Session 2013

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

PHYSIQUE – CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3 heures 30

Coefficient : 6

L'usage de la calculatrice électronique est autorisé

Ce sujet comporte 3 exercices présentés
sur 14 pages numérotées de 1 à 14, y compris celle-ci.

L'annexe (page 14) est à rendre avec la copie.

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

Exercice I - La télémétrie LASER (7 points)

Exercice II - L'estérification (8 points)

Exercice III – Le génie des physiciens et des chimistes au service de la mesure du temps (5 points)

OBLIGATOIRE

Exercice I – La télémétrie LASER (7 points)

« Déterminer le champ de gravité de la Terre, mesurer le niveau des océans et des glaciers, suivre la tectonique des plaques, étalonner les instruments spatiaux, étudier la Lune et les planètes, et même tester la physique fondamentale, toutes ces tâches nécessitent des mesures précises de distance, qui se font par télémétrie laser (…)

En pratique, on mesure le temps de vol d'une impulsion lumineuse entre une station au sol et une cible placée sur le satellite dont on veut déterminer la distance. La station est constituée d'un laser pulsé, d'un dispositif de détection et de datation, et d'un télescope. Le laser émet des impulsions lumineuses très brèves (20 picosecondes), d'une puissance instantanée fantastique. La plupart d'entre eux émettent une impulsion tous les dixièmes de seconde, soit une cadence de tir de 10 hertz, mais certaines atteignent des cadences de tir de quelques kilohertz.

La date de départ de l'impulsion est déterminée avec précision. La cible, équipée d'un réflecteur, renvoie le faisceau en direction de la station, laquelle détecte et date le faisceau de retour. La distance est déduite des différences entre les dates de départ et de retour des impulsions émises par la station et réfléchies par la cible. »

D'après Pour la Science, dossier n°53, octobre-décembre 2006, Arpenter l'espace à l'aide de lasers, Étienne SAMAIN ingénieur CNRS, Observatoire de la Côte d'Azur.

L'exercice aborde quelques problématiques en lien avec le travail réalisé par les ingénieurs et chercheurs de l'Observatoire de la Côte d'Azur (OCA), situé sur le plateau de Calern, près de Grasse dans les Alpes-Maritimes.

Les documents utiles à la résolution sont rassemblés ci-dessous :

Document 1

*Le laser utilisé à l'OCA est un laser à Nd :YAG, constitué de cristaux de **G**renat artificiels d'**Y**ttrium et d'**A**luminium ($Y_3^{3+}Al_5^{3+}O_{12}^{2-}$) dopés par des ions **N**éo**d**yme. L'inversion de population, réalisée par pompage optique, concerne ces derniers ions.*

Ce laser émet une radiation lumineuse de longueur d'onde 1064 nm. Mais un dispositif permet de doubler la fréquence, de sorte qu'il émet à la sortie du télescope, une radiation de longueur d'onde λ = 532 nm dans le vide. La fréquence ν d'une radiation lumineuse et sa longueur d'onde λ étant liées par la relation $c = \lambda \cdot \nu$ où c, est la célérité de la lumière.

Un tir laser émet une centaine d'impulsions pendant une dizaine de secondes, chacune durant 20 ps. Chaque impulsion émet une énergie E = 200 mJ.

Document 2

À l'aide d'une horloge d'une très grande précision (Δt = 1ps ; 1ps = 10^{-12} s), la durée d'un aller-retour d'une impulsion émise par le laser, peut être enregistrée et la distance Terre-Lune $d_{T\text{-}L}$ est alors calculée automatiquement.

Cinq réflecteurs, dont la surface réfléchissante est de l'ordre de s = 0,5 m^2, ont été déposés, en différents points de la surface de la Lune, par les missions américaines (Apollo) et russes (Lunokhod) entre 1969 et 1973.

Le tableau de mesures suivant, résume les données obtenues pour chaque impulsion reçue lors de tirs effectués entre le 27 et le 30 novembre 2002.

La célérité de la lumière utilisée pour le traitement des données, est celle dans le vide : c = 299 792 458 $m.s^{-1}$.

Date	Heure en h:min:ns	Durée aller-retour en 10^{-13} s	Distance Terre-Lune $d_{T\text{-}L}$ en km
27/11/2002	04:43:406393142	24648468652614	369471,25017
27/11/2002	04:54:289976746	24644665715165	369414,24557
27/11/2002	05:10:458205105	24640099593537	369345,80113
27/11/2002	05:22:292939394	24637681983003	369309,56206
27/11/2002	05:41:648936000	24635344034116	369274,51708
27/11/2002	05:50:391634635	24634858791318	369267,24348
27/11/2002	06:01:311809190	24634892052296	369267,74205
28/11/2002	04:54:343574407	24406472646587	365843,82129
29/11/2002	03:34:435933600	24286275303864	364042,10845
29/11/2002	04:43:255837213	24216009976909	362988,85770
29/11/2002	05:03:362399138	24199488939775	362741,21358
29/11/2002	05:59:835258680	24164440511979	?
29/11/2002	06:10:435854710	24159439560814	362140,88849
30/11/2002	04:23:300384145	24096826051427	361202,33560
30/11/2002	04:41:140039925	24077636963451	360914,69841
30/11/2002	04:57:401860390	24061517343433	360673,07138
30/11/2002	06:20:598907318	23994576785410	359669,65766
30/11/2002	06:35:333161641	23986483783787	359548,34662
30/11/2002	06:49:141460898	23979897636289	359449,62275

Origine : tableau de l'Observatoire de Côte d'Azur, https://www.oca.eu

Document 3

Tout faisceau lumineux diverge. À son départ, le faisceau laser a un diamètre D de deux mètres (…). La diffraction provoque donc une faible divergence, de un millionième de radian, soit un élargissement du faisceau de l'ordre du micromètre par mètre parcouru. Mais comme la distance Terre-Lune mesure la bagatelle d'environ 400 000 kilomètres, l'effet à l'arrivée est important.

La diffraction se produisant de la même façon pour le faisceau retour, on ne détecte qu'une infime partie de cette lumière réfléchie : environ 2 x 10^{-18} millijoule par impulsion envoyée.

D'après Pour la Science, dossier n°53, octobre-décembre 2006, La lumière, c'est combien de photons ? Jean-Michel COURTY et Nicolas TREPS, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

A l'aide de vos connaissances et des documents fournis, rédiger des réponses argumentées aux situations suivantes.

1. À propos du laser.

1.1. Montrer en utilisant la relation $c = \lambda \cdot \nu$ que doubler la fréquence permet de diviser par deux la longueur d'onde émise initialement par le laser.

1.2.

1.2.1. Indiquer une propriété particulière du laser pulsé.

1.2.2. Justifier l'affirmation d'Étienne SAMAIN : le laser émet des impulsions de puissance instantanée fantastique.

Données : La puissance p d'une impulsion est reliée à l'énergie E émise pendant la durée Δt d'une impulsion : $p = \dfrac{E}{\Delta t}$

1.3. Estimer le nombre de photons émis à chaque impulsion en direction de la Lune.

L'utilisation des valeurs numériques des grandeurs mises en jeu pour ce calcul n'est pas nécessaire ; une estimation à l'aide des ordres de grandeur de celles-ci sera privilégiée.

Données : L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$e = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation, c la célérité de la lumière dans le vide et *h la constante de Planck (*$h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s*).*

1.4.

1.4.1. A partir des informations fournies dans **le document 3**, calculer le rayon de la tache lumineuse obtenue sur la Lune. Il est conseillé de schématiser la situation.

1.4.2. Commenter les propos de Jean-Michel COURTY et Nicolas TREPS, quand ils écrivent que même si le faisceau émis possède une faible divergence, l'effet sur la Lune est important, en comparant le diamètre de la tache obtenue sur la Lune au diamètre initial D du faisceau laser.

2. À propos de la mesure de la distance Terre-Lune.

2.1.

2.1.1 Par quel calcul sont obtenues les distances Terre-Lune de la dernière colonne du tableau ? Expliciter celui manquant dans le tableau de mesures, puis calculer sa valeur, en se contentant de la précision de la calculatrice.

2.1.2 D'après le nombre de chiffres significatifs fournis par l'OCA dans ses fichiers de données, avec quelle précision la distance Terre-Lune est-elle mesurée actuellement ?

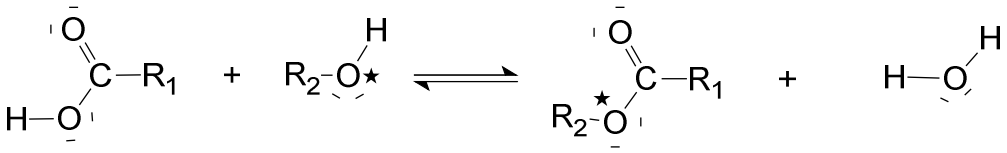
2.1.3 A votre avis, quel type d'horloge peut permettre d'atteindre une telle précision sur les durées de parcours des impulsions ?

2.2. Proposer deux hypothèses à considérer pour tenter d'expliquer les écarts observés sur la mesure de la distance Terre-Lune.

Exercice II – L'estérification (8 points)

Les esters sont des composés organiques, souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. À côté de leur production naturelle, ils sont aussi synthétisés pour satisfaire les besoins de l'industrie agroalimentaire, de la parfumerie et d'autres secteurs industriels. Le butanoate d'éthyle est par exemple, un ester à l'odeur d'ananas, l'éthanoate de propyle rappelle l'odeur de la poire …

L'estérification est une transformation chimique au cours de laquelle un ester, de formule générale $R_1 – COO – R_2$, est obtenu par réaction entre un acide carboxylique $R_1 – COOH$ et un alcool $R_2 – OH$. Il se forme aussi de l'eau selon l'équation :



L'oxygène marqué O de l'alcool est celui qu'on retrouve généralement dans l'ester.*

Cet exercice aborde l'étude du mécanisme de la synthèse de l'éthanoate de butyle, celle de sa synthèse expérimentale puis de son identification.

1. Mécanisme.

Aspect macroscopique

1.1. Nommer et donner la formule semi-développée des deux réactifs de la réaction ci-dessus, conduisant à la formation de l'éthanoate de butyle.

1.2. Indiquer si la réaction d'estérification est une réaction de substitution, d'addition ou d'élimination. Justifier.

Aspect microscopique

Données : *L'électronégativité traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé. L'atome d'oxygène O est beaucoup plus électronégatif que l'atome de carbone C. Les électronégativités du carbone et de l'hydrogène H sont en revanche, voisines.*

1.3. Identifier pour chacun des réactifs un site donneur ou un site accepteur de doublet d'électrons puis proposer une première étape pour le mécanisme de formation de l'ester.

2. Synthèse.

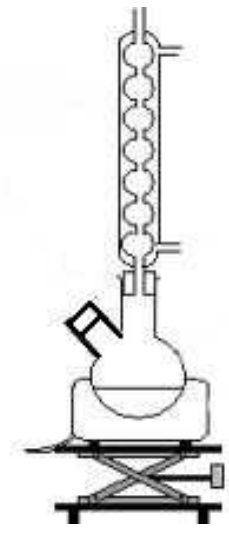
Données :

Composé	Acide utilisé	Alcool utilisé	Ester obtenu
Masse volumique ($g.mL^{-1}$)	1,05	0,81	0,89
Propriété	Acide	Acidité quasi nulle	Acidité nulle
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	60	74	102
Miscibilité dans l'eau	importante	faible	Très faible
Miscibilité dans le dichlorométhane	importante	importante	importante
Pictogramme			

L'éthanoate de butyle peut être synthétisé dans un laboratoire de lycée en suivant le protocole expérimental décrit ci-après. **Les étapes du contrôle cinétique sont également exposées.**

Étape 1 :

- Au regard des pictogrammes des différentes espèces chimiques à manipuler, prendre les précautions nécessaires.
- Placer deux flacons, l'un contenant l'acide et l'autre l'alcool, dans un bain d'eau froide. Préparer le montage ci-contre. Réaliser le mélange en versant 28 mL d'acide, 44,8 mL d'alcool et quelques grains de pierre ponce dans le ballon bicol. Placer ce ballon dans un bain d'eau froide.
- Remplir une burette graduée avec une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$).
- Placer sept béchers dans un bain d'eau glacée, y introduire 30 mL d'eau distillée et quelques gouttes de phénolphtaléine.



Montage pour l'estérification

Étape 2 :

- Retirer le ballon du bain d'eau froide, l'essuyer, et y ajouter avec précautions, quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique ($2H_3O^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$).
- Insérer le ballon dans le montage et fixer la température de chauffage à θ = 20°C.
- Déclencher le chronomètre, prélever aussitôt 5 mL du mélange réactionnel, refermer le bicol, placer ce prélèvement dans un des béchers situés dans le bain d'eau glacée.

Étape 3 :

- Réaliser le titrage du prélèvement par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, jusqu'au virage de la phénolphtaléine. Noter le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

Étape 4 :

- Faire six autres prélèvements et dosages successifs aux dates t = 3 min, puis 6 min, 12 min, 25 min, 60 min et 90 min.

Étape 5 :

- Reproduire les étapes 1, 2, 3 et 4 selon les variantes 1, 3, 4 et 5 décrites ci-dessous.
  - variante 1 : θ = 20°C (pas de chauffage) sans ajout d'acide sulfurique,
  - variante 2 : θ = 20°C (pas de chauffage) et ajout d'une solution d'acide sulfurique,
  - variante 3 : θ = 50°C (thermostat 5) sans ajout d'une solution d'acide sulfurique,
  - variante 4 : θ = 50°C (thermostat 5) avec ajout d'une solution d'acide sulfurique,
  - variante 5 : θ = 50°C (thermostat 5) avec ajout d'une solution d'acide sulfurique et excès de butan-1-ol (V = 80 mL).

Analyse du protocole

2.1. Justifier la constitution du montage utilisé pour réaliser l'estérification.

2.2. Proposer une explication justifiant l'utilisation de bains d'eau froide et d'eau glacée.

2.3. À partir du mélange initial, déterminer la quantité maximale d'ester que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

Titrage des prélèvements

Données :

- Couples acide/base mis en jeu :

$$CH_3CO_2H_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)} \ ; \ H_3O^+_{(aq)} / H_2O \ ; \ H_2O / HO^-_{(aq)}$$

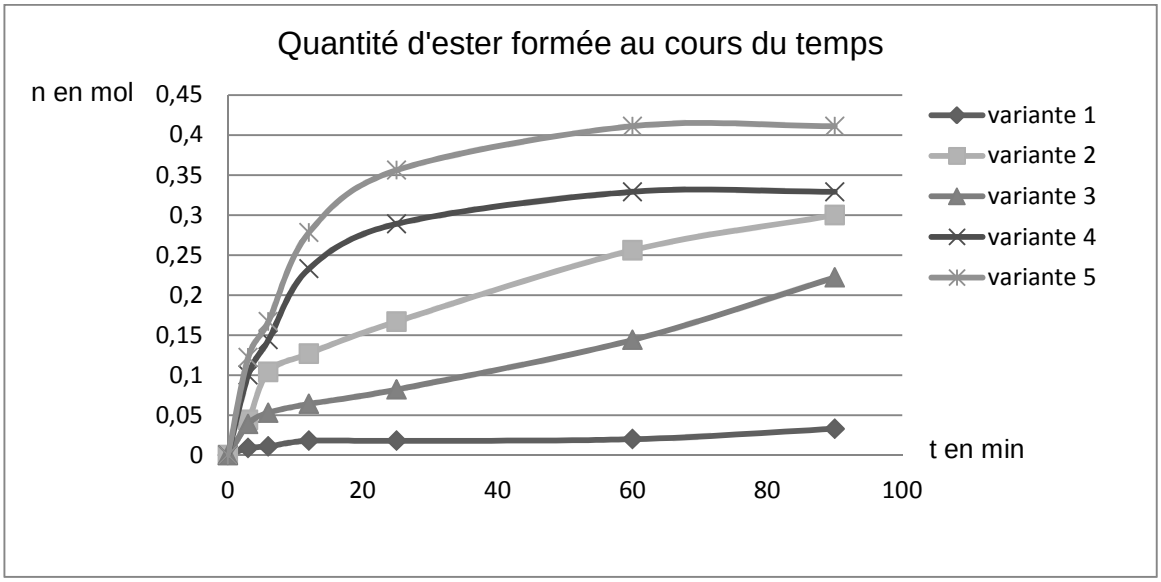
- La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique de fin de réaction utilisé pour tout titrage d'un acide avec les ions hydroxyde HO^-, l'équivalence correspond au virage de l'indicateur (passage de l'incolore à une coloration rose).
- Pour les variantes 2, 4 et 5, on considérera que la quantité d'acide sulfurique présent dans le prélèvement est négligeable devant celle de l'acide éthanoïque.

2.4. Expliquer de manière concise les deux affirmations suivantes (aucune valeur n'est attendue) :

- La solution d'hydroxyde de sodium permet de doser l'acide éthanoïque.
- Le titrage de l'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium permet de déterminer la quantité d'ester formée.

Exploitation des résultats

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur le graphique suivant :



2.5. À la lecture du graphique, quels arguments permettent de justifier les affirmations suivantes ?

- la température influence l'évolution temporelle d'une réaction chimique,
- un catalyseur influence aussi cette évolution,
- l'excès d'un réactif permet d'obtenir davantage d'ester.

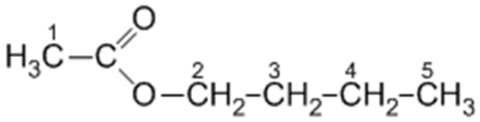
3. Extraction, purification et identification

Le reste du mélange réactionnel contenu dans le ballon est versé dans une ampoule à décanter, puis lavé par différentes solutions aqueuses. On récupère la phase organique.

Des techniques de rectification et de purification, non décrites ici, permettent d'obtenir un **titre en ester** dans la phase organique finale, proche de **99%.**

L'analyse par spectroscopie RMN du proton d'un échantillon préparé selon le protocole précédent, permet d'accéder à sa formule développée.

En analysant l'environnement chimique de chaque groupe de protons équivalents de la molécule, indiquer la multiplicité des signaux provenant des atomes d'hydrogène portés par les différents atomes de carbone.



Formule semi-développée de l'éthanoate de butyle

Exercice III – Le génie des physiciens et des chimistes au service de la mesure du temps (5 points)

La mesure du temps est une question essentielle depuis... la nuit des temps. Elle a initialement été basée sur l'observation d'un phénomène régulier et répétitif qui permettait de caractériser des durées égales.

1. La mesure du temps par Galilée

Galilée, au XVII^{ème} siècle, a eu l'idée d'utiliser un pendule pour mesurer le temps :

Document 1

« J'ai pris deux boules, l'une de plomb et l'autre de liège, celle-là au moins cent fois plus lourde que celle-ci, puis j'ai attaché chacune d'elles à deux fils très fins, longs tous les deux de quatre coudées ; les écartant alors de la position perpendiculaire, je les lâchais en même temps ; une bonne centaine d'allées et venues, accomplies par les boules elles-mêmes, m'ont clairement montré qu'entre la période du corps pesant et celle du corps léger, la coïncidence est telle que sur mille vibrations comme sur cent, le premier n'acquiert sur le second aucune avance, fût-ce la plus minime, mais que tous les deux ont un rythme de mouvement rigoureusement identique.

On observe également l'action du milieu qui, en gênant le mouvement, ralentit bien davantage les vibrations du liège que celles du plomb, sans toutefois modifier leur fréquence.

D'après ***Discours et démonstrations mathématiques concernant deux sciences nouvelles****, publié en 1636*

Données **:**

Une coudée = 0,573 m

Accélération de la pesanteur : g = 9,81 m.s^{-2}

La masse du pendule de plomb de Galilée est : m = 50 g

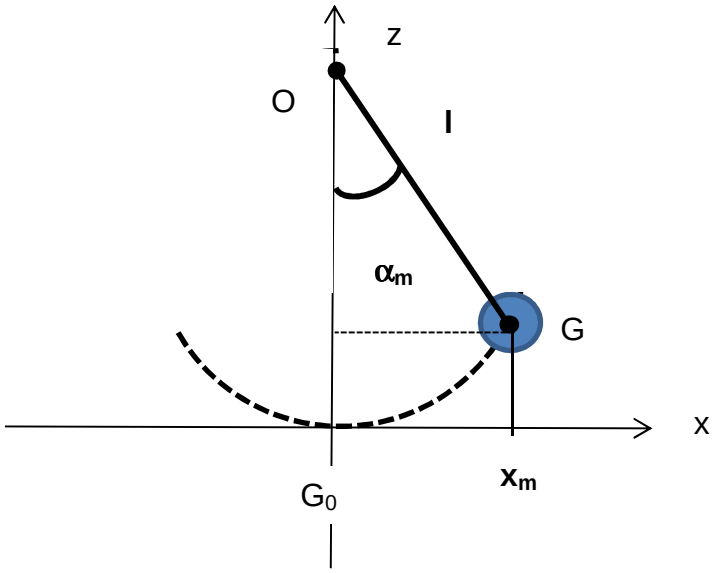
On réalise un pendule en suspendant une bille de plomb de masse m = 50 g et de centre d'inertie G, à un fil de longueur l accroché en O comme l'indique la figure du **document 2**.

Document 2

On choisit la position à l'équilibre G_0 de G comme origine des altitudes z. Pour un amortissement faible, la pseudo-période T du pendule est voisine de sa période propre T_0. L'expression de la période propre du pendule est l'une des propositions suivantes :

$$T_0 = 2\pi\sqrt{l} \quad ; \quad T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \quad ; \quad T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{g}{l}} \quad ; \quad T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{l}}$$

l désigne la longueur du fil et m la masse du pendule.
Un système informatique permet d'obtenir les mesures représentées sur les deux graphes du document 3 de ***l'annexe en page 14.***



1.1. À l'aide des documents et de vos connaissances, proposer une réponse argumentée pour montrer que **« le pendule réalisé aurait pu être celui de Galilée ! »**.

Pour cela :

À l'aide d'une analyse dimensionnelle, choisir l'expression de la période du pendule simple qui convient parmi celles proposées. Comparer de la manière la plus précise possible, la valeur calculée de la période du pendule de Galilée à celle du pendule réalisé expérimentalement, puis conclure.

1.2.

1.2.1. Déterminer à partir du document 3 (fenêtre 1) la valeur de l'abscisse x_m. En déduire la valeur de l'angle maximal α_m, en degré, décrit par le pendule.

1.2.2. Calculer la vitesse maximale v_m atteinte par le centre d'inertie G.

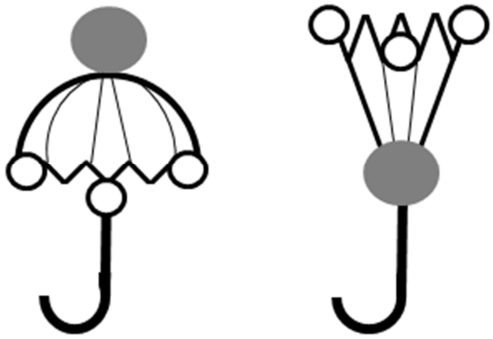
1.2.3. Tracer sur le document 3 (fenêtre 2) *de* ***l'annexe en page 14*** à rendre avec la copie les évolutions de l'énergie mécanique et de l'énergie potentielle de pesanteur, en fonction de l'abscisse x du centre d'inertie G du pendule réalisé.

2. La molécule d'ammoniac.

Avec l'horloge atomique – conçue à partir des années 1950/60 – la mesure du temps bascule dans le temps de l'infiniment petit. Ce ne sont plus les oscillations régulières d'un pendule ou d'un ressort spiral qui donnent le rythme à l'horloge. Ici, ce sont les vibrations extrêmement rapides d'une molécule ou d'atome que l'homme a su mettre au profit de la mesure du temps.

Dans les années 1960, il a été décidé de détacher la mesure du temps de l'astronomie et de redéfinir le temps en fonction des vibrations d'une molécule ou d'un atome.

Une des premières horloges de ce type mettait en jeu les oscillations de la molécule d'ammoniac. (…) Les molécules d'ammoniac ont la forme d'un parapluie, elles peuvent ainsi se retourner de la même façon que cet objet par grand vent (voir schéma ci-dessous) !
En effet, en faisant un aller-retour d'une forme « normale » à une forme « retournée » à un rythme régulier de 24 milliards de fois par seconde (!), ces molécules permettent de concevoir un dispositif horloger d'une stabilité inégalée…



D'après http://www.besancon.fr/gallery_files/site_1/346/353/782/46658/lhorloge_atomique_fiche_professeur.pdf

2.1. Quelle est la période de retournement de la molécule d'ammoniac ?

2.2. La molécule d'ammoniac est constituée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'ammoniac et proposer une représentation de Cram spatiale de la molécule.

Données : N (Z = 7) ; H (Z = 1)

2.3. L'ammoniac est une base, mise en jeu dans l'équilibre suivant :

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

Recopier l'équation ci-dessus et expliquer la formation de l'ion ammonium NH_4^+.

2.4. Donnée : La constante d'acidité de l'ion ammonium NH_4^+ à 25°C est $K_A = 5{,}6\times10^{-10}$.

Parmi les 4 propositions suivantes une seule affirmation est vraie. **Justifier que les 3 autres** sont fausses.

① Le pK_A de l'ion ammonium est 10,2.

② La réaction de dissociation de l'ion ammonium dans l'eau s'écrit :

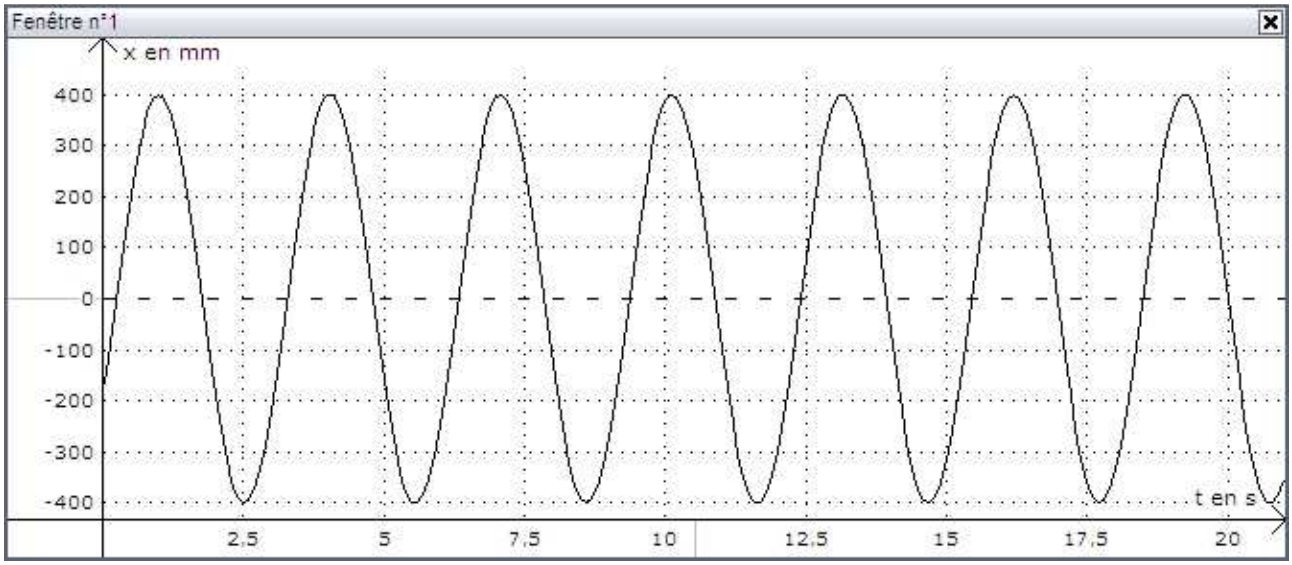
$$NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

③ L'ion ammonium est totalement dissocié dans l'eau.

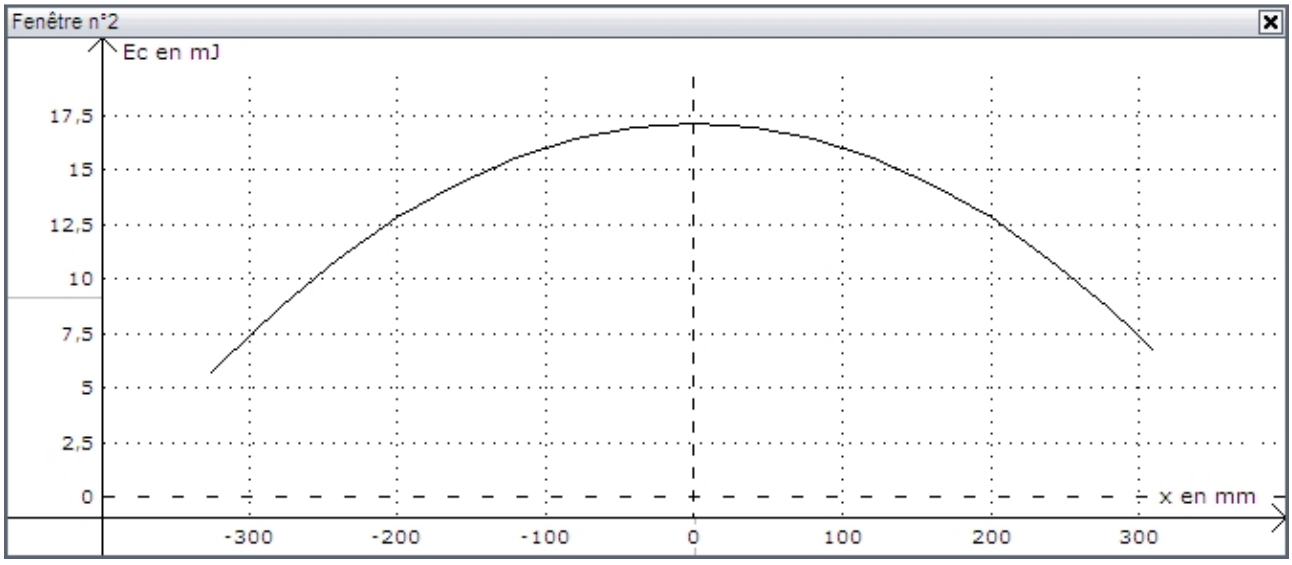
④ Dans une solution aqueuse d'ammoniac de pH égal à 8, l'espèce prédominante est NH_3.

Annexe de l'exercice III à rendre avec la copie

Document 3



Évolution de l'abscisse x du centre d'inertie G du système en fonction du temps



Variation de l'énergie cinétique du pendule en fonction de l'abscisse x du centre d'inertie G