

# BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2015

## PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

*L'usage de la calculatrice est autorisé*

*Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré*

Le sujet comporte trois exercices présentés sur 13 pages numérotées de 1/13 à 13/13 y compris celle-ci.

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

**La page d'annexe 13 EST À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE même si elle n'a pas été complétée.**

## EXERCICE I. L'HÉLIANTHINE, INDICATEUR COLORÉ (5 points)

L'hélianthine, aussi appelée méthyl-orange, est un indicateur coloré de pH couramment utilisé pour la réalisation de titrages acidobasiques.

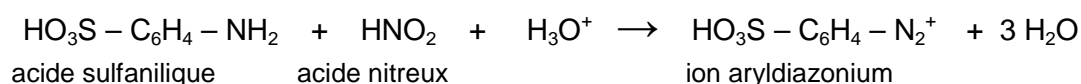
Son nom provient de la famille de fleurs « héliante » (du grec *helios* = soleil et *anthos* = fleurs) dont les couleurs s'étendent du rouge au jaune.

### Partie A : Première étape de la synthèse de l'hélianthine

La synthèse de l'hélianthine comporte deux étapes :

- une réaction de diazotation de l'acide sulfanilique,
- une réaction de copulation sur la N,N-diméthylaniline.

La première étape est une réaction de diazotation entre l'acide sulfanilique et l'acide nitreux dont l'équation est la suivante :



Le protocole de cette étape est décrit ci-dessous :

- Préparation de la solution d'acide sulfanilique
  - Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1,0 g d'acide sulfanilique pur sous forme solide. Ajouter 20 mL d'eau.
  - Refroidir cette solution dans un bain eau-glace et mettre sous agitation durant 5 minutes.
- Préparation de l'acide nitreux
  - Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 10 mL d'une solution aqueuse de nitrite de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire égale à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et refroidir cette solution dans un bain eau - glace.
  - Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire égale à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Diazotation
  - Ajouter la solution précédente goutte à goutte à la solution d'acide sulfanilique.

1. Choisir parmi les trois termes suivants celui qui qualifie l'étape de préparation de la solution d'acide sulfanilique : addition, dissolution, dilution.

2. L'acide nitreux est instable. Il est donc préparé à froid et juste avant utilisation par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium.

2.1. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler la solution de nitrite de sodium ?

2.2. Parmi la verrerie proposée ci-dessous, laquelle semble la plus adéquate pour mesurer le volume de 20 mL de la solution d'acide chlorhydrique ?

« bécher 100 mL » ; « pipette jaugée 20 mL » ; « éprouvette graduée 25 mL » ; « fiole jaugée 20 mL »

2.3. Sachant que cette transformation est totale, écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide nitreux et préciser la nature de cette réaction.

2.4. Montrer que la valeur de la quantité de matière d'acide nitreux formé lors de sa préparation est égale à  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

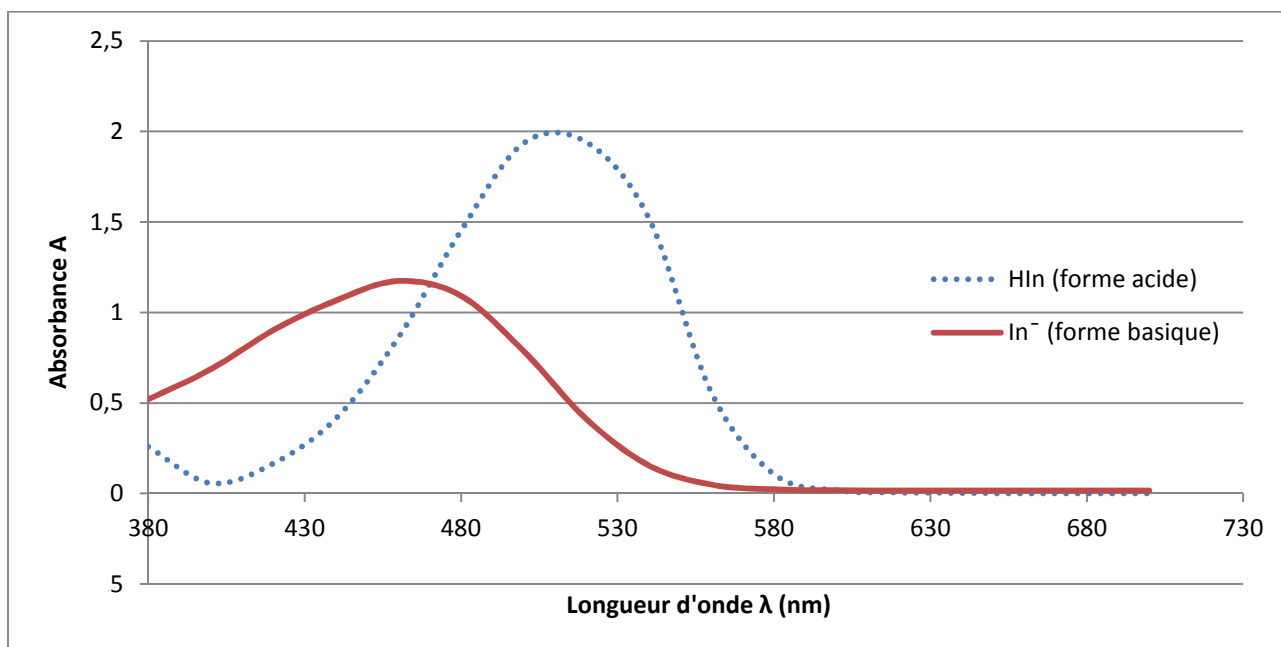
3. Quel est le réactif en défaut dans l'étape de diazotation ? En déduire la quantité d'ions aryldiazonium formés.

## Partie B : Les couleurs de l'hélianthine

### 1. Couleur d'une solution

L'hélianthine se trouve, selon le pH, sous forme acide notée HIn et/ou sous forme basique notée In<sup>-</sup>. Ces deux formes ont des couleurs différentes en solution aqueuse. HIn et In<sup>-</sup> constituent un couple acide/base dont le pKa est égal à 3,7.

Les spectres UV-visible des formes acide et basique de l'hélianthine sont représentés ci-dessous :



1.1. On introduit quelques gouttes d'hélianthine dans une solution aqueuse incolore de pH égal à 5. Quelle couleur prend cette solution ? Décrire votre démarche en utilisant les données et vos connaissances.

1.2. L'hélianthine présente sa teinte sensible, résultat de la superposition de sa forme acide et de sa forme basique, dans une zone de pH appelée zone de virage.

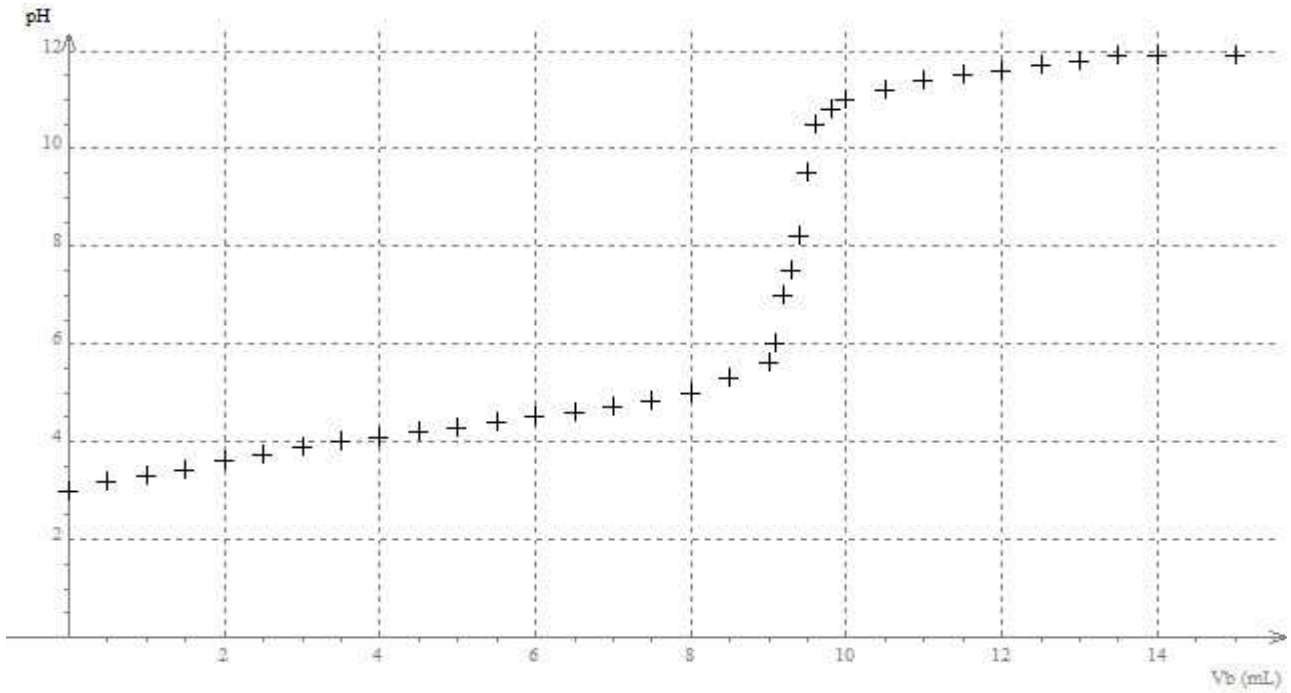
On considère, en première approximation, que l'on a superposition des teintes quand aucune des deux formes n'est prépondérante devant l'autre : c'est-à-dire si aucune n'a sa concentration supérieure à dix fois celle de l'autre. Déterminer la zone de virage. Expliciter la démarche.

En réalité, il faut prendre en compte l'intensité de la teinte de chaque forme ; la zone de virage réelle de l'hélianthine est de ce fait comprise entre  $pH = 3,1$  et  $pH = 4,4$ .

### 2. Titration colorimétrique

On réalise le titrage suivi par pH-métrie d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>). La courbe du titrage suivante présente les variations du pH en fonction du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Aurait-on pu utiliser l'hélianthine pour détecter l'équivalence de ce titrage acido-basique ? Expliquer.

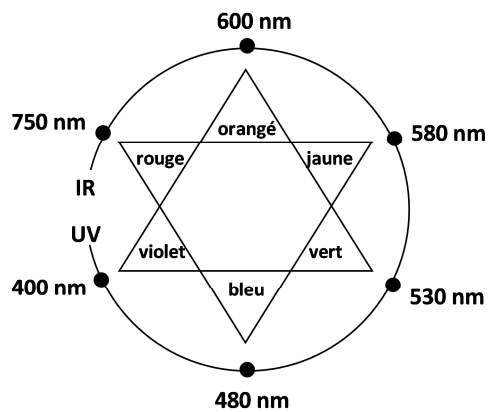


**Données :**

- Masse molaire de l'acide sulfanilique :  $M = 173,1 \text{ g.mol}^{-1}$
- Fiche de données de sécurité du nitrite de sodium :

<b>Pictogrammes de danger :</b>			
<b>Mention d'avertissement :</b>	<b>DANGER</b>		

- Couleur et ordre de grandeur des longueurs d'onde des radiations visibles :



## EXERCICE II - SYSTÈME D'AIDE À LA NAVIGATION AÉRIENNE (10 POINTS)

Le **VOR Doppler** (VOR abréviation de VHF Omnidirectional Range) est un système d'aide à la navigation aérienne qui permet au pilote d'un avion de déterminer sa position et son déplacement par rapport à une station au sol. Répertoriés sur les cartes aéronautiques, les différents VOR constituent des repères sur lesquels le pilote peut s'appuyer pour établir "une route".



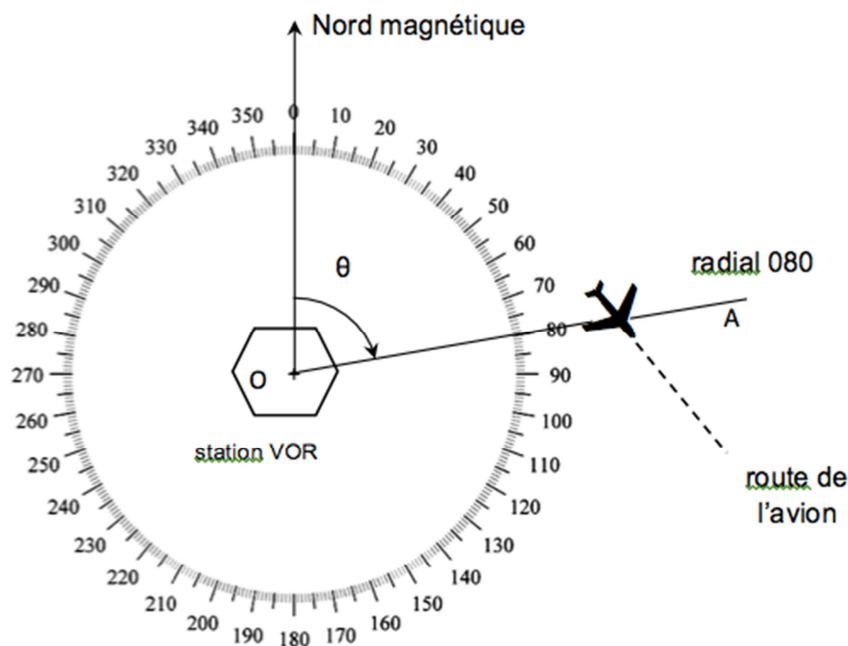
On se propose, dans cet exercice, d'étudier le fonctionnement d'un dispositif VOR utilisant l'effet Doppler.

### Document 1 : Principe de repérage d'un avion

L'avion est repéré par l'angle  $\theta$  entre le Nord magnétique et la demi-droite OA liant la station VOR à l'avion.

La demi-droite OA, appelée radial, est nommée par l'angle  $\theta$  qu'elle forme avec la direction du Nord magnétique.

Un radial est ainsi caractérisé par trois chiffres : sur le schéma ci-contre est représenté le radial 080.



## Document 2 : Description simplifiée du principe d'un VOR Doppler

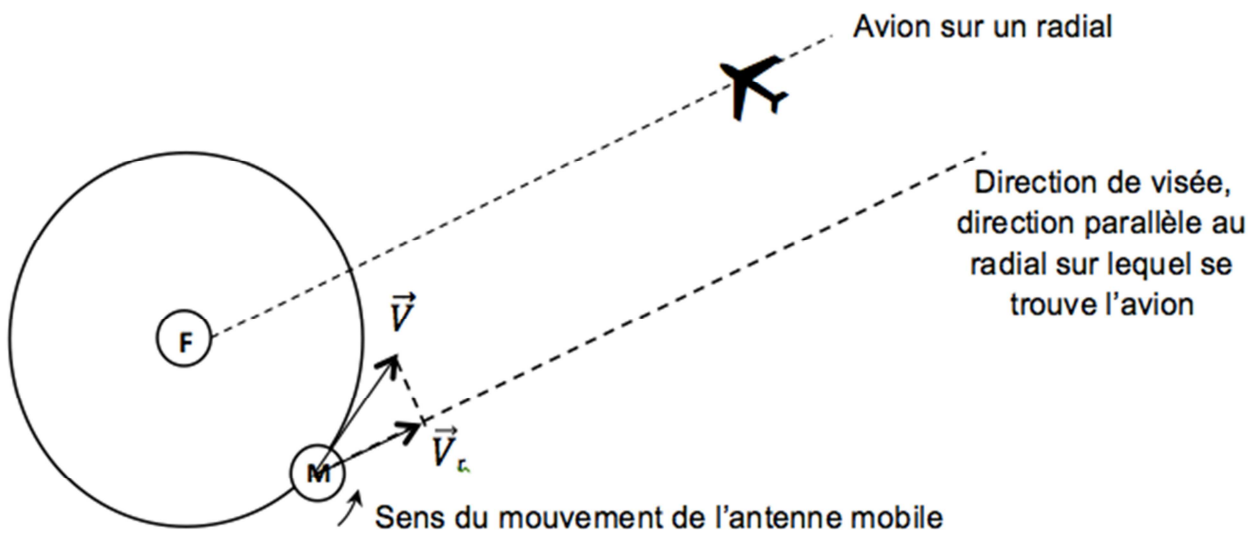
Un VOR Doppler est composé de deux antennes émettrices modélisables par :

- une antenne centrale fixe F qui émet dans toutes les directions un signal de référence constitué d'une onde porteuse de fréquence  $f_0 = 113 \text{ MHz}$ , modulée en amplitude par un signal sinusoïdal de fréquence 30 Hz ;
- une antenne mobile M décrivant autour de l'antenne fixe F, un cercle de rayon 6,76 m à raison de 30 tours. $\text{s}^{-1}$  et émettant une onde de fréquence  $f_{\text{source}}$ .

Lorsque l'antenne mobile M se déplace, le récepteur de l'avion, reçoit un signal présentant un décalage en fréquence  $\Delta f = f_{\text{récepteur}} - f_{\text{source}}$  donné par l'expression :

$$\Delta f = \frac{V_r}{c} \cdot f_{\text{source}}$$

$V_r$  : valeur algébrique du vecteur  $\vec{V}_r$ , composante, selon la direction de visée, du vecteur vitesse  $\vec{V}$  de l'antenne mobile M, dans le référentiel de l'avion ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
 $c$  : célérité de la lumière  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$   
 $f_{\text{source}}$  : fréquence de l'onde émise par la source (Hz)

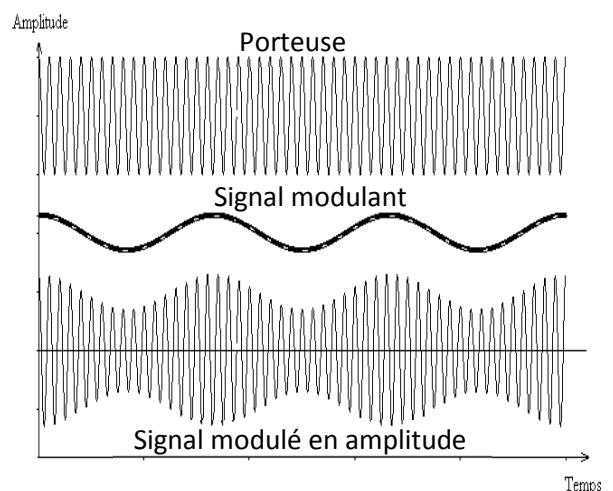


Remarque : le schéma n'est pas à l'échelle.

## Document 3 : Modulation d'un signal à transmettre

Les signaux à transmettre usuellement, comme par exemple les sons (voix des pilotes, des contrôleurs aériens), sont constitués d'ondes de basses fréquences. Leur faible distance de propagation, la superposition d'un grand nombre de ces signaux dans l'environnement et le fait que les dimensions des antennes réceptrices doivent être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des signaux à capter, constituent autant d'obstacles à leur utilisation directe.

La modulation est alors une solution pour transmettre les signaux : on fait varier l'une des caractéristiques (amplitude, fréquence...) d'un signal de fréquence beaucoup plus élevée (porteuse), avec l'information à transmettre (signal modulant). On obtient un signal modulé.

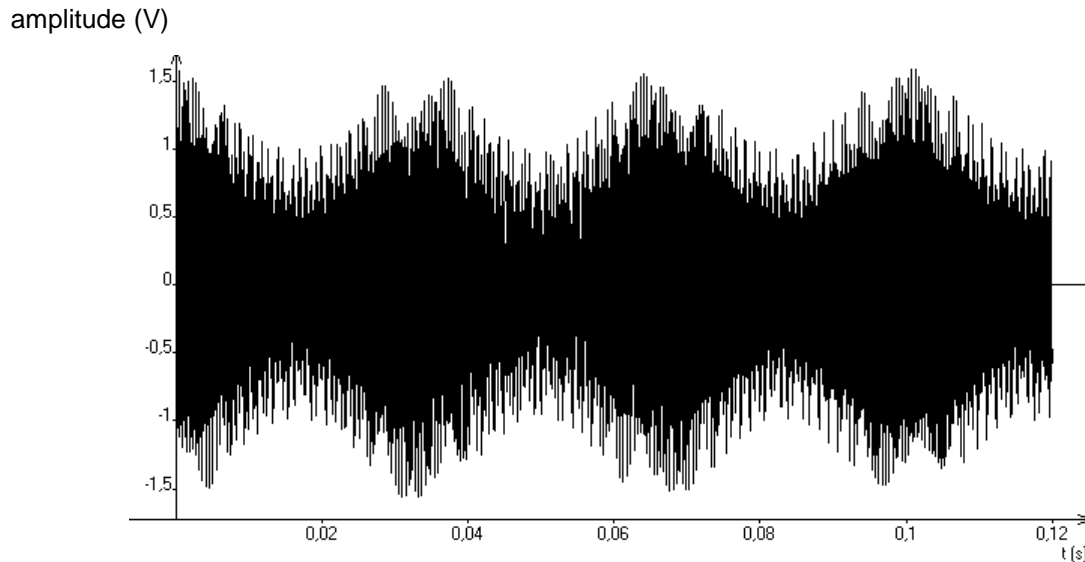


## 1. Étude du signal émis par l'antenne fixe F

1.1. Représenter les éléments de la chaîne de transmission d'information entre le VOR Doppler et l'avion. On identifiera en particulier l'émetteur, le canal de transmission et le récepteur.

1.2. S'agit-il d'une transmission guidée ou libre ? Justifier.

1.3. Le signal modulé émis par l'antenne F est représenté ci-dessous.



1.3.1. Le signal émis est-il analogique ou numérique ? Justifier.

1.3.2. Montrer que le signal modulant a une fréquence égale à 30 Hz.

1.4. Quel devrait être l'ordre de grandeur de la taille d'une antenne destinée à capter une onde électromagnétique de fréquence 30 Hz ? De fréquence 113 MHz ? Conclure.

## 2. Analyse du signal émis par l'antenne mobile M et perçu par l'avion

On se place dans la situation représentée sur la figure du document-réponse **en annexe à rendre avec la copie**.

2.1. Sur quel radial se trouve l'avion de cette figure ?

2.2. Sur ce document-réponse, représenter, sans souci d'échelle, les vecteurs vitesse de l'antenne M lors de son passage successivement aux points N, W, S, E.

2.3. Le signe de  $\Delta f$ , décalage en fréquence entre le signal perçu par l'avion et le signal émis par l'antenne M, dépend de la position de l'avion et de l'antenne. Pour les quatre points N, W, S, E, dire si  $\Delta f$  est nul, positif ou négatif.

2.4. Décrire qualitativement la variation du décalage  $\Delta f$  en signe et en amplitude au cours d'une rotation complète de l'antenne M. Justifier en quelques lignes que le décalage  $\Delta f$  évolue de façon périodique, à une fréquence de 30 Hz indépendante de la vitesse de l'avion.

2.5. Compléter la figure du document-réponse donnant l'évolution de  $\Delta f$  en fonction du temps, en plaçant les points correspondant aux positions N, S, E, W de l'antenne mobile M.

### 3. Application à la détermination du radial sur lequel est positionné l'avion.

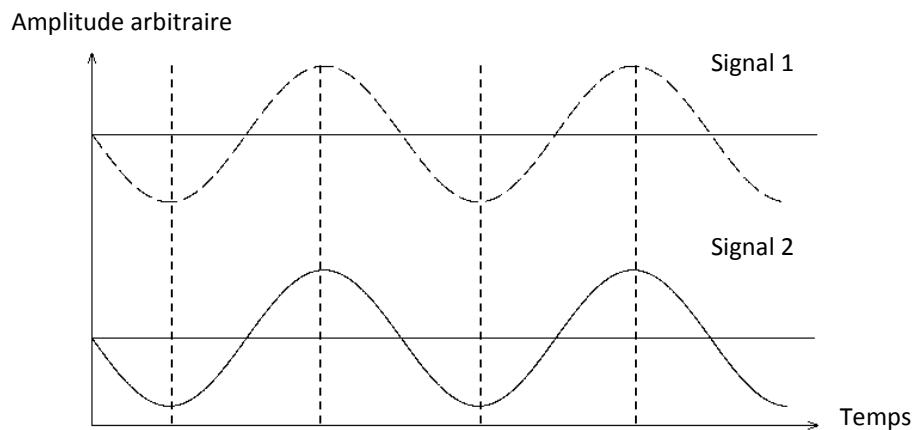
Le récepteur de l'avion reçoit les signaux émis par les deux antennes F et M.

3.1. Le traitement de ces signaux reçus permet d'extraire les deux signaux suivants :

- signal 1 :  $\Delta f$  en fonction du temps ;
- signal 2 : signal de référence de fréquence 30 Hz de l'antenne fixe F.

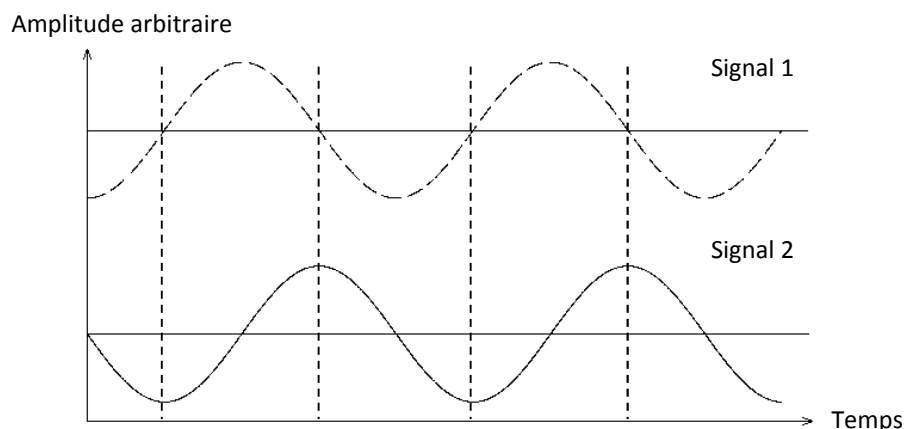
La comparaison entre les signaux 1 et 2 permet de déterminer le radial sur lequel se trouve l'avion.

Ces signaux sont dits en phase si, comme sur la figure ci-dessous,  $\Delta f$  et l'amplitude du signal de référence passent par leurs valeurs maximale ou minimale simultanément.



Le VOR Doppler est étalonné afin qu'un avion sur le radial 360, reçoive les signaux 1 et 2 en phase. On suppose que l'antenne mobile M, initialement au point N (figure de l'annexe), se déplace jusqu'en W. À l'aide d'un raisonnement s'appuyant sur ce mouvement, montrer que pour deux avions, l'un au radial 360 l'autre au 090, l'évolution des valeurs de  $\Delta f$  est nécessairement différente. On pourra accompagner l'exposé d'un schéma.

3.2. Le récepteur de l'avion extrait les signaux ci-dessous. Justifier que celui-ci est sur le radial 090 en direction du VOR Doppler.



3.3. Dans la réalité, l'antenne M n'est pas réellement une antenne physiquement mobile. C'est en fait un système électronique qui simule ce mouvement.

Calculer la vitesse qu'aurait l'antenne M dans le référentiel terrestre si elle était mécaniquement mobile. Commenter.



### EXERCICE III : DÉPOLLUTION DES EAUX (5 points)

Les métaux lourds tels que le cuivre, le cobalt ou le nickel peuvent se retrouver dans les eaux usées. Leur présence est dangereuse pour l'homme ; ils sont toxiques à faible concentration et s'accumulent dans l'organisme. On cherche des procédés permettant de dépolluer les eaux en métaux lourds.

Une piste prometteuse utilise le chitosane, molécule synthétisée à partir de la chitine elle-même extraite des carapaces de crustacés (crevette, crabe, homard...). Le chitosane s'associe aux ions métalliques pour former une nouvelle espèce chimique insoluble dans le milieu, que l'on isole par filtration.

On souhaite tester, en laboratoire, les propriétés du chitosane sur trois eaux polluées artificiellement respectivement au cuivre, au nickel et au cobalt.

Voici les étapes du protocole opératoire.

#### Étape 1 : Préparation des trois solutions

Trois solutions aqueuses d'ions métalliques de volume  $V_0 = 40,0$  mL et de concentration molaire  $C_0$  sont versées dans trois béchers :

- Solution  $S_1$  de sulfate de cuivre II ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de couleur bleue ;
- Solution  $S_2$  de sulfate de nickel II ( $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de couleur verte ;
- Solution  $S_3$  de sulfate de cobalt II ( $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de couleur rose.

#### Étape 2 : Analyse spectrale des trois solutions

On mesure à l'aide d'un spectrophotomètre l'absorbance  $A_0(1)$ ,  $A_0(2)$  et  $A_0(3)$  des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ .

#### Étape 3 : Solubilisation du chitosane

On ajoute une même masse  $m$  de chitosane solide dans les trois béchers.

On agite pendant trente minutes.

#### Étape 4 : Filtration

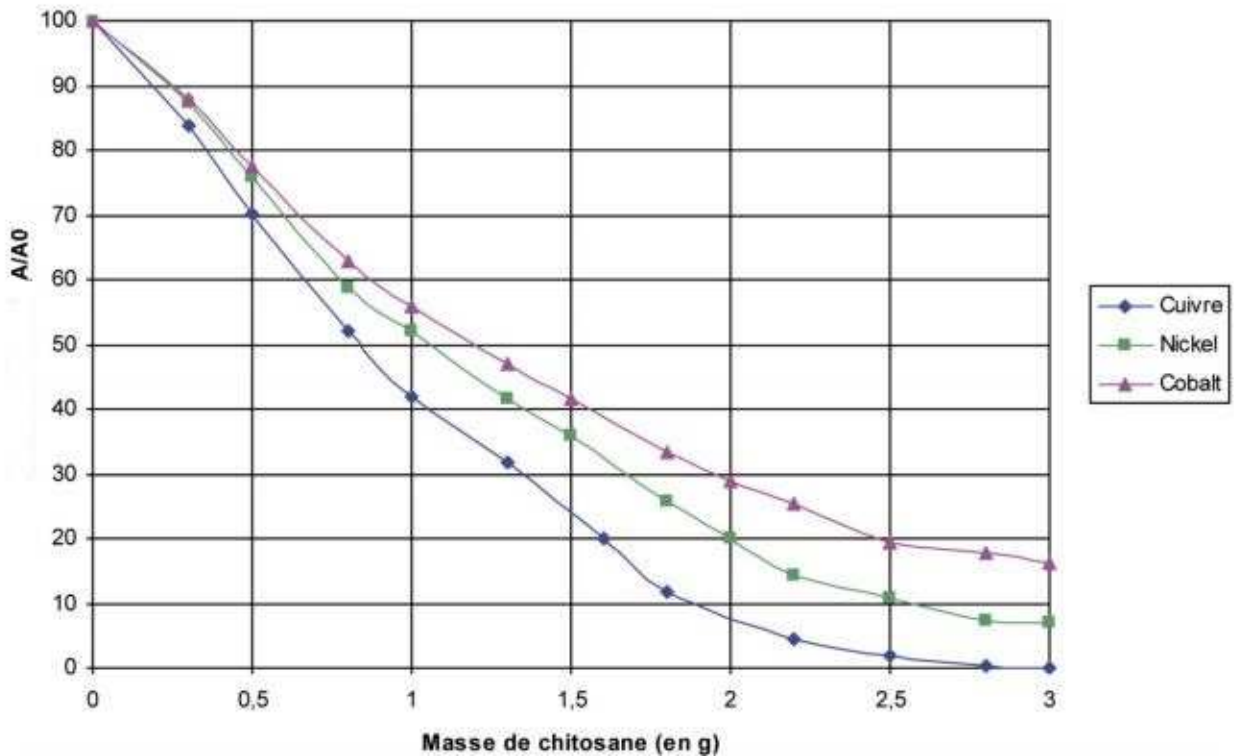
On filtre les trois solutions et on récupère les filtrats d'aspect limpide.

#### Étape 5 : Nouvelle analyse spectrale

On mesure l'absorbance  $A(1)$ ,  $A(2)$  et  $A(3)$  des filtrats dans la gamme de longueurs d'onde 400 - 900 nm.

L'étude est réalisée pour 40,0 mL de solution aqueuse à la même concentration molaire  $C_0$  et différentes masses  $m$  de chitosane solide.

Les résultats obtenus sont exploités et conduisent aux tracés des graphes représentant l'évolution du rapport  $A/A_0$  (exprimé en pourcentage) en fonction de la masse de chitosane ajoutée.



D'après le Bup PC n°940, janvier 2012

### Problème

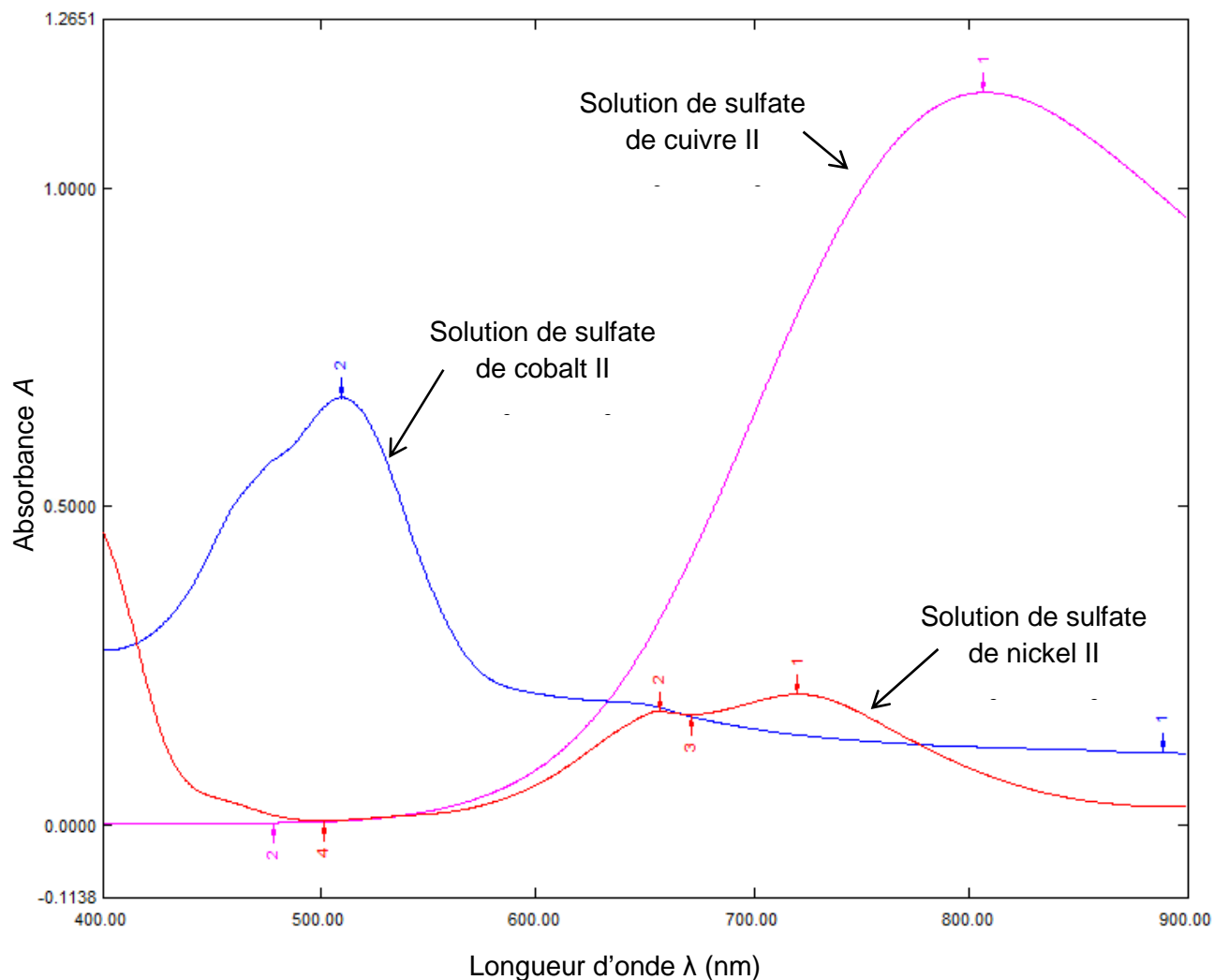
On dispose de 60 g de carapaces de crevettes. Cette masse de carapaces est-elle suffisante pour ramener 40 mL de la solution  $S_1$  aux normes environnementales françaises de pollution des eaux en cuivre ?

Si non, quelle est la masse minimale de carapaces de crevettes nécessaires pour éliminer le cuivre de la solution ?

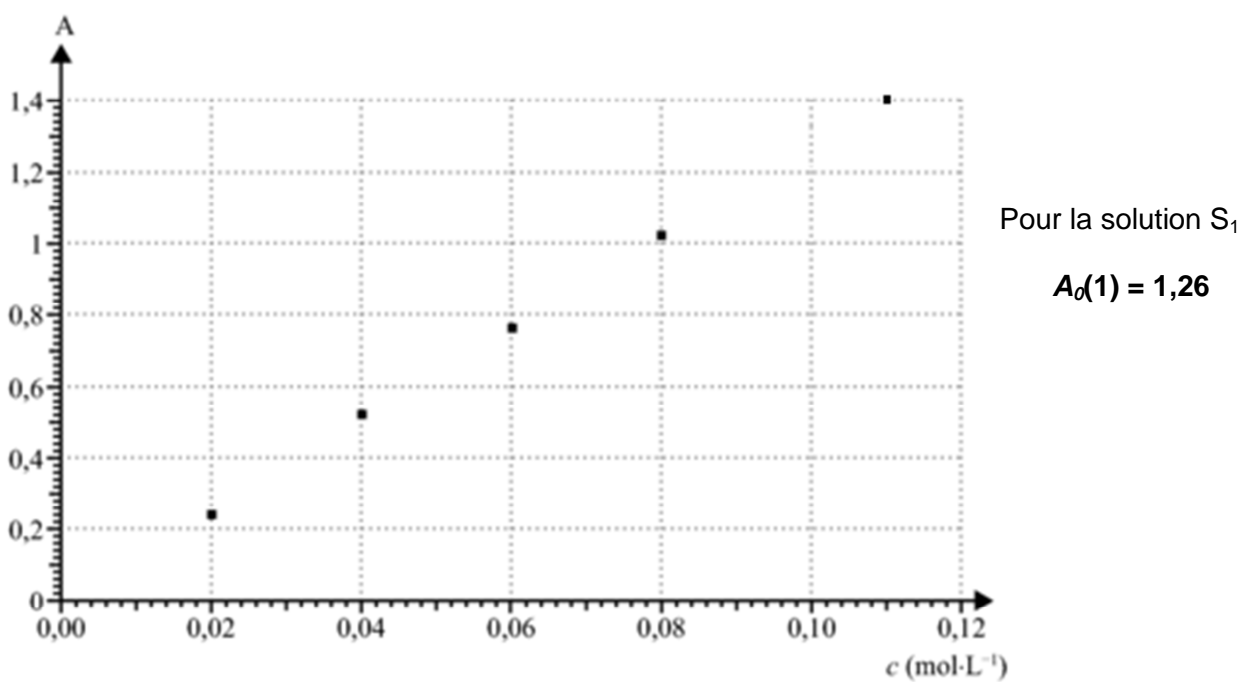
**Données** : masses molaires  $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

*L'analyse des données ainsi que la démarche suivie seront évaluées et nécessitent d'être correctement présentées. Les calculs numériques seront menés à leur terme. Il est aussi nécessaire d'apporter un regard critique sur le résultat.*

**Document 1 : Spectres d'absorbance des solutions aqueuses de quelques métaux lourds**



**Document 2 : évolution de l'absorbance à 800 nm de solutions aqueuses de sulfate de cuivre II en fonction de la concentration molaire en sulfate de cuivre II**



### Document 3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds

métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0.1	Suisse

### Document 4 : Synthèse du chitosane



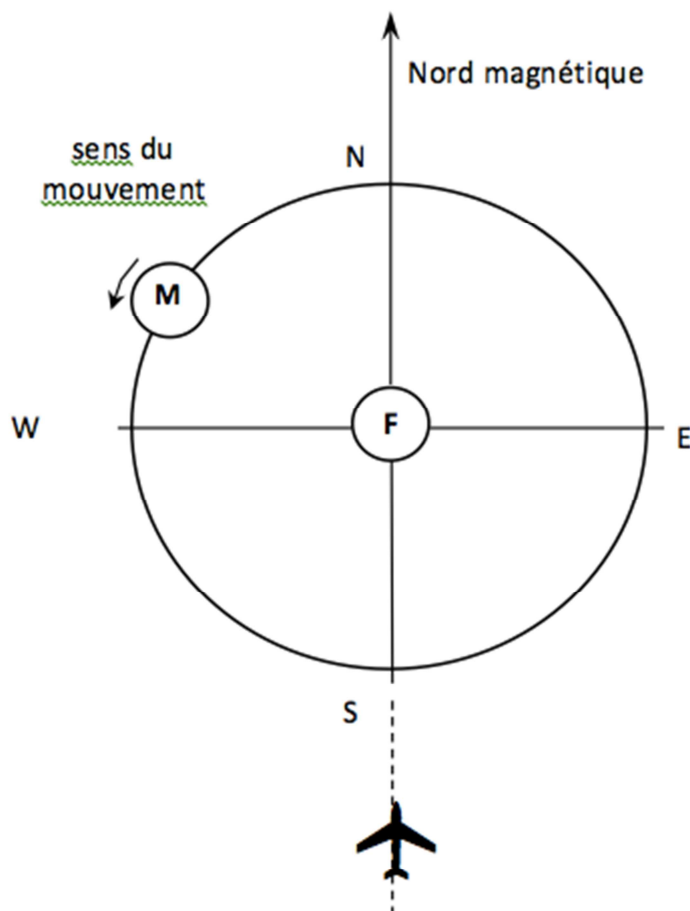
**Préparation de la matière sèche :**  
 Mettre les carapaces de crevettes contenant de l'eau distillée (60°C) pendant 10 min sous agitation, puis filtrer.  
 Les placer ensuite dans un erlenmeyer avec de l'éthanol (40°C) pendant 10 min sous agitation, puis filtrer et sécher.  
 Broyer finement les carapaces à l'aide d'un moulin à café électrique. Peser la matière sèche.

Déminéralisation  
 Déprotéinisation  
 Dépigmentation

**Désacétylation :**  
 Mettre 8 g de chitine dans un ballon de 250 mL et ajouter 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 40%.  
 Chauffer au reflux pendant 1h. Filtrer sur filtre Büchner puis rincer avec de l'eau distillée jusqu'à pH = 7. Rincer avec de l'éthanol. Sécher et peser.

d'après le Bup PC n°940, janvier 2012

Mouvement de l'antenne M



Évolution de  $\Delta f$  en fonction du temps

