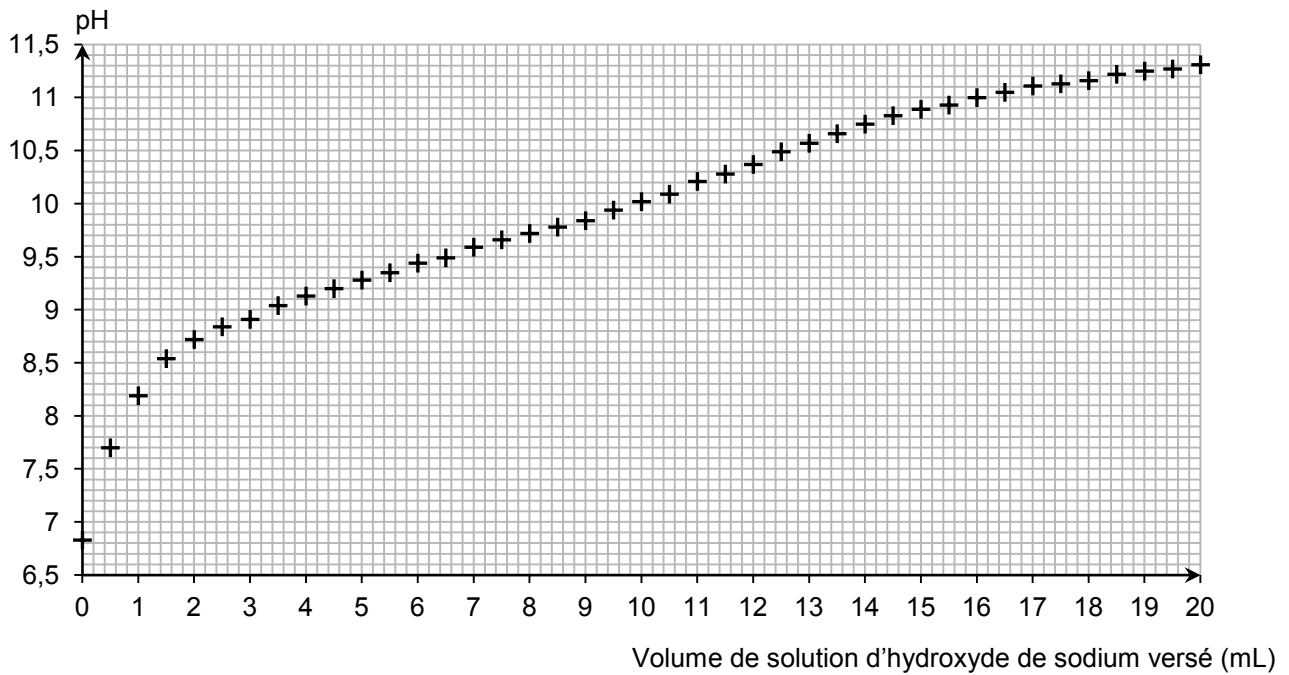


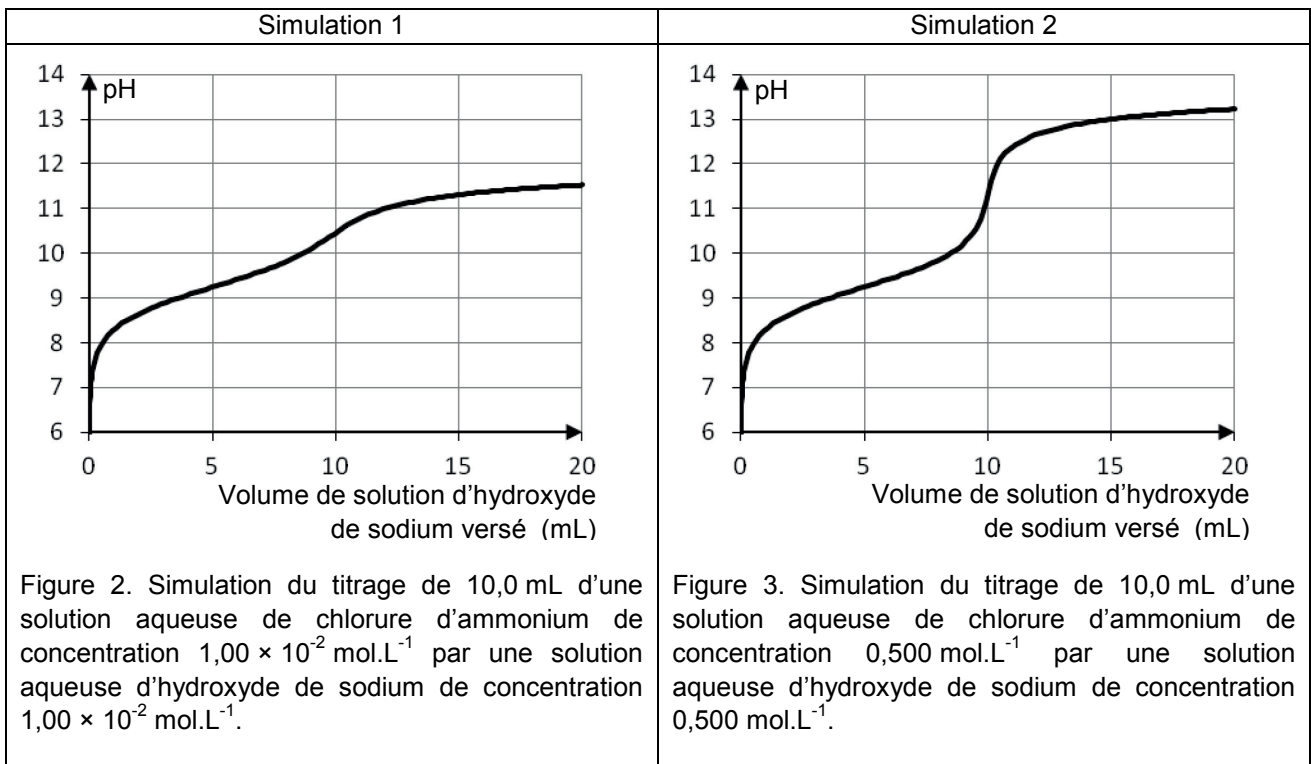
Figure 1. Titration de la solution suivi par pH-métrie.

2.1. À l'aide de la figure 1, déterminer l'espèce prédominante du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ au début et à la fin du titrage. Justifier.

2.2. En déduire que la transformation chimique décrite par l'équation de la réaction du titrage a bien eu lieu.

2.3. Indiquer pourquoi ce graphique ne permet pas de déterminer le pourcentage massique en chlorure d'ammonium.

Afin d'obtenir une courbe exploitable, le professeur fournit aux élèves les résultats des deux simulations données ci-dessous.



2.4. Quel(s) paramètre(s) faut-il faire évoluer pour rendre la courbe de suivi pH-métrique exploitable ?

2.5. Proposer une(ou des) modification(s) du protocole expérimental suivi par les élèves du groupe A afin de rendre la courbe de titrage par suivi pH-métrique directement exploitable.

3. Titrage suivi par conductimétrie

Les élèves du groupe B prélèvent à leur tour 40,0 mL de la solution S_0 et réalisent le titrage suivi par conductimétrie. Ils tracent l'évolution de la conductivité en fonction du volume versé de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ils obtiennent la courbe suivante :

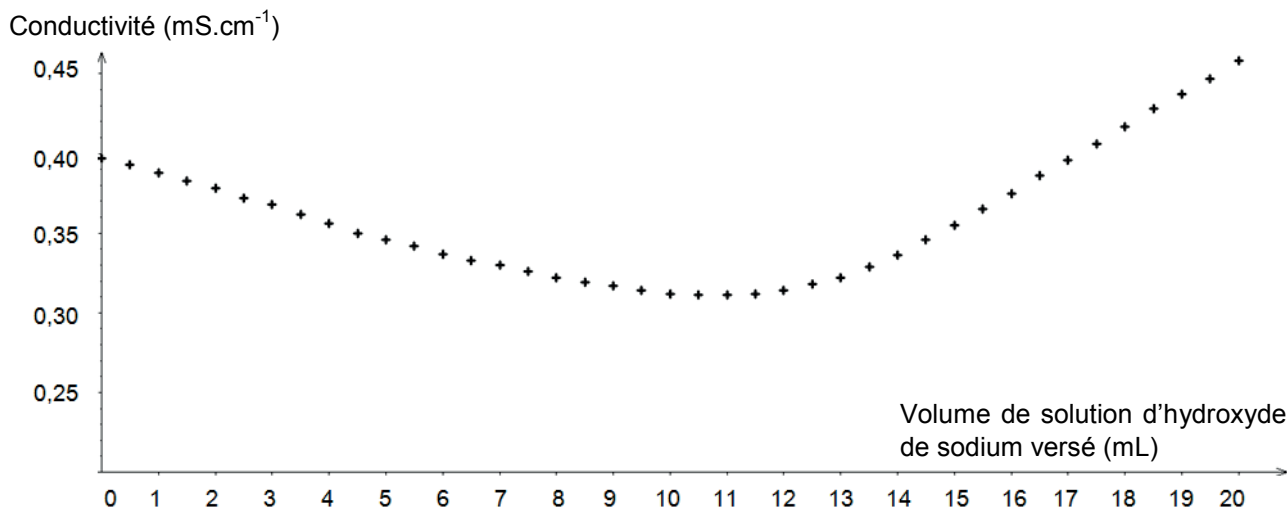


Figure 4. Titrage de la solution S_0 suivi par conductimétrie.

3.1. Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur la courbe et déterminer le volume équivalent.

3.2. En déduire que le pourcentage massique en chlorure d'ammonium dans le bonbon est proche de l'indication donnée par l'étiquette du paquet.

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.

3.3. Mise à part l'erreur sur la détermination du volume équivalent, indiquer une des autres sources possibles d'erreur sur la détermination du pourcentage massique en chlorure d'ammonium dans le bonbon.