BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2011

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE de L'ÉPREUVE : **3 h 30** - COEFFICIENT : **6**

obligatoire

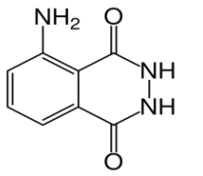
L'usage d'une calculatrice EST autorisé
Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte un exercice de CHIMIE, et deux exercices de PHYSIQUE présentés sur 8 pages numérotées de 1 à 8, y compris celle-ci.

La page d'annexe (page 8) 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.

EXERCICE 1 : LE LUMINOL AU SERVICE DE LA POLICE SCIENTIFIQUE (6,5 points)



Molécule de luminol

Le luminol ou 5-amino-2,3-dihydrophtalazine-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 aminophtalate, du diazote et de l'eau.
Les ions aminophtalate 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 déceler 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 = $3{,}0.10^{8}$ $m.s^{-1}$
- *Constante de Planck :* h = $6{,}63.10^{-34}$ *J.s*
- *La loi des gaz parfaits s'écrit : P.V = n.R.T*
- *Constante des gaz parfaits :* R = *8,3 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 aminophtalate ?
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 :

$$2\ C_8H_7N_3O_2(aq) + 7\ H_2O_2(aq) + 4\ OH^-(aq) = 2\ N_2(g) + 2\ C_8H_2NO_4^{2-}(aq) + 14\ H_2O(l)$$

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 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 :
$2\ H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2\ H_2O(l)$.
Ainsi, une eau oxygénée à 110 volumes a une concentration molaire C = 9,8 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 mL de cette solution est dosé par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration molaire C_0 = 0,50 mol.L^{-1}.
Les couples mis en jeu sont les suivants : $MnO_4^-(aq)$ / $Mn^{2+}(aq)$ et $O_2(aq)$ / $H_2O_2(aq)$.

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 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 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 K la température du milieu (supposée constante durant l'expérience) et V_{gaz} = 2,1 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(air), V_{gaz}, R et T si n(air) est la quantité de matière d'air initialement présente dans l'enceinte. Soit $n_{(N2)}$ la quantité de matière de diazote formé au cours de la réaction.
3.1.2. Exprimer P en fonction de $n_{(air)}$, $n_{(N2)}$, 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 HO^- (aq) sont introduits en excès. Compléter le tableau d'avancement simplifié donné en document 1 sur l'**annexe page 8/8 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 8/8 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 $v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$ 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 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 fabriquant a indiqué une quantité d'électricité $Q = 4{,}32$ 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 $\Delta t = 20$ 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 $Li^+_{(aq)}$ / $Li_{(aq)}$ 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.

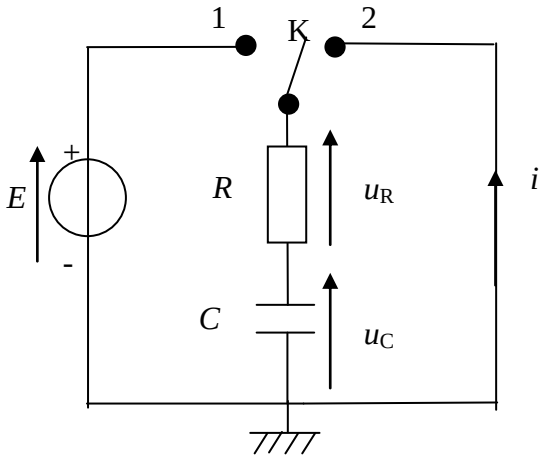
Données *: $1\ F = 96500\ C$; $M_{Li} = 7{,}0\ g.mol^{-1}$*

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 Δt = 6 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 $E = 2{,}5$ 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 $u_C(t) = \mathrm{A.e}^{-t/\beta}$. 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 : RADARS… ET EFFET DOPPLER (4 points)

L'effet Doppler fut présenté par Christian Doppler en 1842 pour les ondes sonores puis par Hippolyte Fizeau pour les ondes électromagnétiques en 1848. Il a aujourd'hui de multiples applications.

Un radar de contrôle routier est un instrument servant à mesurer la vitesse des véhicules circulant sur la voie publique à l'aide d'ondes radar. Le radar émet une onde continue qui est réfléchie par toute cible se trouvant dans la direction pointée. Par effet Doppler, cette onde réfléchie possède une fréquence légèrement différente de celle émise : plus grande fréquence pour les véhicules s'approchant du radar et plus petite pour ceux s'en éloignant.
En mesurant la différence de fréquence entre l'onde émise et celle réfléchie, on peut calculer la vitesse de la « cible ».
Mais les radars Doppler sont utilisés dans d'autres domaines…
En météorologie, le radar Doppler permet d'analyser la vitesse et le mouvement des perturbations et de fournir des prévisions de grêle, de pluies abondantes, de neige ou de tempêtes.
En imagerie médicale, le radar Doppler permet d'étudier le mouvement des fluides biologiques. Une sonde émet des ondes ultrasonores et ce sont les globules rouges qui font office d'obstacles et les réfléchissent. L'analyse de la variation de la fréquence des ondes réfléchies reçues par cette même sonde permet ainsi de déterminer la vitesse du sang dans les vaisseaux.

D'après le site : www.over-blog.com

Cet exercice propose d'étudier le principe de l'effet Doppler sonore. Pour simplifier cette approche, la réflexion de l'onde sur l'obstacle ne sera pas prise en compte.
Par ailleurs, on rappelle que plus la fréquence est élevée, plus le son est aigu.

1. Un véhicule muni d'une sirène est immobile.

La sirène retentit et émet un son de fréquence f = 680 Hz. Le son émis à la date t = 0 se propage dans l'air à la vitesse c = 340 m.s^{-1} à partir de la source S. On note λ la longueur d'onde correspondante.
La **figure 1** ci-dessous représente le front d'onde à la date $t = 4\,T$ (T étant la période temporelle de l'onde sonore.)

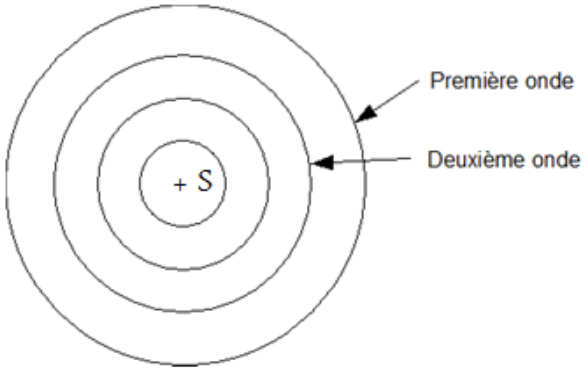


Figure 1

Répondre par « vrai » ou « faux » aux sept affirmations suivantes en justifiant son choix.

1.1. Une onde sonore est une onde transversale.

1.2. Une onde mécanique se propage dans un milieu matériel avec transport de matière.

1.3. La longueur d'onde est indépendante du milieu de propagation.

1.4. Un point M distant du point S d'une longueur égale à 51,0 m du milieu reproduit le mouvement de la source S avec un retard Δt = 1,5 s.

1.5. Le front d'onde a parcouru d = 40,0 m à la date $t = 3T$.

1.6. Deux points situés à la distance d' = 55,0 m l'un de l'autre dans la même direction de propagation vibrent en phase.

1.7. L'onde se réfléchit sur un obstacle situé à la distance d'' = 680 m de la source. L'écho de l'onde revient à la source 2,0 s après l'émission du signal.

2. Le véhicule se déplace maintenant vers la droite à la vitesse v inférieure à c.
La **figure 2** donnée ci-après représente le front de l'onde sonore à la date $t = 4\ T$.

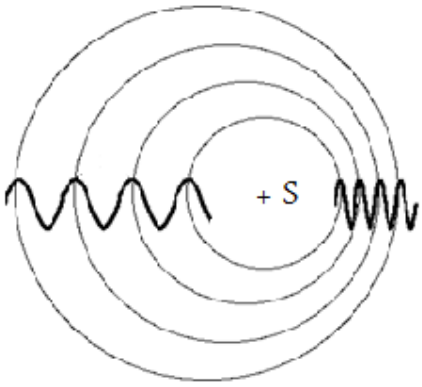


Figure 2

2.1. Donner la définition d'un milieu dispersif. L'air est-il un milieu dispersif pour les ondes sonores ?

2.2. Le véhicule se rapproche d'un l'observateur immobile.
Pendant l'intervalle de temps T, le son parcourt la distance λ. Pendant ce temps, le véhicule parcourt la distance $d = v.T$.
La longueur d'onde λ' perçue par l'observateur à droite de la source S a donc l'expression suivante :

$$\lambda' = \lambda - v.T \quad \textbf{(1)}$$

2.2.1. Rappeler la relation générale liant la vitesse de propagation, la longueur d'onde et la fréquence.

2.2.2. En déduire que la relation **(1)** permet d'écrire $f' = f . \frac{c}{c - v}$ (f' étant la fréquence sonore perçue par l'observateur).

2.2.3. Le son perçu est-il plus grave ou plus aigu que le son d'origine ? Justifier.

2.3. Dans un deuxième temps, le véhicule s'éloigne de l'observateur à la même vitesse v.

2.3.1. Donner, sans démonstration, les expressions de la nouvelle longueur d'onde λ'' et de la nouvelle fréquence f'' perçues par l'observateur en fonction de f, v et c.

2.3.2. Le son perçu est-il plus grave ou plus aigu que le son d'origine ? Justifier.

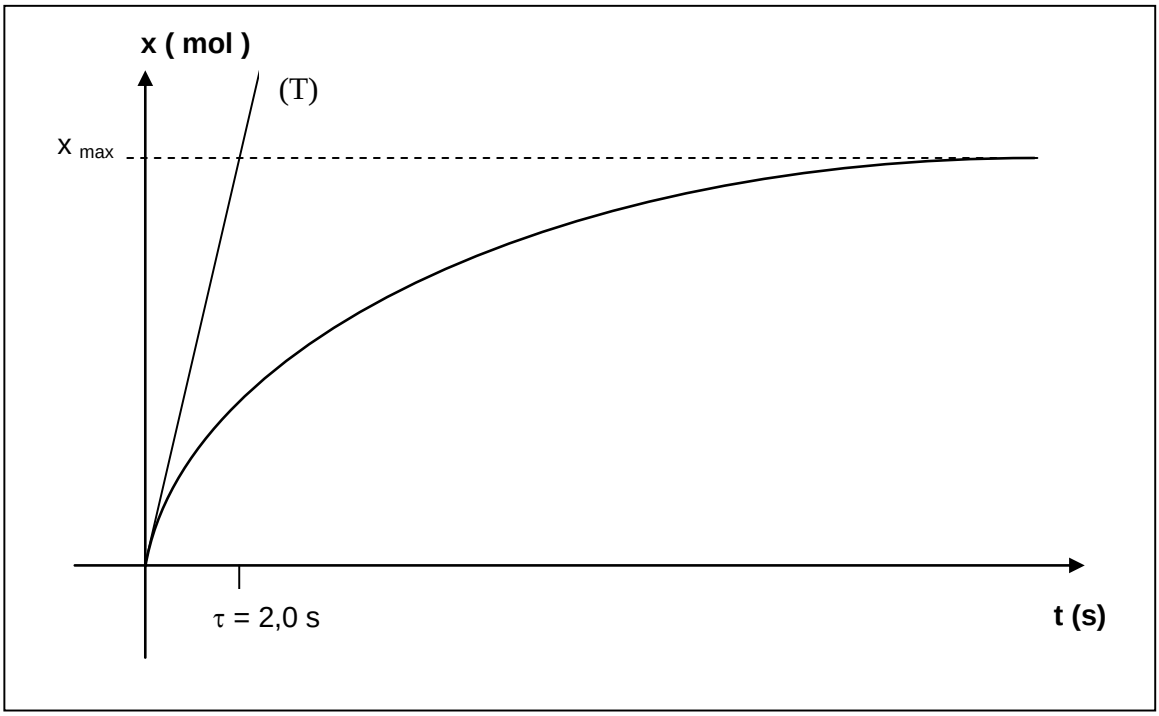
2.4. Exprimer, puis estimer en km.h $^{-1}$, en arrondissant les valeurs à des nombres entiers, la vitesse du véhicule qui se rapproche de l'observateur sachant que ce dernier perçoit alors un son de fréquence f' = 716 Hz.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE 1 :

	Avancement	$2\ C_8H_7N_3O_2(aq)$ + $7\ H_2O_2(aq)$ + … = $2\ N_2\ (g)$ +…		
Etat initial	0	$n_1 = 5{,}6.10^{-3}$ mol	$n_2 = 4{,}9.10^{-3}$ mol	
Etat intermédiaire	x			
Etat final	x_{max}			

Document 1 : Tableau d'avancement simplifié



Document 2 : Courbe x = f(t)