

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2011

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

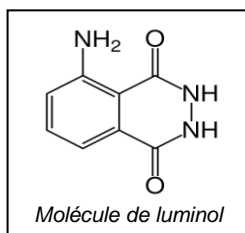
DURÉE de L'ÉPREUVE : 3 h 30 - COEFFICIENT : 8

L'usage d'une calculatrice EST autorisé
Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte un exercice de CHIMIE, et deux exercices de PHYSIQUE présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9, y compris celle-ci.

La page d'annexe (page 9) 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.



Le luminol ou 5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione est un composé organique de formule brute $C_8H_7N_3O_2$. Sa réaction avec certains oxydants conduit à l'émission d'une lumière d'un éclat bleu caractéristique. On parle de chimiluminescence.

L'oxydant habituellement utilisé est l'eau oxygénée $H_2O_2(aq)$. On obtient alors après réaction des ions aminophthalate, du diazote et de l'eau.

Les ions aminophthalate sont dans ce cas dans un état excité. Ils vont retrouver leur état de repos en « dégageant leur surplus d'énergie » sous forme de photons, ce qui se traduit par l'émission d'une lumière bleue.

Toutefois, **cette réaction est très lente, elle se compte en mois ... Par contre, elle se produit rapidement en présence d'un composé ferrique, c'est-à-dire un composé contenant des ions fer III.**

L'hémoglobine des globules rouges du sang contient des ions fer III. Le luminol va servir à détecter des traces de sang, même infimes, diluées par lavage ou séchées.

Après avoir assombri les lieux, les techniciens de la police scientifique pulvérisent un mélange de luminol et d'eau oxygénée. Au contact des endroits où du sang est tombé, des chimiluminescences apparaissent avant de s'éteindre environ 30 secondes après. Un appareil photo mis en pose lente permet de localiser ces traces.

D'après le site : <http://la-science-rattrape-jack>.

Données :

- Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- La loi des gaz parfaits s'écrit : $P.V = n.R.T$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ SI}$

1 . La lumière émise est une lumière bleue.

1.1. Quelques définitions

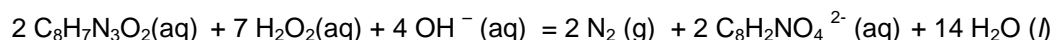
- 1.1.1. À quel domaine, mécanique ou électromagnétique, une onde lumineuse appartient-elle ?
- 1.1.2. Concernant le milieu de propagation, en quoi ces deux types d'onde se différencient-ils ?

1.2. La longueur d'onde de l'onde émise est voisine de 400 nm.

- 1.2.1. Quelle énergie un photon émis transporte-t-il lors de la désexcitation des ions aminophthalate ?
- 1.2.2. Cette valeur serait-elle plus élevée si la lumière émise était rouge ? Justifier.

2 . La réaction produite est une réaction d'oxydoréduction.

L'équation de la réaction s'écrit :



Pour illustrer cette réaction, trois solutions sont préparées :

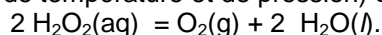
- une solution S_1 avec 1g de luminol, 250 g d'hydroxyde de sodium NaOH (s) et de l'eau distillée.
- une solution S_2 avec 5 g de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ (s) et 250 mL d'eau distillée.
- une solution S_3 constituée de 0,5 mL d'eau oxygénée à 110 volumes.

Les solutions S_1 et S_2 sont mélangées dans un bécher puis la solution S_3 est ajoutée. Le mélange réactionnel a un volume $V = 350 \text{ mL}$.

On constate qu'avant l'ajout de la solution S_3 , le mélange est jaune et qu'après, des taches bleues apparaissent.

2.1. L'eau oxygénée joue le rôle de l'oxydant. Qu'appelle-t-on oxydant ?

2.2. Le titre d'une eau oxygénée exprime le volume de dioxygène (mesuré en litres dans les conditions normales de température et de pression) que peut libérer un litre d'eau oxygénée lors de la réaction de dismutation :



Ainsi, une eau oxygénée à 110 volumes a une concentration molaire $C = 9,8 \text{ mol. L}^{-1}$.

On veut vérifier la concentration molaire de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette solution est diluée 10 fois. On obtient la solution S_R , de concentration molaire C_R . Un prélèvement $V_R = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution est dosé par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration molaire $C_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les couples mis en jeu sont les suivants : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2.2. Rappeler la définition de l'équivalence. Comment l'équivalence est-elle repérée dans ce dosage ?

2.2.3. Le volume de solution de permanganate de potassium acidifié versé à l'équivalence est $V_E = 8,0 \text{ mL}$. En déduire la concentration C_R de la solution diluée S_R et vérifier que la concentration de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes est voisine de celle annoncée. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

3. La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée est une transformation lente.

La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée est réalisée maintenant dans une enceinte fermée. On rappelle que le mélange réactionnel a un volume $V = 350 \text{ mL}$.

La formation de diazote crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.

Grâce à un capteur de pression, on mesure, en fonction du temps, la valeur de la pression P à l'intérieur de l'enceinte.

Soit P_0 la pression due à l'air régnant initialement dans l'enceinte, $T = 300 \text{ K}$ la température du milieu (supposée constante durant l'expérience) et $V_{\text{gaz}} = 2,1 \text{ L}$, le volume de gaz contenu dans l'enceinte. Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

3.1.

3.1.1. Exprimer P_0 en fonction de $n(\text{air})$, V_{gaz} , R et T si $n(\text{air})$ est la quantité de matière d'air initialement présente dans l'enceinte. Soit $n_{(\text{N}_2)}$ la quantité de matière de diazote formé au cours de la réaction.

3.1.2. Exprimer P en fonction de $n_{(\text{air})}$, $n_{(\text{N}_2)}$, V_{gaz} , R et T .

3.1.3. En déduire l'expression de la surpression $P - P_0$

3.2. Soit n_1 et n_2 les quantités initiales de matière de luminol et d'eau oxygénée. Les ions hydroxydes $\text{HO}^-(\text{aq})$ sont introduits en excès. Compléter le tableau d'avancement simplifié donné en document 1 sur l'**annexe page 9/9 à rendre avec la copie**. Déterminer la valeur de l'avancement maximum noté x_{max} .

Dans ce tableau, la quantité de diazote **correspond exclusivement au diazote produit par la réaction**.

3.3. Etablir la relation entre x l'avancement de la réaction, la surpression $(P - P_0)$, V_{gaz} , R et T .

3.4. On mesure, dans l'état final, une surpression de 1660 Pa . Retrouver la valeur x_{max} de l'avancement maximal.

3.5. Un logiciel permet de traiter les mesures de pression P afin d'obtenir la courbe $x = f(t)$ donnée en **document 2** sur l'**annexe page 9/9 à rendre avec la copie**. La tangente (T) à l'origine a été tracée.

3.5.1. La vitesse volumique de réaction à la date t est donnée par la relation $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ où x est l'avancement

de la réaction à cette date et V le volume du mélange réactionnel.

Comment évolue cette vitesse en fonction du temps ? Comment expliquer cette évolution ?

3.5.2. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer approximativement à partir de la courbe $x = f(t)$.

4. La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée devient rapide en présence d'un composé ferrique.

4.1. Les ions fer III jouent le rôle de catalyseur. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

4.2. Expliquer, en deux ou trois lignes, pourquoi cette transformation, dont la vitesse est accrue, est intéressante en criminologie.

EXERCICE 2 : PILE AU LITHIUM ET SUPER CONDENSATEUR (5,5 points)

Un sondage réalisé en ligne auprès de 1873 personnes du 22 au 27 septembre 2010, révèle que 65% des français seraient prêts à acheter une voiture électrique et ce pourcentage atteint même 72% si l'on considère la tranche des 25-34 ans.

Ce sondage s'intéresse également à l'échéance d'achat. Il souligne une donnée importante : 64% des personnes interrogées sont prêtes à acheter un véhicule électrique d'ici 5 à 10 ans !

Cependant, la première raison qui bloque les Français à opter pour la voiture électrique est le nombre encore insuffisant de bornes de recharge (92% des personnes interrogées).

Dans ce contexte, les constructeurs doivent donc en priorité gérer le délicat problème du stockage de l'énergie électrique de leurs véhicules.

Aujourd'hui, deux grandes tendances semblent se dessiner : l'utilisation de batteries au lithium et celle de supercondensateurs.

Nous nous proposons d'étudier ces 2 technologies.

Les deux parties sont indépendantes

PARTIE 1 : Accumulateur au Lithium

Un accumulateur est un système chimique qui fonctionne comme une pile (générateur), lorsqu'il se décharge et qui a la possibilité d'être rechargé comme une batterie de voiture classique (d'où le nom impropre de « pile rechargeable ») ; il se comporte alors comme un récepteur.

Les recherches actuelles pour les véhicules électriques tendent à utiliser des accumulateurs « Li-ion » dans lesquels l'élément lithium est apporté sous forme ionique par le composé LiFePO_4 . La tension de fonctionnement de ces accumulateurs est de l'ordre de $U_{PN} = 3,3 \text{ V}$. Leur temps de recharge a été considérablement diminué mais reste malgré tout encore environ de trois heures.



1.1 On s'intéresse d'abord à la « recharge » de l'accumulateur sur lequel le fabricant a indiqué une quantité d'électricité $Q = 4,32 \text{ kC}$.

1.1.1 Après avoir donné les expressions littérales, déterminer la valeur de l'intensité du courant nécessaire à cette recharge, si elle s'effectuait pendant une durée $\Delta t = 20 \text{ s}$.

1.1.2 Les valeurs d'intensité de courant usuellement utilisées au laboratoire permettraient-elles une durée de recharge aussi courte ?

1.2 On s'intéresse maintenant à la « décharge » de l'accumulateur.

1.2.1 L'ion lithium appartient au couple $\text{Li}^+_{(aq)} / \text{Li}_{(aq)}$ et constitue la borne positive de l'accumulateur. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit à cette électrode, et donner le nom de cette électrode.

1.2.2 La transformation qui se produit dans la pile est-elle spontanée ou forcée ? (La nature de cette transformation n'est pas demandée). Au cours du fonctionnement de la pile, le quotient de réaction est-il supérieur ou inférieur à la constante d'équilibre de la réaction qui a lieu au sein de l'accumulateur ?

1.2.3 En considérant la décharge totale de l'accumulateur, calculer la quantité d'ions Li^+ consommée.

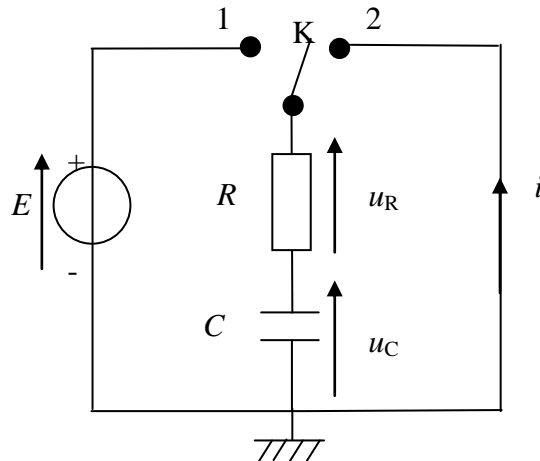
Données : $1 F = 96500 \text{ C}$; $M_{\text{Li}} = 7,0 \text{ g.mol}^{-1}$

PARTIE 2 : Le Supercondensateur

Le supercondensateur implanté dans un véhicule électrique se différencie d'un condensateur électrochimique classique par sa capacité à accumuler une grande quantité d'énergie (par exemple pendant les phases de freinage et d'accélération). Ils sont donc capables d'envoyer à un appareil électrique une puissance élevée pendant un temps court, ce que ne permet pas une batterie. Ces supercondensateurs stockent une quantité d'énergie plus faible qu'une batterie mais ils la restituent plus rapidement. Ils ont une durée de vie plus longue, peuvent fonctionner dans des conditions de températures plus extrêmes et sont plus légers, plus faciles à entreposer et à entretenir. **Ils peuvent se recharger en $\Delta t = 6 \text{ min}$.**



Pour étudier un tel condensateur de capacité C , on le monte dans un circuit en série avec un conducteur ohmique de résistance $R = 1,0 \Omega$. On considèrera qu'à l'instant $t = 0$, date de basculement de l'interrupteur de la position 1 à la position 2, le condensateur est totalement chargé sous une tension $E = 2,5 \text{ V}$.



- 2.1 Rappeler l'expression de la constante de temps τ d'un circuit RC et montrer, par une analyse dimensionnelle, que τ est homogène à un temps.
- 2.2 On considère que le condensateur a été totalement chargé après une durée $\Delta t = 5 \tau$. En déduire la valeur de τ puis celle de la capacité C de ce condensateur. Cette valeur de capacité est-elle fréquemment rencontrée au laboratoire ?

Le circuit est orienté dans le sens du courant précisé dans le schéma ci-dessus : le condensateur et le conducteur ohmique sont alors en convention récepteur.

- 2.3 Rappeler la relation qui lie l'intensité $i(t)$ à la dérivée de la charge $q(t)$ par rapport au temps.
- 2.4 En appliquant la loi des tensions à ce circuit, établir l'équation différentielle vérifiée par la tension $u_C(t)$.
- 2.5 La solution de cette équation est de la forme $u_C(t) = A.e^{-t/\beta}$. Déterminer :
 - 2.5.1 l'expression de β ;
 - 2.5.2 l'expression de A ;
 - 2.5.3 l'expression finale de $u_C(t)$.
- 2.6 Donner l'expression littérale de $i(t)$ en fonction de E , R et C . Quel est le sens réel du courant pendant la décharge du condensateur ?

EXERCICE 3 : SCIENCE APPLIQUÉE... (4 points)

Peut-on produire un **son très aigu** à la limite du supportable **avec une simple tige en aluminium** ? Grâce à la physique des ondes sonores, c'est parfaitement possible. Cette expérience étonne un grand nombre de personnes, les physiciens eux-mêmes !

Dans une tige métallique, on peut avoir plusieurs mouvements de vibration qui engendrent un son.

- L'onde est transversale : la tige oscille autour de son axe. Déformer une tige selon ce mouvement demande peu de force. La vibration est de faible énergie d'où un son de basse fréquence (note grave). C'est le même phénomène qui se produit quand un marteau frappe une plaque de xylophone.



- L'onde est longitudinale : la tige se contracte et se dilate le long de son axe. Il faut plus d'énergie pour imposer ce mouvement à la tige. La vibration demande plus d'énergie d'où un son de fréquence élevée (note aiguë). C'est le même phénomène qui se produit quand un archet glisse sur la corde d'un violon.



[...] On peut ainsi, à l'aide de plusieurs tiges, fabriquer un instrument de musique à condition de respecter les contraintes imposées par la **gamme tempérée de Bach**.

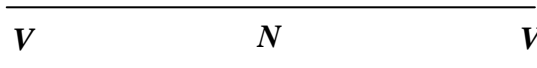
Une gamme musicale est déterminée par les écarts de fréquence entre les notes qui composent la gamme. Il existe un grand nombre de gammes selon leur origine culturelle.

La gamme utilisée dans la musique occidentale est basée sur « la gamme au tempérament égal » ou encore la « gamme tempérée » inventée par Jean-Sébastien Bach.

D'après le site : www.scienceamusante.net

Dans cet exercice, l'onde est longitudinale et se propage à la vitesse v dans la tige. La section des tiges est un paramètre constant dans tout l'exercice.

La tige est le siège d'ondes stationnaires. Elle se comporte comme une colonne d'air de longueur L ouverte aux deux extrémités. Elle oscille à la fréquence f_0 dans son mode fondamental. Son état vibratoire peut alors être représenté de la manière suivante :



1. Une tige qui « siffle »

1.1. La tige est le siège d'ondes stationnaires.

1.1.1. L'onde est longitudinale. Donner une définition de ce type d'onde.

1.1.2. Qu'appelle-t-on onde stationnaire ?

1.1.3. Quelle relation existe-t-il entre le mode fondamental et les autres harmoniques ?

1.1.4. Définir ce qu'on appelle nœud de vibration.

1.1.5. On note λ la longueur d'onde du son de fréquence f . Exprimer λ en fonction de la longueur L de la tige.

1.2. À l'aide d'un microphone, on visualise sur l'écran d'un oscilloscope une tension électrique, image du mouvement vibratoire de la tige.

1.2.1. Qu'appelle-t-on hauteur d'un son ?

1.2.2. La tige est en aluminium

La fréquence du mode fondamental est égale à 2093 Hz.

Parmi les spectres en fréquence proposés en **figure 1** et **figure 2 ci-dessous**, lequel correspond au son émis, sachant qu'il s'agit d'un son pur ?

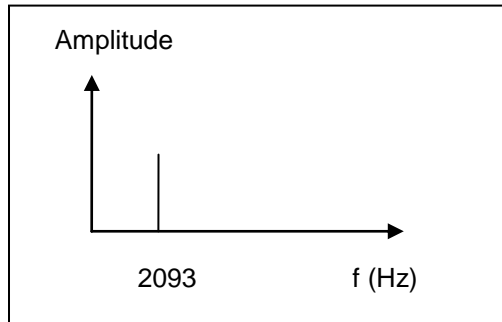


Figure 1

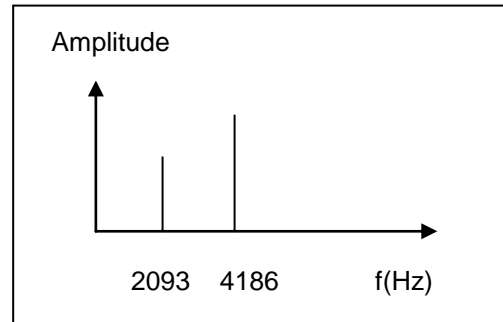


Figure 2

1.3. La vitesse de propagation v du son à l'intérieur d'un matériau dépend de certains paramètres, notamment de la masse volumique de ce matériau.

Répondre par « vrai » ou « faux » aux affirmations ci-dessous, en justifiant son choix.

1.3.1. **Affirmation 1** : Les tiges de même matériau et de longueurs différentes donnent des notes différentes : la note est plus grave quand la tige est plus longue.

1.3.2. **Affirmation 2** : La tige en aluminium donne une note plus aiguë que la tige en laiton de même longueur.

On donne les valeurs de la vitesse du son dans l'aluminium et dans le laiton.

Matériau	v (m/s)
Aluminium	voisine de 4190
Laiton (70% Cu, 30% Zn)	voisine de 3470

2 . Des tiges musicales

Dans la gamme de Bach, il y a 12 notes séparées chacune d'un intervalle appelé « demi-ton » (voir **figure 3, page 8**).

La fréquence f_0 est la fréquence de la note « do » donnée par la tige n°0 de longueur L_0 .

La fréquence f_{12} est la fréquence de la même note à l'octave supérieure. Cette note sera donnée par la tige n°12 de longueur L_{12} .

Par définition de l'octave, $f_{12} = 2 f_0$.

Par conséquent, si k est le rapport de fréquences de deux notes consécutives, k est égal à $2^{1/12}$.

k est appelé intervalle ou degré ou demi-ton. Il est indépendant du couple de notes qui se suivent, d'où le nom de « gamme tempérée » ou « tempérament égal » pour cette gamme (tempérament = accord).

	1/2 ton 1/2 ton 1/2 ton												
Fréquence (Hz)	$f_0=2093$	f_1		2637		2793		3136		3520		3951	4186
Note	do	do #	ré	ré #	mi	fa	fa #	sol	sol #	la	la #	si	do
Numéro de la tige	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Longueur de la tige	L_0	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8	L_9	L_{10}	L_{11}	L_{12}

Figure 3 : une octave divisée en douze intervalles ou demi-tons

2.1. Rappeler la relation qui existe entre la longueur L d'une tige, la vitesse v de propagation de l'onde dans la tige et la fréquence f du son émis.

2.2. La tige numéro 0 a pour longueur $L_0 = 1,00$ m.

Elle vibre dans son mode fondamental à la fréquence $f_0 = 2093$ Hz (voir **figure 3**).

Par définition de la gamme tempérée de Bach, la fréquence f_1 de la tige n° 1 de longueur L_1 est donnée par la relation $f_1 = 2^{1/12} f_0$. Montrer que la longueur L_1 s'écrit : $L_1 = L_0 / 2^{1/12}$.

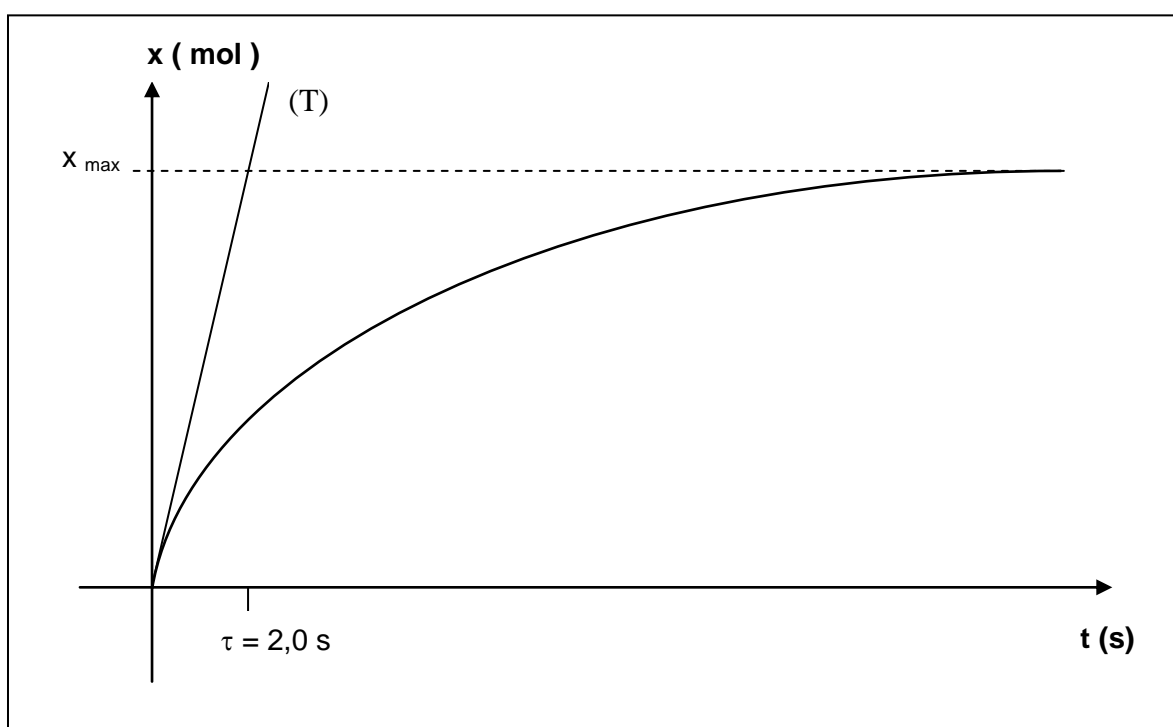
2.3. Ces relations s'écrivent pour la tige n : $f_n = 2^{n/12} f_0$ et $L_n = L_0 / 2^{n/12}$. En s'aidant du tableau ci-dessous, quelle serait la fréquence de la tige la plus courte ? Retrouve-t-on la valeur donnée pour la définition de l'octave, donnée page 7 ?

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$2^{n/12}$	1,00	1,06	1,12	1,19	1,26	1,33	1,41	1,50	1,59	1,68	1,78	1,89	2,00
$2^{-n/12}$	1,00	0,94	0,89	0,84	0,79	0,75	0,71	0,67	0,63	0,60	0,56	0,53	0,50

ANNEXE DE L'EXERCICE 1 :

Avancement		$2 \text{ C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2(\text{aq}) + 7 \text{ H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \dots = 2 \text{ N}_2(\text{g}) + \dots$		
Etat initial	0	$n_1 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$n_2 = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	
Etat intermédiaire	x			
Etat final	x_{max}			

Document 1 : Tableau d'avancement simplifié



Document 2 : Courbe $x = f(t)$