BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2025

PHYSIQUE-CHIMIE

Jour 1

Durée de l'épreuve : 3 heures 30

Matériel autorisé

L'usage de la calculatrice <u>avec le mode examen activé</u> est autorisé. L'usage de la calculatrice <u>sans mémoire</u>, « type collège », est autorisé.

Dès que le sujet est remis, assurez-vous qu'il est complet. Ce sujet comporte 14 pages numérotées de 1/14 à 14/14.

Le candidat traite <u>l'intégralité du sujet</u>, qui se compose de <u>3 exercices</u>.

ATTENTION: l'annexe (page 14/14) est à rendre avec la copie.

EXERCICE 1: ÉTUDE D'UN VERNIS À ONGLES (9 POINTS)

Les vernis à ongles vont le plus souvent servir à embellir l'ongle en lui conférant plus de brillance et en le colorant. La formulation d'un vernis est pensée en amont pour en faciliter l'usage pour le consommateur, en permettant une application facile, avec un séchage rapide par polymérisation ou évaporation.

Pour cela, les fabricants utilisent plusieurs types de substances :

- un agent filmogène, le plus souvent de la nitrocellulose, inflammable ;
- des résines qui donnent le brillant et l'adhérence ;
- des plastifiants pour rendre la matière flexible ;
- pour la couleur, des pigments minéraux ou organiques et des nacres naturelles ou synthétiques ;
- des solvants pour solubiliser les composants et diminuer le temps de séchage par évaporation du vernis.

Serrero, Chloé. Vernis cosmétiques : substances dangereuses pour la santé et formulations alternatives.

Thèse de doctorat en pharmacie, Université de Bordeaux, 2023.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de l'éthanoate d'éthyle, couramment utilisé comme solvant dans la formulation des vernis, puis de déterminer le pourcentage massique d'un pigment dans un vernis.

1. Étude d'une synthèse au laboratoire d'un solvant pour vernis

Dans les vernis classiques, l'éthanoate de butyle et l'éthanoate d'éthyle sont majoritairement utilisés comme solvant.

La formule topologique de l'éthanoate d'éthyle est représentée ci-dessous :

Figure 1. Formule de l'éthanoate d'éthyle

Q.1. Représenter la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle. Entourer le groupe caractéristique présent dans cette molécule et nommer la famille fonctionnelle associée.

L'éthanoate d'éthyle est formé à partir de l'acide éthanoïque et de l'éthanol, selon la transformation chimique modélisée par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :

Le mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acétate d'éthyle est modélisé par plusieurs actes élémentaires, dont le premier est représenté sur la figure 2.

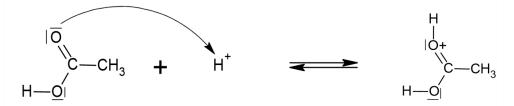


Figure 2. Première étape du mécanisme réactionnel

Q.2. Justifier le sens de la flèche courbe de la figure 2.

L'éthanoate d'éthyle peut être synthétisé dans un laboratoire au lycée en suivant les étapes du protocole expérimental décrit ci-dessous :

Etape 1 - Introduire dans un ballon un volume d'éthanol V_1 = 11,7 mL. Sous la hotte, ajouter V_2 = 14,3 mL d'acide éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Mettre quelques grains de pierre ponce dans le ballon et chauffer à reflux pendant environ 15 minutes, en surveillant le chauffage.

Étape 2 - Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter puis ajouter environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment en dégazant régulièrement. Laisser décanter, puis éliminer la phase aqueuse.

Étape 3 - Pour neutraliser le reste d'acide, ajouter à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (Na⁺(aq) + HCO₃⁻(aq)) de concentration en quantité de matière de 1 mol·L⁻¹. Laisser dégazer et décanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

Données:

- Données physico-chimiques de quelques espèces impliquées dans le protocole expérimental :

	Acide éthanoïque CH₃COOH	Éthanol C₂H₅OH	Éthanoate d'éthyle CH₃COOC₂H₅	Acide sulfurique H 2 SO 4	Eau salée utilisée
Pictogrammes de sécurité				T. See	
Masse molaire (g·mol⁻¹)	60,0	46,1	88,1	98,0	
Masse volumique (g·mL ⁻¹) à 20°C	1,05	0,789	0,902		1,15
Température d'ébullition(°C)	118	78,4	77,1		
Température de fusion (°C)	16,6	– 117	- 83,6		
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très grande	87 g⋅L ⁻¹ à 20 °C	Très grande	
Solubilité dans l'eau salée	Très grande	Très grande	Presque nulle	Très grande	

- Couples acido-basiques: CO₂,H₂O(aq) / HCO₃⁻(aq) , CH₃COOH(aq) / CH₃COO⁻(aq) .

Exercice 1

- **Q.3.** Définir un catalyseur et justifier le fait que l'acide sulfurique ajouté dans l'étape 1 peut jouer ce rôle.
- Q.4. Indiquer l'étape qui, parmi les trois étapes du protocole expérimental, correspond à une extraction.
- **Q.5.** Schématiser l'ampoule à décanter après la décantation de l'étape 2, et indiquer les espèces chimiques présentes dans chacune des deux phases. Justifier.
- **Q.6.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation acido-basique entre les ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻(aq) et l'acide éthanoïque qui se déroule dans l'étape 3 du protocole expérimental et nommer le gaz formé.

La synthèse réalisée a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à Vester = 12,0 mL.

Q.7. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse, sachant que l'acide éthanoïque est en excès.

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

Q.8. Choisir la ou les bonne(s) proposition(s) permettant d'augmenter le rendement de cette synthèse. Justifier.

Proposition A: ajouter de l'éthanol en excès aux 14,3 mL d'acide éthanoïque.

Proposition B: doubler le volume d'acide sulfurique.

Proposition C : éliminer l'eau produite au cours de la réaction.

2. Détermination du pourcentage massique du pigment dans un vernis

Parmi les pigments couramment utilisés pour colorer les vernis à ongles, on trouve l'oxyde de fer (III), de formule Fe₂O₃. Ce composé minéral de couleur rouge doit être présent avec un pourcentage massique de 5 % pour avoir un pouvoir couvrant optimal.

L'étude quantitative permettant de déterminer le pourcentage massique d'oxyde de fer (III) dans un vernis à ongles est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique. Dans les conditions de l'expérience, on transforme les ions Fe³⁺(aq) en ions Fe²⁺(aq) que l'on dose.

Le dosage se déroule en trois étapes :

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage ;

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques ;

Étape 3 : préparation de l'échantillon et mesure de son absorbance.

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage des solutions en ions Fe²⁺(aq).

La gamme d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution mère S_0 , de concentration en quantité de matière en ions $Fe^{2+}(aq)$: $C_0 = 3,58 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour obtenir une gamme d'étalonnage colorée, une solution d'orthophénantroline a été ajoutée aux solutions d'ions Fe²⁺(aq).

Pour préparer chaque solution étalon S_i , un volume V_i est prélevé de la solution mère S_0 auquel sont ajoutés une solution d'orthophénantroline et de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 50,0 mL.

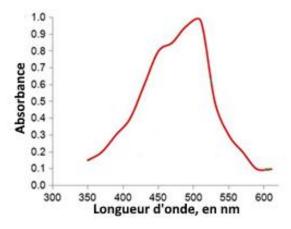
Solution étalon Si	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S 5	S ₆
V _i en mL de solution S ₀	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

Q.9. Indiquer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution étalon S_5 à partir de la solution mère S_0 , puis calculer la valeur de sa concentration en quantité de matière C_5 .

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage.

Données:

- Spectre d'absorption d'une solution d'ions Fe²⁺(aq) en présence d'orthophénantroline :



Source: d'après Vakh, C., et al. (2015). Simultaneous determination of iron (II) and ascorbic acid in pharmaceuticals. Journal of Pharmacological and Toxicological Methods, 73(1), 56–62.

Q.10. Indiquer, en justifiant la réponse, la valeur de la longueur d'onde à laquelle il faut régler le spectrophotomètre pour réaliser les mesures d'absorbance.

On mesure l'absorbance des solutions S_i à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde choisie précédemment. La courbe d'étalonnage de la figure 3 représente l'absorbance des solutions étalons en fonction de la concentration en quantité de matière des ions Fe²⁺(aq).

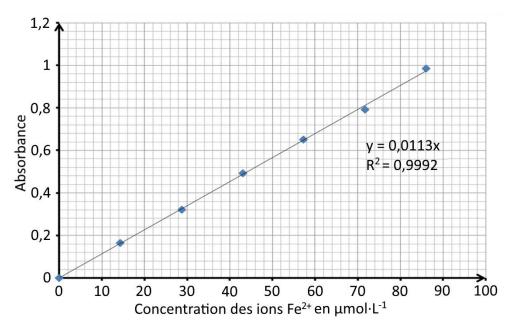


Figure 3. Courbe d'étalonnage

Q.11. Justifier que la courbe d'étalonnage de la figure 3 vérifie la loi de Beer-Lambert.

Étape 3 : préparation de l'échantillon de vernis et mesure de son absorbance.

Données:

Masse molaire : M(Fe₂O₃) = 159,7 g·mol⁻¹

Un échantillon de vernis de masse m = 0,0103 g est introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Il subit les étapes suivantes :

- Quelques millilitres d'acide chlorhydrique en excès sont ajoutés. La transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et l'oxyde de fer Fe₂O₃ est modélisée par la réaction représentée par l'équation suivante :

$$Fe_2O_3(s) + 6 H_3O^+(aq) \rightarrow 2 Fe^{3+}(aq) + 9 H_2O(1/2)$$

- Une solution d'ions hydroxylammonium est ajoutée. Les ions hydroxylammonium réduisent ensuite une mole d'ions Fe³⁺(aq) en une mole d'ions Fe²⁺(aq).
- Quelques gouttes d'orthophénantroline sont ajoutés. L'orthophénantroline réagit avec les ions Fe²⁺(aq), permettant d'obtenir une solution colorée comparable à celles de la gamme d'étalonnage.

Le tout est complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S. L'absorbance mesurée de la solution S est $A_s = 0.360$.

- Q.12. À partir de l'absorbance mesurée de la solution S, de la courbe d'étalonnage et des données fournies, montrer que la valeur de la quantité de matière de Fe₂O₃ dans l'échantillon de vernis vaut 0.80 x 10⁻⁶ mol.
- Q.13. En déduire si le vernis étudié possède un pouvoir couvrant optimal.

EXERCICE 2: PHYSIQUE ET RACCORDEMENTS ROUTIERS (5 POINTS)

Lors de la création d'un nouveau raccordement routier, les ingénieurs en génie civil doivent déterminer la trajectoire la plus sûre pour les usagers. La réussite de leur travail tient alors beaucoup à une courbe plane remarquable appelée clothoïde (figure 1) qui permet de raccorder une ligne droite à un cercle.

Ce raccordement permet de réduire les risques en assurant une augmentation linéaire dans le temps de l'accélération jusqu'à une valeur constante et maximale dans l'arc de cercle.

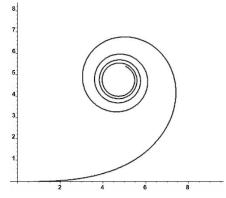


Figure 1. Représentation graphique d'une clothoïde

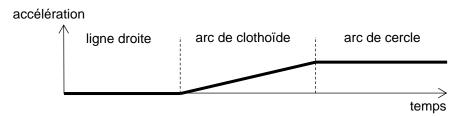


Figure 2. Évolution de l'accélération sur un raccordement routier

On illustre la situation en considérant un véhicule roulant sur l'échangeur de Cronenbourg qui raccorde l'A351 à l'autoroute A35. L'étude est menée dans le référentiel terrestre supposé galliléen.



Figure 3. Vue aérienne partielle de l'échangeur de Cronenbourg, Bas-Rhin ; coordonnées : 48°35'02.9"N, 7°43'31.8"E

Source : ©2020 CNES/Airbus, GeoBasis-DE/BKG, GeoContent, Maxar Technologies, données cartographiques.

Sur la vue aérienne partielle de l'échangeur de Cronenbourg, on distingue un arc de clothoïde suivi d'un arc de cercle. Cette modélisation est reproduite en **Annexe à rendre avec la copie (page 14)**. Un repère orthonormé (O, *x*, *y*), dont l'origine O est placée au début de l'arc de clothoïde, permet le repérage des positions.

1. Mouvement sur l'arc de clothoïde (entre O et S)

La partie OP de l'échangeur au début de l'arc de clothoïde est considérée comme une ligne droite horizontale.

Q.1. Déterminer la valeur de l'accélération du véhicule sur la portion OP à partir de la figure 2 et caractériser le mouvement du véhicule.

On s'intéresse à un véhicule parcourant la trajectoire plane et horizontale entre O et S. Ce véhicule est assimilé à un point matériel M, d'accélération initiale nulle et animé d'une vitesse de norme constante v égale à 15,0 m·s⁻¹. Ses coordonnées x et y, prises à intervalle de temps régulier, sont introduites dans le programme Python ci-dessous :

```
#début du programme
2
    from math import *
3
    #----Coordonnées des positions du véhicule----
4
    t=[0.00, 1.50, 3.00, 4.50, 6.00, 7.50, 9.00, 10.5, 12.0, 13.5, 15.0]
5
    x=[0.00, 0.0624, 0.4818, 1.625, 3.849, 7.500, 12.91, 20.37, 30.11, 42.25, 56.80]
6
    y=[0.00, 20.00, 39.99, 59.96, 79.83, 99.49, 118.7, 137.3, 154.7, 170.6, 184.3]
7
    VX = []
    vy = []
    dt = 1.50 #durée entre deux positions successives
10
    for i in range(0, len(t)-1):
11
        vx.append((x[i+1]-x[i])/dt)
12
        vy.append((y[i+1]-y[i])/dt)
13
    t.pop(0) #supprime t[0] et décale liste t pour coïncider avec l'accélération
14
    ax = []
    ay = []
15
16
    a = []
    for i in range(0, len(t)-1):
17
18
        ax.
19
        ay.
        a.append(sqrt(ax[i]**2+ay[i]**2)) #norme du vecteur accélération
20
21
    print(t)
22
    print(a)
```

Les valeurs successives de la norme de l'accélération du véhicule calculées à l'aide du programme figurent dans le tableau suivant :

t(s)	1,50	3,00	4,50	6,00	7,50	9,00
a (m⋅s⁻²)	0,1587	0,3218	0,4824	0,6411	0,8070	0,9506

- **Q.2.** Sur la copie, écrire les lignes de programme permettant de calculer les coordonnées a_x et a_y du vecteur accélération.
- **Q.3.** À l'aide des valeurs données dans le tableau, vérifier l'information du texte introductif indiquant que la clothoïde permet « une augmentation linéaire dans le temps de l'accélération » en justifiant la méthode utilisée.

2. Mouvement sur l'arc de cercle (entre S et Q)

Le véhicule, assimilé à un point matériel M, poursuit sa trajectoire en décrivant l'arc de cercle, de rayon r = 75,0 m, entre les points S et Q. La norme de la vitesse garde une valeur constante v égale à 15,0 m·s⁻¹.

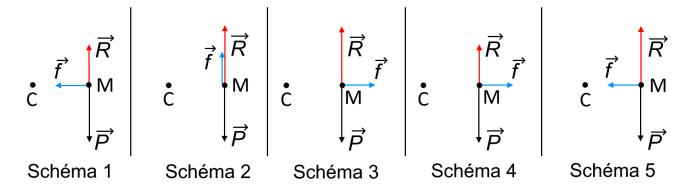
- Q.4. Sur le schéma de l'Annexe à rendre avec la copie (page 14), tracer les vecteurs unitaires $\overrightarrow{u_N}$ et $\overrightarrow{u_T}$ du repère de Frenet au point M de la trajectoire en arc de cercle.
- Q.5. Justifier que le vecteur accélération du véhicule entre les points S et Q s'exprime ainsi :

$$\overrightarrow{a} = \frac{v^2}{r} \overrightarrow{u_N}$$

Q.6. Sur le schéma de l'Annexe à rendre avec la copie (page 14), représenter à l'échelle 1,0 cm pour 1,0 m·s⁻², le vecteur accélération \vec{a} au point M.

Un véhicule immobile sur une route est soumis à deux actions mécaniques, modélisées par son poids \vec{P} et la réaction \vec{R} exercée par la chaussée. En mouvement uniforme dans un virage, le véhicule est aussi soumis à une action, modélisée par une force \vec{f} appelée force de frottement.

Les forces qui s'appliquent au véhicule sont contenues dans le plan vertical perpendiculaire à la route. Le point C est le centre de la trajectoire circulaire. Le véhicule est assimilé au point M. Les cinq schémas suivants représentent le poids \vec{P} , la réaction \vec{R} et la force de frottement \vec{f} .



Q.7. Indiquer, en justifiant, le numéro du schéma qui représente correctement ces trois forces, en s'appuyant sur les caractéristiques du vecteur accélération.

Dans la pratique, la sécurité dans les virages dépend aussi de la qualité des pneus, de la suspension des roues et de l'adhérence de la chaussée. Pour un véhicule de masse 1 200 kg, la valeur de la force de frottement ne peut pas dépasser 10 400 N sur chaussée sèche et 7 200 N sur chaussée humide. Si ces valeurs sont atteintes alors l'adhérence à la route n'est plus assurée et le véhicule dérape.

Q.8. Dans le cas du virage étudié précédemment, choisir parmi les panneaux de limitations de vitesse ci-dessous celui qui devrait être placé avant le point O. Expliquer le raisonnement.



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.

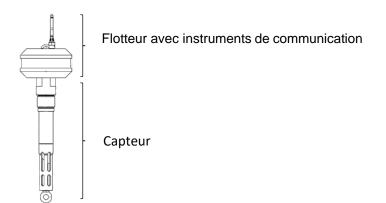
EXERCICE 3: TRAITEMENT DES EAUX D'UN BASSIN D'ORAGE (6 POINTS)

En France, les eaux pluviales excédentaires produites par les orages sont parfois stockées dans des bassins de rétention. Mais, sous l'effet de la chaleur, ces eaux de bassin voient leur taux de dioxygène diminuer. Pour assurer le rejet des eaux de bassin en milieu naturel, le taux de dioxygène est surveillé. Cette fonction peut être assurée par des capteurs installés sur une bouée autonome. Quant à l'oxygénation, elle peut être assurée par un aérateur à jet.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la flottabilité d'une telle bouée, puis d'évaluer le temps nécessaire à l'amélioration de la qualité de l'eau par un aérateur à jet.

1. Surveillance de la qualité de l'eau

Une bouée autonome instrumentée est constituée de deux parties principales : le capteur et le flotteur qui contient les instruments de communication. L'immersion de la bouée ne doit pas dépasser 20 % de son volume total pour maintenir les instruments hors de l'eau et faciliter la communication avec l'extérieur.





Source : d'après ijinus.com

Figure 1. Bouée autonome instrumentée

Données:

- Volume de la bouée V_{bouée} = 6,7x10⁻³ m³;
- Masse totale de la bouée m = 1,0 kg;
- Masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- Intensité de la pesanteur terrestre g = 9,81 N kg⁻¹;
- Expression de la poussée d'Archimède : $\pi_A = \rho_f \cdot V_f \cdot g$ avec V_f le volume de fluide déplacé et ρ_f la masse volumique du fluide déplacé.
- **Q.1.** Nommer les deux forces exercées sur la bouée supposée à l'équilibre puis les représenter sans souci d'échelle sur un schéma annoté.
- **Q.2.** Déterminer la valeur de V_{imm} , le volume immergé de la bouée à l'équilibre.
- Q.3. En déduire la proportion du volume immergé par rapport au volume total de la bouée. Commenter.

2. Traitement de l'eau

La bouée autonome mesure le taux de dioxygène dissous dans l'eau dans l'eau du bassin d'orage. La norme impose que le taux en dioxygène soit compris entre 6 et 8 mg·L⁻¹. Sous l'effet de la chaleur, ce taux diminue et atteint 4 mg·L⁻¹ : il faut l'augmenter. Pour cela, un aérateur à jet immergé est utilisé pour injecter de l'air (et donc du dioxygène) dans l'eau. L'aérateur aspire de l'eau et la fait circuler dans une conduite horizontale présentant un rétrécissement d'une section circulaire de diamètre d_A vers une section de diamètre d_B . C'est au niveau de cette partie rétrécie que l'eau et l'air (aspiré depuis l'entrée d'air) se mélangent.

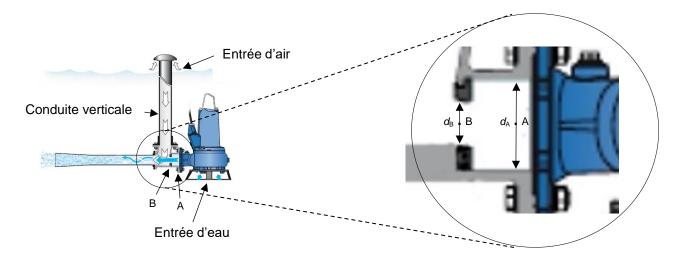


Figure 2. Plan de l'aérateur à jet immergé et zoom sur le rétrécissement (Source : sulzer.com)

Données:

- Diamètre de la canalisation en A, $d_A = 55$ mm;
- Diamètre de la canalisation en B, $d_B = 33$ mm;
- Vitesse de l'eau en A, $v_A = 5.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- Volume d'eau dans le bassin d'orage, $V_{\text{eau}} = 172 \text{ m}^3$;
- Masse volumique de l'eau dans le bassin d'orage $\rho_{eau} = 1,00x10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- Relation de Bernoulli dans la conduite horizontale :

$$p + \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 + \rho \cdot g \cdot z = constante$$

avec p: pression; p: masse volumique du fluide; g: intensité de la pesanteur; z: coordonnée verticale de la position; v: valeur de la vitesse du fluide.

On considère que l'eau est un fluide incompressible et que le régime est permanent. Le débit volumique D_V d'un fluide dans une canalisation dépend de la vitesse v de déplacement du fluide et de la section S de la canalisation.

Q.4. Recopier la formule permettant de calculer le débit volumique D_V , en justifiant la réponse par une analyse dimensionnelle ou une analyse des unités.

$$D_V = \frac{v}{S}$$
 ; $D_V = S \cdot v$; $D_V = v^2 \cdot S$

Exercice 3

- **Q.5.** Montrer, par un calcul, que la valeur du débit volumique de l'eau dans la canalisation est $D_V = 1.3 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- **Q.6.** Exploiter la conservation du débit volumique pour montrer que la valeur de la vitesse de l'eau au point B vaut 16 m·s⁻¹.
- Q.7. Nommer le phénomène physique observé au point B responsable de l'aspiration de l'air.
- **Q.8.** Montrer que l'expression de la variation de la pression entre les points A et B $\Delta p = p_{\rm B} p_{\rm A}$ peut s'exprimer :

$$\Delta p = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot \left(v_{\rm A}^2 - v_{\rm B}^2 \right)$$

Q.9. Calculer la valeur numérique de Δp . Commenter.

L'eau contenue dans ce bassin d'orage, dont le taux en dioxygène est de 4 mg·L⁻¹, doit être évacuée, en moins de deux heures, dans une rivière voisine. Elle doit être traitée avant son évacuation. L'aérateur est mis en marche. On considère que l'oxygénation est constante tout au long du processus et que le bassin est un système fermé (pas d'échanges avec l'extérieur).

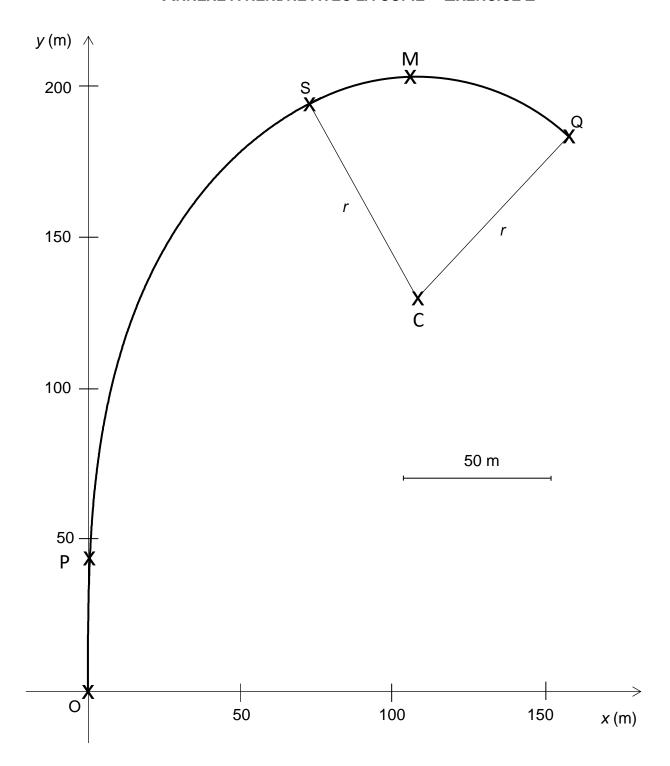
Q.10. Montrer qu'il faut ajouter 344 g de dioxygène à l'eau du bassin pour atteindre un taux de dioxygène de 6 mg·L⁻¹.

L'aérateur permet l'assimilation de 6 mg de dioxygène par litre d'eau brassé.

- **Q.11.** Calculer le volume d'eau qui doit être brassé par l'aérateur pour assimiler la masse de dioxygène nécessaire.
- Q.12. Déterminer si l'oxygénation de l'eau peut être faite en moins de deux heures dans ces conditions.

Annexe

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE - EXERCICE 2



Modèle CCYC : © DNE NOM DE FAMILLE (naissance) : (en majuscules)																					
PRENOM : (en majuscules)																					
N° candidat :	(Les ni		figure		la sen	vo en tie	n si b	osoin.	damaa	dor à :		oillant.		N° (d'ins	crip	tio	n :			
	(Les ni	umeros	ngure	nt sur	ia con	/ocatio	טוו, או ט	esom	Jeman	uer a t	in surv	emant	.)								
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE Né(e) le :																					1.2