

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 10 pages numérotées de 1 à 10, y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - RMN ET IRM (6 points)

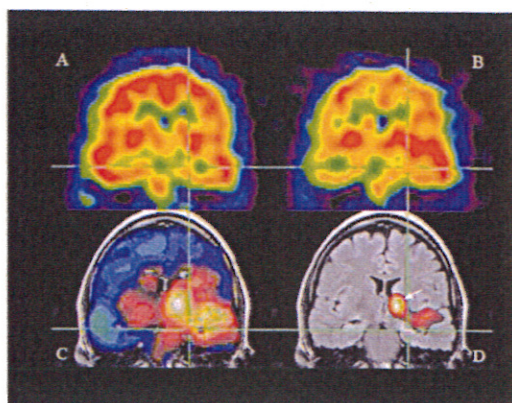
La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN consiste à soumettre une espèce chimique à une onde électromagnétique radiofréquence et à l'action d'un champ magnétique constant. À une fréquence particulière appelée fréquence de résonance, certains noyaux de l'espèce chimique vont être le siège d'une transition énergétique.

Les effets de cette transition sont détectés par une sonde.

La valeur de la fréquence de résonance dépend de la nature du noyau et de son environnement. La spectroscopie utilisée ici est uniquement celle du noyau d'hydrogène ^1H , souvent appelée RMN du proton.

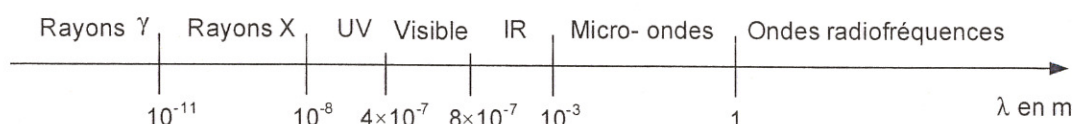
L'échantillon à analyser est dissous dans un solvant deutéré de formule brute CDCl_3 où le noyau d'hydrogène ^1H a été remplacé par le noyau de deutérium noté D.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une application de la RMN du proton dans le domaine du diagnostic médical. Dans le corps humain, l'hydrogène est essentiellement présent dans l'eau. L'intensité du signal reçu dépend donc de la teneur en eau dans les tissus. Toute anomalie de la teneur en eau est alors facilement détectée. L'organe à visualiser, voire le corps entier du patient, est placé dans un puissant électroaimant qui crée un champ magnétique. Un traitement numérique permet de produire des images de coupes de l'organe à partir de l'intensité des signaux enregistrés.



Données :

- symbole du noyau de deutérium : ^2H (noté D) ;
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- domaine des ondes électromagnétiques :



- Éléments présents dans les organes, tissus mous et os

Principaux éléments constitutifs des organes et tissus mous			Principaux éléments présents dans les os	
Carbone	Hydrogène	Oxygène	Calcium	Phosphore

1. RMN du proton dans une molécule organique

1.1. Le solvant deutéré

- 1.1.1. Donner la composition du noyau de deutérium. Comment qualifie-t-on deux noyaux tels que l'hydrogène ^1H et le deutérium ^2H ?
- 1.1.2. Dessiner la représentation de Cram de CDCl_3 . Le carbone de cette molécule est-il asymétrique ? Justifier.
- 1.1.3. Quel est l'intérêt d'utiliser un solvant ne comportant pas de noyau d'hydrogène ^1H ?

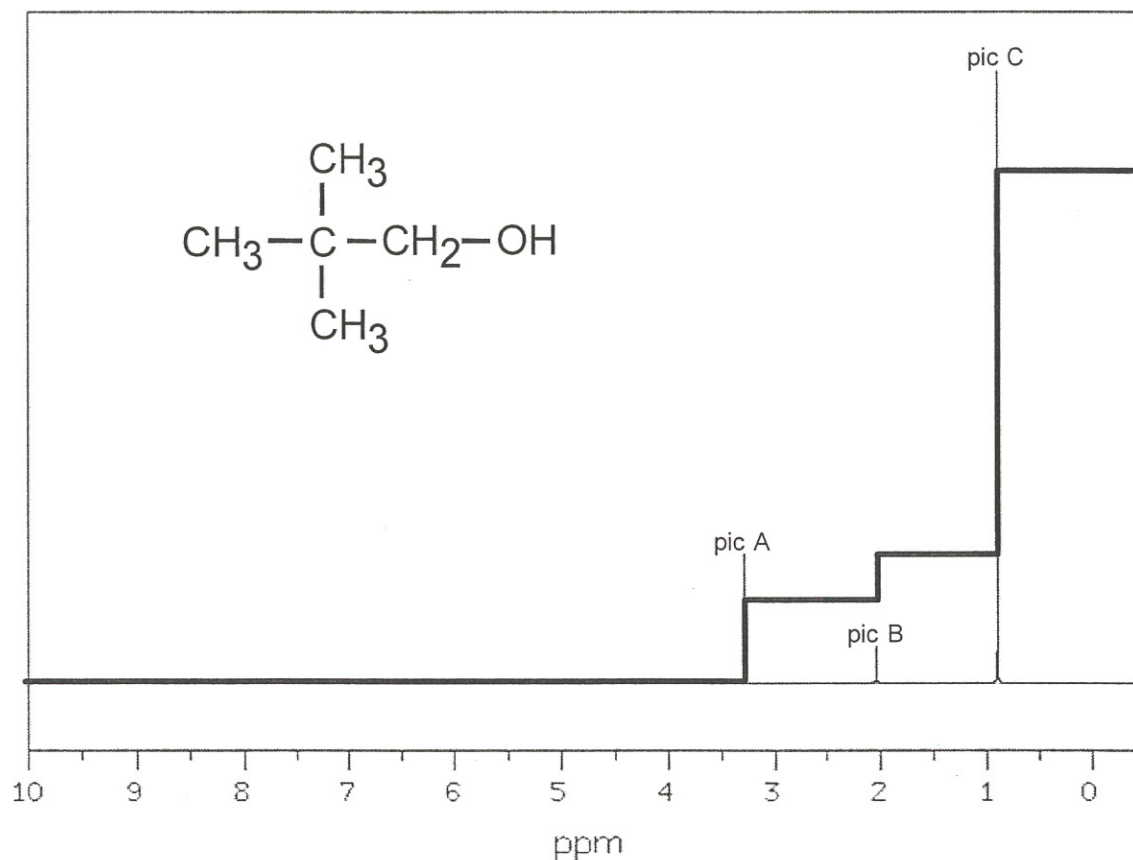
1.2. Rayonnement utilisé

1.2.1. La transition observée lors de la résonance se fait entre deux niveaux d'énergie séparés de $\Delta E = 1,20 \mu\text{eV}$. Calculer la fréquence ν du photon associé puis sa longueur d'onde λ .

1.2.2. Vérifier que le domaine des ondes utilisées est bien celui indiqué dans le texte introductif.

1.3. Exploitation du spectre RMN d'une molécule organique

Le spectre RMN à 300 MHz d'une molécule organique et son intégration sont représentés ci-dessous :



1.3.1. Donner le nom systématique (nomenclature officielle) de la molécule organique.

1.3.2. Exploiter le spectre RMN et sa courbe d'intégration pour attribuer à chaque pic son groupe de protons équivalents.

2. L'imagerie par résonance magnétique (IRM)

2.1. Pourquoi l'IRM permet-elle de visualiser les organes et tissus mous, mais pas les os ?

2.2. Image numérique

L'image numérique de l'IRM correspond à un ensemble de 512 pixels x 512 pixels où chaque pixel est codé par un octet.

La taille de l'image de cet IRM correspond à un carré de 50 cm de côté.

2.2.1. Calculer les dimensions d'un pixel.

2.2.2. Calculer la taille du fichier en octet de cette image IRM.

2.2.3. Combien de niveaux de gris sont utilisés pour visualiser cette image IRM ?

2.2.4. Une image IRM est réalisée toutes les deux secondes. Calculer le débit binaire D permettant de transmettre les données au dispositif de traitement et de stockage.

2.3. Mesure du champ magnétique

Un teslamètre est utilisé pour mesurer le champ magnétique créé par l'électroaimant.

On a relevé la mesure suivante : $B_m = 1492 \text{ mT}$.

La notice du teslamètre indique :

- Calibres : 200 mT ou 2000 mT
- Précision : $\pm (2 \% \text{ de la mesure} + 5 \text{ unités de résolution})$
- Résolution : 0,1 mT pour le calibre 200 mT ou 1 mT pour le calibre 2000 mT

Pour un intervalle de confiance de 95 %, l'incertitude U élargie est donnée par l'expression $\frac{2 \times \text{précision}}{\sqrt{3}}$

Exprimer le résultat de la mesure du champ magnétique sous une forme appropriée et expliciter dans ce cas la notion d'intervalle de confiance.

EXERCICE II - L'ACIDIFICATION DES OCÉANS (9 points)

Moules et huîtres menacées par l'acidification des océans

Depuis le début de l'ère industrielle, les émissions anthropiques (1) de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère ont fortement augmenté...

Frédéric Gazeau, chercheur à l'Institut Néerlandais d'Écologie, et ses collègues dont Jean-Pierre Gattuso, directeur de recherche au laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-mer (CNRS/Université Pierre et Marie Curie) ont examiné la réponse des huîtres et des moules cultivées en Europe à l'acidification des océans.

Les résultats, publiés dans la revue *Geophysical Research Letters*, sont sans appel : ils montrent pour la première fois que ces mollusques seront directement affectés par le bouleversement en cours de la composition chimique de l'eau de mer. Au delà de leur intérêt commercial, les moules et les huîtres rendent des services écologiques très importants : elles créent par exemple des habitats permettant l'installation d'autres espèces, contrôlent en grande partie les flux de matière et d'énergie et sont d'importantes proies pour les oiseaux au sein des écosystèmes qui les abritent. Un déclin de ces espèces aurait donc des conséquences graves sur la biodiversité des écosystèmes côtiers et sur les services qu'elles rendent aux populations humaines.

Note (1) : anthropique : lié aux activités humaines.

d'après <http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/1054.htm>

<http://www.science.gouv.fr/fr/actualites/bdd/res/2555/moules-et-huitres-menacees-par-l-acidification-des-oceans/>

Dans cet exercice on s'intéresse :

- dans les parties 1 et 2, au processus dit « d'acidification de l'océan » et à ses conséquences sur les organismes calcificateurs comme les coraux et les mollusques qui fabriquent un squelette ou une coquille calcaire ;
- dans la partie 3 à la surveillance par satellite du dioxyde de carbone à l'origine de ce phénomène.

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes les unes des autres.

1. Acidification des océans

Les documents utiles à la résolution de cette partie sont donnés à la fin de l'exercice.

1.1. Que peut-on déduire des courbes du **document 1** ?

1.2. Aujourd'hui, les océans ont un pH voisin de 8,1 soit 0,1 unité plus faible qu'au moment de la révolution industrielle.

1.2.1. À partir des **documents 2 et 3**, montrer qu'une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère conduit à une diminution du pH dans l'eau.

1.2.2. Montrer qu'une diminution de 0,1 unité pH au voisinage de 8,1 représente une augmentation de la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'environ 30 %.

2. Le carbone dans les océans

Le carbone est principalement présent dans les océans sous trois formes qui coexistent : l'ion carbonate CO_3^{2-} (aq), l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (aq) et l'acide carbonique H_2CO_3 (aq). Ce dernier étant instable en solution aqueuse, s'écrit CO_2 (aq) + H_2O (l).

On note K_a la constante d'acidité associée au couple acide / base noté HA / A^- . On peut montrer que $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$. Soient K_{a1} et K_{a2} les constantes d'acidité des couples associés aux espèces carbonées des réactions 1 et 2 du **document 3**.

On pose $C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.

Le diagramme du **document 4** représente les variations en fonction du pH des rapports :

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{C_T}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}, \quad \alpha_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}.$$

2.1. Dédurre de ce diagramme les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} .

2.2. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

2.3. Évaluer α_1 , α_2 et α_3 dans les océans.

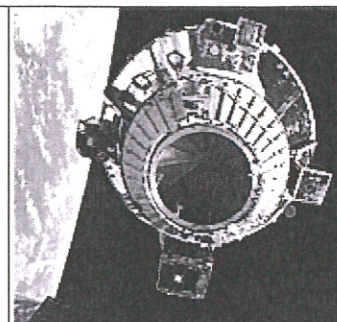
2.4. La variation de pH observée a-t-elle modifié de manière notable la valeur de α_2 ?

2.5. Quelle est la conséquence de l'augmentation du dioxyde de carbone dissous pour les organismes marins qui ont une coquille à base de carbonate de calcium ? Justifier à l'aide d'un des documents.

3. Étude du mouvement du satellite IBUKI

Le début de l'année 2009 a marqué le début d'une nouvelle ère dans l'étude du changement climatique, avec le lancement par les japonais du premier satellite du monde consacré à l'observation des gaz de l'atmosphère terrestre qui contribuent au réchauffement climatique. Le satellite appelé IBUKI, ce qui signifie «souffle» en japonais, est équipé de capteurs de haute précision qui peuvent sonder environ 56 000 points sur la planète. L'agence spatiale japonaise a décidé de diffuser gratuitement les données du satellite aux scientifiques du monde entier. Elles seront utilisées notamment pour étudier des modèles de cycle du carbone actuellement utilisés pour tenter non seulement de reconstituer les flux entre les différents réservoirs (sols, air, eau, biosphère) mais aussi pour tenter de reconstituer les flux d'émissions anthropiques.

D'après <http://sciences.blogs.liberation.fr/home/2009/01/le-japon-lance.html>



Le satellite IBUKI

Pour réaliser ces mesures, le satellite IBUKI tourne autour de la Terre suivant une trajectoire circulaire qui passe au-dessus des pôles à l'altitude $z = 667$ km.

Pour régler les appareils de mesure, il a fallu déterminer la durée entre deux passages successifs du satellite au dessus de l'un des pôles.

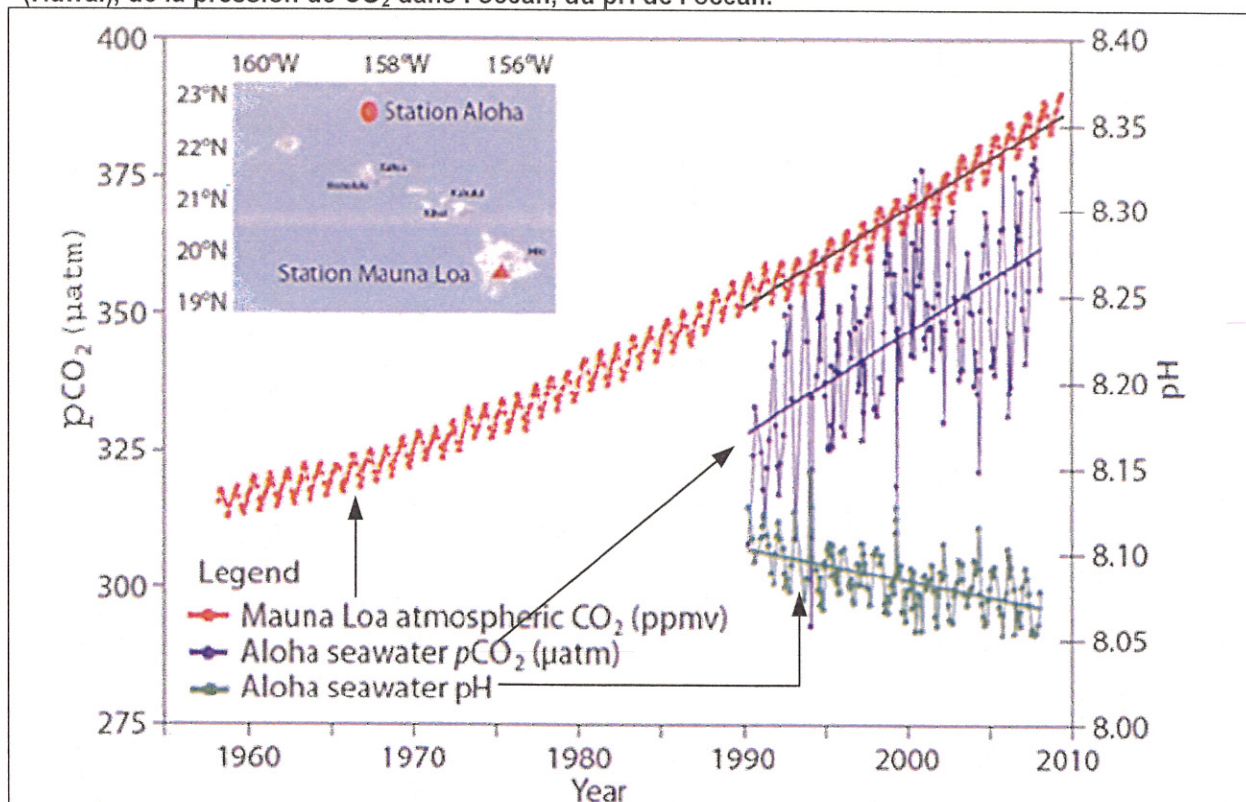
Données :

- rayon de la Terre : $R_T = 6,38 \times 10^3$ km ;
- masse de la Terre : $M_T = 5,98 \times 10^{24}$ kg ;
- masse du satellite IBUKI : $m_s = 1,75 \times 10^3$ kg ;
- constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$;
- expression de l'intensité de la force d'interaction gravitationnelle F entre deux corps de masses M_A et M_B , de centres A et B, distants de $d = AB$: $F = G \cdot \frac{M_A \cdot M_B}{d^2}$;
- le mouvement du satellite est considéré comme circulaire uniforme ;
- la valeur a de l'accélération d'un satellite, en mouvement circulaire uniforme, de vitesse orbitale v autour d'un astre, sur une orbite de rayon r , a pour expression : $a = \frac{v^2}{r}$.

3.1. Représenter sans souci d'échelle sur un schéma : la Terre, le satellite IBUKI et la force $\vec{F}$ d'interaction gravitationnelle exercée par la Terre sur le satellite IBUKI supposé ponctuel.

3.2. En appliquant la deuxième loi de Newton, calculer la valeur de la période de rotation du satellite autour de la Terre, en détaillant les étapes du calcul.

Document 1 - Évolution depuis 1958 de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère à Mauna Loa (Hawaï), de la pression de CO_2 dans l'océan, du pH de l'océan.



La courbe représentant la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère exprimée en ppmv (partie par million par volume) n'est qu'une indication de l'évolution de cette concentration sans souci d'échelle.

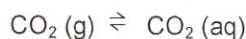
Afin de comparer le contenu en CO_2 de l'atmosphère et de l'eau de mer, on définit la pression de CO_2 dans l'océan :

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{\beta} \text{ où } \beta \text{ est le coefficient de solubilité du } \text{CO}_2.$$

Document 2 - Loi de Henry

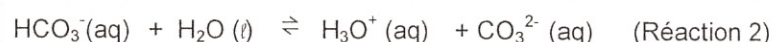
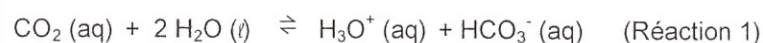
La dissolution d'un gaz dans l'eau obéit à la loi de Henry selon laquelle à température constante, la concentration C du gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle p qu'exerce ce gaz au-dessus du liquide.

À chaque instant un pourcentage constant des molécules du gaz dissous dans la phase liquide repasse à l'état gazeux et s'échappe du liquide mais dans le même temps le même pourcentage des molécules de ce gaz passe en solution. Lorsque les deux flux se compensent, l'équilibre de saturation est atteint, soit pour le dioxyde de carbone :

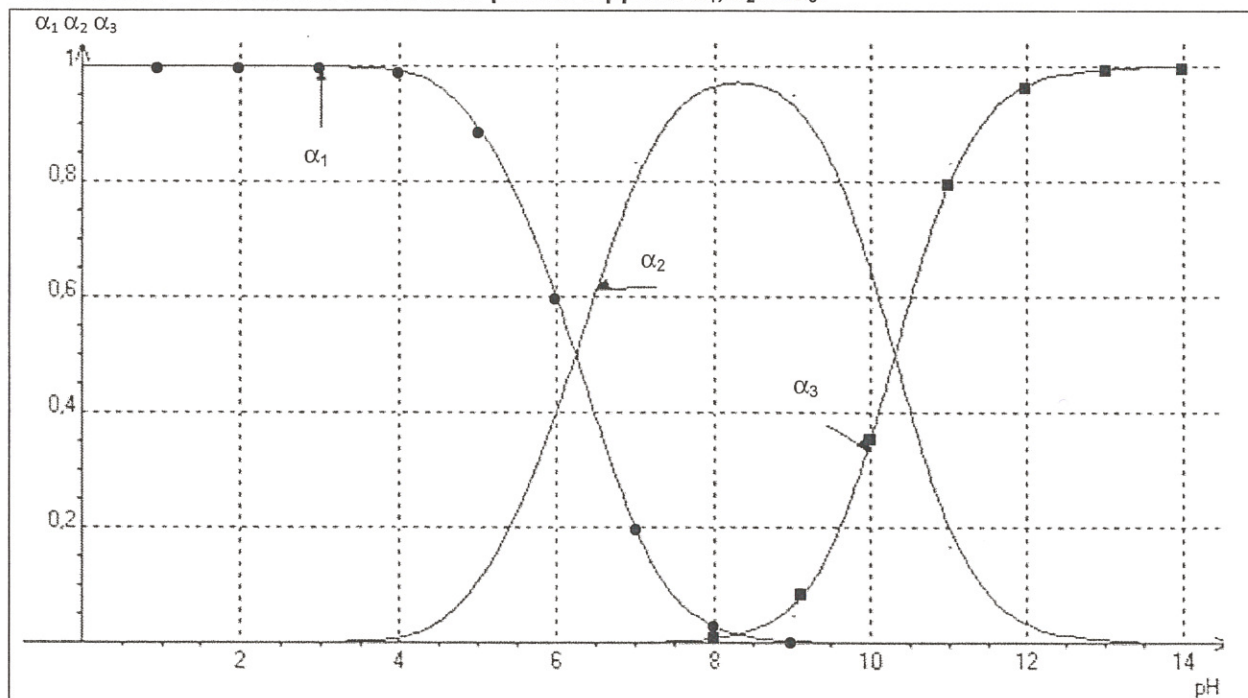


Document 3 - Réactions d'équilibre des espèces carbonées

Dans les eaux de surface de l'océan, le carbone se présente sous trois formes minérales dissoutes en équilibre chimique selon les réactions ci-dessous :

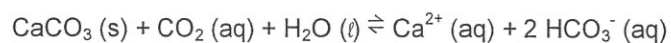


Document 4 - Variation en fonction du pH des rapports α_1 , α_2 et α_3 .



Document 5 - Réaction de dissolution du carbonate de calcium.

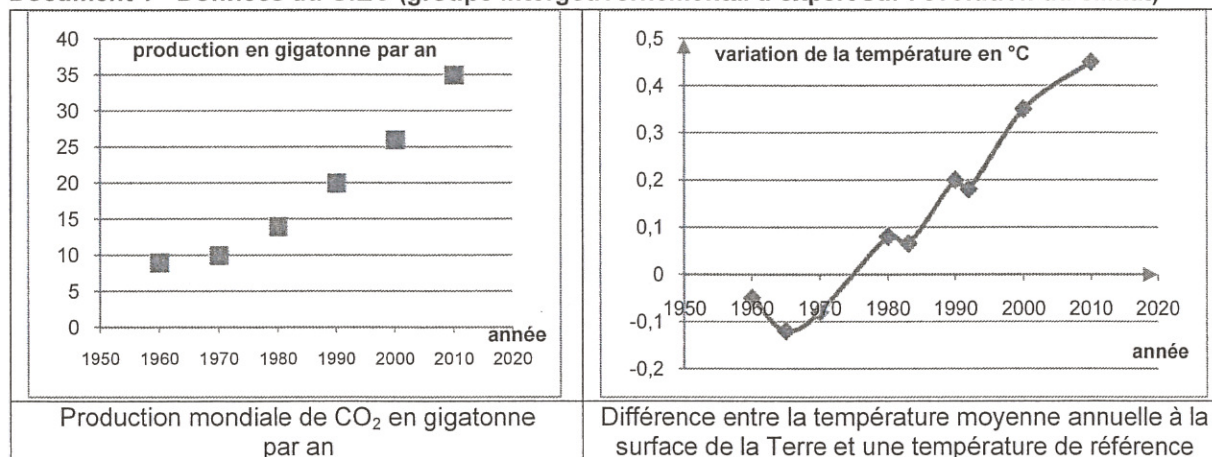
En présence d'un excès de dioxyde de carbone, le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se dissout selon l'équation :



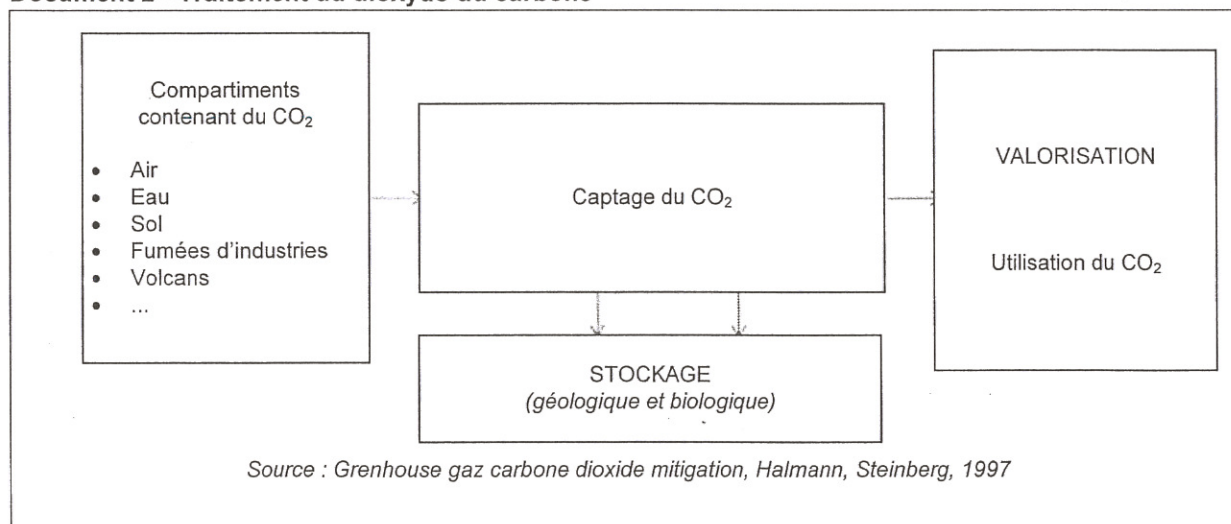
EXERCICE III - UNE VOIE DE VALORISATION POSSIBLE POUR LE DIOXYDE DE CARBONE (5 points)

Diminuer les émissions de gaz carbonique constitue l'un des défis majeurs du XXI^e siècle. Si aujourd'hui, une faible quantité (0,5 %) des émissions de CO₂ issues des activités humaines est valorisée au niveau mondial, certains experts estiment que la valorisation du CO₂ pourrait à terme absorber annuellement jusqu'à 5 à 10 % des émissions mondiales.

Document 1 - Données du GIEC (groupe intergouvernemental d'expert sur l'évolution du climat)



Document 2 - Traitement du dioxyde de carbone



Document 3 - L'hydrogénation, une voie de valorisation du dioxyde de carbone

Actuellement, le CO₂ est valorisé soit de manière directe, par exemple en étant utilisé comme gaz réfrigérant, soit de manière indirecte. Le CO₂ est alors converti en un autre produit d'intérêt industriel. L'hydrogénation du CO₂ (réaction avec le dihydrogène et production d'eau dite réaction de Sabatier) est la voie de conversion la plus étudiée. Elle peut conduire directement à la formation d'alcools, d'hydrocarbures... C'est ainsi que les synthèses du méthanol et de l'éthanal CH₃-CHO sont souvent envisagées, de même que la réaction qui mène au méthane. Cette dernière implique toutefois une plus large consommation de dihydrogène.

Document 4 - Unité de production de méthane au Japon

L'un des grands groupes pétroliers – BP – et l'université technologique de Tohoku développent, depuis 2003, une unité pilote de production de méthane à partir de CO₂ industriel et de dihydrogène produit par électrolyse de l'eau de mer. Cette électrolyse est alimentée par de l'énergie solaire.

L'unité consomme 4 m³/h de dihydrogène et 1 m³/h de CO₂ pour produire 1 m³/h de méthane. À l'heure actuelle, le méthane produit n'est pas utilisé industriellement mais pourrait être utilisé comme combustible pour produire de l'électricité ou comme carburant pour des véhicules.

La production d'électricité avec ce méthane serait préférable, elle permettrait le recyclage des émissions de CO₂ ; alors que l'utilisation du méthane comme carburant pour véhicule n'autoriserait pas ce recyclage car les émissions de CO₂ sont diffuses.

D'après le rapport de l'ADEME – Panorama sur les valorisations du CO₂, juin 2010.

Données énergétiques

Énergie nécessaire pour :

- réaliser l'électrolyse de l'eau afin de fabriquer 1,0 m³ de dihydrogène : 20,0 MJ ;
- capturer et stocker 1,0 m³ de dioxyde de carbone industriel : 8,0 MJ ;
- réaliser l'hydrogénation de 1,0 m³ de CO₂ selon la réaction de Sabatier : 7,0 MJ.

Énergie récupérable par la combustion de 1,0 L de méthane : 33,0 kJ.

Synthèse de documents

Questions préalables

- À l'aide de vos connaissances et des documents fournis, proposez trois pistes mises en œuvre actuellement pour limiter l'émission de CO₂ dans l'atmosphère.
- Faire le bilan énergétique global de la production et de la combustion de 1,0 m³ de méthane obtenu par hydrogénation du CO₂.

Synthèse

À partir des documents et de vos connaissances, rédigez (environ 20 lignes) une synthèse argumentée répondant à la problématique suivante :

Quels sont les enjeux environnementaux et l'intérêt énergétique de la valorisation du dioxyde de carbone ?