

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2012

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 . – COEFFICIENT : 8

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. L'ANODISATION DURE COLORÉE (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.

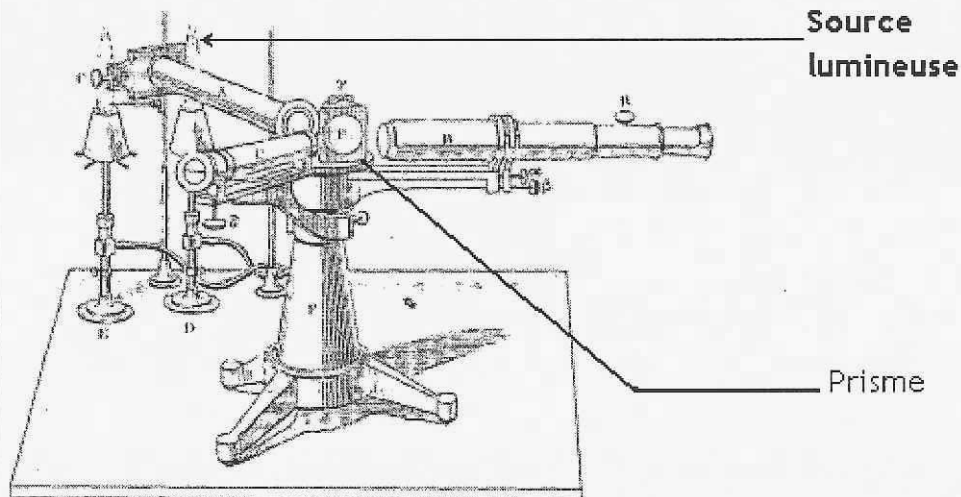


Figure 1 (Planche III Annales de chimie et physique T64, 1862)

- 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**).

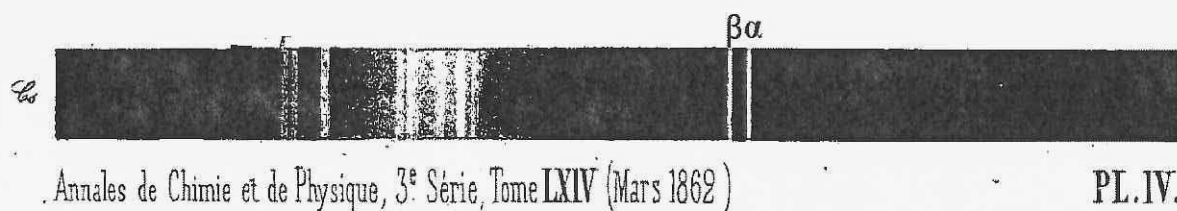


Figure 2

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

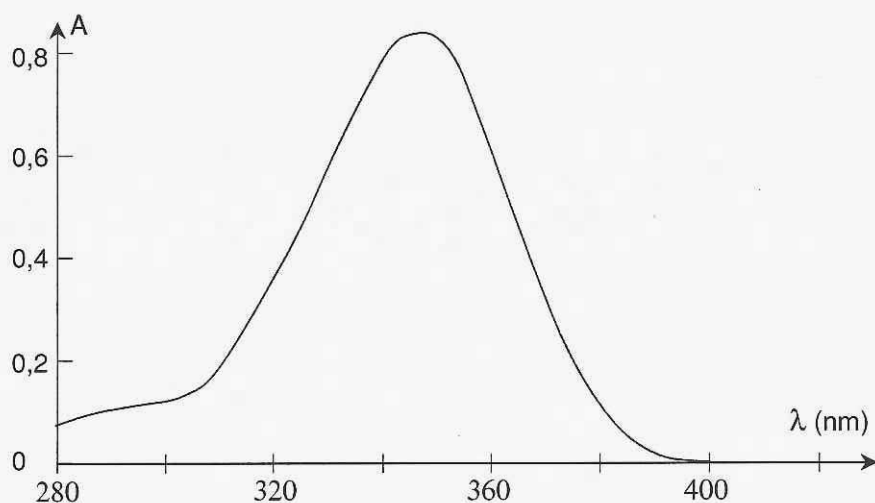


Figure 3 : spectre d'absorption d'une solution de l'ion Van⁻ de concentration $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

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).

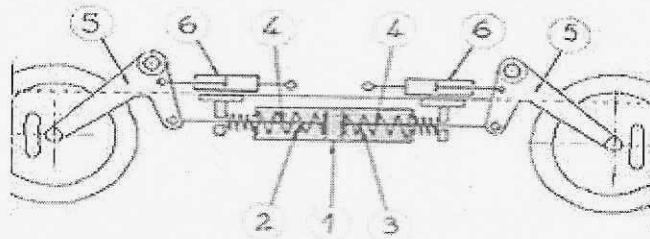
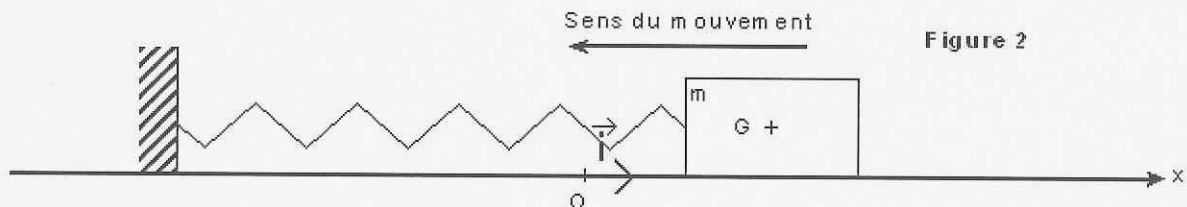


Figure 1

	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 : L'ANODISATION DURE COLORÉE (4 points)

L'aluminium présente, à l'état naturel, une couche superficielle d'alumine de formule Al_2O_3 qui le protège de l'oxydation. Cette couche naturelle, de quelques nanomètres d'épaisseur, est sujette à la détérioration. Une meilleure protection de l'aluminium contre la corrosion est obtenue en accroissant l'épaisseur de la couche d'alumine. Cette technique appelée anodisation consiste en une électrolyse en milieu acide.

Dans une cuve contenant une solution d'acide sulfurique $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ la pièce en aluminium est reliée à la borne positive d'un générateur de courant continu ; la borne négative du générateur est reliée à une électrode en plomb.

On peut colorer les pièces en aluminium au cours du processus : la coloration s'effectue par absorption dans les pores de la couche d'alumine d'un colorant (encre de couleur, encre de chine). Le colmatage est la technique permettant l'obturation ou la fermeture des pores existants dans la couche d'oxyde. Cette opération est réalisée en immergeant les pièces anodisées dans de l'eau en ébullition pour favoriser la cinétique de réaction.

1. Une couche d'alumine naturelle

Une couche d'alumine se forme rapidement quand on expose l'aluminium à l'air. L'alumine se forme spontanément très rapidement quand l'aluminium est mis en contact avec un milieu oxydant comme l'oxygène de l'air.

- 1.1. Écrire l'équation de transformation chimique citée ci-dessus.
- 1.2. Quel réactif, de cette transformation chimique, limite la formation de la couche d'alumine ?

2. Augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine par anodisation dure.

- 2.1. Compléter le schéma donné en **ANNEXE** en utilisant les termes utilisés dans le texte de l'introduction.
- 2.2. Sachant qu'il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène sur une des électrodes, écrire la demi équation électronique correspondante.
- 2.3. S'agit d'une oxydation ou d'une réduction ?
- 2.4. Quel est le nom de l'électrode où il se produit ce dégagement gazeux ?
- 2.5. Sur l'autre électrode, il se produit la réaction suivante : $\text{Al}_{(s)} = 3\text{e}^- + \text{Al}^{3+}_{(aq)}$. Ensuite les ions aluminium réagissent selon la réaction : $2\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{H}^+_{(aq)}$.
Montrer que l'équation globale de la réaction est : $2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_{2(g)}$.

3. Exprimer la quantité d'électricité Q en fonction de l'intensité du courant électrique I et de la durée Δt de l'électrolyse.

4. Exprimer la quantité d'électricité Q en fonction de la quantité de matière d'électrons.
Montrer que $Q = 3 n_{(Al)} \cdot N_A \cdot e$.

En déduire que :
$$\Delta t = \frac{3m_{Al} N_A e}{IM_{(Al)}}$$

5. On souhaite colorer une clé (de serrure de porte) en aluminium en y déposant une couche d'alumine d'épaisseur $h = 100 \mu\text{m}$. Le volume d'alumine à déposer est $V = 0,17 \text{ mL}$.
Calculer la masse d'alumine à déposer.

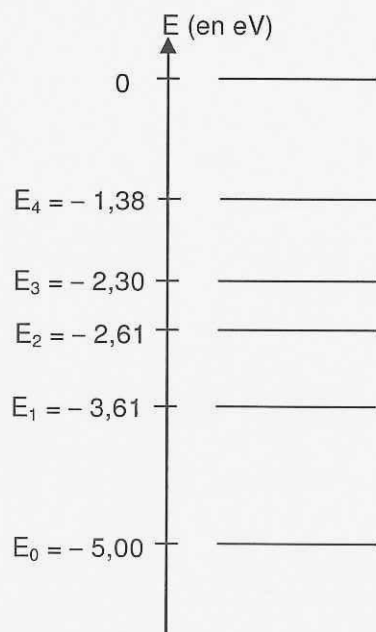
Donnée : masse volumique de l'alumine $\rho = 3,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

6. En vous aidant du texte introductif, dire quel est le facteur cinétique mis en jeu au cours de la dernière étape.

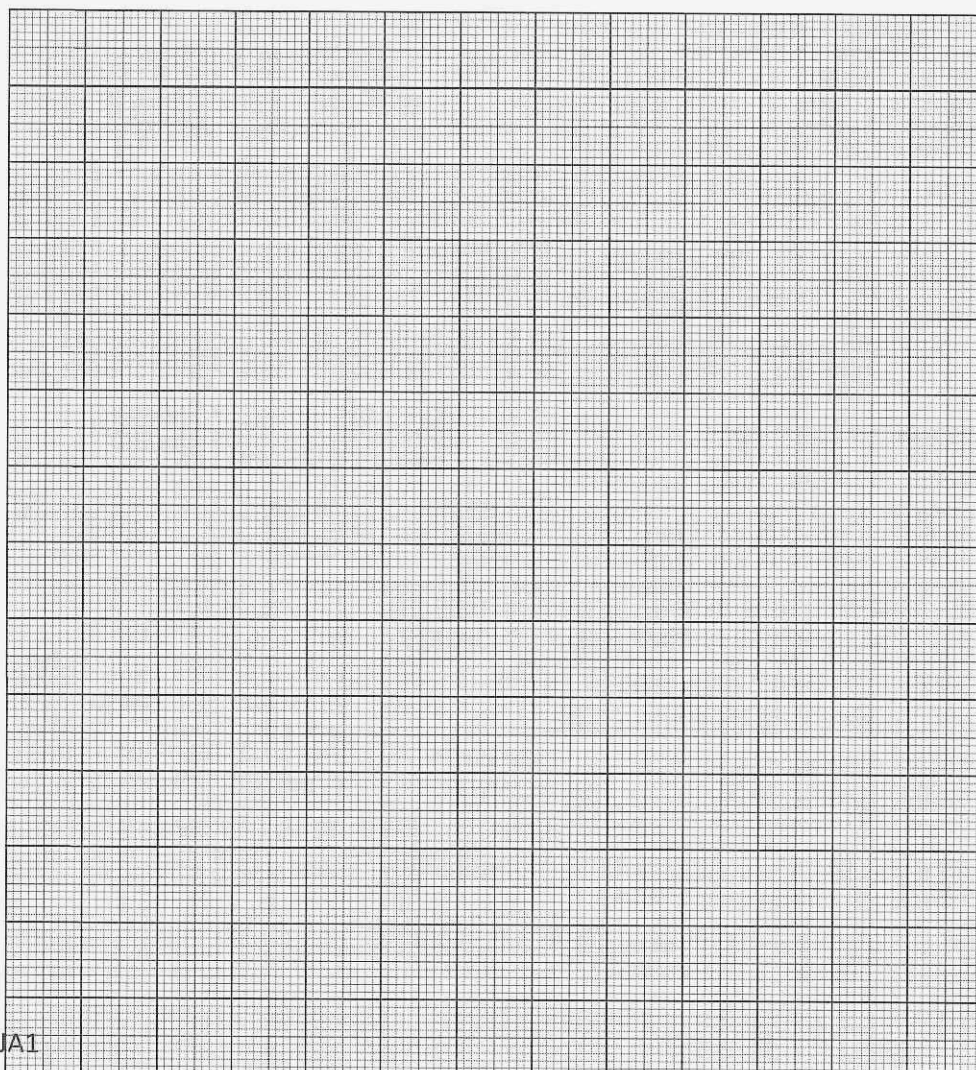
ANNEXE Á RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

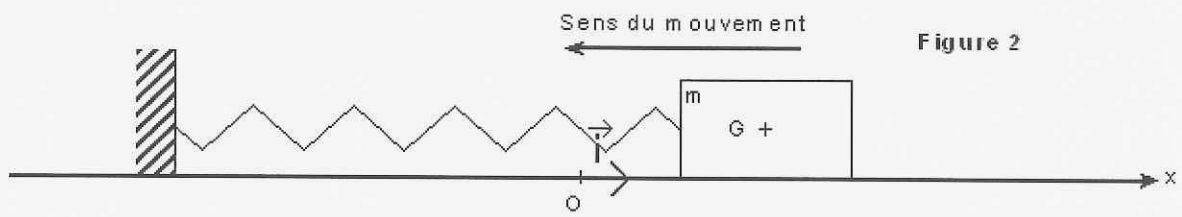
ANNEXE 1 : diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de césium



ANNEXE 2 : question 3.4



ANNEXE DE L'EXERCICE II



ANNEXE DE L'EXERCICE III

