

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2017

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

L'usage d'une calculatrice EST autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 10 pages numérotées de 1 à 10 y compris celle-ci.

La page d'annexe (page 10) EST À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elle n'a pas été complétée.

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

EXERCICE I - DU FROMAGE ET DU BEURRE (4 points)

L'acide butanoïque est l'un des composés responsables de l'odeur très forte et du goût piquant de certains fromages et beurres rances.

Cet exercice se propose d'étudier quelques propriétés de l'acide butanoïque, sa formation dans les fromages et son titrage dans le beurre.



Données :

- l'acide butanoïque $C_4H_8O_2$ est un acide faible ; le pK_a du couple acide / base auquel il appartient vaut 4,8 à 25 °C ;
- masse molaire de l'acide lactique : $M_1 = 90,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- masse molaire de l'acide butanoïque : $M_2 = 88,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- la conductivité σ d'une solution ionique peut s'exprimer en fonction de la concentration molaire $[X_i]$ en ions dans la solution et des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion X_i :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

1. Quelques propriétés de l'acide butanoïque

1.1. Représenter la formule topologique de l'acide butanoïque.

1.2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide butanoïque et l'eau.

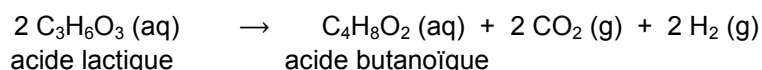
1.3. À 25 °C, le pH d'une solution aqueuse d'acide butanoïque de concentration $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 3,2. Cette valeur de pH est-elle en accord avec le caractère « acide faible » attribué à l'acide butanoïque ?

1.4. Quelle espèce chimique du couple acide / base de l'acide butanoïque est prédominante dans la solution précédente ? Justifier.

2. La fermentation butyrique dans le fromage

Dans les fromages, l'acide butanoïque est produit par fermentation de l'acide lactique du lait en présence de la bactérie *Clostridium tyrobutyricum*.

Cette fermentation, dite butyrique, est modélisée par la réaction totale d'équation :



Les premiers signes de fermentation butyrique sont généralement visibles après 6 à 10 semaines d'affinage. Cela se manifeste par un goût rance et, très souvent par un gonflement, voire un éclatement des fromages. Le phénomène peut conduire à la destruction de toute une production.

D'après www.agroscope.com

2.1. Justifier le gonflement des fromages lors de la fermentation butyrique.

2.2. Le site www.agroscope.com indique par ailleurs que la fermentation de 2,0 g d'acide lactique conduit à la formation d'environ 1 g d'acide butanoïque. Vérifier que cette information est correcte.

3. Analyse d'un beurre

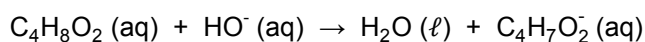
Un beurre est rance si le pourcentage en masse d'acide butanoïque qu'il contient est supérieur ou égal à 4 %, c'est-à-dire qu'il y a plus de 4 g d'acide butanoïque dans 100 g de beurre.

On peut titrer l'acide butanoïque contenu dans un beurre de la façon suivante. Dans un bécher, on introduit 8,0 g de beurre fondu auquel on ajoute un grand volume d'eau distillée. On agite afin de dissoudre dans l'eau la totalité de l'acide butanoïque présent dans le beurre.

Dans le bécher, on plonge la sonde d'un conductimètre, puis on verse, mL par mL, une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Après chaque ajout de solution titrante, on mesure la conductivité σ de la solution dans le bécher.

On considère que seul l'acide butanoïque réagit avec le réactif titrant.

L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



La courbe représentant les variations de la conductivité σ en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium versé est représentée sur la figure 1.

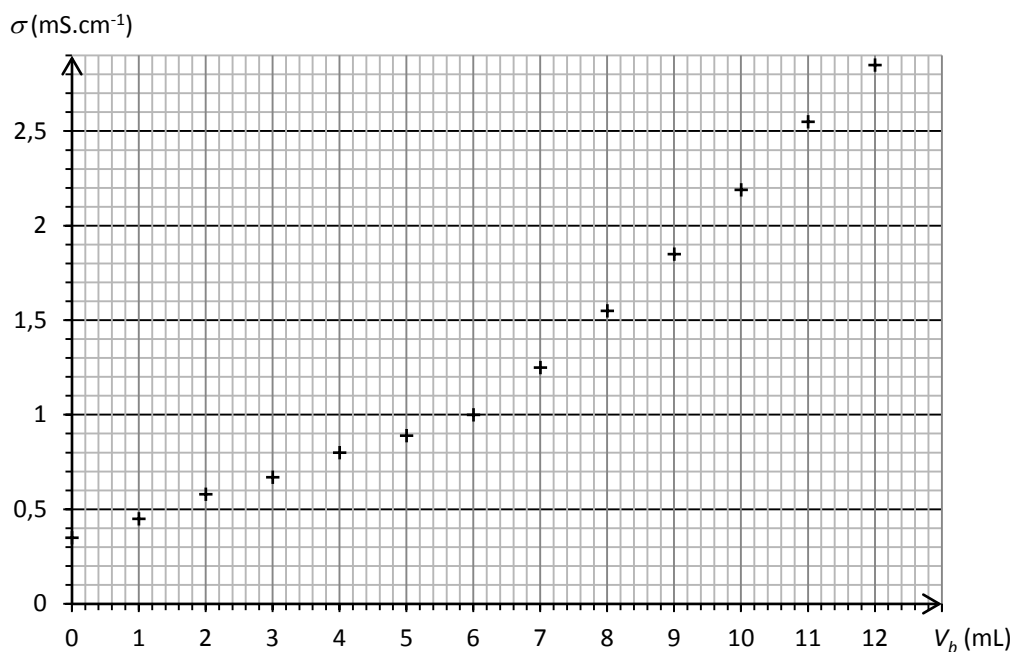


Figure 1. Titrage de l'acide butanoïque contenu dans 8,0 g de beurre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1. Déterminer la valeur de la quantité de matière d'ions hydroxyde versée à l'équivalence.

3.2. Le beurre analysé est-il rance ?

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.

EXERCICE II - INTERFÉRENCES DE MOLÉCULES (11 points)

En 1905, Einstein décrit l'onde lumineuse comme un flux de particules sans masse : les photons. Par la suite, en 1924, Louis de Broglie a l'idée d'associer une onde à une particule de matière en mouvement ; on a depuis observé des interférences de particules (électrons, atomes, molécules ...).

L'objectif de cet exercice est d'étudier, dans une première partie, les interférences lumineuses obtenues à l'aide d'un réseau et, dans une deuxième partie, un dispositif expérimental d'interférences utilisant des molécules de phtalocyanine.

Données :

- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$;
- intensité du champ de pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$;
- masse molaire moléculaire de la phtalocyanine : $M = 514,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Interférences d'ondes lumineuses par un réseau

On considère un réseau constitué d'une lame dans laquelle est gravée une série de fentes parallèles régulièrement espacées. La distance régulière entre les fentes, notée « a », est appelée « pas du réseau ». Lorsqu'on éclaire ce réseau avec un faisceau laser monochromatique de longueur d'onde λ , les ondes lumineuses diffractées par les différentes fentes se superposent sur un écran. En certains points de l'écran, les interférences sont constructives ; on observe alors sur l'écran une figure d'interférences constituée de franges lumineuses régulièrement espacées (figure 1).

On note L la distance entre le centre de la frange centrale et le centre de sa première voisine (voir figures 1 et 2). En utilisant les notations des schémas ci-dessous, on admet la relation suivante :

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{a}$$

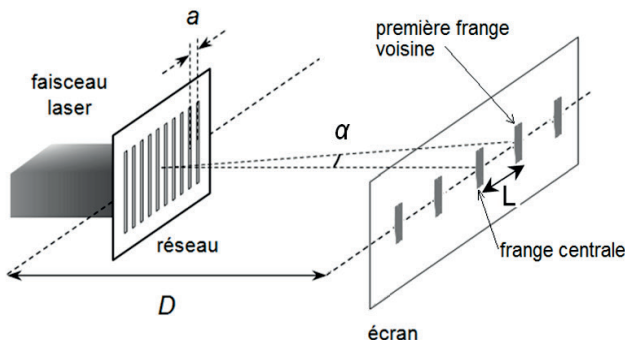


Figure 1. Schéma du dispositif.

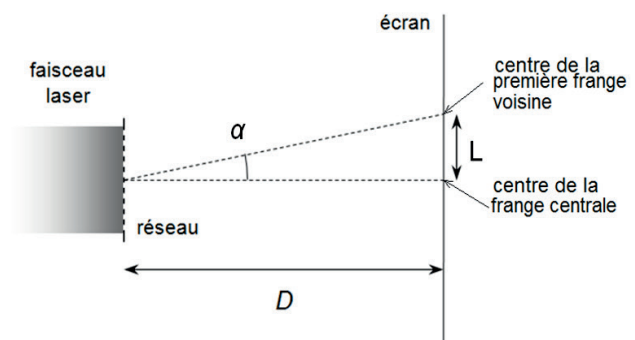


Figure 2. Schéma du dispositif vu de dessus.

1.1. À quelle condition obtient-on, en un point de l'écran, un phénomène d'interférences constructives lorsque deux ondes lumineuses cohérentes interfèrent ?

1.2. Si l'angle α , indiqué sur les figures 1 et 2, est « petit » et exprimé en radians, on peut faire les approximations suivantes : $\sin \alpha \approx \alpha$ et $\tan \alpha \approx \alpha$.

Montrer dans ce cas que $L = \frac{\lambda D}{a}$ (relation 1).

1.3. On remplace la source laser par une source de lumière blanche. On observe une frange centrale de couleur blanche et des franges latérales colorées. Sur la première frange voisine de la frange centrale, donner l'ordre dans lequel les couleurs bleu et rouge sont observées, en partant du centre de la tâche centrale. On argumentera sans calcul en utilisant la relation 1.

2. Interférences de molécules de phtalocyanine

En mai 2012, une équipe de scientifiques a publié un article dans le magazine « Nature Nanotechnology ». Cet article décrit une expérience qui a permis d'observer un phénomène d'interférences obtenues à partir d'un faisceau de molécules de phtalocyanine.

On donne ci-dessous un schéma (figure 3) ainsi qu'un descriptif simplifié de l'expérience.

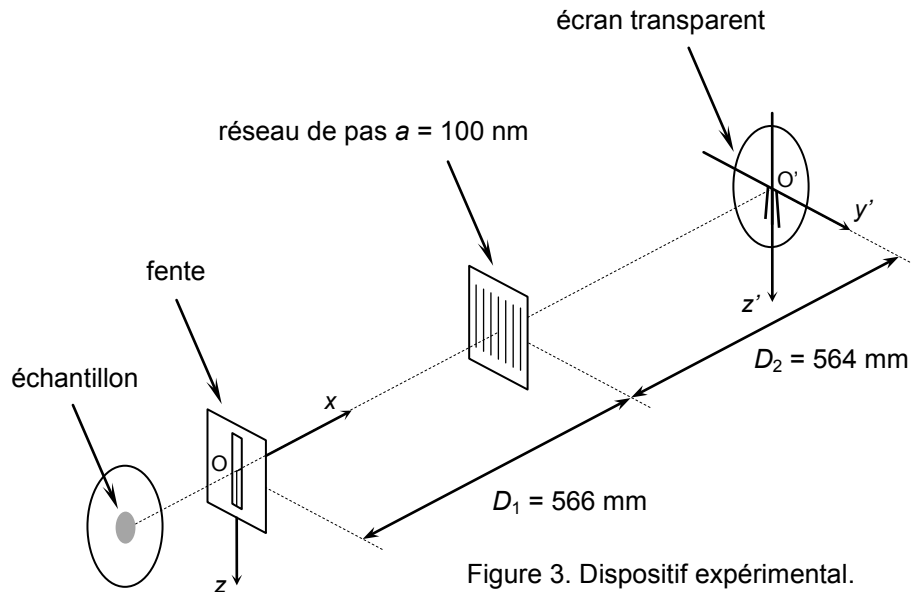


Figure 3. Dispositif expérimental.

Les molécules de l'échantillon de phtalocyanine sont vaporisées pour former un faisceau horizontal de molécules se déplaçant suivant l'axe Ox . La vitesse des molécules varie de quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde. Après avoir traversé la fente, les molécules se dirigent vers le réseau qu'elles traversent avant de se déposer sur un écran transparent. Éclairées par une lumière adéquate, les molécules deviennent fluorescentes et une figure d'interférences peut alors être observée à l'aide d'une caméra.

2.1. Faisceau de molécules de phtalocyanine entre la fente et le réseau.

On s'intéresse, dans cette partie, au mouvement de chute dans le champ de pesanteur terrestre d'une molécule de phtalocyanine de masse m . La molécule se déplace dans un vide poussé et n'est donc soumise qu'à son poids. Elle sort de la fente horizontalement avec une vitesse initiale v_0 . L'étude du mouvement est effectuée dans le référentiel du laboratoire, considéré comme galiléen. L'axe Oz est vertical, orienté vers le bas. La date $t = 0$ est prise au moment où la molécule est au point O .

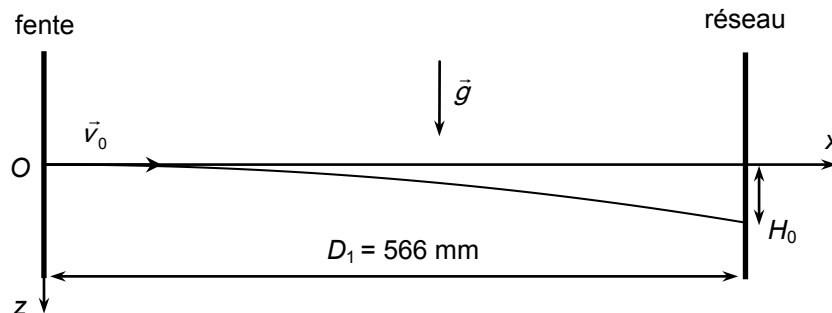


Figure 4. Trajectoire des molécules à la sortie de la fente.

2.1.1. Démontrer que les équations horaires du mouvement de la molécule de phtalocyanine dans le repère (Ox, Oz) sont de la forme :

$$x(t) = v_0 t \quad \text{et} \quad z(t) = \frac{1}{2} g t^2$$

2.1.2. Exprimer la date t_1 à laquelle la molécule atteint le réseau en fonction de v_0 et D_1 . En déduire l'expression de la distance H_0 (figure 4) en fonction de g , D_1 et v_0 , puis calculer la valeur de cette distance pour une vitesse initiale $v_0 = 1,5 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}$.

2.1.3. Indiquer, en le justifiant brièvement, comment évolue la distance H_0 lorsque la vitesse initiale v_0 de la molécule augmente.

2.2. Figure d'interférences observée.

Après une durée d'enregistrement suffisante, on obtient à l'aide d'une caméra une figure d'interférences sur laquelle on observe des franges s'écartant vers le bas (figure 5). On a tracé la courbe expérimentale qui donne les variations de l'intensité lumineuse de fluorescence au voisinage de la droite (Δ) correspondant aux molécules de vitesse $v_0 = 1,5 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}$ (figure 6).

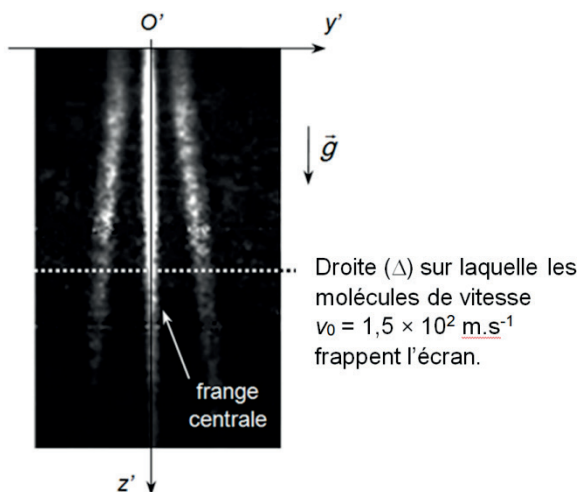


Figure 5. Figure d'interférences observée.

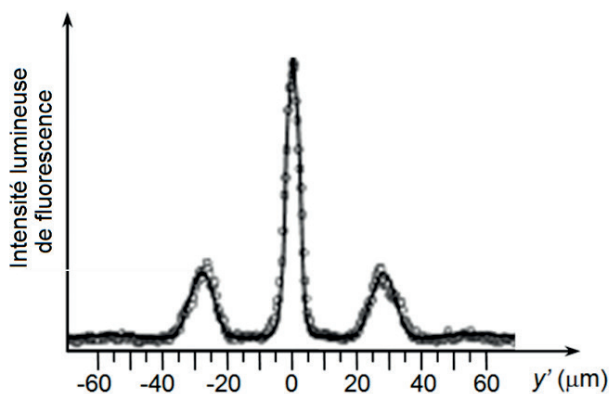


Figure 6. Variation d'intensité lumineuse de fluorescence sur l'écran au voisinage de la droite (Δ).

D'après l'article "Real-time single-molecule imaging of quantum interference" Nature Nanotechnology - mai 2012

2.2.1. Quel caractère de la matière est mis en évidence par cette figure d'interférences ?

2.2.2. Vérifier, à l'aide des données fournies en début d'exercice, que la masse d'une molécule de phtalocyanine est $m = 8,55 \times 10^{-25} \text{ kg}$.

2.2.3. On considère une molécule de phtalocyanine en mouvement à la vitesse $v_0 = 1,5 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}$. Calculer la valeur de la longueur d'onde de de Broglie λ_{DB} associée à cette molécule.

2.2.4. Indiquer, en le justifiant brièvement, comment évolue la longueur d'onde de de Broglie d'une molécule de phtalocyanine lorsque sa vitesse initiale v_0 augmente.

2.2.5. On note L_0 la distance séparant le centre de la frange centrale du centre de l'une des deux premières franges voisines pour des molécules de phtalocyanine de vitesse initiale $v_0 = 1,5 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}$. Comparer la valeur obtenue pour L_0 à partir de la courbe expérimentale et la valeur calculée à partir de la relation 1 (question 1.2.) appliquée au dispositif expérimental (figure 3.).

2.2.6. Expliquer, à l'aide d'un raisonnement qualitatif (sans calcul), pourquoi les franges s'écartent vers le bas de la figure d'interférences.

EXERCICE III - LA MÉTHANISATION (5 points)

La méthanisation est un processus naturel de dégradation biologique de la matière organique dans un milieu anaérobie (sans dioxygène) sous l'action de différentes bactéries. Elle présente le double avantage de traiter les déchets organiques comme, par exemple, la cellulose d'origine agricole tout en produisant du « biogaz ».

La méthanisation se déroule en quatre étapes dans une unité industrielle appelée « digesteur ». Ces quatre étapes sont : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse.

Dans cet exercice, on se propose d'étudier les deux premières étapes de méthanisation de la cellulose, puis d'estimer les besoins énergétiques couverts par une usine de méthanisation.

1. Hydrolyse de la cellulose

Données :

- électronégativités comparées χ de quelques éléments chimiques : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$; $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$.

La cellulose est hydrolysée en glucose grâce à l'action de bactéries. On considère que la totalité de la cellulose contenue dans le digesteur finira par être consommée.

1.1. Sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, compléter les deux étapes du mécanisme d'hydrolyse de la cellulose en glucose avec des flèches courbes qui permettent d'expliquer les formations ou les ruptures de liaisons.

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse de la cellulose. Le graphique de la figure 1 donne l'évolution de la concentration massique en cellulose dans le digesteur en fonction du temps.

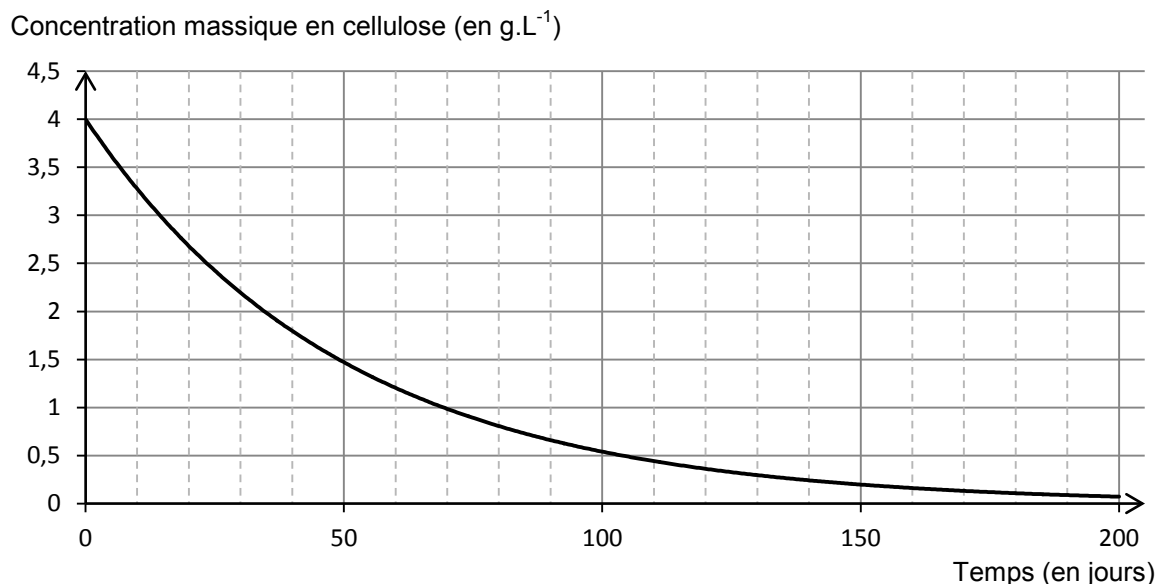


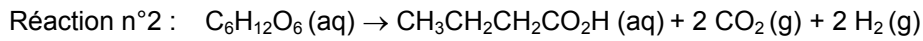
Figure 1. Évolution de la concentration massique en cellulose dans le digesteur.

1.2. Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction d'hydrolyse de la cellulose.

1.3. En déduire le pourcentage massique de cellulose restant dans le digesteur au bout d'une durée égale à $3 t_{1/2}$. Commenter.

L'acidogénèse est la seconde étape du processus de conversion de la matière organique. Elle transforme les produits de l'étape d'hydrolyse en acides carboxyliques, en dioxyde de carbone et en dihydrogène.

Lors de cette étape, la dégradation du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), peut se faire selon différentes voies dont :



On donne le spectre RMN d'un des acides carboxyliques obtenus lors des réactions 1 ou 2 précédentes :

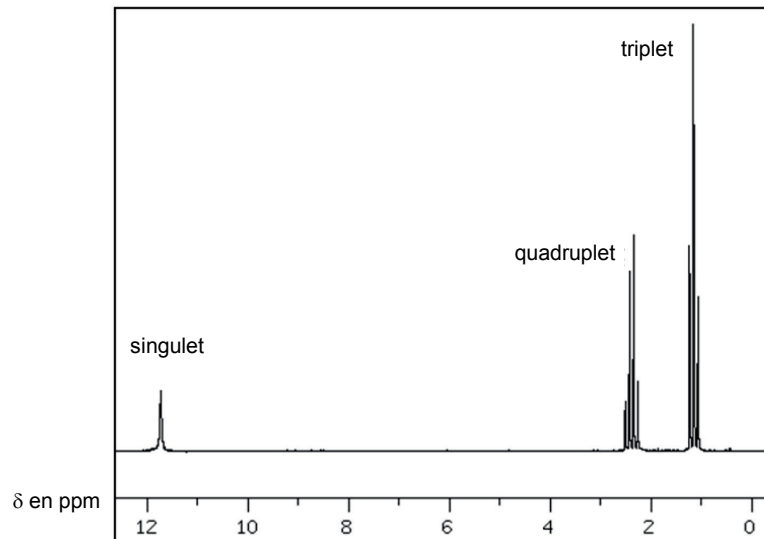


Figure 2. Simulation du spectre RMN du proton d'un acide carboxylique.

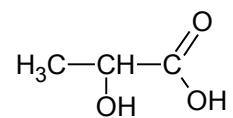
Source : *National Institute of Advance Industrial Science and Technology* – <http://sdbs.db.aist.go.jp>

1.4. Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

1.5. Montrer que, parmi les trois acides carboxyliques formés lors des réactions 1 et 2, seul l'acide propanoïque est compatible avec le spectre RMN proposé.

Attribuer chacun des signaux du spectre RMN de la figure 2 aux différents groupes de protons équivalents de la molécule d'acide propanoïque.

L'acidogénèse permet également de former de l'acide lactique, de formule semi-développée :



1.6. Écrire la formule topologique de la molécule d'acide lactique et entourer les groupes caractéristiques. Nommer les familles associées à ces groupes caractéristiques.

1.7. Utiliser la représentation de Cram pour représenter les énantiomères de la molécule d'acide lactique.

2. Aspect énergétique de la méthanisation

Données :

- à 20 °C, le volume occupé par une mole de gaz est $V_m = 0,024 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 1 kWh = 3600 kJ ;
- consommation énergétique annuelle moyenne par habitant : $E_{\text{hab}} = 1,0 \text{ MWh}$;
- énergie libérée par la combustion d'une mole de méthane : $E_{\text{meth}} = 838 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le « biogaz » est essentiellement constitué de méthane et peut servir à produire de l'électricité. Le résidu de la méthanisation, appelé « digestat », peut être utilisé comme engrais pour l'agriculture.

L'un des avantages du procédé de méthanisation est la valorisation du « biogaz », constitué à 60 % de méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ en volume. Une usine de méthanisation produit annuellement $750\,000 \text{ m}^3$ de « biogaz ». On négligera l'apport énergétique des autres combustions éventuelles.

Estimer le nombre d'habitants dont la consommation énergétique annuelle serait couverte par cette usine de méthanisation.

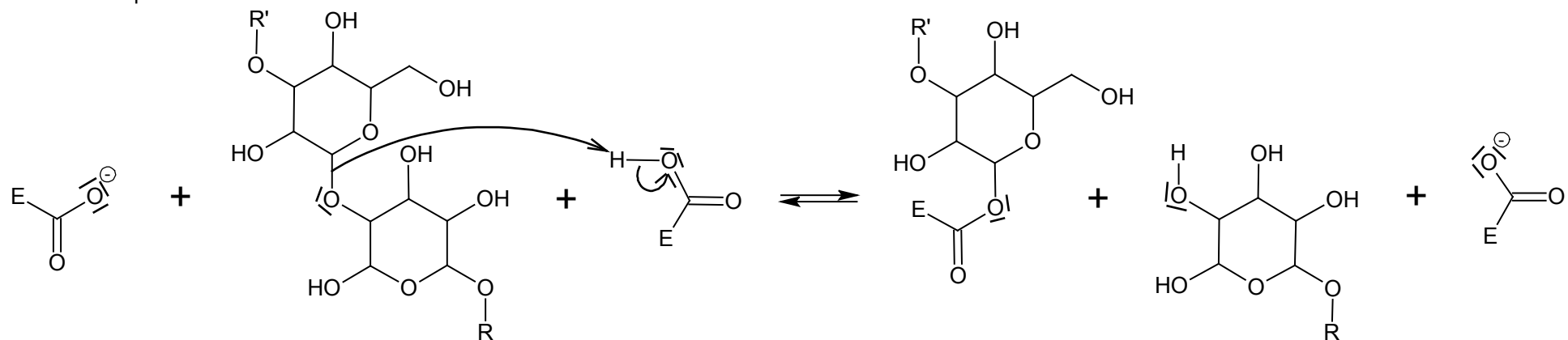
Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.

ANNEXE DE L'EXERCICE III

Question 1.1.

Mécanisme réactionnel des deux étapes de l'hydrolyse de la cellulose en milieu enzymatique (E représente une fixation à l'enzyme, R et R' le reste de la chaîne de la cellulose) :

Première étape :



Deuxième étape :

