

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2014

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

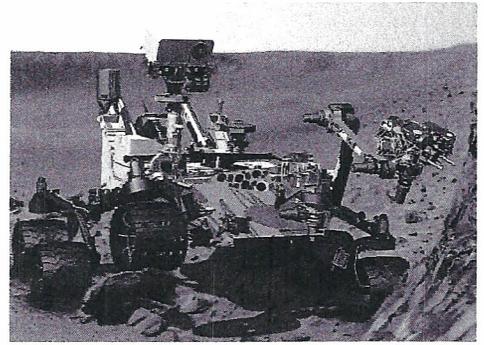
Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - CHEMCAM (5 points)

Le 6 août 2012, Curiosity, le Rover de la mission martienne, a posé ses bagages sur Mars pour y étudier son sol. Laboratoire de haute technologie, Curiosity comprend de nombreux instruments dont un sur lequel la France a beaucoup travaillé : ChemCam. Cet appareil analyse par spectrométrie la lumière d'un plasma issue d'un tir laser sur les roches, permettant de remonter à la composition du sol.



Données :

- > constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- > célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
- > $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

1. Le laser de ChemCam

Document 1. Principe de fonctionnement de ChemCam

ChemCam met en œuvre la technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) d'analyse spectroscopique induite par ablation laser. Son laser pulsé émet un rayonnement à 1067 nm délivrant environ 15 mJ pour une durée d'impulsion de 5 ns. L'interaction du faisceau laser pulsé de forte puissance avec un matériau provoque un échauffement brutal de la surface éclairée, une vaporisation et une ionisation sous forme d'un plasma. Il est important de comprendre que le plasma se formera si, au niveau de la cible, la puissance par unité de surface (ou l'irradiance) est supérieure à un seuil de $1,0 \text{ GW.cm}^{-2}$. C'est pourquoi ChemCam est pourvu d'un système de focalisation du faisceau laser qui est tel qu'au niveau de la cible le diamètre du faisceau est d'environ $D = 350 \mu\text{m}$.

Dans ces conditions, les atomes et les ions éjectés sont alors dans des niveaux d'énergie excités. En se désexcitant, ils émettent un rayonnement qui est analysé par spectroscopie entre 250 et 900 nm. On obtient ainsi un spectre d'émission atomique. La détermination des longueurs d'onde des raies présentes sur ce spectre permet d'identifier les atomes ou ions présents dans la cible.

D'après : <http://www.msl-chemcam.com/>

1.1. Donner deux propriétés du laser.

1.2. Le laser de ChemCam émet-il de la lumière visible ? Justifier.

1.3. Montrer que les caractéristiques du faisceau laser utilisé par ChemCam permettent bien d'obtenir une irradiance suffisante pour créer un plasma.

2. Test de fonctionnement de l'analyseur spectral de Chemcam.

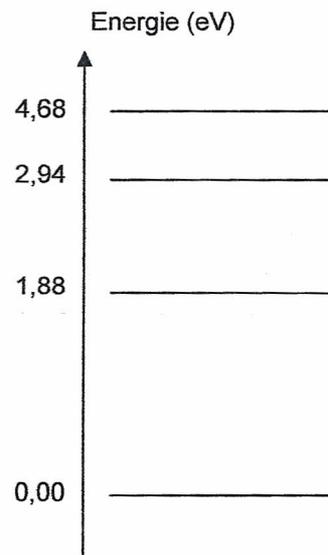
Afin de vérifier que l'analyseur spectral de ChemCam fonctionne bien, on réalise au laboratoire le spectre d'émission atomique d'une roche témoin contenant l'élément calcium.

2.1. Justifier pourquoi deux atomes (ou ions) différents ne donnent pas le même spectre d'émission.

2.2. À l'aide du document 2, identifier, pour l'ion calcium Ca^+ , la transition énergétique correspondant à la raie de longueur d'onde 423 nm. Détailler votre démarche.

2.3. Le document 4 présente le spectre de la roche témoin. L'analyseur spectral de ChemCam fonctionne-t-il correctement ? Justifier.

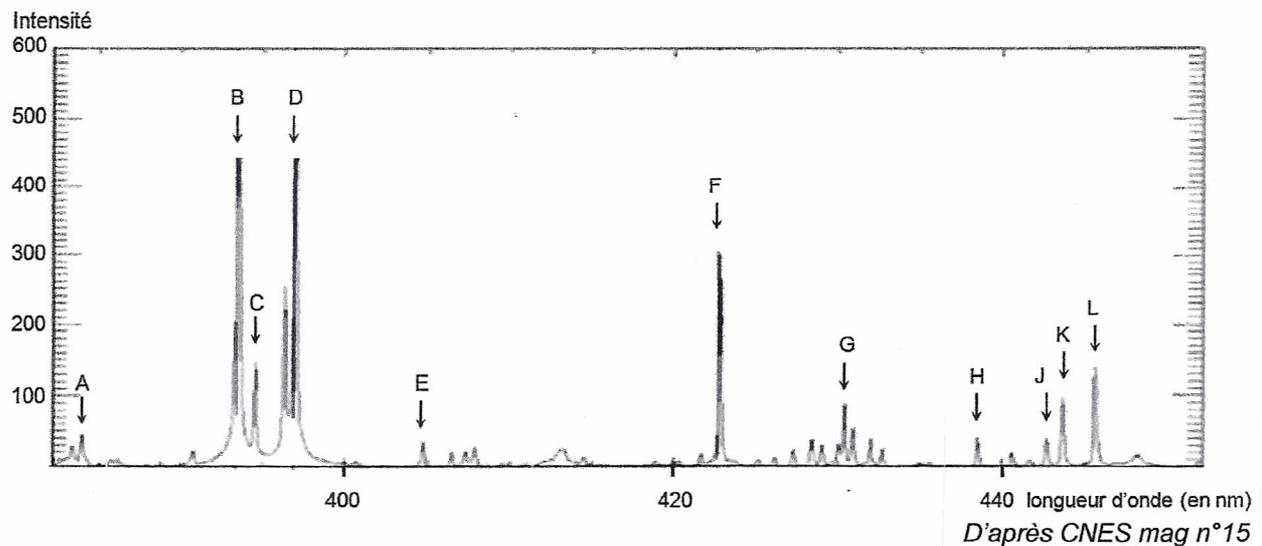
Document 2. Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'élément calcium sous forme d'ion Ca^+



Document 3. Longueurs d'onde (en nm) des raies d'émission entre 380 nm et 460 nm de l'élément Ca sous forme d'ion Ca^+

Calcium	394	397	423	443	444	446
---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Document 4. Spectre d'émission atomique de la roche témoin réalisé par l'analyseur spectral de ChemCam dans le cadre du test de fonctionnement



EXERCICE II - LA CHIMIE AU SERVICE DE LA PROTECTION DES PLANTES (10 points)



Les plantes sont à la base de l'alimentation sur Terre.

Aujourd'hui, une des missions du chimiste est de proposer des produits naturels ou de synthèse permettant de protéger les plantes des insectes et des maladies tout en associant efficacité et respect de l'environnement.



Au-delà de leur mode d'obtention, il s'agit également d'utiliser ces produits de façon raisonnée en respectant les doses conseillées pour inscrire les pratiques agricoles dans une démarche de développement durable.

1. Chimie et lutte contre les insectes nuisibles pour certaines plantes

Document 1. Les produits phytosanitaires

Les pesticides sont des substances chimiques destinées à repousser ou à combattre les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages aux denrées alimentaires, aux produits agricoles, au bois et aux produits ligneux.

Un pesticide est une substance répandue sur une culture pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux « mauvaises herbes » et aux vers parasites.

Sont également inclus les régulateurs de croissance des plantes, les défoliants, les dessiccants, les agents réduisant le nombre de fruits ou évitant leur chute précoce, et les substances appliquées avant ou après récolte pour empêcher la détérioration des produits pendant leur stockage ou leur transport.

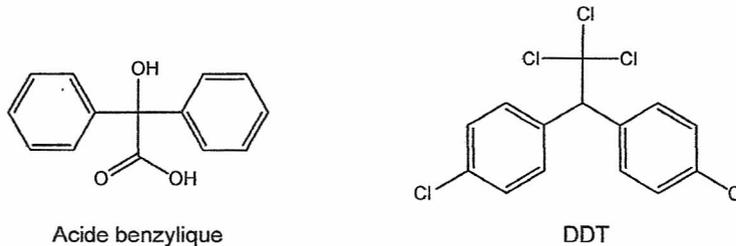
Mal utilisés (en termes de quantités) et en raison de leur faible pouvoir de dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou contaminer les milieux naturels.

www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement.

Document 2. Les insecticides

Au début de la Seconde Guerre mondiale, le DDT (ou dichlorodiphényltrichloroéthane) est rapidement devenu l'insecticide le plus utilisé.

Dans les années 60, des études accusent le DDT d'être cancérigène et reprotoxique (il empêche la bonne reproduction des oiseaux en amincissant la coquille de leurs œufs). Son usage pour l'agriculture est désormais interdit dans la plupart des pays développés, et remplacé par des produits naturels ou de synthèse moins persistants mais plus chers tels que l'acide benzylique de formule chimique très proche du DDT ou les phéromones.



Acide benzylique

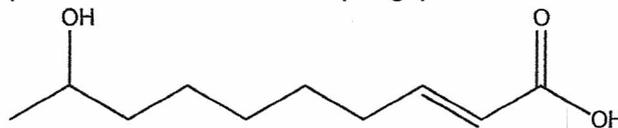
DDT

D'après wikipedia

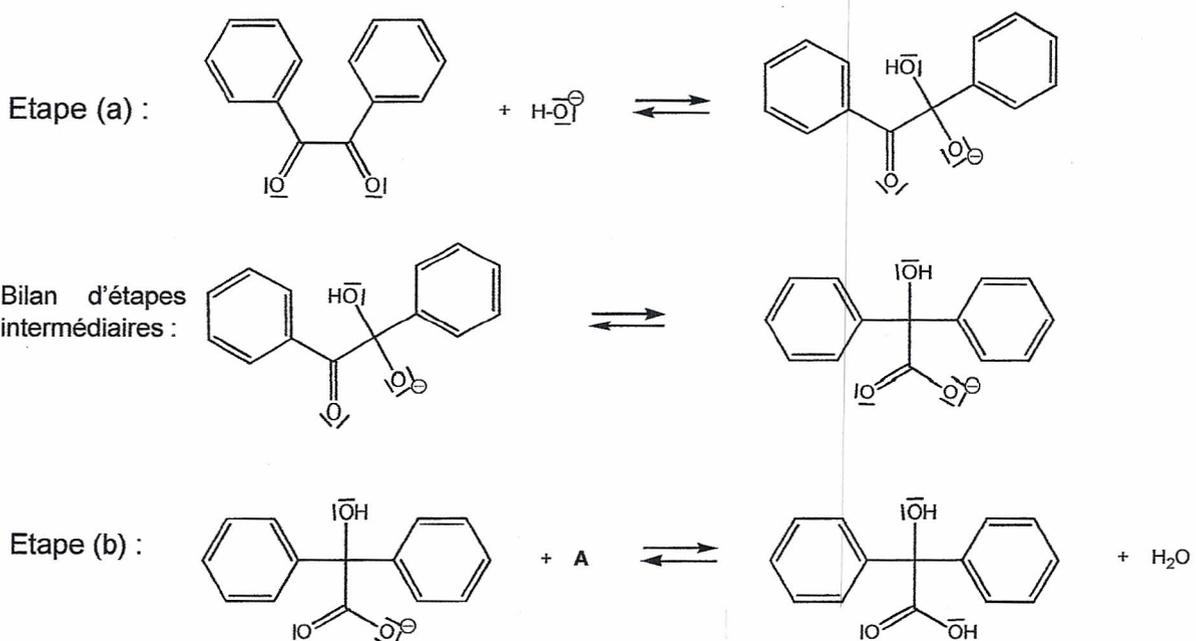
Les phéromones, espèces chimiques ayant des propriétés odorantes agissant à grande distance et à dose infime, sont un moyen de communication chez les insectes.

Les phéromones sexuelles sont les premières qui ont été les mieux étudiées, conduisant à des applications pratiques en agriculture comme l'emploi de « pièges à phéromones » pour lutter contre les insectes. Ces pièges sont composés d'un attractif, un analogue de synthèse de la phéromone naturelle de la femelle de l'insecte à éliminer, et d'un système assurant la capture des mâles. Ils sont actuellement utilisés dans la lutte contre certains lépidoptères.

Par exemple, l'acide 9-hydroxydec-2-énoïque est une phéromone secrétée par des insectes et utilisée dans certains « pièges à phéromones ». Sa formule topologique est la suivante :

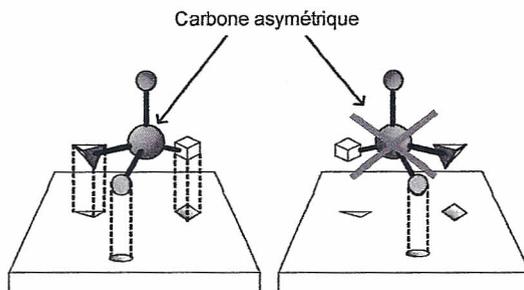


Document 3. Mécanisme modélisant, à l'échelle microscopique, la réaction de synthèse de l'acide benzylique



Document 4. Mécanisme de reconnaissance biologique

Tous les mécanismes de reconnaissance entre molécules biologiques se font selon le modèle « clé-serrure » : pour qu'une molécule ait un effet biologique, elle doit interagir avec un site récepteur particulier de l'organisme.



Donnée : Comparaison des électronégativités de quelques éléments: $\chi(\text{H}) \approx \chi(\text{C})$ et $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$

Autour de l'acide benzylique :

- 1.1. Recopier la formule de la molécule d'acide benzylique, entourer les deux groupes caractéristiques et indiquer le nom de la fonction organique associée.
- 1.2. Recopier l'étape (a) du mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acide benzylique et la compléter par le tracé des flèches courbes nécessaires. Justifier.
- 1.3. Dans l'étape (b) du mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acide benzylique, identifier le réactif A et préciser la nature de cette réaction. Justifier votre réponse.

Autour d'une phéromone :

- 1.4. Sans les représenter, montrer, en argumentant, que l'exemple de phéromone utilisée dans les pièges comporte des énantiomères et des diastéréoisomères.
- 1.5. Parmi les énantiomères possibles de cette phéromone, un seul est efficace et utilisé dans la constitution des « pièges à phéromones ». Proposer une explication.

Comparaison des modes de protection :

- 1.6. Quels sont les critères à prendre en compte pour choisir un mode de protection des plantes contre les insectes ? Lequel pourrait être le mieux adapté parmi ceux proposés. Justifier votre réponse.

2. Chimie et lutte contre les maladies de certaines plantations agricoles

Document 5. La chlorose des végétaux



La chlorose des végétaux est une décoloration plus ou moins prononcée des feuilles, due à un manque de chlorophylle. La chlorophylle permet la photosynthèse et donne aux feuilles leur couleur verte.

Le manque de chlorophylle peut provenir d'une insuffisance en magnésium, en fer, en azote, en manganèse ou en zinc, autant d'éléments chimiques indispensables à la synthèse de la chlorophylle.

Dans le commerce, on trouve des solutions dites « anti-chlorose » riches en ions fer(II) qu'il convient de pulvériser directement sur les plantes et les sols.

Quelques noms commerciaux et caractéristiques des produits « anti-chlorose » :

Nom du produit commercial	Teneur en fer (g.L ⁻¹)	Utilisation référencée
Fer A 400 LiquidoFer 400	40	Dépôt sur les sols
Fer Cler	25	Dépôt sur les sols
Fer Soni H39F	20	Dépôt sur les sols et pulvérisation sur les feuilles
FerroTonus	40	Dépôt sur les sols
PlantoFer 30	30	Dépôt sur les sols
FerMi H31	10	Dépôt sur les sols et pulvérisation sur les feuilles

Une solution inconnue « anti-chlorose » est à disposition d'un jardinier. Afin d'utiliser le plus efficacement possible ce produit, il doit retrouver le fournisseur du produit et ainsi consulter sur son site commercial la dose d'application nécessaire et suffisante pour traiter les rosiers.

Pour cela, il doit doser les ions fer(II) que la solution contient en suivant le protocole décrit dans le document 6.

Document 6. Protocole de titrage des ions fer(II) dans une solution « anti-chlorose »

- Diluer 30 fois une solution « anti-chlorose » S contenant les ions Fe²⁺ de concentration molaire volumique c à déterminer. La solution ainsi obtenue est appelée S' ;
- Introduire dans un erlenmeyer un volume V₁ = 20,0 mL de solution S' et de l'acide sulfurique ;
- Réaliser le titrage à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium de concentration c₂ = 5,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹ en ions permanganate MnO₄⁻.

L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



On admet que toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate MnO₄⁻ qui donnent au liquide une couleur violette.

Donnée :

Masse molaire atomique du fer : M(Fe) = 56 g.mol⁻¹

2.1. En quoi l'usage d'une telle solution peut permettre de lutter contre la chlorose des végétaux ?

2.2. Lors du titrage réalisé, l'équivalence est obtenue pour un volume versé V_E = 9,5 mL de la solution de permanganate de potassium. Comment cette équivalence est-elle repérée ?

2.3. À partir de ce titrage, le jardinier détermine le nom du produit commercial mis à sa disposition. Expliquer sa démarche, détailler ses calculs et donner le nom du produit commercial.

2.4. Pour estimer l'incertitude sur la valeur de la concentration obtenue par cette méthode de titrage, l'expérimentateur est amené à reproduire un grand nombre de fois la même manipulation dans les mêmes conditions.

Un des titrages réalisés donne une valeur de concentration très élevée en ions Fe²⁺ par rapport aux autres. Il est possible d'identifier deux erreurs de manipulations :

- la solution titrante de permanganate de potassium a été diluée par mégarde ;
- le volume de solution à doser a été prélevé en trop faible quantité.

2.4.1. Indiquer dans quel sens chacune de ces deux erreurs de manipulation modifie la valeur expérimentale du volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence. Justifier chaque réponse.

2.4.2. Si l'on admet qu'une seule erreur de manipulation est la cause de la valeur très élevée de la concentration en ions Fe²⁺, laquelle a été commise ? Justifier votre réponse.

EXERCICE III - LA COMMUNICATION CHEZ LES BALEINES (5 points)

Jeux, ruts, combats ou fuites, les baleines communiquent par leurs « chants ». Sans cordes vocales, elles émettent des sons par leur larynx et leur évent. Ces messages peuvent, pour les grandes espèces, être perçus à plusieurs centaines de kilomètres.

Pour communiquer entre elles, deux baleines doivent non seulement se trouver à une certaine profondeur dans un couloir d'une hauteur de quelques centaines de mètres, mais aussi à une certaine distance l'une de l'autre.

A partir des documents et de vos connaissances, évaluer :

- 1. la profondeur du couloir de communication ;**
- 2. la distance maximale entre deux baleines pour qu'elles puissent communiquer.**

L'ensemble de l'argumentation et des calculs doivent apparaître de manière détaillée.

Document 1. Le SOFAR (SOund Fixing And Ranging), un guide d'ondes sonores

Dans les océans et dans certaines conditions, une onde sonore qui se dirige vers le haut est ramenée vers le bas dès qu'elle parvient dans les couches supérieures où la vitesse du son est plus grande ; à l'inverse, elle est ramenée vers le haut quand elle se dirige vers le bas dès qu'elle y rencontre des couches inférieures où la vitesse du son est supérieure. Quand une zone respecte ces critères, on parle de SOFAR. Ce couloir SOFAR agit comme un guide d'ondes sonores comme illustré ci-dessous.

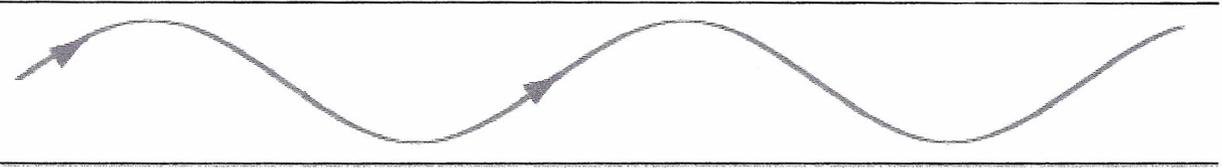
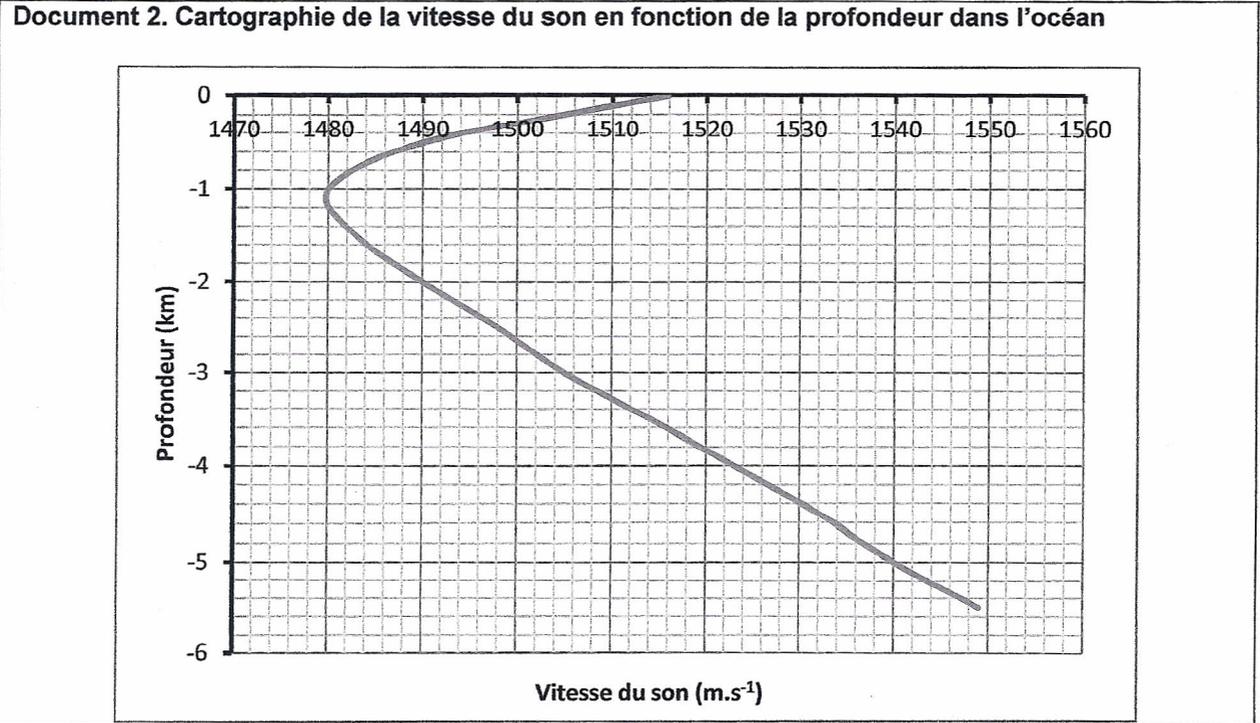


Illustration du trajet du son dans un SOFAR



Document 3. « La voix et l'oreille » des mammifères marins

Les cétacés produisent des émissions sonores dans une très large bande de fréquence, entre 10 Hz et 150 kHz environ. Les sons produits peuvent être de type bref (clics, tics, bourdons,...) ou continu (sifflements, chants, mugissement).

Quelques émissions sonores de cétacés :

	Fréquence moyenne d'émission	Niveau d'intensité sonore moyen à l'émission	Seuil d'audibilité*
Baleine (chant)	4000 Hz	170 dB	50 dB
Grand dauphin (clics)	120 kHz	222 dB	40 dB

*Le seuil d'audibilité correspond au niveau d'intensité sonore minimal perceptible par l'animal.

D'après un extrait de *Richardson et al, 1995, Marine mammals and noise.*

Document 4. Absorption acoustique de l'eau de mer

