

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 ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 15 pages numérotées de 1 à 15, y compris celle-ci.

Les pages d'annexes (pages 13, 14 et 15) SONT À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elles n'ont pas été complétées.

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

EXERCICE I - LA MESURE DU TEMPS (5 points)

Pour mesurer le temps, plusieurs méthodes ou instruments ont été élaborés. Les différents documents ci-dessous présentent quelques unes de ces méthodes.

Document 1 :

Les hommes préhistoriques étaient conscients de la notion de jours et de nuits ainsi que de la succession des saisons. La mesure du temps est le plus ancien problème technique que les hommes ont eu à résoudre. Le Soleil et la Lune, les deux astres les plus visibles, furent les premières horloges utilisées par les hommes.

On appelle phases de la Lune, les différents aspects qu'elle présente et qui s'expliquent par le fait que la Lune tourne autour de la Terre. L'intervalle entre deux phases identiques de la Lune est une unité de temps : le mois lunaire (ou lunaison), qui est de 29,5 jours.

Nos contemporains constatent que certains édifices tels Stonehenge, alignement de mégalithes du néolithique situé en Angleterre, permettaient de repérer des moments remarquables de l'année comme les solstices.

Document 2 : Mesurer le temps à l'aide d'un cadran solaire (≈ 600 avant Jésus-Christ en Grèce)

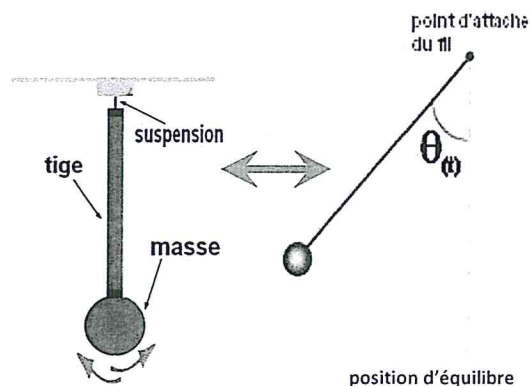
Le cadran solaire est une surface plane dans laquelle est plantée une tige appelée style. La direction de l'ombre indique l'heure au soleil. Le cadran est divisé en douze heures du lever au coucher du soleil, mais comme la durée du jour varie selon les saisons, la durée des heures varie également... Plus tard, le perfectionnement de la graduation du cadran et l'orientation du style permettront d'augmenter la fiabilité de l'instrument.

Le cadran solaire possède de nombreux inconvénients : il indique l'heure locale et est soumis aux aléas climatiques (le soleil ne doit pas être voilé). D'autre part, il est imprécis.

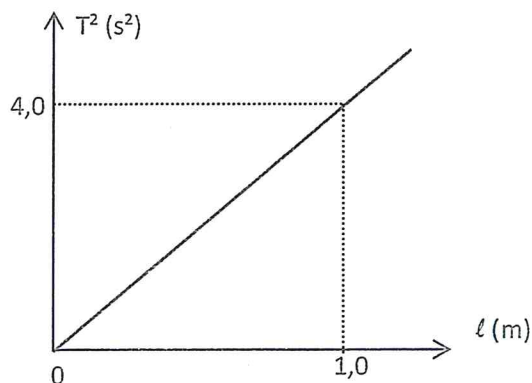
Les instruments de mesure du temps, Musée de l'horlogerie de Saint Nicolas d'Aliermont

Document 3 : Mesurer le temps à l'aide d'oscillateurs mécaniques (XIII^{ème} au XX^{ème} siècle, Europe)

Document 3.a : Oscillations d'un pendule

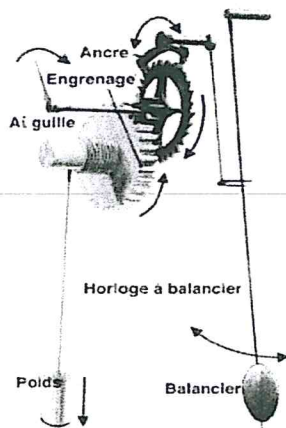


Document 3.b : Variation du carré de la période d'oscillation T d'un pendule non soumis aux forces de frottement en fonction de la longueur ℓ de la tige.



Document 3.c : L'horloge mécanique, une amélioration du pendule par C. Huygens

Dans l'horloge mécanique de C. Huygens, un pendule battant la seconde est utilisé. Un dispositif constitué d'une masse (appelée « poids ») et d'un système d'engrenages est associé au pendule pour compenser le phénomène d'amortissement des oscillations. L'échappement à ancre permet de bloquer la chute de la masse et ainsi de transférer à chaque oscillation une quantité d'énergie adéquate au balancier.



Principe de l'horloge de Huygens d'après le site « L'Horloge et la montre »

Document 3.d :

La période d'un pendule dépend de l'intensité de la pesanteur g (une horloge à l'heure au pôle n'est plus à l'heure à l'équateur). Dans une moindre mesure, la période dépend aussi de la température (lorsque la température augmente, le balancier se dilate).

Les marins ont rapidement souhaité transporter les horloges pour connaître précisément l'heure et se localiser. Cela leur était cependant impossible pour cause de taille, de sensibilité au tangage et d'imprécision. Cela a conduit à l'invention des chronomètres de marine puis des montres, miniaturisations des horloges utilisant des engrenages de très petite taille et des ressorts spiraux pour remplacer le « poids ».



Chronomètre de marine d'après le site Wikipédia

Document 4 : Mesurer le temps à l'aide d'une horloge à quartz (1930)



cristal de quartz

Une horloge à quartz est un dispositif qui met en jeu une propriété de certains matériaux appelée la piézoélectricité. Excité par un courant électrique, un cristal de quartz peut osciller. On réalise alors un oscillateur électrique vibrant à une fréquence très précise de **32768 Hz**. Un circuit diviseur de fréquence permet d'obtenir une impulsion par seconde. Les impulsions sont ensuite transmises soit à un système mécanique permettant de faire tourner les aiguilles, soit à un système électronique permettant d'afficher l'heure.

Une horloge à quartz dérive seulement d'une seconde tous les six ans.

Document 5 : Mesurer le temps à l'aide d'une horloge atomique (1950)

Les horloges atomiques ont été mises au point dès le milieu des années 1950. Leur précision et leur stabilité sont telles qu'elles constituent aujourd'hui les étalons de temps (ou de fréquence). Depuis la Conférence générale des poids et mesures de 1967, « la seconde est la durée de 9192631770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux énergétiques dits hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 ».

❖ *Comment fonctionne une horloge atomique ?*

Prenons l'exemple d'une horloge à césium.

- Un jet d'atomes de césium est produit par un four.
- Les atomes passent par un dispositif approprié (champ magnétique, par exemple) qui sélectionne les atomes se trouvant dans le premier niveau hyperfin.
- Ces atomes traversent ensuite une cavité dans laquelle règne un champ micro-onde de fréquence ν ajustable. Notons (a) le premier niveau énergétique hyperfin et (b) le deuxième.
- Si la fréquence ν est voisine de la fréquence $\nu_0 = (E_b - E_a)/h$ (h : constante de Planck) correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins, des atomes absorbent un photon et passent dans le niveau supérieur (b) .
- À la sortie de la cavité, un second tri permet de détecter les atomes ayant subi la transition.
- Un système d'asservissement ajuste la fréquence ν du champ de façon que le nombre d'atomes ainsi recueillis soit maximal : la fréquence ν est alors égale à ν_0 .
- Des moyens électroniques permettent ensuite de diviser la fréquence de l'oscillateur et, au bout du compte, de fournir un top toutes les secondes — avec une exactitude relative d'environ 10^{-14} , c'est-à-dire qu'au bout de 3 millions d'années, l'erreur accumulée par l'horloge serait inférieure à une seconde...

❖ *Utilisations d'une horloge atomique :*

- Les horloges atomiques servent à établir une échelle de temps mondiale, le « temps atomique international » (TAI) et aident aux systèmes de navigation tels que le GPS.
- Citons trois autres applications : la synchronisation des réseaux de télécommunications à haut débit, la télécommande de sondes spatiales lointaines et les tests expérimentaux de la théorie de la relativité restreinte ou générale d'Einstein.

Source : www.lkb.ens.fr/recherche/atfroids/.../9_les_horloges_atomiques.htm

1. À l'aide du document 3.b expliquer, en justifiant, quelle est la formule donnant la variation de la période T d'un pendule en fonction de la longueur ℓ de la tige (C est une constante réelle).

(a) $T = C \ell$

(b) $T = \frac{C}{\sqrt{\ell}}$

(c) $T = C \sqrt{\ell}$

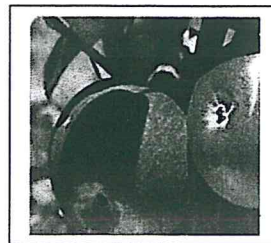
(d) $T = C \ell^2$

(e) $T = \frac{C}{\ell^2}$

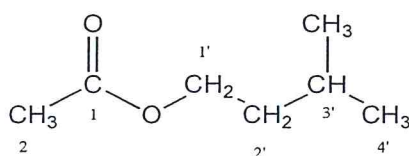
2. Si la température augmente, comment varie la période d'oscillation du pendule ?
3. Le balancier d'une horloge mécanique est soumis à des forces de frottement, ce qui conduit à une perte d'énergie mécanique. Représenter l'allure des variations de l'angle θ (représenté sur le document 3.a) en fonction du temps dans le cas où les forces de frottement ne sont pas négligeables. Quel dispositif est utilisé pour compenser l'amortissement des oscillations du pendule dans une horloge mécanique ?
4. En s'appuyant sur les différents documents, rédiger une synthèse de 20 lignes maximum expliquant comment, face aux limites des techniques, les hommes se sont adaptés pour concevoir des instruments de mesure du temps de plus en plus précis.

EXERCICE II – DES MOLÉCULES TÉMOINS DU MÛRISSEMENT DES POMMES (10 points)

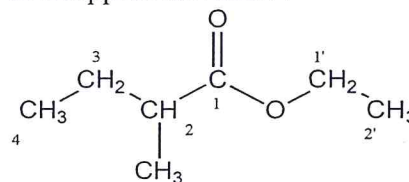
Lorsque des pommes mûrissent, leurs membranes cellulaires s'oxydent, engendrant la dégradation des acides gras à longues chaînes qu'elles contiennent. Il en résulte la formation de deux molécules **A** et **B** représentées ci-dessous. Ces deux espèces chimiques, dont les concentrations augmentent lors du mûrissement des pommes, ont la propriété de masquer la saveur caractéristique du fruit non mûr.



Les molécules **A** et **B** présentent les formules semi-développées suivantes :



A



B

Données :

- Températures d'ébullition sous une pression de 1 bar :

Composé	Molécule A	Stereoisomère B ₁ de B	Stereoisomère B ₂ de B
Température d'ébullition sous une pression de 1 bar (en °C)	142	133	133

- Solubilités dans différents solvants :

	Eau à 20 °C	Eau salée saturée à 20 °C	Eau à 0 °C
Molécule A	≈ 2 g.L ⁻¹	≈ 0,5 g.L ⁻¹	≈ 1,0 g.L ⁻¹
3-méthylbutan-1-ol	faible	très faible	très faible
Acide éthanoïque	très forte	très forte	très forte

- Densités par rapport à l'eau à 20 °C et masses molaires en g.mol⁻¹ :

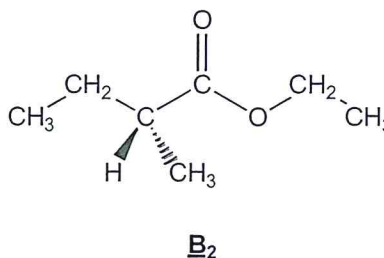
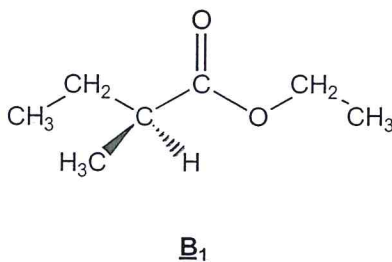
	Molécule A	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanoïque	Eau salée saturée
Densité	0,87	0,81	1,05	1,20
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	130	88	60	

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$
- pK_a à 20 °C des couples : $\text{CO}_{2(\text{g})}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$: 6,4 ; $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq})$: 4,8
- L'acide sulfurique est un diacide fort.

Partie A : Identification des molécules A et B

1. Propriétés des molécules A et B.

- 1.1. Donner le nom de la fonction chimique présente dans les deux molécules A et B.
- 1.2. Parmi les molécules A et B, l'une se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier.
- 1.3. Préciser la formule brute des composés A et B. En déduire par quelle relation les molécules A et B sont liées.
- 1.4. La molécule A présente-t-elle un (ou des) carbones asymétriques ? Si oui, le (ou les) matérialiser sur votre copie à l'aide d'un astérisque (*).
- 1.5. Le composé B présente deux stéréoisomères B₁ et B₂ dessinés ci-dessous.



Donner le nom du type de stéréoisomérisation de configuration qui lie les composés B₁ et B₂. Justifier.

2. Séparation des molécules A, B₁ et B₂ par distillation fractionnée.

On souhaite séparer par distillation fractionnée un mélange de composés B₁, B₂ et A.

- 2.1. Annoter le schéma de distillation fractionnée en ANNEXE 1 page 13 À RENDRE AVEC LA COPIE.
- 2.2. À l'aide des données, dire si une séparation est possible. En cas d'affirmation, préciser, en justifiant, quel est l'ordre dans lequel on recueille les composés dans le distillat.

3. Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ¹H.

On donne en ANNEXE 2 page 14 À RENDRE AVEC LA COPIE deux spectres RMN du proton ¹H correspondant aux molécules A et B.

- 3.1. Noter dans les tableaux donnés en ANNEXE 3 page 15 À RENDRE AVEC LA COPIE la multiplicité des hydrogènes proches des groupements -COO- des molécules A et B.
- 3.2. Associer alors les spectres 1 et 2 aux molécules A et B.

Partie B : Synthèse de la molécule A

1. Analyse du protocole.

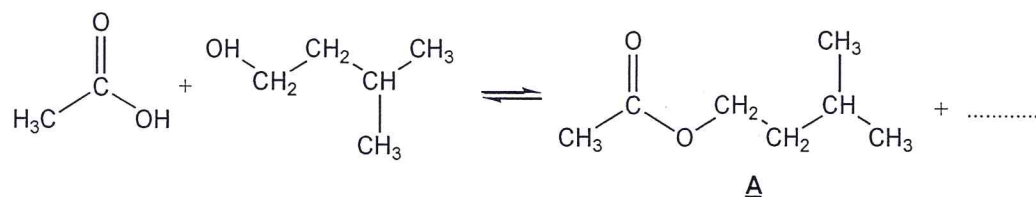
■ Introduction des réactifs et chauffage :

- ✓ Introduire dans un ballon 20,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol, puis 30,0 mL d'acide éthanoïque pur et environ 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Ajouter trois grains de pierre ponce.
- ✓ Adapter le réfrigérant à boules et chauffer à reflux pendant 30 minutes.

■ Extraction de la molécule A :

- ✓ Après refroidissement, verser dans le ballon environ 50 mL d'une solution froide et saturée de chlorure de sodium et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- ✓ Agiter, décanter, éliminer la phase aqueuse.
- ✓ Ajouter environ 50 mL d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). Agiter l'ampoule jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Décanter. Éliminer alors la phase aqueuse.
- ✓ Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer, y ajouter une spatule de sulfate de magnésium anhydre.
- ✓ Agiter puis filtrer sur éprouvette graduée. On obtient un volume $V = 18,1 \text{ mL}$ de la molécule A.

1.1. Donner le nom et la formule du produit manquant dans l'équation :



1.2. Pour que la réaction se déroule en un temps relativement court, la présence de l'acide sulfurique est impérative. Sachant que l'acide sulfurique n'intervient pas dans le bilan réactionnel, déduire son rôle.

1.3. En utilisant les données, expliquer pourquoi on ajoute de l'eau salée (et non de l'eau) et pourquoi l'eau salée doit être froide.

1.4. Lors de la première décantation, dans quelle phase (organique ou aqueuse) se trouvent essentiellement la molécule A, l'eau, les ions, le 3-méthylbutan-1-ol (qui n'a pas réagi) et l'acide éthanoïque (en excès) ? Quelle est la phase située au-dessus ? Justifier.

1.5. Préciser la nature de l'effervescence observée lors de l'ajout de l'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). Écrire l'équation de la réaction acido-basique mise en jeu.

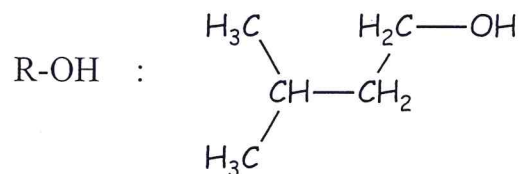
2. Calcul du rendement :

2.1. Calculer les quantités de matière de 3-méthylbutan-1-ol et d'acide éthanoïque introduites dans le ballon.

2.2. En déduire le rendement r de la synthèse, défini comme le rapport entre la quantité de matière de produit A obtenu et la quantité de matière de réactif limitant.

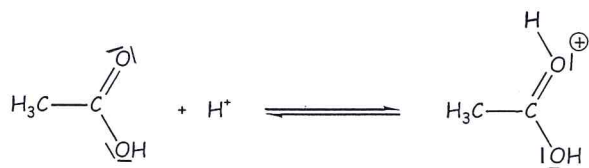
3. Étude du mécanisme de la réaction d'estérification.

Par souci de simplification on notera R-OH le 3-méthylbutan-1-ol :

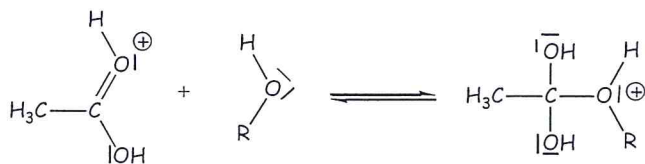


Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction d'estérification conduisant au composé **A** est proposé ci-dessous.

Etape 1 :



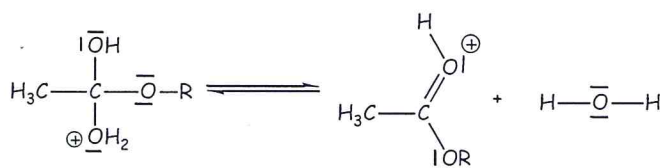
Etape 2 :



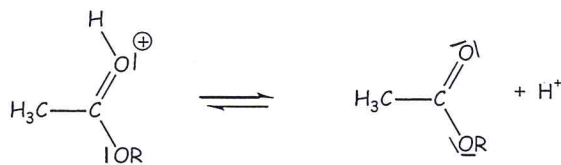
Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :



3.1. Indiquer dans le tableau donné en **ANNEXE 4 page 15 À RENDRE AVEC LA COPIE** le type de réactions correspondant aux étapes 2 et 4 du mécanisme.

3.2. Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques.

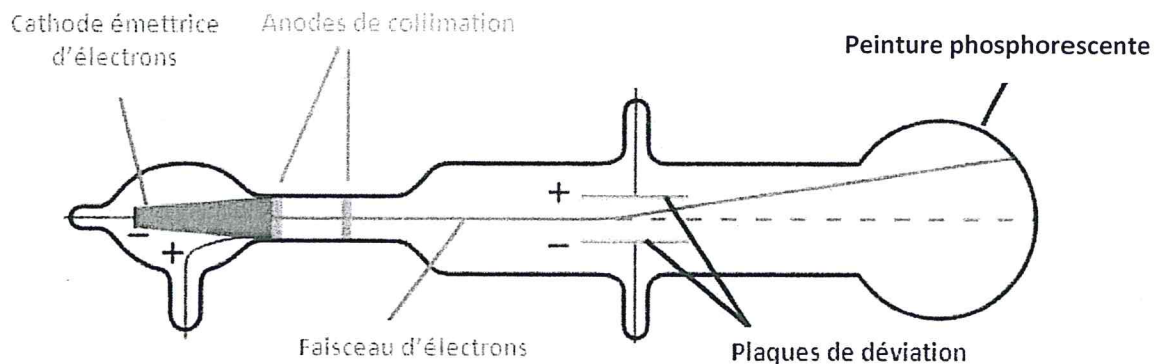
3.3. Comment le cation H^+ intervient-il dans le mécanisme ? Cette observation confirme-t-elle la réponse de la question **B.1.2.** ?

EXERCICE III : DÉTERMINATION DU RAPPORT e/m POUR L'ÉLECTRON (5 points)

Document 1 : La deuxième expérience de Thomson

Le physicien anglais Joseph John Thomson utilisa un tube à vide, dans lequel une cathode émet des électrons. Ceux-ci sont accélérés dans un champ électrostatique créé par des anodes de collimation. À la sortie de ces anodes, les électrons forment un faisceau très étroit. Ce faisceau passe ensuite entre deux plaques métalliques de charges opposées. Les électrons, soumis à un nouveau champ électrostatique, sont alors déviés de leur trajectoire et viennent frapper un écran constitué d'une couche de peinture phosphorescente.

Tube utilisé par Thomson pour montrer la déviation de particules chargées par un champ électrostatique :



Document 2 : Création d'un champ électrostatique

Deux plaques métalliques horizontales portant des charges opposées possèdent entre elles un champ électrostatique uniforme $\vec{E}$ caractérisé par :

- sa direction : perpendiculaire aux plaques
- son sens : de la plaque chargée positivement vers la plaque chargée négativement.



Joseph John Thomson
(1856 -1940),
physicien anglais

Document 3 : Force électrostatique subie par une particule chargée dans un champ électrique $\vec{E}$

Force subie par la particule chargée $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ Champ électrostatique

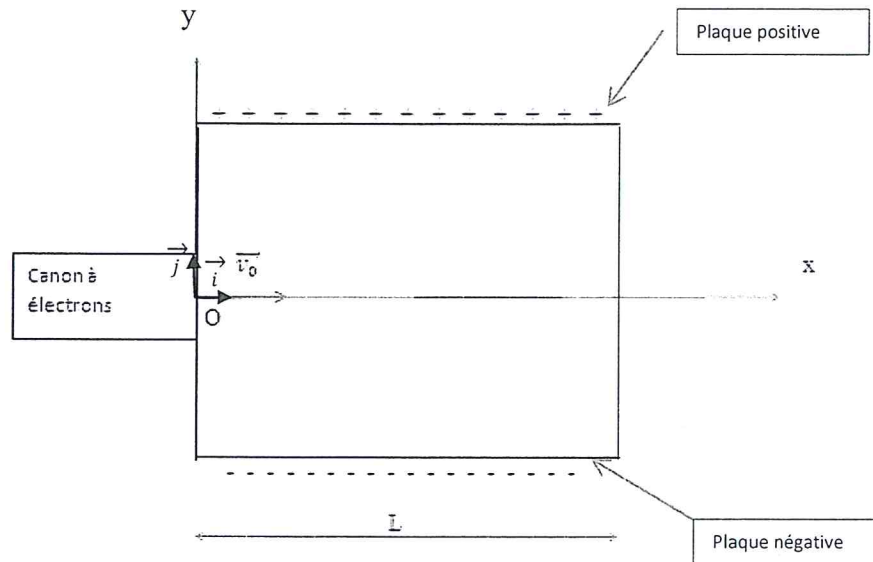
Pour un électron : $q = -e$; e étant la charge élémentaire. Charge de la particule

Document 4 : Interactions entre particules chargées

Deux particules de charges de même signe se repoussent ; deux particules de charges opposées s'attirent.

Document 5 : Expérience de laboratoire ; détermination du rapport e/m pour l'électron

Le montage ci-dessous reprend le principe de la deuxième expérience de Thomson. Il comporte un tube à vide dans lequel un faisceau d'électrons est dévié entre deux plaques de charges opposées. On mesure la déviation verticale du faisceau d'électrons lors de la traversée des plaques sur une longueur L , afin de déterminer la valeur du rapport e/m .



Données de l'expérience :

Les électrons sortent du canon à électrons avec une vitesse $v_0 = 2,27 \times 10^7 \text{ m.s}^{-1}$.

Le faisceau d'électrons passe entre les deux plaques chargées et est dévié d'une hauteur h quand il sort des plaques.

L'intensité du champ électrostatique entre les deux plaques est : $E = 15,0 \text{ kV.m}^{-1}$.

La longueur des plaques est : $L = 8,50 \text{ cm}$.

On fait l'hypothèse que le poids des électrons est négligeable par rapport à la force électrostatique $\vec{F}$.

1. Détermination du caractère négatif de la charge de l'électron par J.J. Thomson.

1.1. À l'aide du **document 2**, représenter sur **L'ANNEXE 5 page 15 À RENDRE AVEC LA COPIE** le vecteur correspondant au champ électrostatique $\vec{E}$.
On prendra l'échelle suivante : 1,0 cm pour $5,0 \text{ kV.m}^{-1}$

1.2. *J.J. Thomson a observé une déviation du faisceau d'électrons vers la plaque métallique chargée positivement (voir document 1).*
Expliquer comment J.J. Thomson en a déduit que les électrons sont chargés négativement.

1.3. À l'aide du **document 3**, donner la relation entre la force électrostatique $\vec{F}$ subie par un électron, la charge élémentaire e et le champ électrostatique $\vec{E}$. Montrer que le sens de déviation du faisceau d'électrons est cohérent avec le sens de $\vec{F}$.

2. Détermination du rapport e/m pour l'électron.

2.1. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'électron, montrer que les relations donnant les coordonnées de son vecteur accélération sont :

$$a_x = 0 \quad \text{et} \quad a_y = \frac{e E}{m}.$$

2.2. On montre que la courbe décrite par les électrons entre les plaques admet pour équation :

$$y = \frac{e E}{2 m v_0^2} x^2.$$

À la sortie des plaques, en $x = L$, la déviation verticale du faisceau d'électrons par rapport à l'axe (Ox) a une valeur $h = 1,85 \text{ cm}$.

2.2.1. En déduire l'expression du rapport $\frac{e}{m}$ en fonction de E , L , h et v_0 .

2.2.2. Donner la valeur du rapport $\frac{e}{m}$.

2.2.3. On donne ci-dessous les valeurs des grandeurs utilisées, avec les incertitudes associées :

$$\begin{aligned} v_0 &= (2,27 \pm 0,02) \times 10^7 \text{ m.s}^{-1} \\ E &= (15,0 \pm 0,1) \text{ kV.m}^{-1} \\ L &= (8,50 \pm 0,05) \text{ cm} \\ h &= (1,85 \pm 0,05) \text{ cm} \end{aligned}$$

L'incertitude du rapport e/m , notée $U\left(\frac{e}{m}\right)$, s'exprime par la formule suivante :

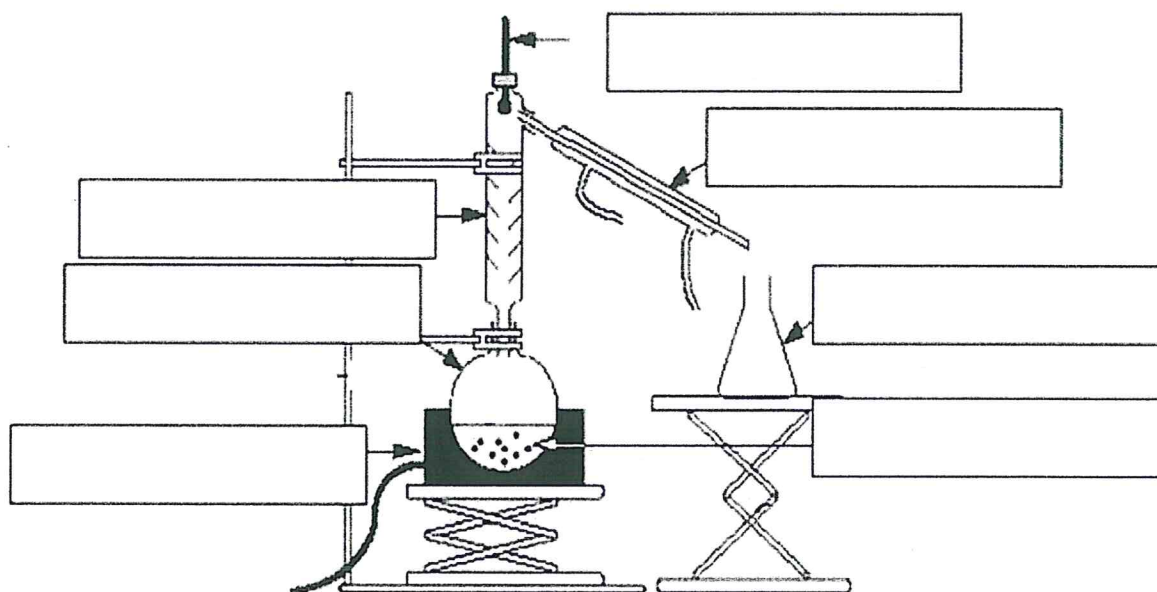
$$U\left(\frac{e}{m}\right) = \frac{e}{m} \sqrt{\left[\left(\frac{U(h)}{h}\right)^2 + \left(\frac{U(E)}{E}\right)^2 + 4\left(\frac{U(v_0)}{v_0}\right)^2 + 4\left(\frac{U(L)}{L}\right)^2\right]}$$

Calculer l'incertitude $U\left(\frac{e}{m}\right)$, puis exprimer le résultat de $\left(\frac{e}{m}\right)$ avec cette incertitude.

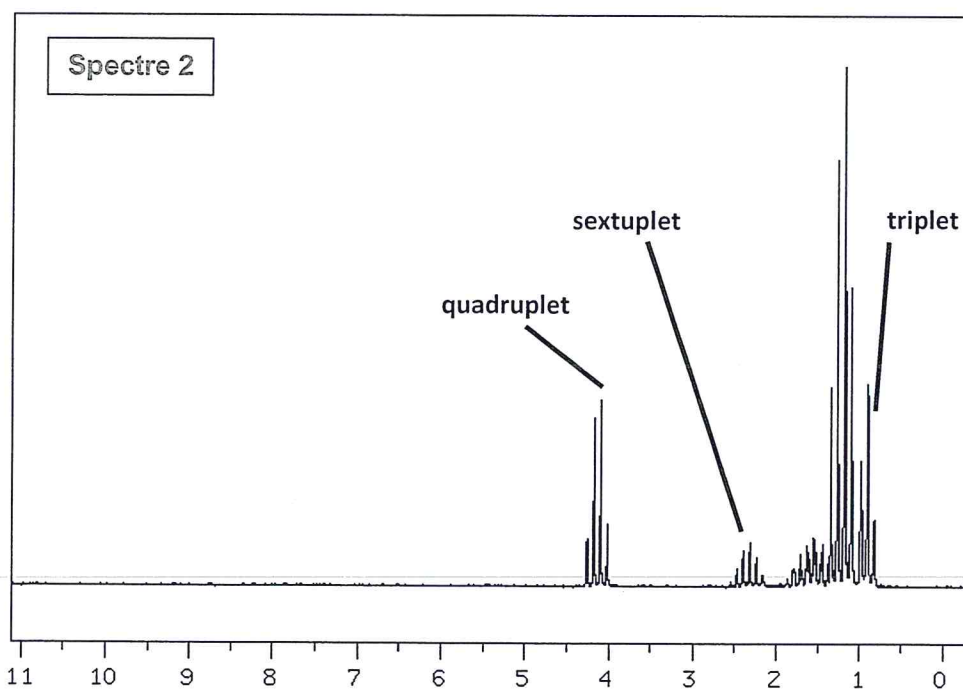
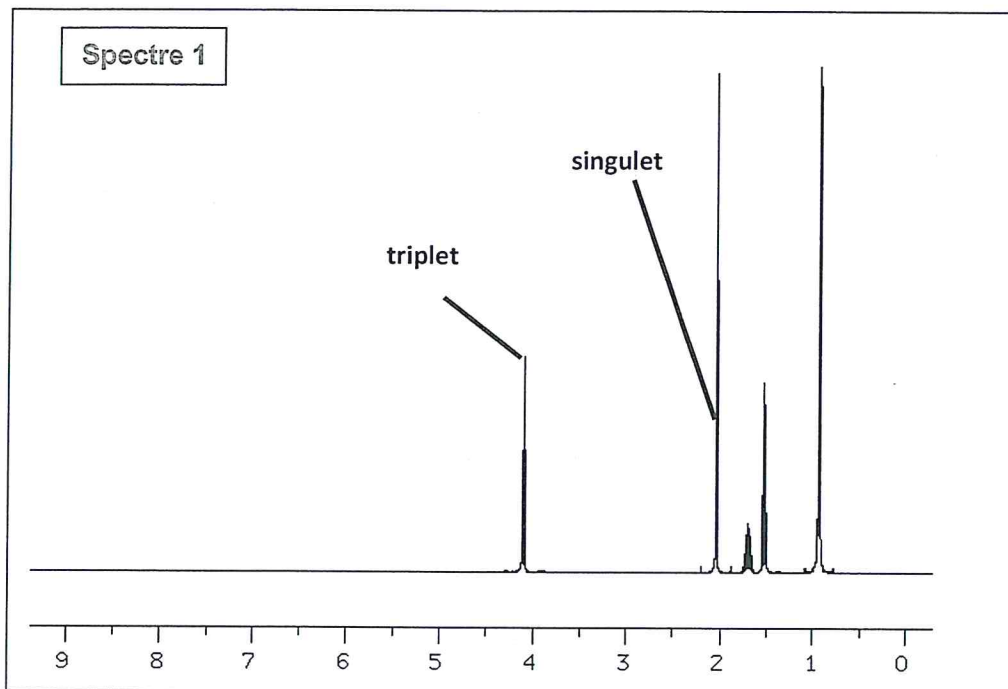
ANNEXES À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE 1

Montage de distillation fractionnée :



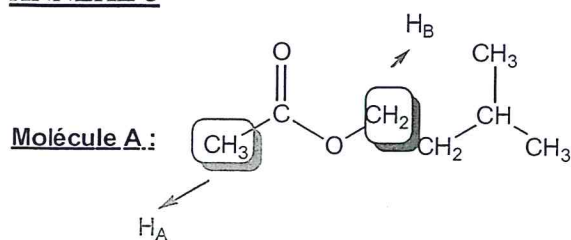
ANNEXE 2



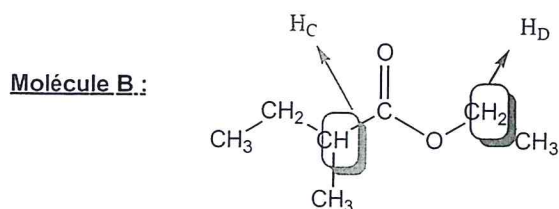
Données de RMN du proton ^1H : ordre de grandeur de déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

$-\text{CH}_2-\text{COOR}$: 2,4	$-\text{CH}-\text{COOR}$: 2,4 - 2,7	$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$: 4,0 - 4,5	$-\text{CH}-\text{OCOR}$: 4,0 - 4,8
----------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------

ANNEXE 3



Hydrogène	Multiplicité
H_A	
H_B	



Hydrogène	Multiplicité
H_C	
H_D	

ANNEXE 4

Cocher la bonne case :

	Substitution	Addition	Élimination
Étape 2			
Étape 4			

ANNEXE 5

L'intensité du champ électrique entre les deux plaques est $E = 15,0 \text{ kV.m}^{-1}$.

