

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

CHIMIE. Les secrets de l'anis étoilé

Des données utiles se situent en fin de la partie chimie.

La partie 4 est indépendante des autres.

La badiane chinoise ou **anis étoilé** est le fruit du badanier de Chine. Il est utilisé dans la médecine traditionnelle chinoise. Il forme une étoile à huit branches très caractéristique, d'où le nom d'anis étoilé.

Le pastis est une boisson alcoolisée qui résulte de la **macération de plusieurs plantes dont la réglisse et l'anis étoilé**. Le goût anisé du pastis est dû à une molécule appelée anéthol et présente dans l'anis étoilé.

1- Extraction

L'anéthol est une molécule de formule brute $C_{10}H_{12}O$.

1.1- Calculer la masse molaire de l'anéthol.

1.2- À partir de 50 g d'anis étoilé, on récupère environ 1,9 mL d'huile essentielle de densité 0,88. L'anéthol est le principal constituant de cette huile essentielle. En négligeant les autres composants, déterminer le pourcentage massique de l'anéthol dans l'anis étoilé.

2- Identification

2.1- On rappelle qu'une insaturation peut correspondre à une liaison double ou à un cycle. Calculer le nombre d'insaturations de l'anéthol.

Le spectre RMN de l'anéthol est décrit ci-dessous :

Singulet intégrant pour 3 H vers 3,8 ppm

Doublet intégrant pour 3 H vers 1,9 ppm

Massif intégrant pour 4 H vers 7 ppm

Multiplet intégrant pour 1 H vers 5,5 ppm

Multiplet intégrant pour 1 H vers 6 ppm

- 2.2- La molécule d'anéthol possède un unique cycle disubstitué en 1,4. En déduire une formule plane possible pour l'anéthol. On attribuera les signaux de RMN aux groupes de protons correspondants.

On réalise une hydrogénation suffisamment poussée pour réduire toutes les doubles liaisons (appartenant à un cycle aromatique ou non) obtenir un composé de formule brute $C_{10}H_{20}O$. On obtient un mélange de deux stéréoisomères achiraux notés **H** et **H'**.

- 2.3- Donner une représentation de **H** et **H'**.

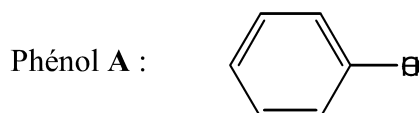
- 2.4- Représenter, en justifiant, la conformation la plus stable du stéréoisomère trans.

L'anéthol possède en réalité 2 stéréoisomères. Seul le stéréoisomère de configuration *E* a un goût anisé. L'autre stéréoisomère a un goût de foin.

- 2.5- Représenter le stéréoisomère présent dans l'anis étoilé.

3- Synthèse

L'extraction de l'anéthol à partir de l'anis n'est pas suffisante pour satisfaire la demande industrielle. On se propose d'en étudier la synthèse à partir du phénol **A**.



Les deux premières étapes de la synthèse consistent en une acylation de FRIEDEL et CRAFTS à l'aide du chlorure de propanoyle en présence de chlorure d'aluminium (III) $AlCl_3$ et en une réaction de WILLIAMSON avec l'iodométhane. On obtient le produit **B**.

- 3.1- Dans quel ordre faut-il réaliser ces deux étapes ? Justifier soigneusement.
- 3.2- Le phénol réagit en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium pour donner l'ion phénolate. Justifier la possibilité de la réaction.
- 3.3- Proposer un mécanisme pour l'acylation. Préciser le produit majoritairement obtenu. Justifier de manière détaillée son obtention préférentielle.

B est ensuite réduit en alcool **C**.

- 3.4- Proposer un réactif pour réaliser cette réduction.
- 3.5- Par quelle réaction peut-on passer de **C** à l'anéthol ? Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier l'obtention privilégiée du stéréoisomère intéressant.
- 3.6- Les deux stéréoisomères sont-ils *a priori* facilement séparables ? En présence de lumière, le stéréoisomère *E* s'isomérisse facilement en stéréoisomère *Z*. Comment conserver le pastis qui contient de l'anéthol ?

4- Préparation d'un pastis

Lors de la fabrication du pastis, chaque plante et chaque épice macère séparément dans des cuves contenant de l'alcool de 30 à 96°. Certains arômes ne peuvent être extraits qu'avec des alcools très forts.

On rappelle que le degré alcoolique d'une solution (notée d°) est le volume (exprimée en millilitres) d'éthanol contenus dans 100 millilitres de cette solution à 20°C.

- 4.1- Il est impossible par distillation d'un mélange eau-alcool d'obtenir de l'alcool pur. Cette méthode permet néanmoins d'obtenir des solutions à fort degré alcoolique. Faire un schéma annoté d'un montage de distillation fractionnée.

On se propose de vérifier le degré alcoolique d'une solution servant à la préparation du pastis. Pour doser l'éthanol présent dans cette solution, on oxyde l'éthanol en acide éthanoïque à l'aide des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

- 4.2- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Un des protocoles utilisés est donné ci-après :

Première phase :

Prélever 5,00 mL de la solution alcoolique diluée dix fois. Ajouter prudemment, en refroidissant le mélange, 5 mL d'acide sulfurique concentré et 50,00 mL d'une solution de dichromate de potassium $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Agiter pendant 20 minutes.

Seconde phase

L'excès de dichromate est dosé par une solution de sel de MOHR contenant des cations fer(II) à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter quelques gouttes de diphénylaminosulfonate de baryum.

On observe que la solution initialement violette passe au vert émeraude pour un volume de 5,70 mL.

- 4.3- Nommer l'appareil de verrerie avec lequel on prélève les 5 mL de solution alcoolique. Même question pour les 5 mL d'acide sulfurique. Justifier brièvement votre choix.
- 4.4- Pourquoi agite-t-on quelques minutes avant de passer à la seconde phase ?
- 4.5- Montrer par une équation de réaction que le dichromate donne de l'acide chromique H_2CrO_4 en milieu acide. Donner une représentation de LEWIS de l'acide chromique H_2CrO_4 et de l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- . Préciser la géométrie de l'ion HCrO_4^- et commenter les longueurs de liaison Cr—O dans cette espèce.
- 4.6- Écrire la demi-équation redox pour l'indicateur coloré.
- 4.7- Justifier brièvement le fait que le diphénylaminosulfonate de baryum constitue un indicateur rédox convenable.
- 4.8- Calculer la quantité d'anions dichromate en excès, c'est-à-dire la quantité de dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol. En déduire la quantité d'éthanol dosé.
- 4.9- Déterminer la concentration en alcool dans la solution testée. En déduire le degré alcoolique de cette solution.
- 4.10- Les composés contenant du chrome(VI) sont cancérogènes. Quelles précautions faut-il prendre lors de leur évacuation en fin de manipulations ?

Données :

Numéro atomique

Cr : Z = 24

O : Z = 8

Masses molaires en g.mol⁻¹

C : 12

H : 1

O : 16

Masse volumique de l'éthanol à 20°C : $\rho = 0,790 \text{ kg.L}^{-1}$

$(RT/F) \cdot \ln(x) \approx 0,06 \cdot \log(x)$ à 25 °C

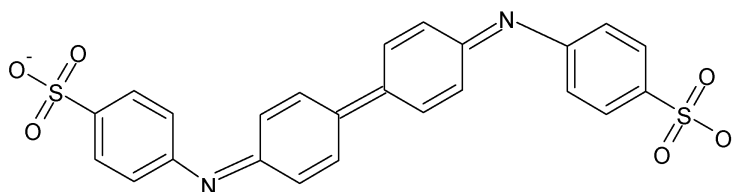
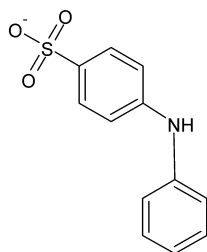
Potentiel standard d'oxydoréduction à 25°C :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 1,33 V

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,19 V

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique 0,68 V

Formes réduite et oxydée du diphénylaminosulfonate de baryum : $E^\circ = 0,85 \text{ V}$ au pH de l'expérience :



Données RMN :

	CH ₃ -C	CH ₃ -O	CH ₃ -C=C	Ar-H	CH ₂ =C	R-CH=C
δ (ppm)	0,9	3,3-4,0	1,5-1,9	6,0-8,5	4,5-5,5	4,8-6,0

Ar symbolise un cycle aromatique

PHYSIQUE

Les parties A et B sont indépendantes. Dans chacune des parties, des questions sont indépendantes.

Des données utiles sont en fin d'énoncé.

A- Surveiller sa tension

Pour surveiller la tension de ses patients, le médecin utilise un stéthoscope. L'appareil est placé au niveau du pli du coude à l'écoute de l'artère humérale. En gonflant le brassard à une pression supérieure à la pression maximale, l'artère du bras est alors occluse. On dégonfle celui-ci progressivement et lorsque la pression de gonflage équivaut à la pression systolique (ou maximale), l'artère s'ouvre par intermittence ce qui se manifeste par l'apparition d'un bruit de battements dans le stéthoscope : ces bruits, appelés « bruits de KOROTKOFF », sont dus aux turbulences de l'écoulement du sang, gêné par la pression du brassard. Lorsque la pression du brassard devient inférieure à la pression minimale (diastolique), l'artère est alors ouverte en permanence : le flux turbulent devient laminaire et les bruits disparaissent.

1- Écoulement d'un fluide visqueux

Le sang peut être considéré comme un fluide visqueux incompressible, en mouvement dans des tubes cylindriques de rayons a_i (artères, capillaires, veines).

Sa viscosité dynamique est liée à la densité des globules rouges, on retiendra la valeur moyenne suivante : $\eta = 2,1 \cdot 10^{-3}$ Pl. Sa masse volumique vaut $\rho = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1.1- Qu'entend-t-on par « écoulement turbulent » et « écoulement laminaire » ?
- 1.2- Rappeler la loi de POISEUILLE en précisant la signification des notations utilisées. Vérifier son homogénéité et indiquer ses conditions de validité.
- 1.3- Faire un schéma du profil de vitesse de l'écoulement d'un fluide parfait dans un tube cylindrique.
- 1.4- Que devient ce profil pour un écoulement laminaire d'un fluide visqueux ? On précisera le sens de la perte de charge sur ce deuxième schéma.
- 1.5- On appelle résistance hydraulique R_h le rapport entre la perte de charge et le débit volumique du fluide visqueux incompressible. Donner l'expression de R_h en fonction de a_i , η , et la longueur L du tube cylindrique considéré.

2- Pression sanguine chez un sujet sain

Les pressions indiquées sont en réalité les différences avec la pression atmosphérique. En effet, l'ensemble du système cardiovasculaire est en surpression par rapport à l'atmosphère.

- 2.1- La tension artérielle pour un adulte normal au repos est de 13-8 (Pression systolique – Pression diastolique). Ces grandeurs sont traditionnellement données en cm de mercure (cm Hg). Indiquer leurs valeurs en Pascal. Pour ce faire, on rappellera la différence de pression, au sein d'un tube rempli de mercure, entre deux points séparés par une hauteur de 1 cm.

Pour l'homme normal au repos, on mesure les pressions suivantes :

- Pression à la sortie du ventricule gauche (aorte) : 13,5 kPa
- Pression à l'entrée des capillaires : 3,5 kPa
- Pression à la sortie des capillaires : 2,5 kPa
- Pression dans la veine cave : 1,0 kPa

2.2- En admettant que le débit moyen du sang est constant et égal à $9,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, évaluer les résistances hydrauliques :

- a- Du système artériel R_{ha}
- b- Des capillaires R_{hc}
- c- Du système veineux R_{hv}

2.3- Où a lieu la majorité de la perte de charge ?

2.4- En supposant que ces résistances sont additives, calculer la résistance hydraulique totale du circuit systémique.

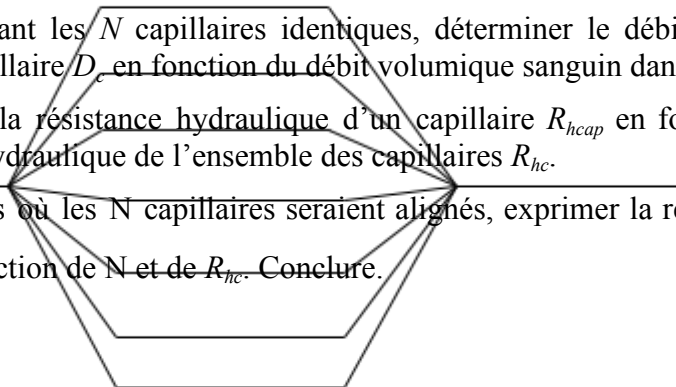
On voudrait calculer la résistance hydraulique d'un seul capillaire. Pour cela, on considère le réseau suivant de capillaires :

Artère

Capillaires

Veine

- 2.5- En considérant les N capillaires identiques, déterminer le débit volumique sanguin dans un capillaire D_c en fonction du débit volumique sanguin dans l'aorte D_a .
- 2.6- En déduire la résistance hydraulique d'un capillaire R_{hcap} en fonction de N et de la résistance hydraulique de l'ensemble des capillaires R_{hc} .
- 2.7- Dans les cas où les N capillaires seraient alignés, exprimer la résistance hydraulique R'_{hc} en fonction de N et de R_{hc} . Conclure.

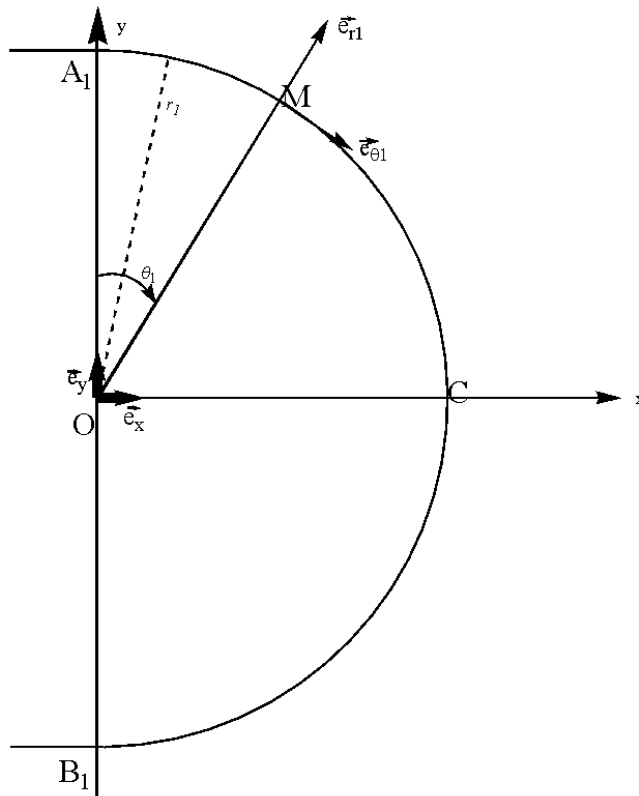


B- Un trajet en automobile

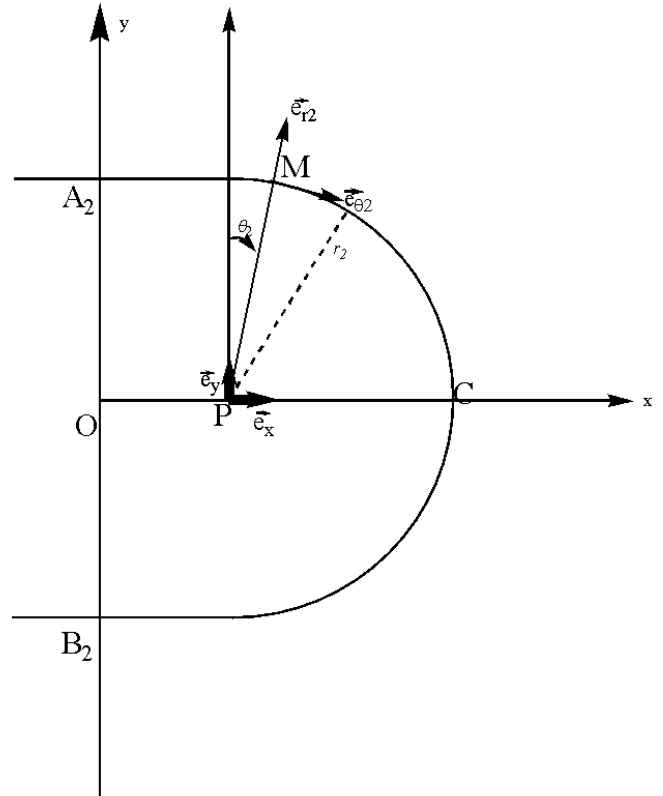
1- Virage

Un automobiliste souhaite déterminer la façon la plus opportune pour négocier les virages présents sur le parcours. Deux possibilités extrêmes s'offrent à lui :

La trajectoire (L_1) ou (A_1CB_1) correspond à un demi-cercle de centre O et de rayon $r_1 = 95$ m.



La trajectoire (L_2) ou (A_2CB_2) comprend un demi-cercle de centre P et de rayon $r_2 = 80$ m ainsi que deux segments. $OP = 15$ m.



Les schémas des trajectoires représentés ci-dessus ne sont pas à la même échelle.

On appelle $\mathcal{R}$ le référentiel ($O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$). Le but est de déterminer quelle est la trajectoire la plus rapide (L_1) ou (L_2).

1.1- Calculer les longueurs L_1 et L_2 des trajectoires.

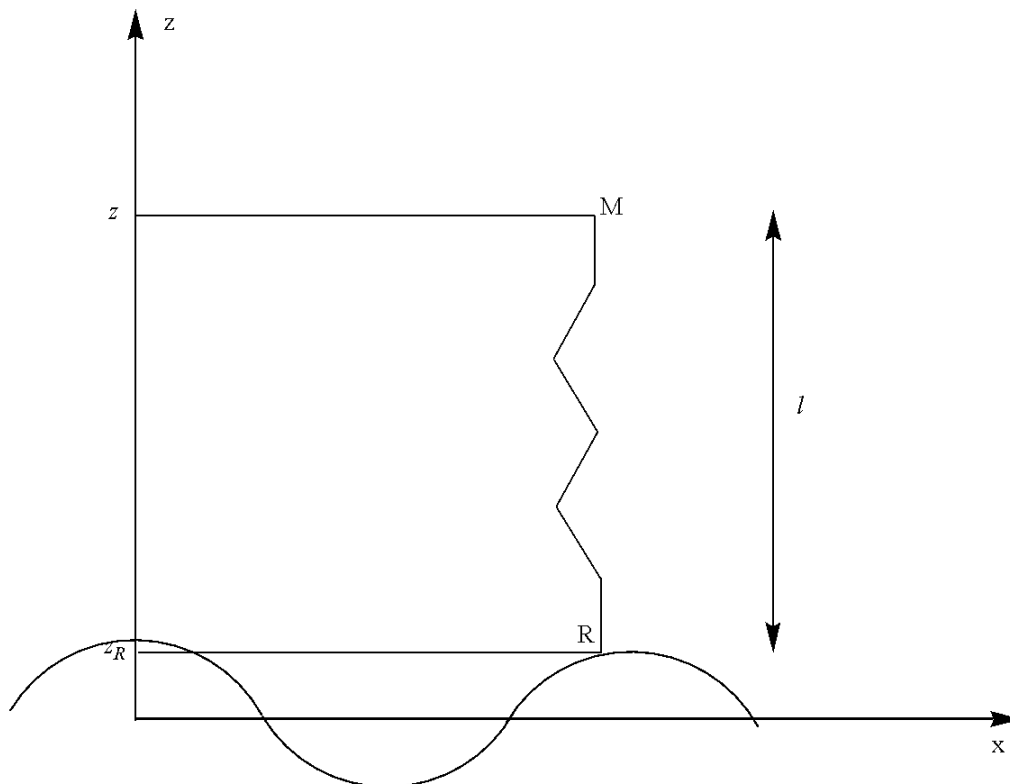
On considère que la voiture roule à une valeur constante de la vitesse v . L'automobiliste ne souhaite pas subir une valeur de l'accélération supérieure à $7,8 \text{ m.s}^{-2}$.

- 1.2- Pour chaque trajectoire, exprimer le vecteur vitesse en coordonnées cylindriques en fonction du rayon (r_1 ou r_2) et, éventuellement, de la vitesse angulaire ($\dot{\theta}_1$ ou $\dot{\theta}_2$). Pour (L_2), on peut envisager plusieurs cas, suivant les domaines de x ou y .
- 1.3- Pour chaque trajectoire, exprimer le vecteur accélération en coordonnées cylindriques en fonction du rayon de la trajectoire et de la vitesse angulaire. Pour (L_2), on peut envisager plusieurs cas, suivant les domaines de x ou y .

- 1.4- Écrire la relation qui exprime la valeur de l'accélération en fonction de la valeur de la vitesse et du rayon.
- 1.5- En déduire la valeur maximale de la vitesse, exprimée en km.h^{-1} , autorisée sur chacune des trajectoires de manière à ce que l'accélération reste inférieure à celle désirée par l'automobiliste ($7,8 \text{ m.s}^{-2}$).
- 1.6- Quelle est la trajectoire la plus rapide ?

2- Route en mauvais état

L'automobiliste arrive sur une route en mauvais état. On considérera que cette route a le profil sinusoïdal ci-dessous :



La voiture se déplace toujours à une valeur de la vitesse constante v .

De manière à simplifier l'étude, on ne considère que le quart du véhicule, supposé ponctuel (point M) et de masse m . Cette partie de voiture repose à l'extrémité supérieure d'un ressort de longueur à vide l_0 et de raideur k qui coulisse dans un fluide visqueux. L'extrémité du ressort coïncide avec la roue, elle aussi supposée ponctuelle et notée R. La roue suit exactement le profil de la route.

On note z_R l'ordonnée de la roue et z celle de la voiture. Le profil de la route a pour équation $z_R(x) = a \cdot \cos(\alpha \cdot x)$. La force de frottement fluide exercée en M s'écrit :

$$\vec{f} = -\lambda(\dot{z} - \dot{z}_R) \cdot \vec{e}_z$$

- 2.1- Établir l'expression de $z_R(t)$ en fonction du temps t , de a , α et v .
- 2.2- Exprimer la longueur l du ressort en fonction de z et z_R .
- 2.3- Faire le bilan des forces exercées en M et les exprimer.

- 2.4- Établir l'équation différentielle vérifiée par $z(t)$.

3- Freinage de la voiture

L'automobiliste arrive sur une autoroute, où il roule à la vitesse constante de 130 km.h^{-1} . À cause de travaux sur cette autoroute, il doit freiner et sa vitesse atteint 70 km.h^{-1} . On constate dans ces conditions que les disques de frein s'échauffent. La masse de sa voiture est de 1300 kg .

- 3.1- Calculer la différence d'énergie cinétique responsable de l'échauffement des disques de freinage.
- 3.2- Calculer la température finale θ_f des disques de frein. On considérera que chacun des quatre freins est un disque homogène en acier de 25 cm de diamètre d et de 10 mm d'épaisseur e . Les freins sont initialement à $\theta_i = 40^\circ\text{C}$. Dans cette question, on considère que la transformation est isobare et adiabatique pour un système judicieusement choisi.
- 3.3- En réalité, la température finale des disques n'est que de 100°C . Évaluer les pertes thermiques Q_{perte} .

Données :

$$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

$$\text{Masse volumique de l'acier } \rho_{\text{acier}} = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{Capacité thermique isobare massique de l'acier : } C_p = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\text{Masse volumique du mercure } \rho_{\text{Hg}} = 13,6.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

FIN DE L'ÉPREUVE