

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

Session 2014

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Enseignement de Spécialité

Durée de l'épreuve : 3 heures 30 – Coefficient : 8

L'usage des calculatrices est autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1/12 à 12/12

Les feuilles d'annexes (pages 11/12 et 12/12)
SONT À RENDRE AGRAFÉES À LA COPIE

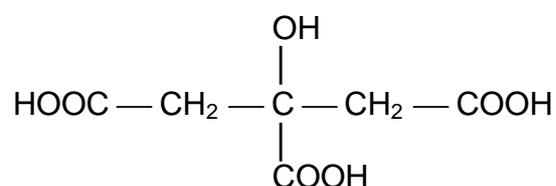
EXERCICE I : À PROPOS DE L'ACIDE CITRIQUE (5,5 points)

L'acide citrique est un acide organique présent en particulier dans les agrumes. Produit à près de deux millions de tonnes par an dans le monde, ses usages sont multiples, notamment dans l'agro-alimentaire et dans l'industrie des cosmétiques, mais aussi dans les produits ménagers.

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

1. La molécule d'acide citrique

L'acide citrique a pour formule semi-développée :



et pour masse molaire : $M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.1. Reproduire la formule semi-développée de l'acide citrique.

Entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.

1.2. L'acide citrique possède des propriétés acidobasiques en solution aqueuse.

Identifier les groupes caractéristiques responsables de son acidité et justifier le fait que l'acide citrique soit un triacide.

2. L'acide citrique, un détartrant

On lit sur l'étiquette d'un sachet de détartrant à destination des cafetières ou des bouilloires :

Détartrant poudre : élimine le calcaire déposé dans les tuyaux de la machine.

Formule : 100% acide citrique, non corrosif pour les parties métalliques.

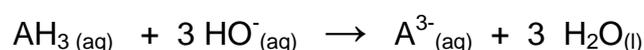
Contenance : 40,0 g.

Afin de vérifier l'indication de l'étiquette du détartrant, on dissout le contenu d'un sachet dans un volume d'eau distillée égal à 2,00 L. La solution ainsi obtenue est notée S.

On réalise alors le titrage pHmétrique d'une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$), de concentration molaire égale à $(1,00 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.1. L'acide citrique étant un triacide, il est noté AH_3 .

L'équation de la réaction, support du titrage, est la suivante :



2.1.1. À partir de l'exploitation des courbes données en **ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, déterminer la concentration molaire d'acide citrique de la solution titrée.

2.1.2. Calculer le pourcentage en masse, noté p , d'acide citrique dans le sachet de détartrant.

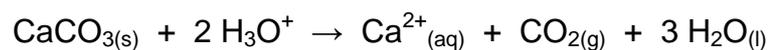
2.1.3. L'incertitude Δp sur le pourcentage en masse p est donnée par la

$$\text{relation } \Delta p = p \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} .$$

La précision relative de la verrerie étant de 0,5 % et celle sur le volume équivalent estimée à 1 %, déterminer que l'incertitude relative sur pourcentage en masse p .

Le résultat obtenu pour le pourcentage en masse p est-il en cohérence avec l'étiquette ?

2.2. La solution de détartrant obtenue par dissolution d'un sachet contient des ions H_3O^+ libérés par l'acide citrique. En présence de tartre, constitué de carbonate de calcium solide de formule CaCO_3 , il se produit une réaction chimique dont l'équation s'écrit :



2.2.1. Proposer un argument pour expliquer que la solution détartrante est plus efficace lorsqu'elle a été préalablement chauffée.

2.2.2. Une bouilloire électrique, de puissance électrique 1500 W, porte 0,40 L d'eau initialement à la température de 18°C à 85°C en 1 min 20 s. Établir un bilan énergétique, sous forme de schéma, pour la bouilloire puis calculer le rendement énergétique de cette bouilloire.

Données :

Capacité thermique massique de l'eau : $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

$T_{(K)} = \theta_{(C)} + 273$

EXERCICE II : LE SPECTROMÈTRE DE MASSE (9,5 points)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules. Elle est utilisée dans différents domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie, biologie, médecine, police scientifique...

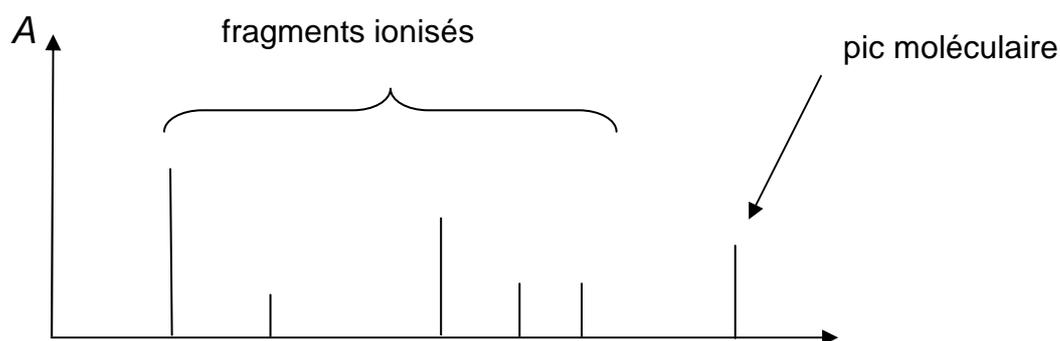
Le but de l'exercice est de comprendre le fonctionnement d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation).

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

- **Présentation d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF :**

Dans un spectromètre de masse de type MALDI-TOF, les molécules analysées sont coupées en deux ou en plusieurs fragments qui vont être ionisés. Après détection, ces fragments ionisés apparaissent dans une figure appelée « spectre de masse », dont l'allure est donnée dans le document 1.

Document 1 : Allure générale d'un spectre de masse



- En ordonnée : A représente l'abondance des fragments ionisés.

L'abscisse de chacun des pics des fragments est numériquement égale à la masse molaire du fragment exprimée en g.mol^{-1} .

L'abscisse du pic moléculaire situé à droite sur le spectre est numériquement égale à la masse molaire en g.mol^{-1} de la molécule intacte, non fragmentée.

- **Données :**

Masses molaires atomiques :

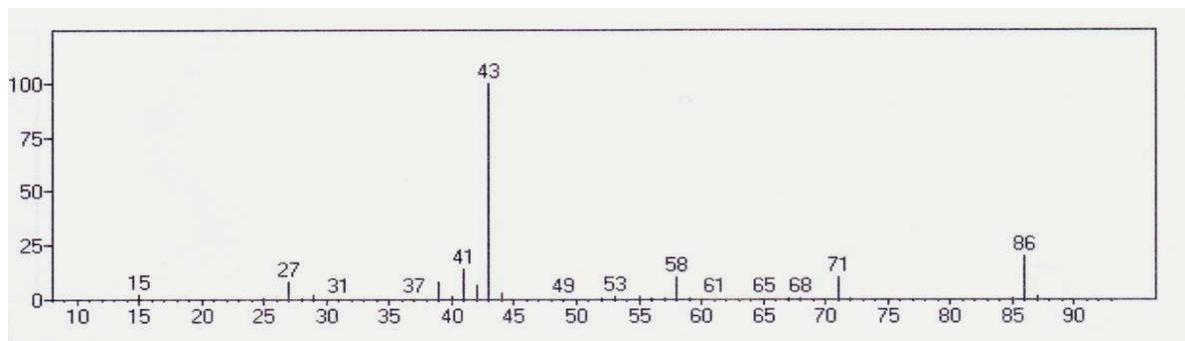
$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Célérité de la lumière : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

1. Étude d'un spectre de masse

On donne le spectre de masse de la pentan-2-one, de formule brute $C_5H_{10}O$:



- 1.1. Vérifier, par un calcul, la valeur numérique de l'abscisse du pic moléculaire du spectre de masse de la pentan-2-one.
- 1.2. Le pic d'abscisse 71 correspond à un fragment représenté par C_4H_7O .
À quelle abscisse apparaît le fragment complémentaire à celui-ci ?
- 1.3. On admet pour simplifier qu'une coupure se fait principalement entre deux atomes de carbone de la molécule.
 - 1.3.1. Écrire la formule semi-développée de la pentan-2-one.
 - 1.3.2. Désigner par une flèche sur la formule semi-développée de la molécule de pentan-2-one la liaison qui s'est coupée pour produire les fragments les plus abondants. Justifier.

2. Obtention des fragments ionisés

Dans certains spectromètres de masse de conception récente, la fragmentation et l'ionisation sont provoquées par un faisceau laser.

On étudie le laser d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF dont les caractéristiques sont données dans le document 2.

Document 2 : Caractéristiques du laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF

Longueur d'onde :	337,1 nm
Fréquence des impulsions :	10 Hz
Durée d'une impulsion :	4,0 ns
Consommation électrique :	15 W
Surface de l'impact sur la cible :	500 μm x 600 μm
Puissance de l'impulsion :	30 kW

- 2.1. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient la lumière émise par le laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF ? Justifier.

2.2. Dans l'ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE sont proposées trois affirmations à propos de la lumière émise par le laser d'un spectromètre de type MALDI-TOF.

Compléter le tableau par VRAI ou FAUX et donner une justification.

2.3. Présenter succinctement le principe de l'émission stimulée en s'appuyant sur un schéma.

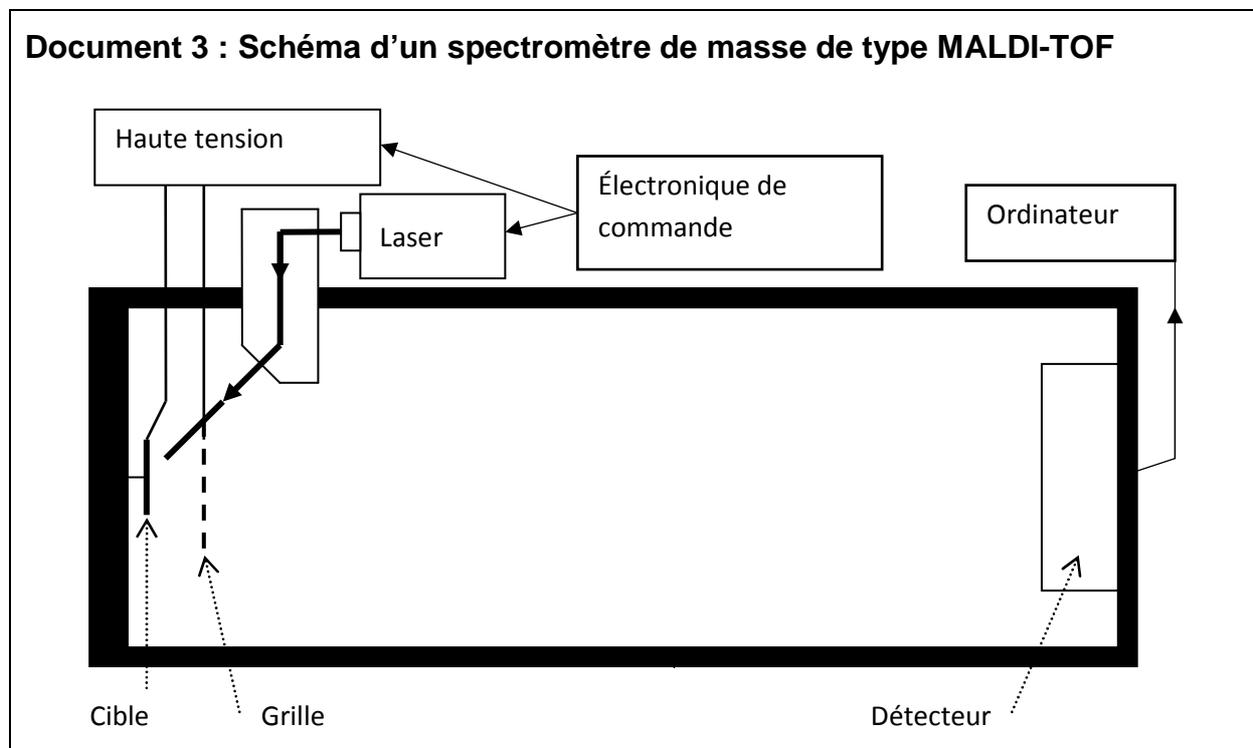
2.4. Une surface terrestre d'un mètre carré éclairée par le Soleil reçoit en moyenne une puissance d'un kilowatt.

Si l'on veut fragmenter une molécule avec un laser, faut-il que la puissance de l'impulsion laser par unité de surface soit inférieure ou supérieure à cette valeur ? Justifier.

Vérifier que c'est bien le cas du laser d'un spectromètre de masse de type MALDI-TOF.

3. Détection des fragments

Les molécules à analyser, placées sur la cible, sont pulvérisées par le laser en de nombreux fragments ionisés de masses différentes. Les fragments ionisés ainsi créés, notés F_i^+ , sont alors accélérés entre la cible et la grille. Après la grille, les fragments ionisés arrivent jusqu'au détecteur en traversant une zone où ne règne aucun champ électrique.



Le poids de chaque fragment ionisé est négligé dans l'étude qui suit.

3.1. **L'ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE** comporte le schéma simplifié d'une partie du spectromètre.

3.1.1. Représenter sur ce schéma, sans souci d'échelle, la force électrique \vec{F} qui s'exerce sur un fragment ionisé F_i^+ situé au point A pour qu'il soit accéléré de la cible jusqu'à la grille située au point B.

En déduire la direction et le sens du champ électrique \vec{E} , supposé uniforme, qui règne entre la cible et la grille.

3.1.2. Un fragment ionisé F_i^+ de masse m quitte le point A de la cible avec une vitesse nulle. L'énergie cinétique de cet ion au point B de la grille est donc égale au travail de la force électrique qu'il subit entre A et B.

On applique entre la cible et la grille distantes de D , une tension U . La valeur E du champ électrique est reliée à U par la relation : $E = \frac{U}{D}$.

Montrer que la vitesse v du fragment ionisé F_i^+ au point B de la grille s'écrit :

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Calculer la valeur de la vitesse v pour une valeur de tension appliquée U égale à 20 kV, sachant que la masse du fragment ionisé vaut $m = 7,1 \times 10^{-26}$ kg.

3.1.3. Pourquoi l'utilisation de la relativité restreinte ne s'impose-t-elle pas ici ?

3.2. Montrer, en appliquant l'une des lois de Newton, que le mouvement du fragment ionisé F_i^+ dans la zone entre la grille et le détecteur est rectiligne uniforme.

3.3. On appelle « temps de vol » (Time Of Flight, soit TOF), la durée du parcours du fragment ionisé F_i^+ entre la cible et le détecteur.

3.3.1. Montrer que ce « temps de vol » s'écrit :

$$TOF = D \sqrt{\frac{2m}{eU}} + L \sqrt{\frac{m}{2eU}}$$

3.3.2. En déduire pourquoi les fragments de la molécule sont détectés les uns après les autres.

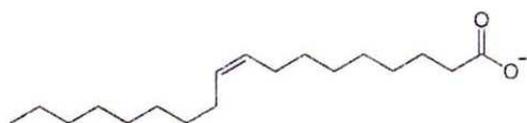
Quels sont ceux qui arrivent en premier ?

3.3.3. Comment faut-il choisir la valeur de L pour optimiser le fonctionnement de l'appareil ? Justifier.

EXERCICE III – TENSIOACTIFS ET DURETE DE L'EAU (5 points)
--

Le savon de Marseille est souvent adapté au lavage du linge des nouveaux-nés en raison de ses propriétés hypoallergéniques mais, pour des usages courants, des détergents, comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), sont aussi utilisés.

En solution aqueuse, savons et détergents libèrent respectivement les ions suivants :

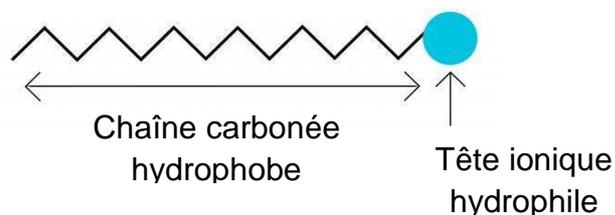


Savon de Marseille



Détergent SDS

Ces ions sont des tensioactifs, c'est-à-dire formés de deux parties, l'une hydrophile et l'autre hydrophobe, selon la représentation usuelle suivante :



Les documents utiles à la résolution sont rassemblés en fin d'exercice.

1. Questions préalables

- 1.1. D'après le document 2, le savon de Marseille forme un précipité avec les ions calcium et magnésium.
Discuter de l'efficacité de ce savon en tant que tensioactif dans une eau dure.
- 1.2. Expliquer l'allure de la courbe du document 3 et le changement de pente observé.
À quelle grandeur caractérisant le détergent SDS correspond la rupture de pente ?

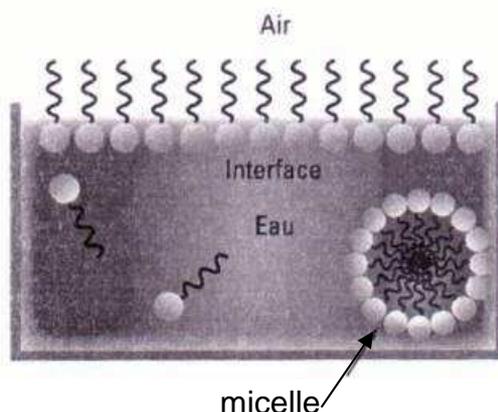
2. Analyse et synthèse de documents

Comparer qualitativement et quantitativement le lavage du linge d'un nouveau-né avec du savon de Marseille ou avec du SDS dans une eau de ville contenant $16,1 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions calcium et $4,90 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions magnésium. Indiquer lequel serait le plus adapté pour le lavage.

Document 1 : Mode d'action d'un tensioactif en solution aqueuse

Lorsque leur concentration est relativement faible, les tensioactifs sont mobiles en solution aqueuse.

Au-delà d'une concentration appelée « concentration micellaire critique » ou CMC, les tensioactifs se regroupent et forment des structures appelées micelles afin de minimiser le contact entre l'eau et leurs chaînes carbonées hydrophobes. Ces micelles sont très volumineuses et se déplacent difficilement au sein de la solution.



La « concentration micellaire critique » ou CMC est une grandeur qui caractérise chaque tensioactif et dépend de différents paramètres : température, nature du solvant...

Lors d'une lessive, une salissure hydrophobe se retrouve au centre d'une micelle et peut ainsi être éliminée avec l'eau de rinçage. Une solution de tensioactifs est donc d'autant plus efficace qu'elle contient davantage de micelles.

D'après la revue du Palais de la Découverte

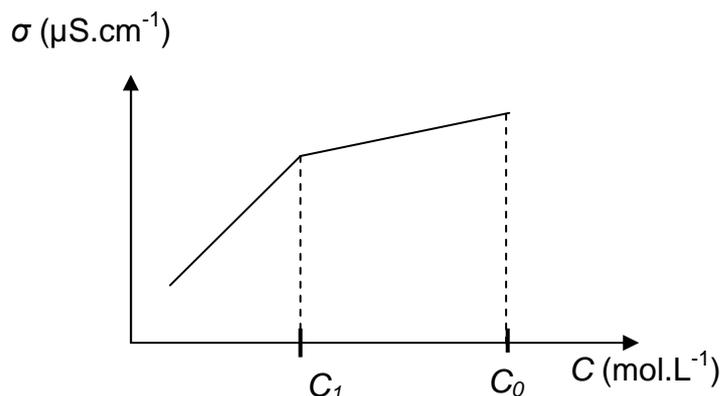
Document 2 : Données sur le savon de Marseille et le détergent SDS

Tensioactif	Savon de Marseille	Détergent SDS
Formule	R-COO ⁻	R-OSO ₃ ⁻
Biodégradabilité	≈ 100 %	≥ 90 %
CMC (mol.L ⁻¹) à 25°C	≈ 10 ⁻⁶	?
Réaction avec les ions Ca ²⁺ et Mg ²⁺	Formation d'un précipité	Aucune

Document 3 : Détermination expérimentale de la CMC du détergent SDS

On mesure la conductivité d'un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution de détergent SDS de concentration molaire $C_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On fait progressivement diminuer, par dilution, la concentration C en détergent SDS de la solution en versant, à la burette graduée, de l'eau distillée et on mesure, à chaque ajout, la conductivité de la solution.

Le graphique ci-dessous représente l'évolution de la conductivité σ en fonction de la concentration molaire C de la solution de détergent SDS.



La concentration molaire C_1 sur le graphique est obtenue pour un volume d'eau distillée versée : $V_1 = 24,0$ mL.

D'après les Olympiades de la Chimie 2012

Document 4 : Dureté de l'eau

La dureté d'une eau est liée à la présence d'ions calcium Ca^{2+} et d'ions magnésium Mg^{2+} qu'elle contient. Le titre hydrotimétrique (TH) d'une eau a pour unité le « degré français » (°f).

TH (°f)	De 0 à 15	De 15 à 25	De 25 à 35	>35
eau	douce	moyennement dure	dure	très dure

Un degré hydrotimétrique (1°f) correspond à la présence de 1×10^{-4} mol d'ions calcium ou magnésium dans un litre d'eau.

Document 5 : Masses molaires

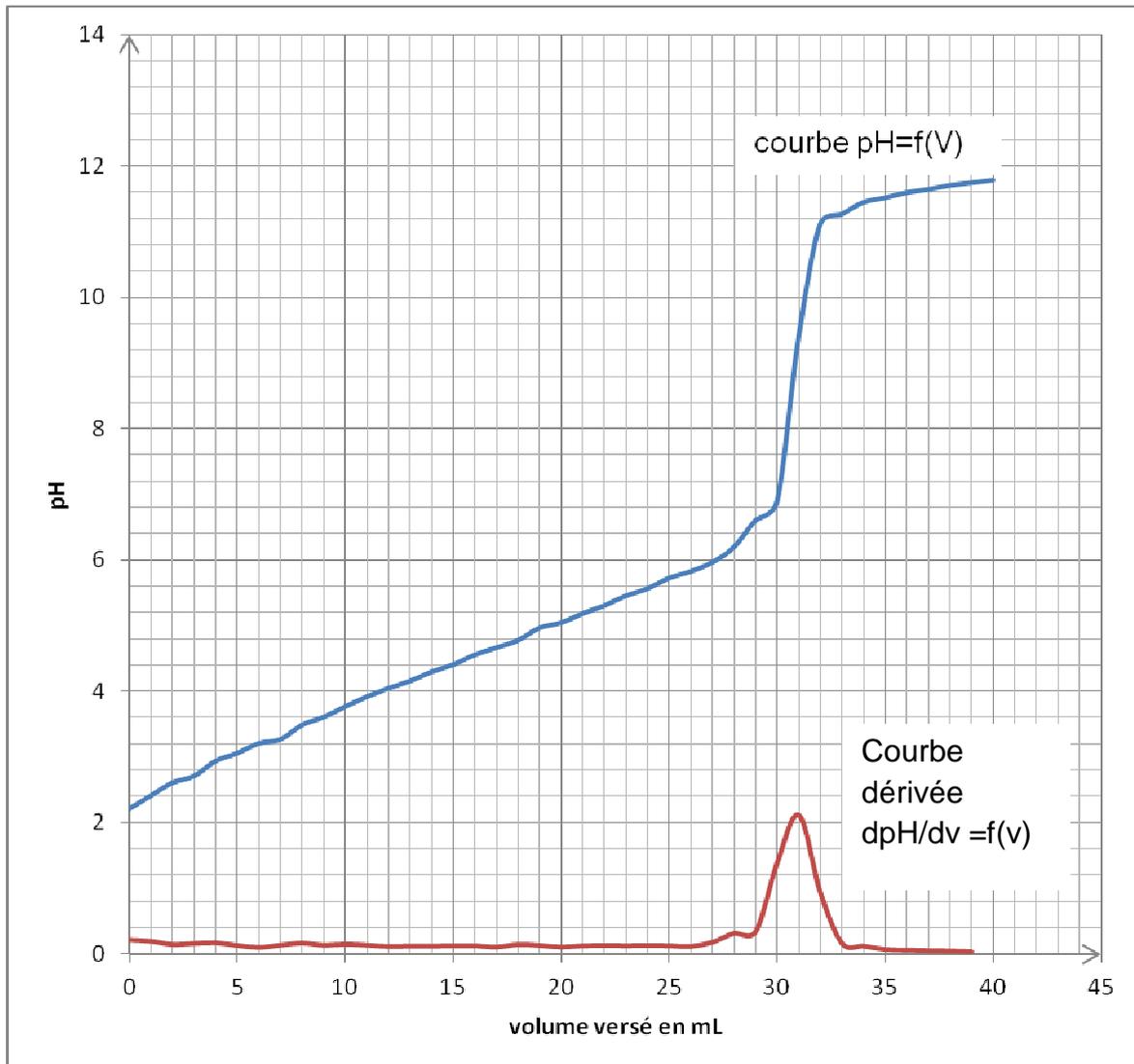
$$M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}.$$

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE

EXERCICE I : À PROPOS DE L'ACIDE CITRIQUE

Question 2.1.1. :

Titration pHmétrique de la solution de détartrant



ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

EXERCICE II : LE SPECTROMETRE DE MASSE

Question 2.2 :

Affirmation	VRAI ou FAUX	Justification
La lumière émise par le laser est directive.		
La lumière émise par le laser est polychromatique.		
Le laser produit une impulsion toutes les 10 ms.		

Question 3.1 :

Schéma simplifié d'une partie du spectromètre (échelle non respectée)

