

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2012

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

L'usage des calculatrices EST autorisé

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Les données sont en italique.

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

- I. LUMIÈRE ET ANALYSE (6,5 points)
- II. LA SUSPENSION DE LA 2 CV CITROËN (5,5 points)
- III. TRAITEMENT ÉLECTROLYTIQUE DES OBJETS FERREUX (4 points)

EXERCICE I : LUMIÈRE ET ANALYSE (6,5 points)

L'analyse spectrale a permis dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle de découvrir de nouveaux éléments chimiques. Deux savants Kirchhoff et Bunsen ont grandement participé à ces découvertes en réalisant à l'aide d'un spectromètre (**figure 1**) les spectres d'émission de nombreux éléments chimiques.

1. Système dispersif d'un spectromètre à prisme

Un spectromètre à prisme permet de faire l'analyse spectrale d'une source lumineuse. Il est notamment composé d'un prisme qui réalise la dispersion de la lumière issue de la source lumineuse.

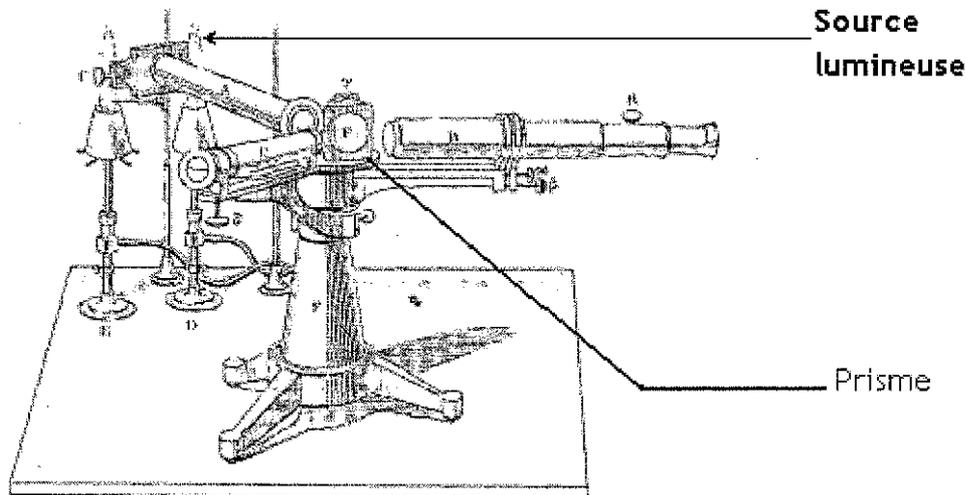


Figure 1 (Planche III Annales de chimie et physique T64, 1862)

1.1. Définir l'indice de réfraction d'un milieu transparent en fonction des célérités de la lumière dans le vide c et dans le milieu v .

1.2. La fréquence est-elle modifiée quand une radiation passe d'un milieu transparent dans un autre ?

1.3. En s'aidant des questions précédentes et sachant que l'indice de réfraction d'un prisme dépend de la longueur d'onde de la radiation monochromatique qui le traverse, donner la définition d'un milieu dispersif.

2. Analyse du spectre de raies du césium

En 1861, Kirchhoff et Bunsen mettent en évidence un nouvel élément, le césium, grâce à son spectre de raies. (**figure 2**).

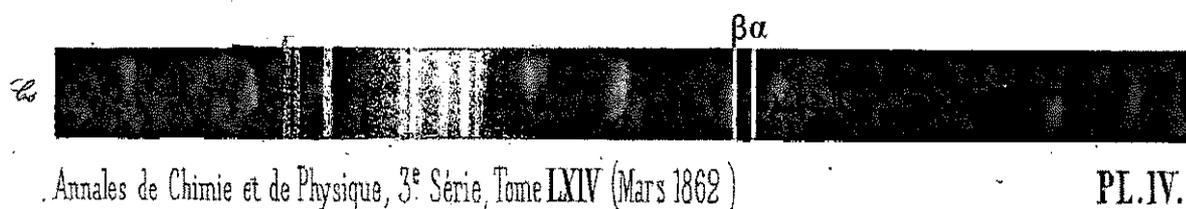


Figure 2

Dans ce spectre deux raies sont particulièrement lumineuses, les raies notées α et β de longueurs d'onde respectives $\lambda_{\alpha} = 459 \text{ nm}$ et $\lambda_{\beta} = 455 \text{ nm}$.

- 2.1. À quel domaine (visible, ultraviolet ou infrarouge) appartiennent les raies α et β ? Justifier.
 2.2. La lumière analysée est-elle monochromatique ou polychromatique ? Justifier.
 2.3. Quelle relation existe-t-il entre la fréquence ν d'une radiation et sa longueur d'onde λ dans le vide ?
 2.4. Quelle est la fréquence ν de la raie α ?

Donnée : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

On note E l'énergie du photon émis lors d'une transition énergétique d'un atome.

- 2.5. Donner l'expression littérale de E en fonction de la longueur d'onde λ de la radiation lumineuse émise dans le vide, de la constante de Planck h et de la célérité de la lumière dans le vide c .
 2.6. On donne en **ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)** le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de césium.

2.6.1. Indiquer sur le diagramme l'état fondamental et les états excités.

On considère maintenant la raie α du spectre d'émission du césium.

2.6.2. Calculer l'énergie ΔE (en eV) qui correspond à l'émission de cette radiation.

Données : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$.

2.6.3. Indiquer par une flèche, sur le diagramme de l'**ANNEXE 1**, la transition correspondante.

2.7. L'atome de césium dans l'état E_0 reçoit maintenant une radiation lumineuse dont le quantum d'énergie correspond à 2,39 eV.

2.7.1. Cette radiation lumineuse peut-elle interagir avec l'atome de césium dans l'état E_0 ? Justifier.

2.7.2. La raie associée à cette transition est-elle une raie d'absorption ou une raie d'émission ? Justifier.

3. Spectrophotométrie

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée.

On utilise ici la spectrophotométrie pour vérifier expérimentalement la concentration massique en vanilline d'un échantillon commercial de vanille liquide.

On considère la vanilline contenue dans un volume $V = 1 \text{ mL}$ de vanille liquide. On place ce volume dans une fiole jaugée de 250 mL, puis on complète la fiole jusqu'au trait de jauge avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On appelle S_1 cette solution.

3.1. Par quel facteur a-t-on dilué la vanilline présente dans l'échantillon commercial ?

3.2. Écrire l'équation de la réaction entre la vanilline et les ions hydroxyde.

Données : Couple vanilline/ion vanillinate : HVan/Van^- ; couple eau/ion hydroxyde : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

On admettra dans la suite que la réaction précédente est totale et que les ions hydroxydes sont en large excès.

Afin d'obtenir une courbe d'étalonnage, on mesure l'absorbance de 5 échantillons de concentration connue en ions vanillinate.

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Concentration (c) en ions Van^- en mol.L^{-1}	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance (A)	1,35	1,08	0,81	0,54	0,27

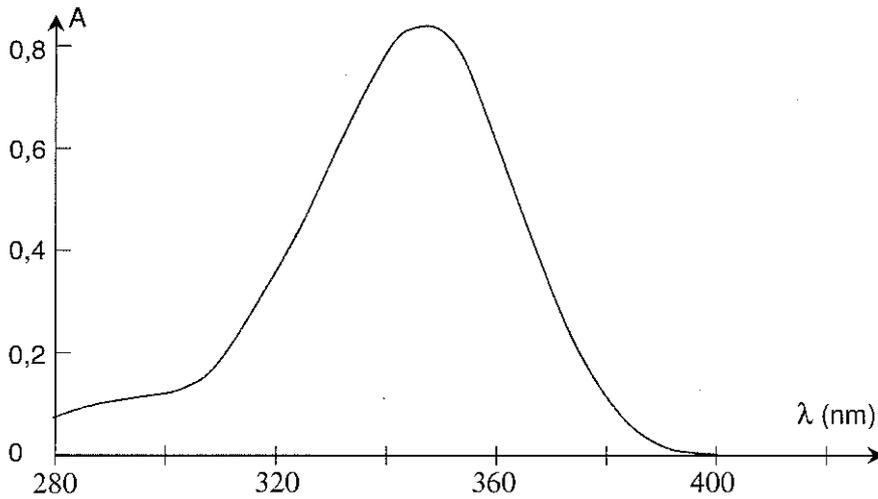


Figure 3 : spectre d'absorption d'une solution de l'ion Van⁻ de concentration $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

- 3.3. D'après la **figure 3**, estimer la longueur d'onde à laquelle il est judicieux de se placer pour réaliser la courbe d'étalonnage. On donnera le résultat à $\pm 5 \text{ nm}$ près. Justifier.
- 3.4. Tracer la courbe donnant A en fonction de c sur l'**ANNEXE 2 page 10 (à rendre avec la copie)**.
- 3.5. Montrer que la représentation graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k.c$.
- 3.6. Déterminer la valeur de k en L. mol^{-1} .

La mesure de l'absorbance de la solution S_1 donne $A = 0,88$.

- 3.7. Calculer la concentration molaire c_1 de la solution S_1 .
- 3.8. En déduire la concentration massique c_{m1} de la solution S_1 .
- Donnée :** $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$

- 3.9. Finalement, quelle est la concentration massique c_m de l'échantillon commercial ?

EXERCICE II : LA SUSPENSION DE LA 2 CV CITROËN (5,5 points)

Produite à plus de 5 millions d'exemplaires de 1948 à 1990 par les usines Citroën, la 2 CV présente un système de suspension dont le schéma simplifié est représenté **figure 1**. Le rôle de la suspension est d'assurer le confort des passagers, de protéger les organes du véhicule, d'absorber les vibrations et d'améliorer la tenue de route du véhicule (appui constant des roues au sol).

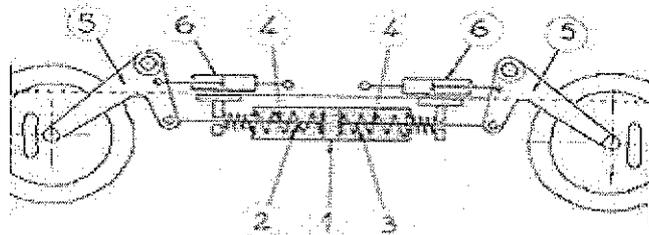
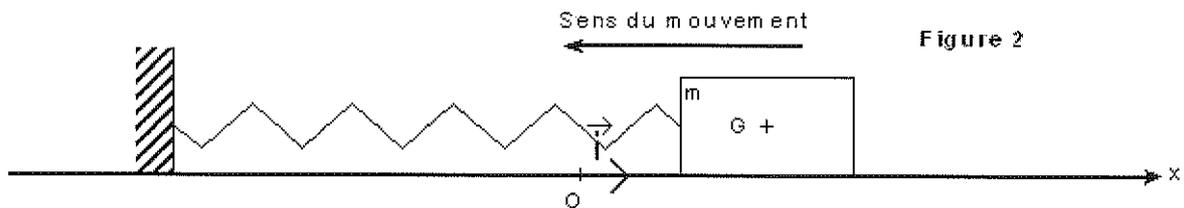


Figure 1

	Désignation des éléments	description
1	Pot de suspension	Cylindre en tôle contenant les ressorts de suspension
2/3	Ressorts de suspension	Ressorts à spires non jointives
4	Les tirants	Tige d'acier assurant la liaison ressort bras de suspension
5	Bras de suspension	Montés sur une traverse par des roulements
6	Amortisseurs	Du type télescopique monté horizontalement

1. Étude d'un oscillateur mécanique horizontal modélisant la suspension de la 2 CV

On considère le système oscillant suivant :



On suppose que la force de frottement du support sur la masse m est proportionnelle (coefficient de proportionnalité μ) à la vitesse, mais de sens opposé à celle-ci. Lorsque G est au dessus du point O le ressort est au repos.

On donne : la masse $m = 100 \text{ kg}$; intensité de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

1.1. L'expression de la période propre T_0 de cet oscillateur est $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$.

Que représente k dans cette expression ? Quelle est son unité ?

1.2. Déduire l'expression littérale de k à partir de l'expression précédente.

1.3. Calculer k sachant que T_0 vaut environ une demi-seconde.

1.4. Faire un bilan des forces appliquées sur la masse m lorsqu'elle est dans la position indiquée sur la **figure 2**. Représenter les vecteurs forces sur le schéma fourni en **ANNEXE** sans souci d'échelle. Aucun calcul n'est demandé.

1.5. En utilisant la seconde loi de Newton, établir l'équation différentielle du mouvement et montrer qu'elle est du type :

$$a_x + \alpha v_x + \frac{k}{m}x = 0 ; \text{ avec } a_x = \frac{d^2x}{dt^2} \text{ accélération de G et } v_x = \frac{dx}{dt} \text{ la vitesse de G.}$$

1.5.1. Exprimer α en fonction de μ et m .

1.5.2. On considère le terme α nul, l'équation différentielle devient alors $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$. Montrer

que la fonction $x(t) = X_m \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}t + \varphi\right)$ est solution de l'équation différentielle précédente, quelles que soient X_m et φ constantes.

1.5.3. Quel type d'oscillations obtient-on si le terme α est nul ? (la masse évolue sans frottement).

1.5.4. Une 2 CV aborde une bosse sur la route avec une vitesse de 20 km.h⁻¹.

Décrire le mouvement de la 2 CV après le passage de la bosse si on suppose que la suspension de chaque roue se comporte comme un oscillateur mécanique élastique sans frottement.

2. Phénomène de résonance.

La 2CV roule à une vitesse constante de 5,0 m.s⁻¹ sur une route régulièrement bosselée dont la distance entre deux bosses est $d = 1,00$ m. La route joue le rôle d'excitateur pour la suspension de la 2CV.

2.1. A quel type d'oscillations la suspension de la 2CV est-elle soumise ? A quelle condition entre-t-elle en résonance ?

2.2. Calculer la durée écoulée Δt lorsque la 2CV a parcouru la distance d .

2.3. Comparer Δt et T_0 (période propre du système de suspension). La suspension de la 2CV entre-t-elle en résonance ?

2.4. Quel élément, représenté sur la **figure 1**, permet de limiter le phénomène de résonance ? Justifier.

EXERCICE III : TRAITEMENT ÉLECTROLYTIQUE DES OBJETS FERREUX (4 points)

Charlotte et Guillaume visitent avec leur professeur de sciences physiques l'atelier de conservation-restauration Arc'Antique qui est une structure scientifique et technique ayant pour vocation la restauration et la conservation des objets archéologiques. Le laboratoire Arc'Antique s'est spécialisé dans les travaux de restauration d'objets issus de fouilles sous-marines.

À la suite de cette visite, les deux élèves décident, à travers l'atelier scientifique auquel ils participent, de mieux comprendre les phénomènes de corrosion et les techniques de restauration qui leur ont été présentées.

Lors de leur visite au laboratoire, on explique à nos deux élèves qu'après des siècles d'immersion, les objets se recouvrent de concrétions marines protectrices, que l'on appelle « gangue ». Le laboratoire est justement en train de traiter des canons. Pour enlever cette gangue, on réalise une électrolyse. On plonge le canon qui sert de cathode dans un grand bain d'eau. On observe alors à sa surface un dégagement de dihydrogène qui comprime la gangue, la rendant pâteuse et fragile.

L'opération dure 700 h avec un courant électrique constant de 7,50 A.

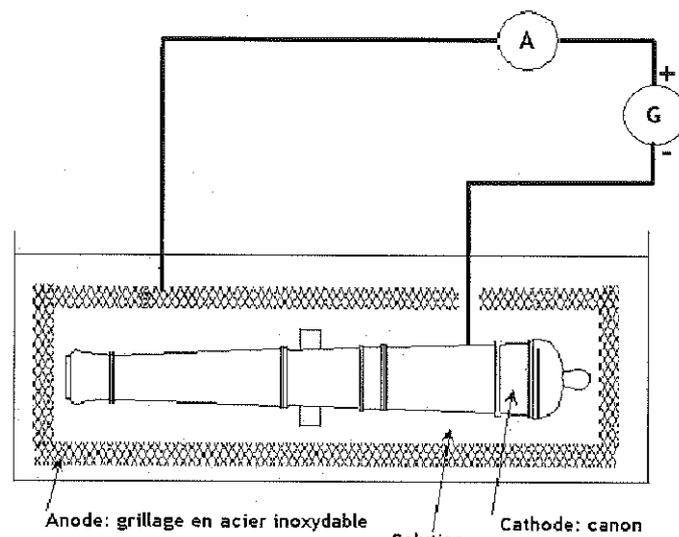


Schéma du montage

1. Dégangage et électrolyse de l'eau

1.1. La réaction se produisant à la surface du canon est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier.

1.2. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'anode sachant que le couple intervenant est $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^{-}_{(aq)}$

1.3. La réaction ayant lieu à la cathode est : $2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_{2(g)}$

1.3.1. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir une relation entre la quantité de matière $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène dégagé et la quantité d'électrons échangés $n(\text{e}^{-})$.

1.3.2. Quelle relation existe-t-il entre la valeur absolue de la charge électrique totale Q , l'intensité du courant I et la durée de l'électrolyse Δt ?

1.3.3. Quelle relation existe-t-il entre la valeur absolue de la charge électrique totale Q , $n(\text{e}^{-})$, N_A et e ?

1.3.4. En déduire une relation entre $n(\text{H}_2)$, I , Δt , N_A et e .

1.3.5. Calculer la quantité de matière $n(\text{H}_2)$ produite durant le dégangage.

1.3.6. À quel volume de $\text{H}_{2(g)}$ cette quantité de matière correspond-elle ?

Données : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$; le volume molaire est de $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions de l'électrolyse.

2. Étude de la corrosion humide

Le fait d'avoir restauré l'aspect du canon en retirant la gangue a pour conséquence de le soumettre de nouveau à la corrosion. En effet, sous l'action conjuguée du dioxygène de l'air et de l'humidité, les métaux ferreux se recouvrent d'une couche orange-brun constituée principalement d'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3). La première étape de la formation de cette rouille fait apparaître les ions ferreux (Fe^{2+}) et hydroxyde (HO^-).

2.1. Écrire les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.
2.2. À partir de ces demi-équations électroniques, écrire l'équation de la réaction entre le fer et le dioxygène.

Justifier que le phénomène de corrosion se fait en milieu aqueux.

3. Protection contre la corrosion *in situ*.

Le personnel du laboratoire a, dans ses projets, une méthode de conservation préventive sous-marine. Cette technique permettrait de stocker sur une longue période les objets sans les déplacer. Elle repose sur la pose d'une anode dite « sacrificielle » en zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$, sur le canon en fer qui joue alors le rôle de cathode.

3.1. Écrire l'équation ayant lieu à l'anode sachant que le couple mise en jeu est $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$.

3.2. Pourquoi utilise-t-on l'adjectif « sacrificielle » pour qualifier cette électrode ?

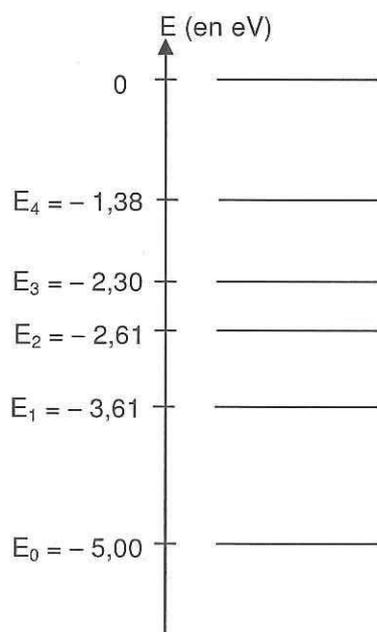
3.3. Sachant que les seules espèces présentes susceptibles de réagir sont $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, quelle est la seule réaction qui peut se produire à la cathode ? Justifier.

Données : couples oxydant/réducteur : $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$; $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$; $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

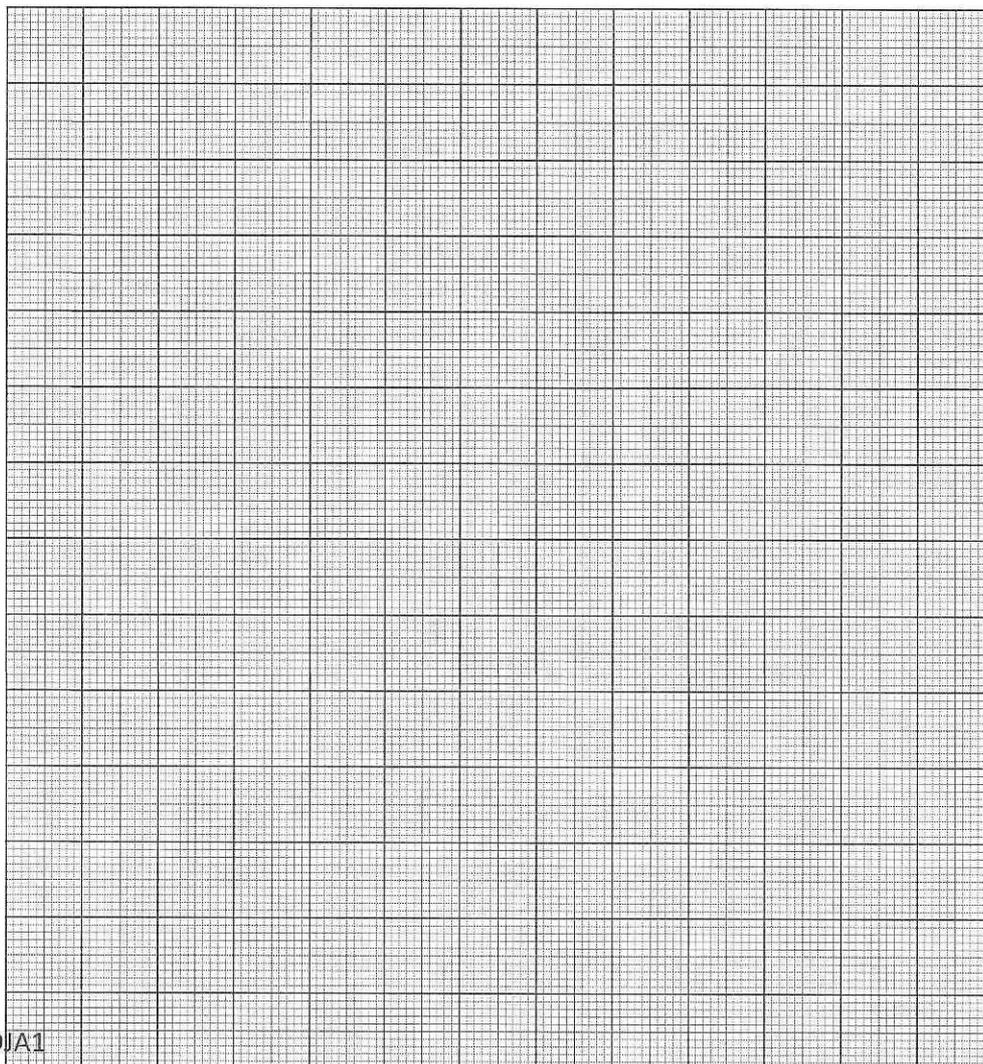
ANNEXE Á RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

ANNEXE 1 : diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de césium



ANNEXE 2 : question 3.4



ANNEXE DE L'EXERCICE II

