BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2013

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

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

obligatoire

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte trois exercices de PHYSIQUE CHIMIE présentés sur 12 pages numérotées de 1 à 12 y compris celle-ci.

Les pages d'annexes (page 11 et 12) 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 - LES FOURMIS DÉTIENNENT-ELLES LA CLÉ DU CARBURANT DU FUTUR ? (5 points)

D'après le communiqué de presse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010 (Journaliste : Lionel Pousaz)

L'hydrogène est souvent désigné comme le futur remplaçant des carburants fossiles. Il est facilement produit à partir d'énergie électrique. Écologique et performant, il n'en présente pas moins de nombreux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans d'encombrantes bouteilles pressurisées. Autant d'obstacles à son utilisation, que les scientifiques de l'EPFL et leurs confrères du Leibniz-Institut für Katalyse ont levés, en stockant l'hydrogène sous la forme d'acide formique. Grâce à un catalyseur et au CO_2 présent dans l'atmosphère, les scientifiques ont transformé l'hydrogène en acide formique.
Plutôt qu'une lourde bouteille de fonte remplie d'hydrogène sous pression, ils obtiennent ainsi une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Une solution pour accumuler l'énergie des sources renouvelables comme le solaire ou l'éolien, ou alimenter la voiture de demain.
En novembre 2010, seconde étape. Les laboratoires sont parvenus à provoquer le phénomène inverse : par le biais d'une catalyse, l'acide formique retourne de manière totale à l'état de CO_2 et d'hydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un prototype fonctionnel, peu encombrant et d'une puissance de deux kilowatts est d'ores et déjà au point.

Stocker les énergies renouvelables

«Imaginez par exemple que vous ayez des cellules solaires sur votre toit, explique Gabor Laurenczy, professeur au Laboratoire de chimie organométallique et médicinale et chef de Groupe de catalyse pour l'énergie et l'environnement. Par mauvais temps ou durant la nuit, votre pile à combustible (H_2, O_2) vous restitue le trop-plein d'énergie accumulé quand le soleil brillait.» Dans une telle configuration, le procédé permet de restituer plus de 60% de l'énergie électrique de départ.
Cette solution est extrêmement sûre. L'acide formique libère de manière continue de très petites quantités d'hydrogène, «juste ce dont vous avez besoin sur le moment pour votre consommation électrique», relève le chercheur.
Autre avantage par rapport au stockage conventionnel, le procédé permet de stocker presque le double d'énergie à volume égal. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes d'hydrogène, contre à peine 28 grammes pour un même volume d'hydrogène pur pressurisé à 350 bars.
Enfin, les chercheurs ont travaillé sur un procédé de catalyse basé sur le fer, métal facilement disponible et peu coûteux en comparaison des métaux « nobles » comme le platine ou le ruthénium.

De l'acide formique à la pompe

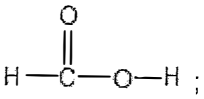
C'est sans doute dans le domaine automobile que l'invention présente les potentiels les plus intéressants. Actuellement, les prototypes produits par certaines grandes marques stockent l'hydrogène sous forme classique, avec les problèmes que l'on sait : danger d'explosion, volume important occupé par le réservoir pressurisé, difficultés pour faire le plein rapidement…
Les véhicules du XXIème siècle pourraient rouler à l'acide formique. Cette solution permet un stockage de l'hydrogène non seulement plus sûr, mais également plus compact et plus simple à remplir à la pompe – l'acide formique est liquide à température ambiante. «Techniquement, c'est tout à fait faisable. D'ailleurs, de grands constructeurs nous ont contactés en 2008, quand le baril du pétrole a atteint des sommets, confie Gabor Laurenczy. À mon sens, le seul obstacle est économique.» Il s'écoulera encore quelques années avant de peut-être pouvoir faire le plein à la première fourmilière croisée sur le chemin.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 2 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Toutes les questions sont indépendantes.

1. L'acide formique dans de nouvelles chaînes énergétiques

Données

- formule développée de l'acide formique :  ;
- densité de l'acide formique par rapport à l'eau : $d_{AH} = 1{,}22$;
- masse volumique de l'eau $\rho = 1{,}0$ kg.L^{-1} ;
- masse molaire atomique de l'hydrogène : $M_H = 1{,}0$ g.mol^{-1} ;
- masse molaire atomique de l'oxygène : $M_O = 16{,}0$ g.mol^{-1} ;
- masse molaire atomique du carbone : $M_C = 12{,}0$ g.mol^{-1}.

1.1. Donner trois arguments qui indiquent que l'acide formique serait plus avantageux que l'hydrogène dans les véhicules du futur.

1.2. Démontrer que l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes d'hydrogène » est vraie.

1.3. Compléter la chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques en **ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE** avec les termes suivant : CO_2, énergie électrique, O_2, HCO_2H.

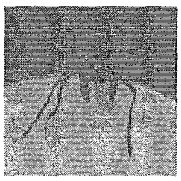
2. L'acide formique en milieu biologique

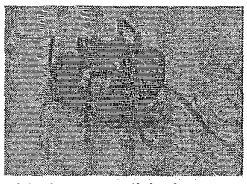
Dans la dernière phrase de l'article, le journaliste évoque la possibilité de faire le plein de carburant à la première fourmilière croisée sur le chemin. Depuis très longtemps les scientifiques s'intéressent à l'acide formique. En 1671, le naturaliste anglais John Ray a isolé, par distillation d'un grand nombre de fourmis mortes, un liquide incolore à forte odeur âcre et au caractère acide nommé acide formique.

2.1. Piqûre de fourmi

Les fourmis se défendent en mordant avec leurs mandibules et, pour certaines espèces, en projetant de l'acide formique dans la morsure. La réaction avec l'eau des tissus occasionne des brûlures.

D'après www.desinfestation.ch


Mandibules


Abdomen dirigé vers la zone de morsure

2.1.1. Pourquoi l'acide formique est-il un acide selon la théorie de Brönsted ?

2.1.2. Écrire l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 3 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

2.2. L'estomac du tamanoir

La digestion des aliments dans l'estomac nécessite un milieu acide de pH environ égal à 2. Chez la plupart des mammifères, ce pH est atteint grâce à la production d'acide chlorhydrique dans l'organisme. En revanche, l'appareil digestif du tamanoir est différent en raison de son régime alimentaire : il mange jusqu'à 30 000 fourmis par jour !



Tamanoir

Données

- l'acide formique est un acide faible dans l'eau ;
- pK_A du couple acide formique / ion formiate (HCO_2H (aq) / HCO_2^- (aq)) : 3,8 ;
- pK_A du couple eau / ion hydroxyde (H_2O (l) / HO^- (aq)) : 14,0 ;
- pK_A du couple ion oxonium / eau (H_3O^+ (aq) / H_2O (l)) : 0 ;
- pH = - log ($[H_3O^+]$) avec $[H_3O^+]$ en $mol.L^{-1}$;
- pH > - log (*c*) pour une solution aqueuse d'acide faible de concentration *c* (en $mol.L^{-1}$) en soluté apporté.

2.2.1. Quelle est l'espèce prédominante du couple acide formique / ion formiate dans l'estomac des tamanoirs ? Justifier.

2.2.2. La concentration en acide formique apporté dans l'estomac du tamanoir est-elle égale, inférieure ou supérieure à 10^{-2} $mol.L^{-1}$? Justifier.

2.2.3. Proposer une hypothèse justifiant le fait que les tamanoirs n'ont pas besoin de produire d'acide chlorhydrique pour leur digestion.

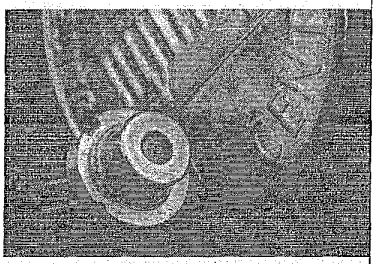
Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 4 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

EXERCICE II - LASER ET STOCKAGE OPTIQUE (10 points)

La découverte du laser il y a cinquante ans a révolutionné les domaines industriel, médical, technologique,… Si le principe fondamental du laser a été décrit dès 1917 par Albert Einstein, le premier laser a été fabriqué en 1960 par Théodore Maiman. Depuis les lasers sont très présents dans notre quotidien.

L'objectif de cet exercice est d'étudier l'apport de la diode laser dans le stockage optique.

Document 1 - Diode laser



« Les diodes lasers sont des lasers qui utilisent comme milieu amplificateur un solide obtenu à partir de matériaux semi-conducteurs, matériaux qui n'existent pas à l'état naturel. Elles permettent d'obtenir pour un coût réduit des lasers très efficaces : ces lasers semi-conducteurs ont aujourd'hui pris une très grande importance et représentent une grande partie du marché total des lasers. On les utilise pour transporter l'information échangée par téléphone ou internet, ils lisent les DVD ou les code-barres dans les supermarchés.
Comment ces lasers ont-ils pris tant d'importance ? La possibilité d'en fabriquer des milliers en même temps a conduit à un faible coût de fabrication. À cela s'ajoute leur excellent rendement et leur compacité : ces lasers s'étendent sur quelques dixièmes de millimètres et leur épaisseur est de l'ordre du micron, soit environ vingt fois moins que l'épaisseur d'une feuille d'aluminium.»

D'après *« Introduction : Le laser » de F. Bretenaker, N. Treps*

« L'émission de lumière a lieu dans une zone de jonctions de semi-conducteurs, lorsqu'on applique une tension électrique. En régime d'émission spontanée, on a une diode électroluminescente (DEL), composant de base de nombreux afficheurs. Mais si le courant électrique injecté dans la jonction augmente, on peut atteindre le régime où l'émission stimulée est prédominante : on obtient une diode laser. »

D'après *« Introduction aux lasers et à l'optique quantique » de G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre*

Document 2 - Disque optique et principe de lecture

Sur un disque optique (CD, DVD, disque blu-ray), les données sont inscrites sur une surface ayant la forme d'une couronne de rayon intérieur $R_{int} = 2{,}5$ cm et de rayon extérieur $R_{ext} = 5{,}8$ cm. Les données sont gravées sous forme de minuscules cuvettes, placées sur des sillons le long de la piste. Les espaces entre les cuvettes sont appelés plateaux (voir figures 1.a et 1.b).

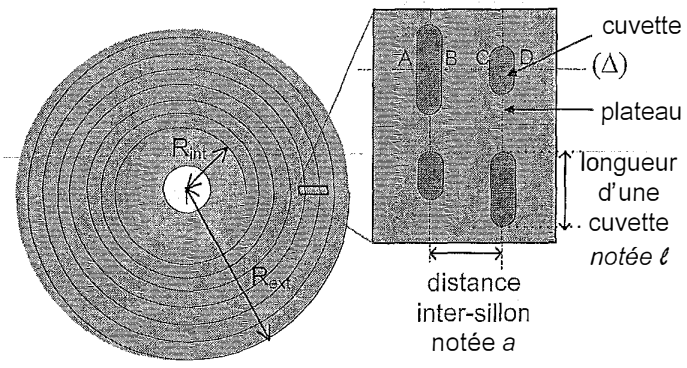


Figure 1.a - Vue de dessous des sillons d'un disque optique

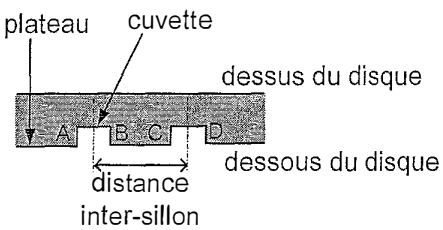


Figure 1.b - Vue en coupe suivant l'axe (Δ) de deux sillons d'un disque

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 5 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Afin de lire les données du disque, un faisceau lumineux issu d'une diode laser est focalisé par une lentille sur le disque optique. Un chariot déplace le dispositif de façon à permettre au faisceau laser de balayer l'intégralité du disque optique (**voir figure 2**).

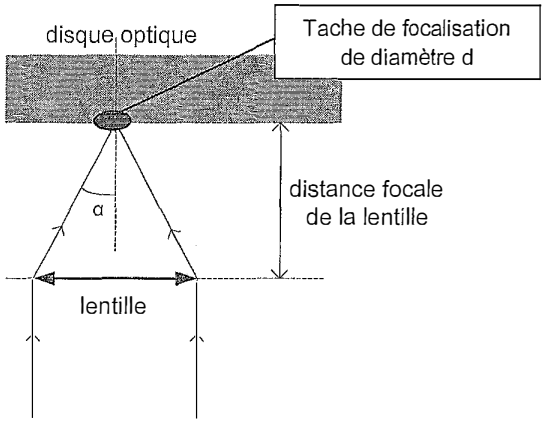


Figure 2 - Dispositif de focalisation du faisceau laser sur le disque optique

Une fois focalisé, le spot laser apparaît sur le disque sous forme d'une tache de diamètre :
$d = \frac{1{,}22\,\lambda}{\sin\alpha}$ où λ est la longueur d'onde du faisceau laser et $\sin\alpha$ la valeur de l'Ouverture Numérique (O.N. = $\sin\alpha$) de la lentille utilisée.

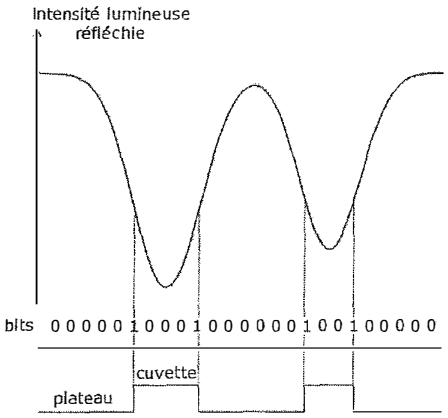


Figure 3 - Allure de l'intensité lue et codage binaire associé pour un profil de piste

Le faisceau se réfléchit sur le disque optique puis est renvoyé vers un capteur de lumière (photodiode) qui détecte l'intensité lumineuse. L'intensité est ensuite codée sous forme binaire, le code binaire étant directement lié au profil de la piste lue (**figure 3**).

Données

- célérité de la lumière dans le vide $c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m.s^{-1} ;
- constante de Planck : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s ;
- domaine fréquentiel du son audible pour l'oreille humaine : entre 20 Hz et 20 kHz ;
- caractéristiques des différents types de supports (CD, disque blu-ray) :

	CD ou CD-ROM	blu-ray
Longueur d'onde λ du faisceau laser	780 nm	405 nm
Ouverture numérique de la lentille O.N.	0,45	0,85
Distance inter-sillon sur le disque *a*	1,67 µm	0,32 µm
Longueur minimale d'une cuvette *l*	0,83 µm	0,15 µm

- Spectre de la lumière visible :

λ (nm)	400-445	445-475	475-510	510-570	570-590	590-600	600-800
couleur	violet	indigo	bleu	vert	jaune	orange	rouge

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 6 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Données sur l'échantillonnage

- 1 octet = 8 bits ;
- Théorème de Shannon relatif à l'échantillonnage :
  La fréquence d'échantillonnage d'un signal doit être égale ou supérieure au double de la fréquence maximale contenue dans ce signal, afin de le numériser correctement ;
- Pas en tension électrique p d'un convertisseur analogique-numérique : il correspond au plus petit écart de tension entre deux points du signal numérisé. Il est relié au nombre de bits n et à la tension maximale U_{max} du convertisseur par la relation : $p = \frac{U_{max}}{2^n - 1}$.

Les trois parties sont indépendantes les unes des autres.

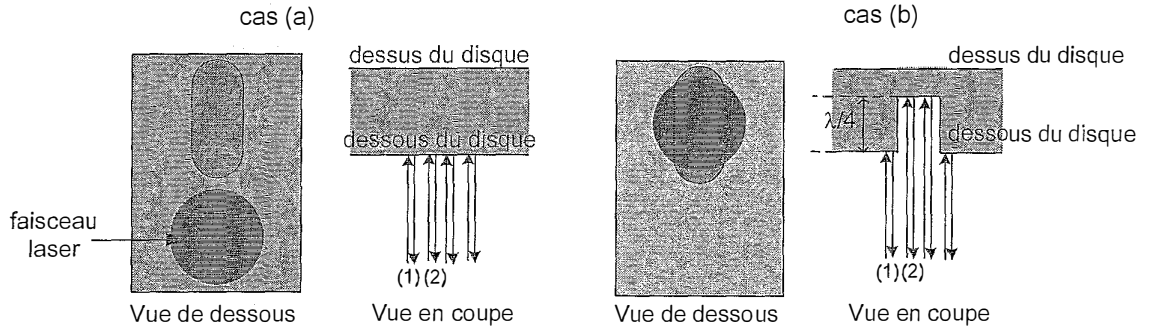
1. Lecture d'un disque optique

1.1. Les diodes lasers utilisées dans les lecteurs blu-ray émettent une lumière de longueur d'onde λ = 405 nm. Calculer l'énergie d'un photon associé à cette radiation.

1.2. Indiquer les processus d'émission d'une DEL et d'un laser et indiquer au moins deux caractéristiques de la lumière émise par le laser.

1.3. On admet que la profondeur d'une cuvette est égale à $\lambda/4$, où λ est la longueur d'onde du faisceau laser utilisé. Pour chacun des cas (a) et (b) du **document 3**, calculer la distance supplémentaire δ parcourue par le rayon (2) par rapport au rayon (1).

Document 3 - Modèle de réflexion du faisceau laser sur la surface d'un disque optique



Le faisceau laser se réfléchit totalement sur un plateau.

Le faisceau laser est positionné en face d'une cuvette : le rayon (1) situé au bord du faisceau se réfléchit sur un plateau, tandis que le rayon (2) situé au centre du faisceau se réfléchit dans une cuvette.

1.4. Le dispositif optique précédent permet aux rayons (1) et (2) d'interférer après réflexion sur le disque optique.

1.4.1. Comparer l'intensité lumineuse du faisceau réfléchi sur un plateau avec celle du faisceau réfléchi dans une cuvette.

1.4.2. Préciser dans chacun des deux cas précédents la nature des interférences (constructives ou destructives).

1.5. Comment les variations d'intensité lumineuse sont-elles associées aux « bits » (de valeur 0 ou 1) ?

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 7 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

2. Traitement de l'information numérique

Sur la documentation technique d'un CD-ROM audio, on lit les informations suivantes :

Document 4 - Notice technique

Le son est enregistré sous forme d'échantillons à 44,1 kHz avec 16 bits par canal. Sachant qu'il y a deux canaux de son stéréophonique, le débit binaire est donc de 176 ko.s^{-1} (kilooctets par seconde).
Le CD-ROM de capacité de 780 Mo, peut contenir 74 minutes de son.

2.1. Justifier la valeur de la fréquence d'échantillonnage utilisée pour numériser le son.

2.2. On suppose que le convertisseur analogique-numérique utilisé pour l'échantillonnage fonctionne avec une tension maximale U_{max} = 10 V. Calculer le pas en tension de ce convertisseur.

2.3. À partir de la valeur de la fréquence d'échantillonnage, retrouver par le calcul la valeur du débit binaire mentionné dans la notice technique.

2.4. Retrouver la capacité de stockage exprimée en Mo (mégaoctets) d'un CD-ROM audio pouvant contenir 74 minutes de son.

2.5. Si on enregistrait un signal purement audio de même débit binaire sur un disque blu-ray affichant une capacité de 22 Go, quelle serait la durée de lecture en heures ?

3. Capacité de stockage d'un disque optique

3.1. Proposer une justification à l'appellation « blu-ray ».

3.2. Calculer la capacité de stockage (nombre de bits stockés) d'un CD-ROM. Cette capacité devra être exprimée en Mo (mégaoctets).

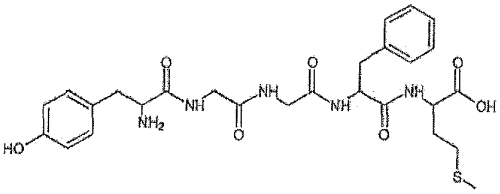
- Surface d'une couronne : $S_c = (R_{ext}^2 - R_{int}^2) \times \pi$;
- En première approximation, on considère qu'un bit de donnée occupe sur le disque optique une surface effective estimée à $s = \ell'.a$.

3.3. À partir de vos connaissances et des documents fournis, rédigez un paragraphe argumenté répondant à la question suivante (10 lignes environ) :
Quels paramètres physiques du lecteur et du disque blu-ray permettent d'obtenir une capacité de stockage du disque blu-ray bien supérieure à celle du CD-ROM ?

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 8 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

EXERCICE III - STRATÉGIE DE SYNTHÈSE (5 points)

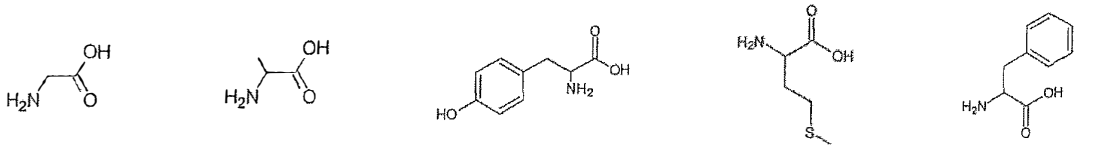
La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α-aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.



Formule topologique de la Met-enképhaline

Le but de cet exercice est de montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et de mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

Document 1 - Exemples d'acides α-aminés présents dans l'organisme.



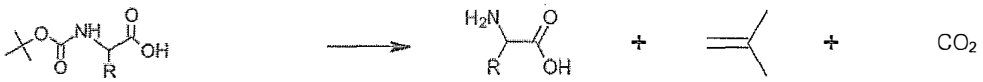
glycine — alanine — tyrosine — méthionine — phénylalanine

Document 2 - Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine

Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :



La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.



Document 3 - Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction acide carboxylique

Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :



Cette réaction est équilibrée. Afin d'obtenir un bon rendement, et pour que la réaction puisse être considérée comme totale, il est nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, par exemple à l'aide d'un montage de Dean-Stark.

La déprotection de la fonction est assurée par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide. Celle-ci est également équilibrée, et on utilise un grand excès d'eau afin de la réaliser avec un bon rendement.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 9 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

1. Mise en évidence de la difficulté de la synthèse peptidique

1.1. À quoi reconnaît-on que les molécules du document 1 sont bien des acides aminés ?

1.2. Identifier les 4 acides α-aminés différents nécessaires à la synthèse de la Met-enképhaline.

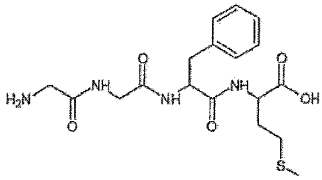
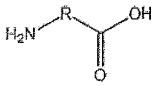
1.3. Sur la copie, recopier et compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel.

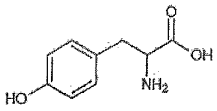
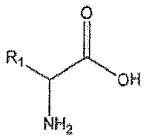


1.4. En déduire s'il est possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir deux acides α-aminés différents ensemble sans précaution particulière. Justifier simplement.

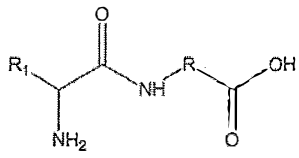
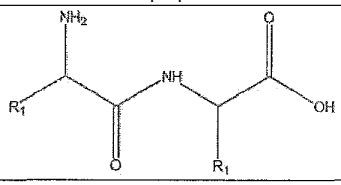
2. Dernière étape de synthèse de la Met-enképhaline

On envisage la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants :

Réactif A :  que l'on notera plus simplement : 

Réactif B :  que l'on notera plus simplement : 

2.1. Il est possible d'obtenir 4 pentapeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous. Donner celles des deux autres.

Pentapeptide 1 (Met-enképhaline)	Pentapeptide 2
	

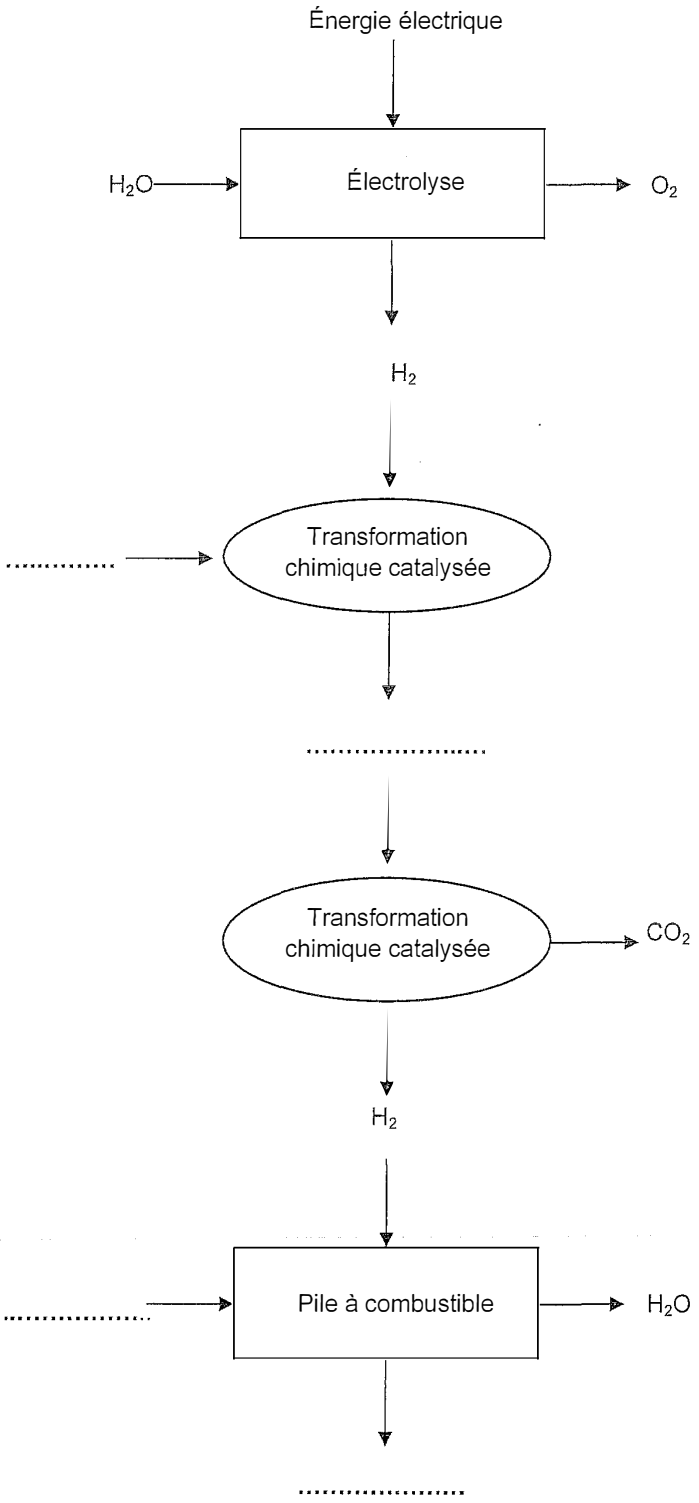
2.2. Déduire de la question précédente quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline.

2.3. À l'aide des documents, compléter l'**ANNEXE II À RENDRE AVEC LA COPIE** présentant la suite de transformations chimiques à mettre en place afin de réaliser la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 10 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I :
Chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 11 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

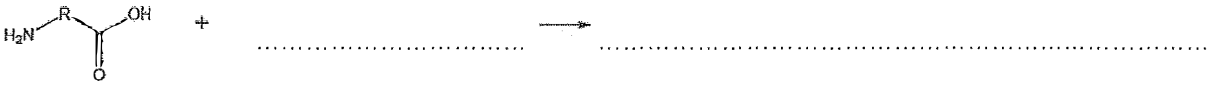
ANNEXE II À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE III :
Suite de transformations chimiques de la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline

1- Protection du réactif B :



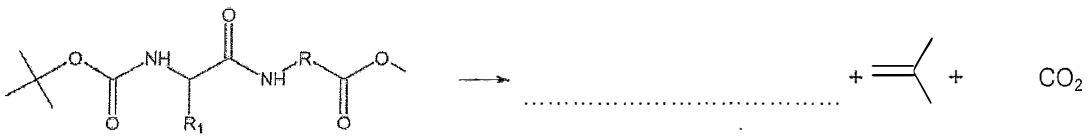
2- Protection du réactif A :



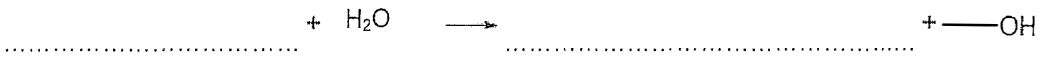
3- Réaction entre le réactif A protégé et le réactif B protégé



4- Déprotection de la fonction amine :



5- Déprotection de la fonction acide carboxylique :



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 12 / 12
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer