

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2013

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 12 pages numérotées de 1 à 12.

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

EXERCICE 1 – DE LA LIAISON COVALENTE A LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE – 4 POINTS

Les vibrations des liaisons de valence sont à l'origine des spectres d'absorption dans l'infrarouge proche. Une molécule absorbe de façon intense les ondes électromagnétiques dont la fréquence est proche d'une valeur appelée « fréquence propre de vibration » de la liaison covalente. Les atomes liés se mettent alors à vibrer autour de leur position d'équilibre.

Un modèle simple de la liaison chimique covalente qualifié de « modèle à oscillateur harmonique » (voir document 1) assimile la liaison entre deux atomes à une liaison solide-ressort.

1. Période propre d'un oscillateur harmonique

En laboratoire, on étudie un dispositif solide-ressort, schématisé dans les documents 2 et 3. Dans le référentiel du laboratoire, l'une des extrémités d'un ressort de raideur k est maintenue fixe. L'autre extrémité est reliée à un solide de masse m . La masse oscille autour de sa position d'équilibre avec une période notée T_0 , appelée « période propre ». Les données sont présentées dans les documents 2 et 3.

- 1.1. La période propre T_0 d'un oscillateur harmonique est-elle proportionnelle à la masse m du solide ? À la constante de raideur k du ressort ? Justifier.
- 1.2. Parmi les expressions proposées dans le tableau suivant, une seule est cohérente avec les observations expérimentales des documents 2 et 3. Déterminer laquelle en expliquant le raisonnement.

$T_0 = m \times k$	$T_0 = 2\pi \times \frac{m}{k}$	$T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{m}{k}}$	$T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{1}{m \times k}}$
--------------------	---------------------------------	--	---

2. Spectre infrarouge

On assimile la liaison covalente O–H à un oscillateur harmonique de constante de raideur $k = 7,2 \times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$ et de masse réduite m_r .

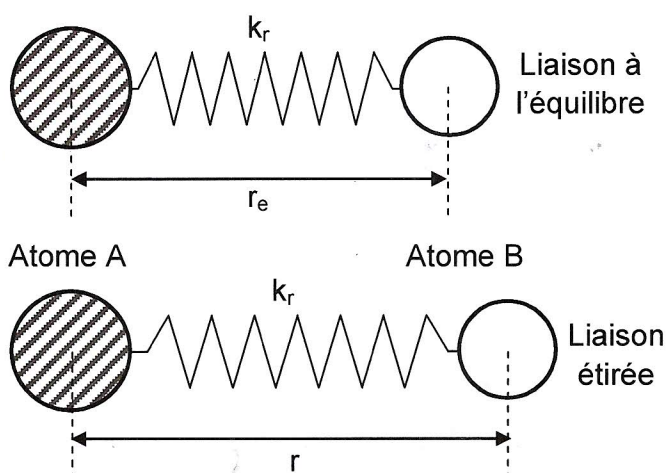
- 2.1. À l'aide du document 4, exprimer m_r en fonction de $m(\text{O})$, masse d'un atome d'oxygène, et $m(\text{H})$, masse d'un atome d'hydrogène.
- 2.2. En déduire que $m_r = \frac{M(\text{O}) \times M(\text{H})}{(M(\text{O}) + M(\text{H})) \times N_A}$. Calculer la valeur de m_r .
- 2.3. À l'aide des questions 1.2. et 2.2., montrer que la fréquence propre associée à cet oscillateur harmonique vaut $f_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ Hz}$.
- 2.4. En calculant la longueur d'onde dans le vide associée à f_0 et en supposant que le modèle précédent s'applique à la molécule d'eau, préciser à l'aide du document 5 s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou d'une vibration de déformation.

Données :

Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Document 1 : Approximation de l'oscillateur harmonique

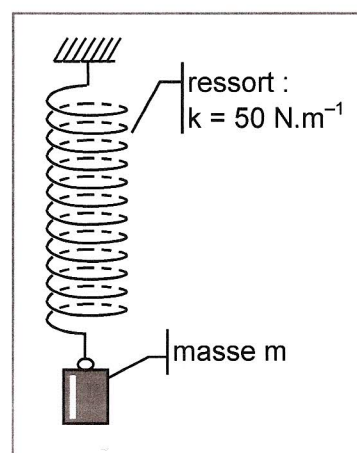
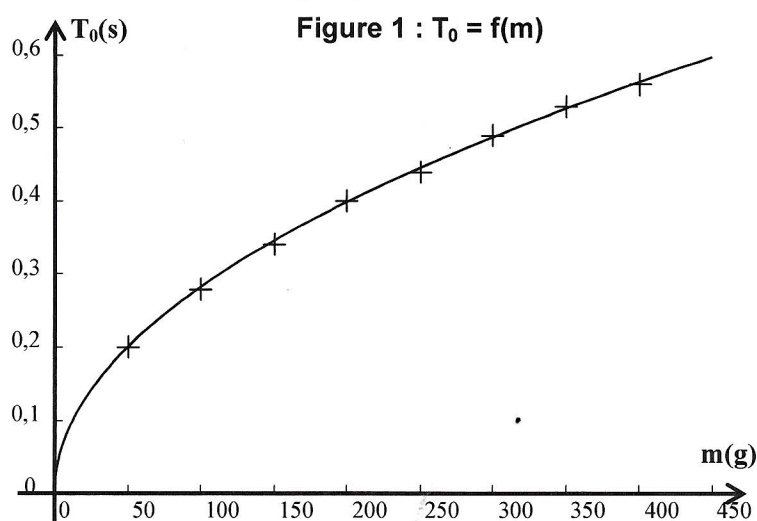
Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur k_r et de longueur à l'équilibre r_e .

Document 2 : Étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de m

On étudie l'influence de la masse m du solide suspendu au ressort sur la période propre T_0 des oscillations. On utilise un ressort de constante de raideur $k = 50 \text{ N.m}^{-1}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations pour différentes masses m :

$m \text{ (g)}$	50	100	150	200	250	300	350	400
$T_0 \text{ (s)}$	0,20	0,28	0,34	0,40	0,44	0,49	0,53	0,56

Puis on trace la courbe : $T_0 = f(m)$

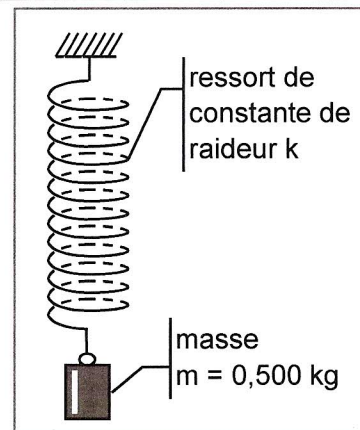
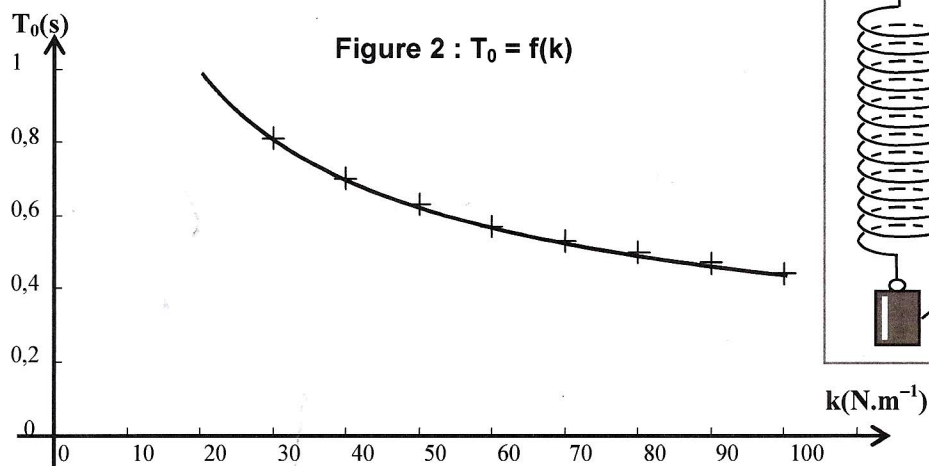


Document 3 : Étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

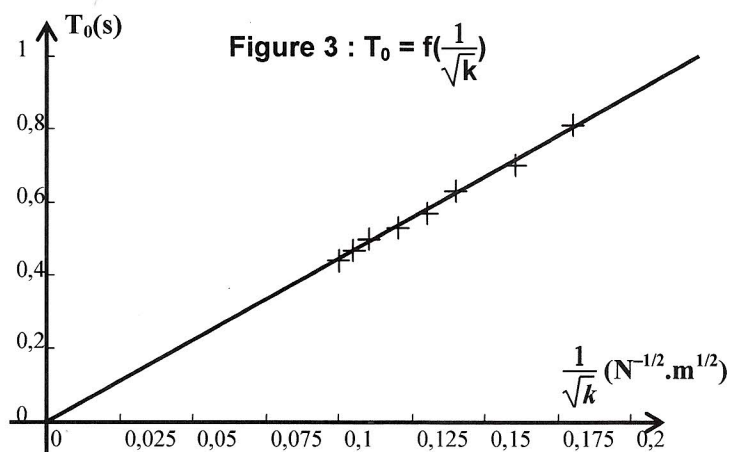
À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite l'influence de la constante de raideur k du ressort sur la période propre T_0 des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse $m = 0,500 \text{ kg}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations du dispositif solide-ressort pour différents ressorts de constantes de raideur k :

$k \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	30	40	50	60	70	80	90	100
$T_0 \text{ (s)}$	0,81	0,70	0,63	0,57	0,53	0,50	0,47	0,44

On trace T_0 en fonction de k :



On trace à présent T_0 en fonction de $\frac{1}{\sqrt{k}}$:



Document 4 : Oscillateur solide-ressort

Un oscillateur lié, à chaque extrémité, à des masses m_A et m_B est équivalent à un oscillateur dont une extrémité est fixe et dont la masse m_r , dite masse réduite, fixée à l'extrémité mobile est :

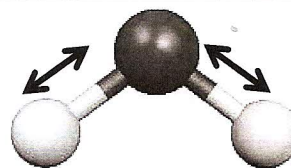
$$m_r = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

Document 5 : Spectre infrarouge de la vapeur d'eau

La molécule d'eau à l'état de vapeur absorbe du rayonnement, notamment dans l'infrarouge. Elle présente trois modes normaux de vibration, tous dans le domaine infrarouge proche :

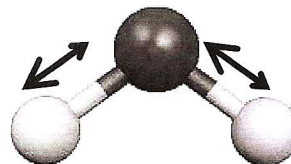
un mode de vibration d'élongation (stretching) symétrique situé à 3652 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,74\text{ }\mu\text{m}$).

Les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément.



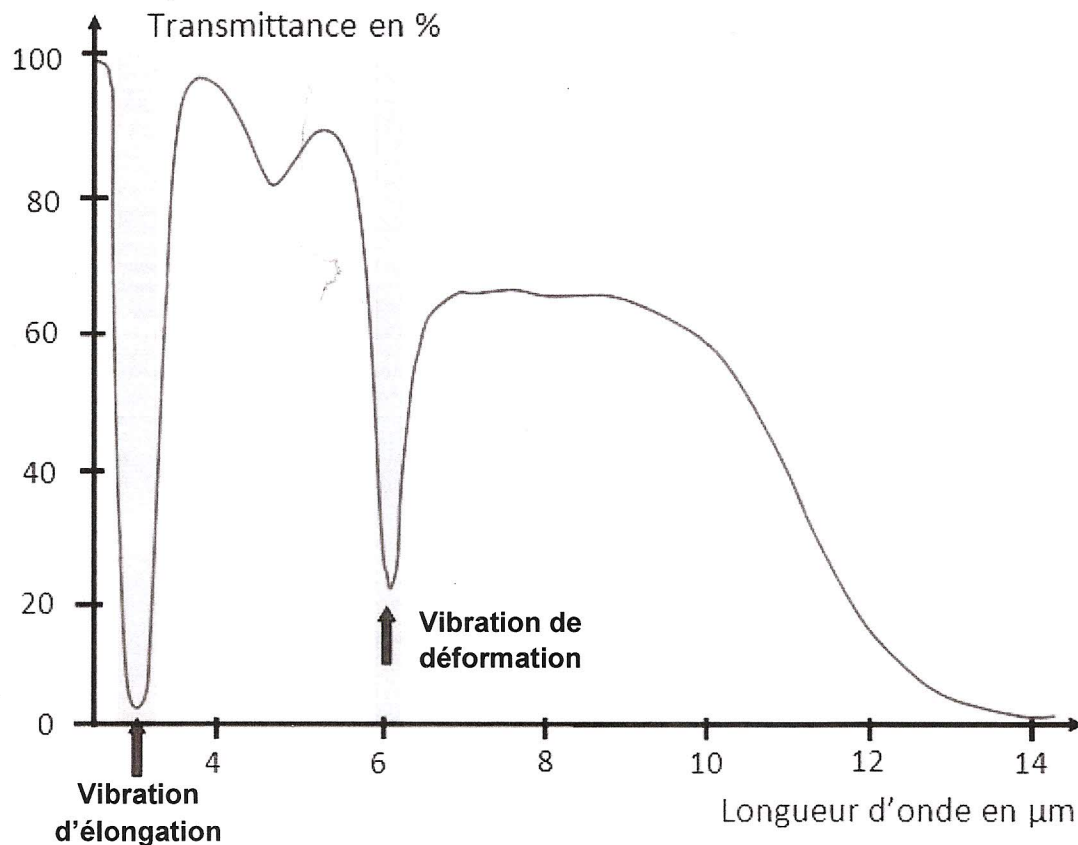
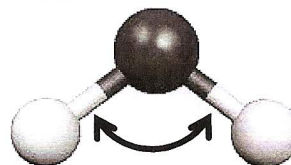
un mode de vibration d'élongation (stretching) antisymétrique situé à 3756 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,66\text{ }\mu\text{m}$).

Lorsqu'une liaison s'allonge, l'autre se raccourcit et vice-versa.



un mode de vibration de déformation (dit de cisaillement) situé à 1595 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $6,27\text{ }\mu\text{m}$).

L'angle entre les liaisons H-O-H oscille.



D'après : http://accès.ens-lyon.fr/acces/terre/eau/comprendre/eau_univers

EXERCICE 2 – UN EXEMPLE DE CHIMIE VERTE : LA SYNTHÈSE DE L'IBUPROFÈNE – 11 POINTS

L'ibuprofène est la substance active de nombreux médicaments de la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Cet anti-inflammatoire est aussi un analgésique (antidouleur) et un antipyrétique (lutte contre la fièvre). On l'utilise par exemple pour soulager l'arthrite, les maux de tête ou encore les courbatures.

Dans les années 1960, les laboratoires Boots développent l'ibuprofène de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$ et proposent une voie de synthèse en six étapes (voir documents 6 et 7).

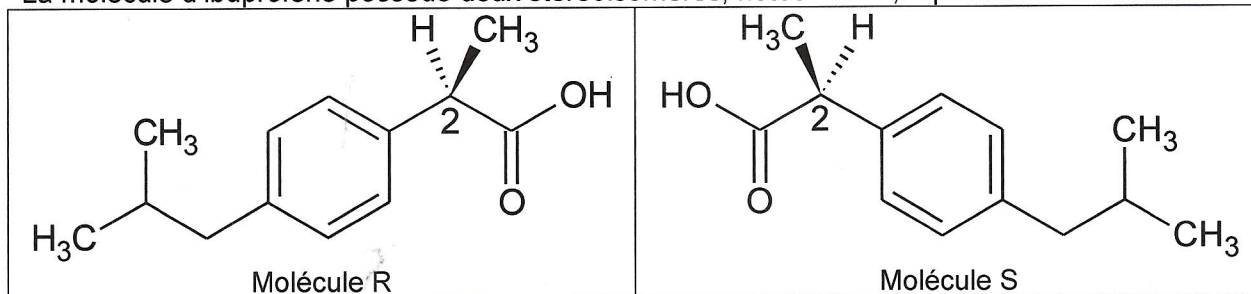
Dans les années 1990, la société BHC met au point un procédé reposant sur les principes de la chimie verte, une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. La nouvelle voie de synthèse, beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle, ne met en jeu que trois étapes (étapes 1, 2 et 3 du document 6). Ainsi la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé.

D'après <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprofène> et <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>

Les trois parties sont indépendantes

1. Première partie : description de l'ibuprofène

La molécule d'ibuprofène possède deux stéréoisomères, notés R et S, représentés ci-dessous :



- 1.1. Quel est le nom du groupe caractéristique oxygéné que comporte l'ibuprofène ? Quelle est la fonction chimique correspondante ?
- 1.2. Quel qualificatif utilise-t-on pour désigner l'atome de carbone noté 2 sur les représentations ci-dessus ?
- 1.3. Les molécules R et S sont-elles identiques, énantiomères ou diastéréoisomères ? Justifier.

2. Deuxième partie : analyse des voies de synthèse

Utilisation atomique : définition

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique (qui ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés). Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. L'indicateur de l'efficacité d'un procédé est l'« utilisation atomique (UA) ».

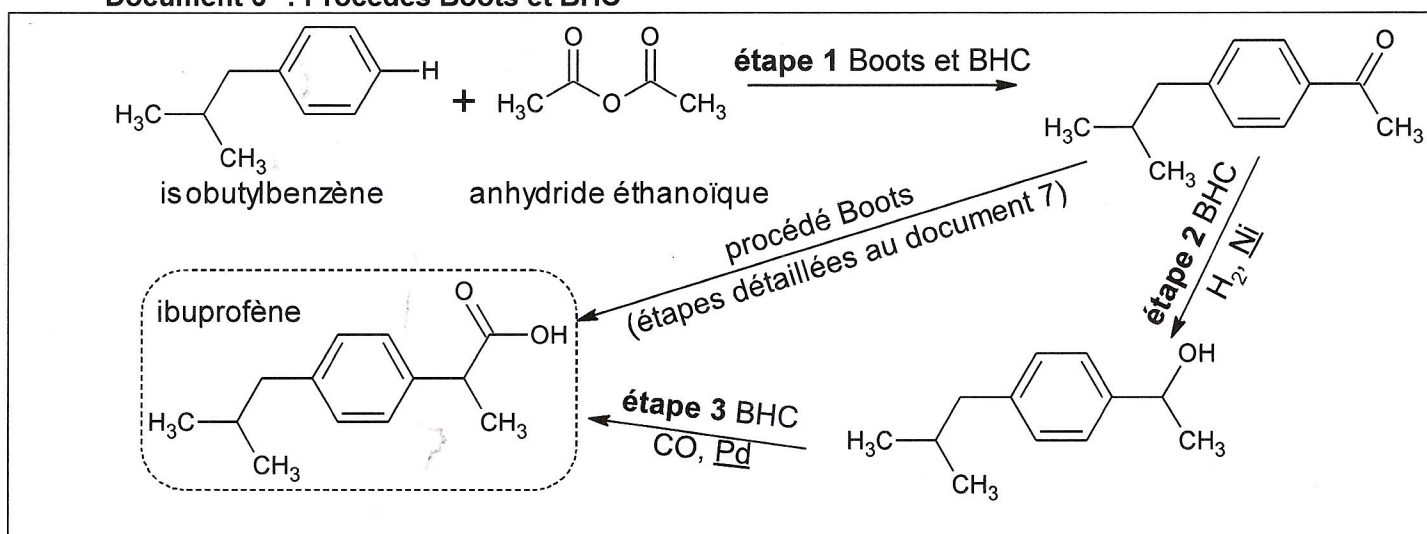
L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs :

$$\text{Utilisation atomique : UA} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)}$$

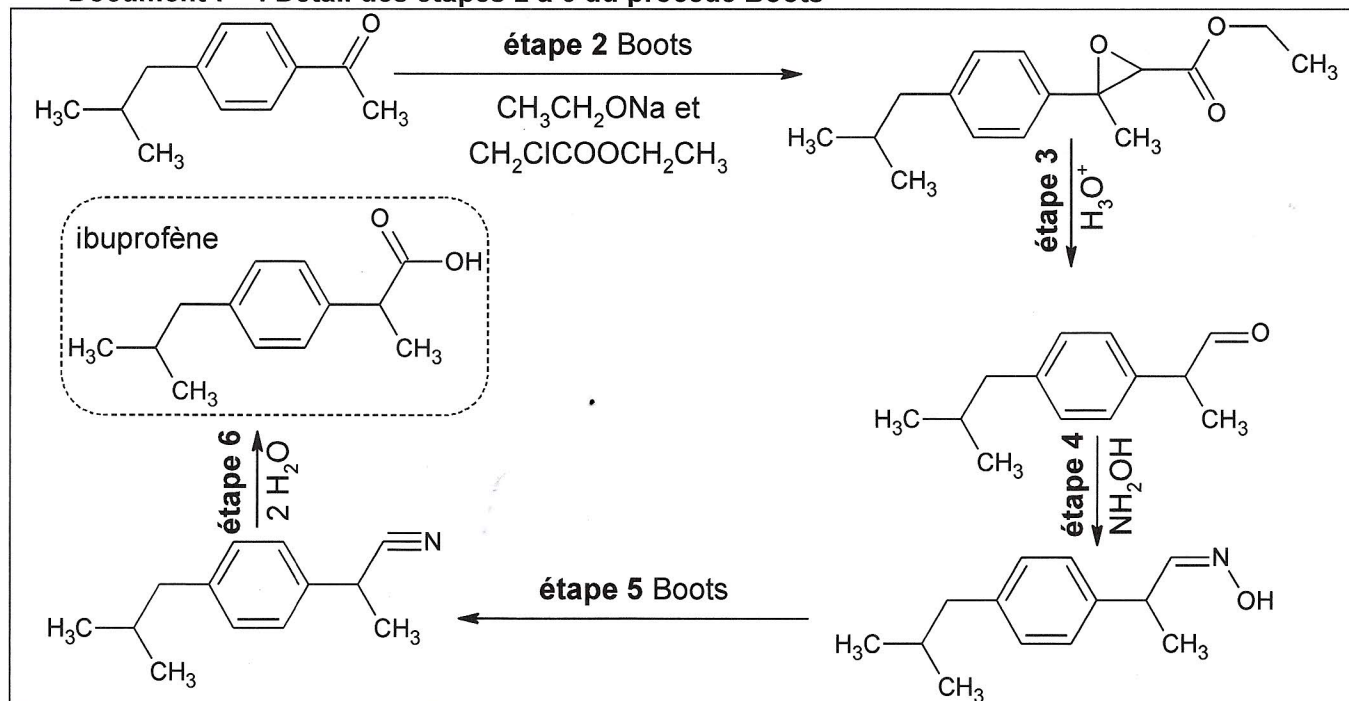
D'après : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>

- 2.1. L'utilisation atomique du procédé des laboratoires Boots est $UA_1 = 0,40 = 40 \%$. On montre que l'utilisation atomique UA_2 du procédé de la société BHC vaut environ 77 %. Conclure.
- 2.2. Dans le procédé BHC (document 6), les espèces soulignées Ni et Pd (étapes 2 et 3) ne sont pas des réactifs. De quel type d'espèces s'agit-il ? Quel est leur rôle ?
- 2.3. L'étape 1 des procédés Boots et BHC est identique. Il y a formation du composé représenté sur le document 6, et d'acide éthanoïque, non représenté. S'agit-il d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution ?
- 2.4. À quelle grande catégorie de réactions l'étape 5 (document 7) du procédé Boots appartient-elle ?

Document 6 : Procédés Boots et BHC



Document 7 : Détail des étapes 2 à 6 du procédé Boots



3. Troisième partie : titrage d'un comprimé d'ibuprofène

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

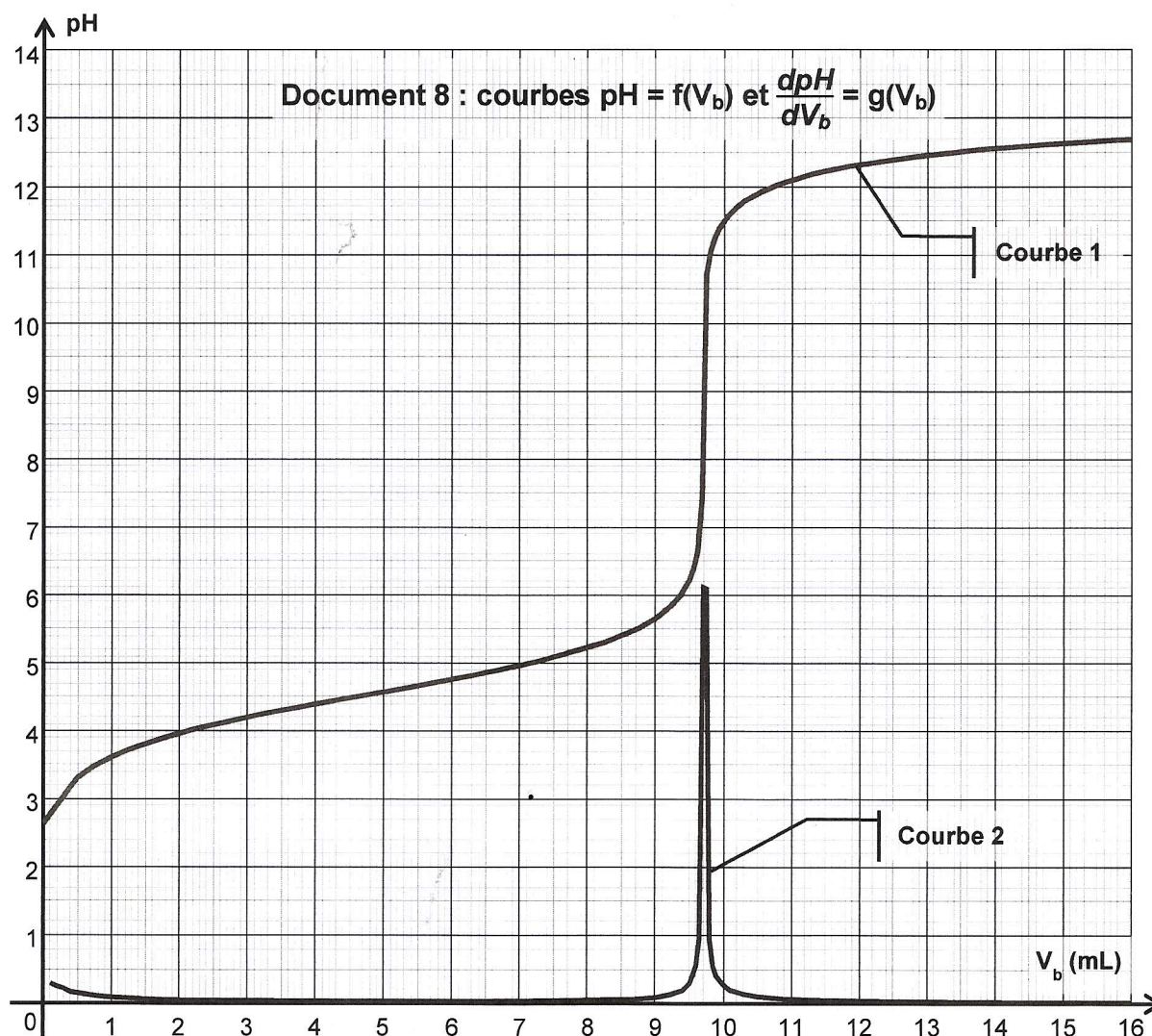
- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un becher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire apportée $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie (les courbes obtenues sont tracées dans le document 8 ci-après).

3.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

3.2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3.3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les

courbes tracées suite au titrage pH-métrique sont $\text{pH} = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ (document 8).



3.3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $\text{pH} = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

3.3.2. Déterminer la valeur du volume équivalent V_E par une méthode de votre choix.

On note, à présent, l'ibuprofène $\text{R}-\text{COOH}$.

3.4. À quel couple acide / base appartient l'ion hydroxyde HO^- ?

3.5. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

3.6. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

3.7. Le pK_A du couple auquel appartient l'ibuprofène est, à 25°C , $\text{pK}_A = 4,5$.
Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple $\text{R}-\text{COOH} / \text{R}-\text{COO}^-$.
En utilisant le document 8, déterminer quelle espèce prédomine en début de titrage.

3.8. La solution d'hydroxyde de sodium (de concentration c_b) est initialement placée dans la burette. Calculer le pH de cette solution aqueuse dans l'hypothèse d'une solution diluée.
Quelles précautions d'utilisation convient-il de prendre ? Justifier.

3.9. À l'aide des questions 3.3.2. et 3.5., déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_E(\text{HO}^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(\text{ibu})$ d'ibuprofène titré.

3.10. Déduire des résultats précédents la masse m d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

3.11. On souhaite évaluer l'incertitude $U(m)$ sur la masse m liée aux différentes sources d'erreurs avec un niveau de confiance de 95 %. Dans ces conditions :

- l'incertitude sur la mesure du volume versé par cette burette est $U_{\text{vol}} = 0,16 \text{ mL}$;
- l'incertitude sur la concentration en hydroxyde de sodium est $U_{\text{Cb}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude $U(m)$ sur la masse est alors telle que : $\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{vol}}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Cb}}}{C_b}\right)^2}$.

Présenter le résultat de la valeur de la masse m sous la forme $m = m \pm U(m)$.

3.12. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

Données :

Masse molaire de l'ibuprofène : $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C .

EXERCICE 3 – DE HUBBLE A JAMES WEBB – 5 POINTS

Dès 1923, Hermann Oberth mentionne l'intérêt d'un télescope spatial. En effet, un télescope terrestre reçoit des radiations filtrées par l'atmosphère terrestre qui absorbe des radiations électromagnétiques dans le domaine de l'infrarouge notamment. Par ailleurs un télescope spatial n'est pas sensible aux turbulences atmosphériques.

Le télescope spatial Hubble, du nom de l'astronome américain Edwin Hubble, a été lancé en 1990. Celui-ci souffrait au départ d'un défaut de courbure du miroir, non détecté avant la mise en orbite, qui provoquait des images floues. Après modification grâce à une mission spatiale, Hubble put enfin fournir ses premières images de l'Univers dans le domaine du spectre ultraviolet, visible et proche infrarouge. Le télescope Hubble, d'une masse $m = 11$ tonnes, est positionné sur une « orbite basse » à une altitude quasi constante $h = 600$ km de la surface de la Terre.

Le télescope spatial James Webb, du nom d'un administrateur de la NASA, doit succéder au télescope Hubble en 2018. Il sera lancé par une fusée Ariane 5. Le télescope spatial James Webb, d'une masse de 6200 kg, sera en orbite à une distance proche de 1,5 millions de kilomètres de la Terre en un point dénommé « point de Lagrange L2 » (voir documents 9 à 11).

D'après www.wikipedia.fr, www.hubblesite.org et <http://www.jwst.nasa.gov>

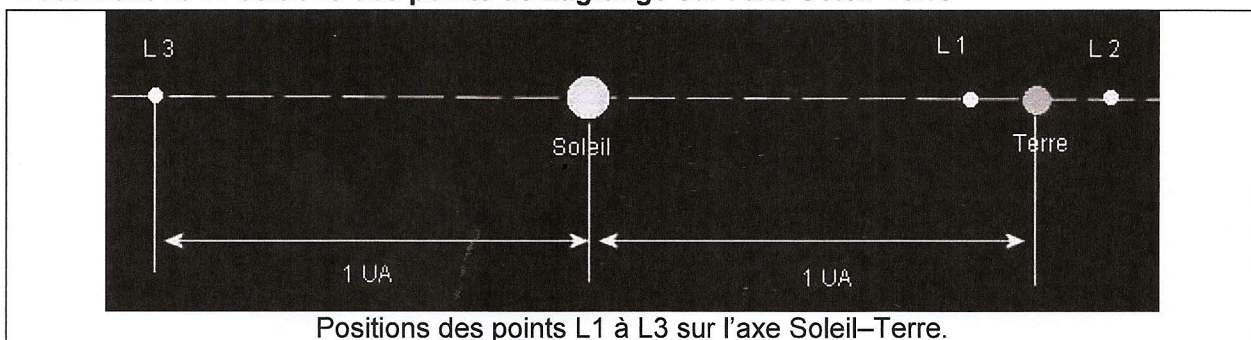
Document 9 : Points de Lagrange

En mécanique céleste, il est un sujet qui a passionné de nombreux mathématiciens : c'est le problème dit « des trois corps ». Joseph-Louis Lagrange étudia le cas d'un petit corps, de masse négligeable, soumis à l'attraction de deux plus gros : le Soleil et, par exemple, une planète. Il découvrit qu'il existait des positions d'équilibre pour le petit corps.

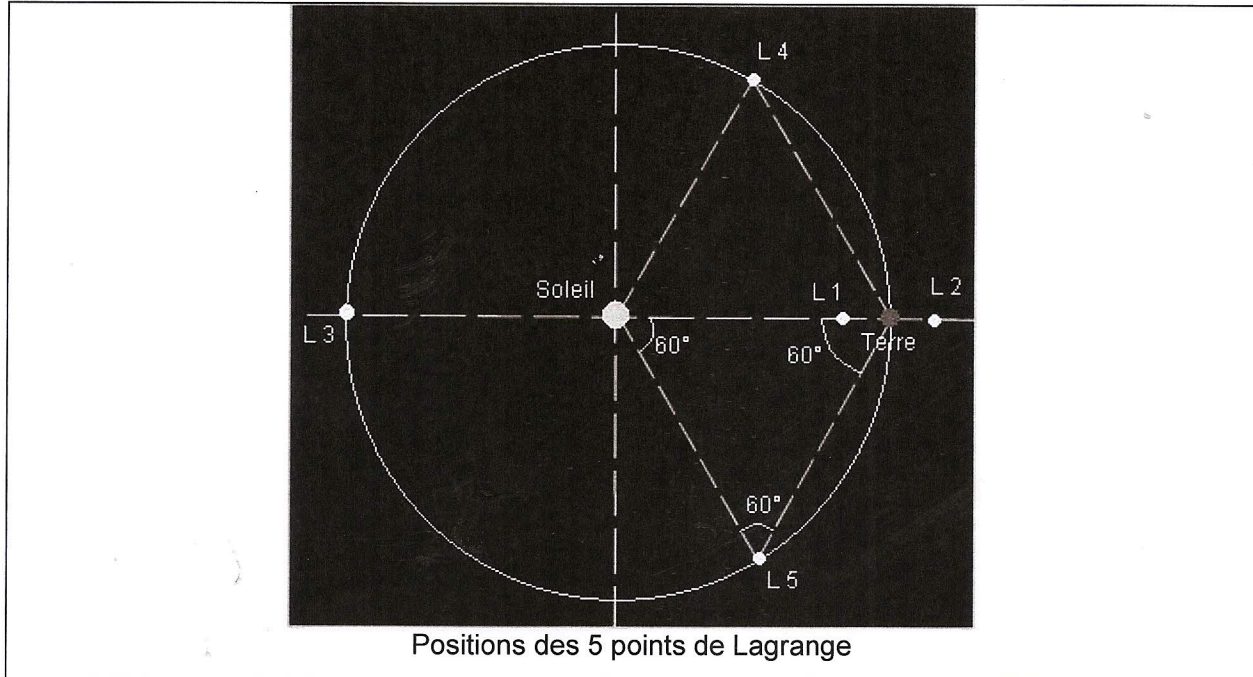
Un point de Lagrange (il en existe 5, notés L1 à L5) est une position de l'espace où les champs de gravité de deux corps très massifs en orbite l'un autour de l'autre fournissent exactement la force centripète requise pour que ce point de l'espace accompagne simultanément la rotation des deux corps.

Dans le cas où les deux corps sont en orbite circulaire, ces points représentent les endroits où un troisième corps de masse négligeable resterait immobile par rapport aux deux autres : il accompagnerait à la même vitesse angulaire leur rotation autour de leur centre de gravité commun sans que sa position par rapport à eux n'évolue. La sonde d'observation SoHO, destinée à observer le Soleil, a par exemple été placée au point L1.

Document 10 : Positions des points de Lagrange sur l'axe Soleil-Terre



Document 11 : Positions des cinq points de Lagrange dans le plan de l'écliptique



Données :

Constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Masse du Soleil : $M_S = 1,99 \times 10^{30} \text{ kg}$

Masse de la Terre : $M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$

Distance moyenne Soleil-Terre : $d = 149,6 \times 10^6 \text{ km}$ équivaut à 1 UA (unité astronomique)

Rayon de la Terre : $R_T = 6370 \text{ km}$

Durée d'une année terrestre : 365,25 jours

Les deux parties sont indépendantes

1. Première partie : étude de l'orbite du télescope spatial Hubble

On étudie le système {télescope spatial Hubble} dans le référentiel géocentrique en négligeant l'interaction gravitationnelle du Soleil avec le télescope.

- 1.1. Quelle est la trajectoire du télescope Hubble dans ce référentiel ?
- 1.2. À partir de la deuxième loi de Newton, montrer que, dans l'approximation d'une trajectoire circulaire, le mouvement du télescope Hubble est uniforme.
- 1.3. Montrer que l'expression de la valeur de la vitesse v du satellite dans le référentiel géocentrique est : $v = \sqrt{\frac{G \cdot M_T}{R_T + h}}$
- 1.4. Établir l'expression de sa période de révolution T en fonction de R_T , h et v .
- 1.5. Rappeler la troisième loi de Kepler.
Montrer que dans le cas du télescope spatial Hubble on a la relation : $\frac{T^2}{r^3} = \frac{4\pi^2}{G \cdot M_T}$ où $r = R_T + h$ représente la distance entre le centre de la Terre et le télescope spatial.
- 1.6. Calculer la période de révolution T du télescope spatial Hubble, exprimée en minutes.

2. Deuxième partie : étude de la mise en orbite du télescope spatial James Webb

Le télescope spatial James Webb sera mis en orbite par le lanceur européen Ariane 5 depuis la base de lancement située à Kourou en Guyane. Dans cette partie on étudie tout d'abord le système {Ariane 5} (incluant tout son équipement y compris le télescope) dans le référentiel terrestre que l'on suppose galiléen pendant la durée de l'étude. Initialement le système {Ariane 5} est situé sur sa base de lancement. Le repère d'espace choisi est un axe vertical Oz orienté vers le haut. L'origine O est initialement confondue avec le centre d'inertie de la fusée de sorte que $z(0) = z_0 = 0$.

2.1. Lors de son décollage, la fusée Ariane 5 et son équipement possèdent une masse totale proche de $M = 780$ tonnes. La valeur F de la force de poussée générée par ses propulseurs est de l'ordre de $14,0 \times 10^6$ N.

2.1.1. Déterminer la valeur P du poids de la fusée Ariane 5 au moment de son décollage. Donnée : $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ (intensité de la pesanteur).

2.1.2. Dédurre de la deuxième loi de Newton l'expression de la coordonnée a_z du vecteur accélération $\vec{a}$ du lanceur Ariane 5 au moment de son décollage en fonction de M , F et g .

2.1.3. L'accélération reste constante si l'on peut négliger les forces de frottement fluide et si le champ de gravitation reste constant. On montre que l'altitude $z(t)$ du lanceur Ariane 5 est alors donnée par la relation :

$$z(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{F}{M} - g \right) \cdot t^2$$

Calculer la valeur de l'altitude z du lanceur Ariane 5 au bout de 10 s dans ces conditions.

2.1.4. En réalité, l'altitude d'Ariane 5 est nettement plus faible au bout de 10 s. Proposer une explication énergétique.

On envisage à présent le cas où le télescope James Webb aura atteint le point de Lagrange L2.

2.2. Pourquoi le point L2 a-t-il été choisi pour l'orbite du télescope James Webb plutôt que le point L1, alors qu'il est envisageable de placer plusieurs satellites au même point de Lagrange ?