

Baccalauréat technologique série STL

Épreuve de spécialité sciences physique et chimique en laboratoire

Les océans : entre carte et trésor

« L'océan, qui représente 70 % de la surface terrestre, est en train de devenir la plus grande pharmacopée du monde. Ses nombreuses espèces animales, végétales et bactériennes, qui malgré les diverses expéditions successives sont encore loin d'avoir toutes été découvertes, renferment certainement un nombre très élevé de molécules aux propriétés inattendues. Si l'océan paraît être une source inépuisable de molécules thérapeutiques, les difficultés pour les exploiter sont nombreuses ! »

D'après <HTTP://WWW.FUTURA-SCIENCES.COM.FR> .

Le sujet comporte deux parties indépendantes

PARTIE 1

Les océans : une carte des courants

- A. Analyse du dispositif de mesure
- B. Utilisation d'un courantomètre
- C. Correction à prendre en compte

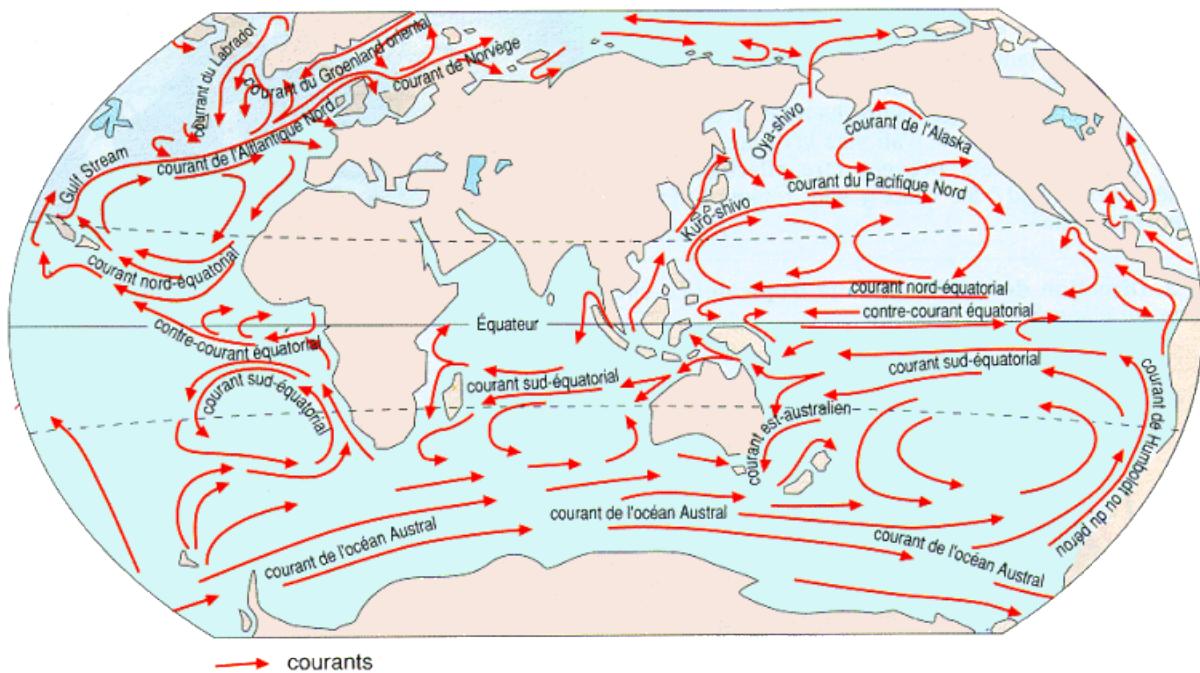
PARTIE 2

Les océans : trésor pour l'exploration pharmaceutique

- A. Étude d'un cycle
- B. Application au laboratoire
- C. Développement durable

PARTIE 1 – les océans : carte des courants

DOCUMENT INTRODUCTIF - UNE CARTE DES COURANTS MARINS



« ...La détection (donc l'identification) des courants marins, et encore plus leur mesure, ont toujours constitué un véritable défi pour les navigateurs et les océanographes. (...)

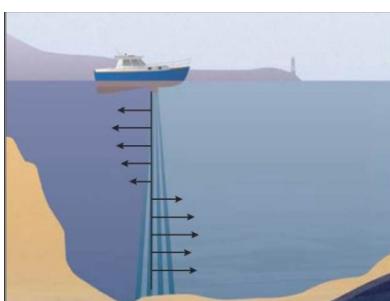
Les satellites ont apporté une contribution importante à la connaissance de la circulation océanique. Ce ne sont pas les courants eux-mêmes qui peuvent être mesurés directement depuis l'espace, mais la topographie de la surface océanique qui en traduit une des causes.

L'océanographie moderne dispose par ailleurs de divers outils courantométriques (...) le plus largement utilisé est l'ADCP, mis au point au début des années 1980 ; il ne mesure pas le déplacement de l'eau mais celui des particules de petite taille, vivantes ou inertes, qui y dérivent passivement. »

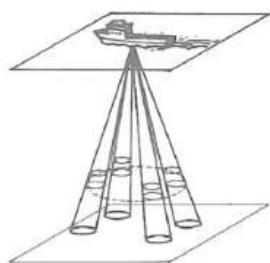
La mesure des courants maritimes ou océaniques fait appel à des appareils nommés courantomètres. Les techniques les plus récentes utilisées dans ces appareils font appel aux ondes acoustiques et à l'effet Doppler. Un transducteur émet des ondes ultrasonores qui sont rétrodiffusées¹ par des particules en suspension entraînées par le courant (sédiments, crevettes, planctons...). Un signal réfléchi est reçu par le transducteur puis analysé.

Les courantomètres à effet Doppler sont également appelés « profiler » car ils permettent de déterminer en un lieu donné, le profil de vitesses des courants marins selon la profondeur. Ils sont fixés sous la coque d'un navire, soit maintenus sous l'eau par un filon et un flotteur.

Un courantomètre contient toujours plusieurs émetteurs – souvent 4 - orientés selon des directions différentes.



Le courantomètre est fixé sous la coque d'un navire. Les flèches représentent la vitesse des courants.



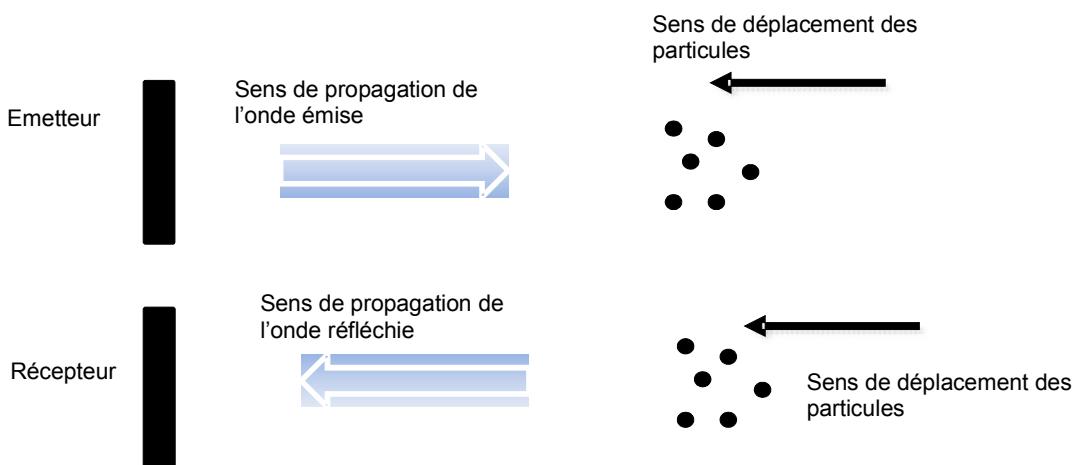
Courantomètre à 4 transducteurs piézoélectriques. Chaque transducteur est à la fois émetteur et récepteur des ondes acoustiques.

Principe de la mesure de vitesse par effet Doppler

L'onde acoustique est émise à une fréquence $f_{\text{émise}}$. La fréquence de l'onde rétrodiffusée vers l'émetteur, $f_{\text{reçue}}$ dépend de la vitesse de déplacement des particules diffusantes. La variation de fréquence Δf s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta f = f_{\text{reçue}} - f_{\text{émise}} = \frac{2 V f_{\text{émise}}}{c} \quad \text{où } V \text{ est la vitesse des particules par rapport à l'émetteur et } c \text{ la célérité du son dans le milieu. Les fréquences sont en Hz et les vitesses en m/s.}$$

La vitesse V est comptée positivement lorsque les particules se déplacent vers l'émetteur supposé fixe par rapport au fond sous-marin.



Les particules renvoient une partie de l'onde acoustique vers le transducteur ultrasonore. Celui-ci fonctionne tantôt en émetteur et tantôt en récepteur. Les ondes acoustiques sont des ondes longitudinales.

¹ Rétrodiffusée : l'onde acoustique est partiellement réfléchie dans toutes les directions et notamment celle de l'émetteur

A. ANALYSE DU DISPOSITIF DE MESURE

On suppose que le courantomètre est fixe par rapport au fond sous-marin.

1. Dans la figure – page 3 - présentant le principe de la mesure de vitesse par effet Doppler, la fréquence de l'onde réfléchie est-elle plus grande ou plus petite que celle de l'onde émise ?

A priori la vitesse du courant n'est pas dans la direction d'un transducteur. Pour mesurer les composantes du vecteur vitesse \vec{V} selon 3 directions (3 axes), on utilise plusieurs transducteurs. Le transducteur 1 du document 1 mesure la composante de la vitesse \vec{V} selon la direction $(0, \vec{u})$. On en déduit ensuite la vitesse selon un axe (Ox par exemple).

On suppose dans cette configuration que le courant est dirigé selon l'axe Ox et que la célérité du son dans le milieu est de 1500 m.s^{-1} .

2. Calculer la fréquence du signal acoustique reçue selon la direction $(0, \vec{u})$ si la vitesse du courant vaut $30,0 \text{ cm.s}^{-1}$.

Remarque : les courantomètres disposent souvent de 4 transducteurs pour augmenter la précision des mesures.

B. UTILISATION DU COURANTOMETRE.

Pour mesurer les composantes de la vitesse des courants à 1000 m de profondeur, on utilise un courantomètre, positionné sous un bateau, dont quelques caractéristiques sont présentées dans le document 2.

Les transducteurs envoient des salves acoustiques de durée 20 ms toutes les secondes. Chaque salve est assimilée à une onde de surpression sinusoïdale de fréquence 75 kHz et de puissance moyenne pendant la durée d'émission de 800 W.

1. Pour une célérité du son de 1500 m.s^{-1} et un angle du transducteur par rapport à la verticale de 22° , au terme de quelle durée le transducteur reçoit-il l'onde rétrodiffusée ? Cette durée est-elle compatible avec les caractéristiques des salves ? La réponse sera soigneusement argumentée.
2. Le signal acoustique reçu est très atténué. A l'aide des documents 2 et 3, déterminer quelle est la puissance reçue par le transducteur après réflexion de l'onde acoustique sur des particules situées à 1,0 km de profondeur.
3. Le courantomètre indique une valeur de vitesse de courant de 30 cm.s^{-1} . A partir des données du constructeur, proposer un encadrement de cette valeur avec taux de confiance de 95 % en estimant que l'écart-type est égal à l'erreur calculée divisée par $\sqrt{3}$.

C. UNE CORRECTION A PRENDRE EN COMPTE.

On constate que la célérité des ondes acoustiques dans un milieu océanique dépend de la profondeur. Ainsi, les trois principaux paramètres influençant la célérité sont la température, la salinité et la pression. Au-delà de 1500 m de profondeur, la salinité et la température varient peu et la pression devient seule responsable de la variation de vitesse.

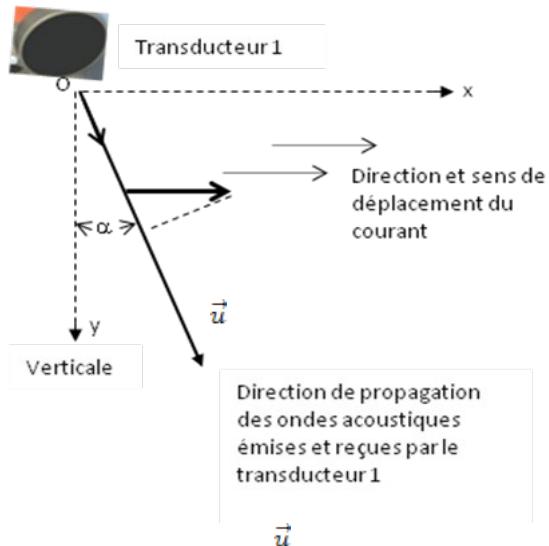
Citer un phénomène produit par une variation de la vitesse – célérité - de propagation d'une onde.
Quelle pourrait être la conséquence sur la mesure de la vitesse d'un courant marin ?

Seule une réponse qualitative mais argumentée est attendue.

DOCUMENT 1

Fréquence des ondes acoustiques : $f_{\text{émise}}$: 75,000 kHz

Direction de propagation : $\alpha = 22,0^\circ$ - Direction de propagation par rapport à la verticale.



DOCUMENT 2

FlowQuest 75
Ultra Long-range Acoustic Current Profiler

- Range Up To 900 Meters
- 75 kHz Operating Frequency
- Highly Robust Acoustic Doppler Technology
- Significantly Longer Range When Compared Against Similar Products
- Highly User Friendly And Cost Competitive
- Standard Depth 800 Meters
- Optional Depth 1500, 3000 or 6000 Meters
- Data Fusion Function To Interface To Multiple Third Party Sensors
- Integrated LinkQuest High Speed Acoustic Modem
- Low Power Consumption DSP Technology

Profondeurs de mesure : 800 m à 6000 m selon options

Précision : $1\% \pm 5 \text{ mm/s}$
(inclus méthode de mesure et traitement)

Diamètre d'un transducteur : 20 cm

Température de fonctionnement :
 -5°C à 45°C

Angle des transducteurs par rapport à l'axe :
 22° .

Zone d'ombre : 3 m

Durée d'une salve : 20 ms

DOCUMENT 3

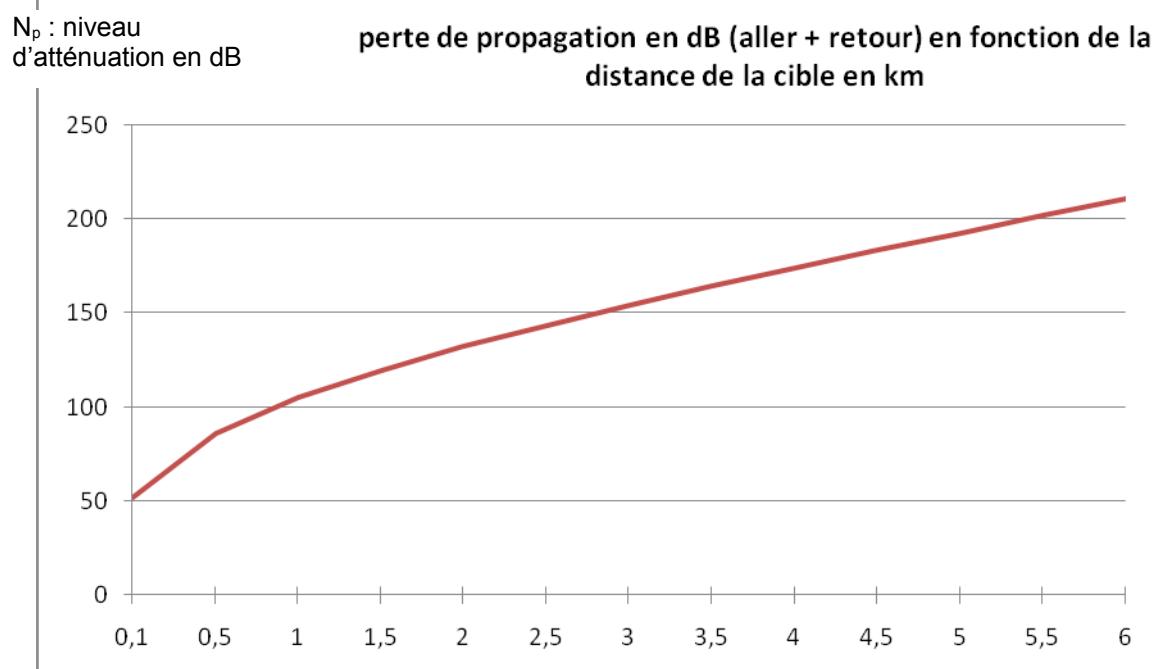
Les pertes énergétiques de l'onde acoustique qui se propage dans un milieu océanique sont très importantes. Le graphique ci-dessous donne un modèle du niveau d'atténuation en dB N_p d'un signal de fréquence 75 kHz réfléchi par une cible située à une distance donnée en km.

Lecture :

une onde acoustique de fréquence 75 kHz, réfléchie par une cible située à 3 km du transducteur, ensemble {émetteur, récepteur}, sera reçue atténuée d'environ 150 dB.

Si I_{emis} et $I_{\text{reçue}}$ sont respectivement les intensités acoustiques émises et reçues, alors :

$$N_p = 10 \log_{10} (I_{\text{emis}} / I_{\text{reçue}}) = -10 \log_{10} (I_{\text{reçue}} / I_{\text{emis}}).$$



PARTIE 2 – les océans : trésor pour l'exploration pharmaceutique

« La vie marine est un trésor pour l'exploration pharmacologique : de nombreuses espèces chassent et se défendent grâce à de puissants poisons, que l'on cherche à récupérer pour combattre les cancers ou la douleur. Mais la rareté de ces ressources oblige à la synthèse totale des molécules que l'on veut étudier.

Pour ce faire, on doit créer des liaisons entre deux atomes de carbone, comme dans la réaction de Heck (prix Nobel de chimie, année 2010). Mise au point en 1968, elle consiste en la fixation d'une oléfine, molécule dotée d'une double liaison C=C, à un cycle, l'iodobenzène R-X. Elle se décompose en plusieurs étapes : une addition oxydante, une carbométallation, une déshydrométallation et une élimination réductrice de HI.

Ces réactions de couplage ont bouleversé les méthodes de synthèse : elles ne nécessitent que des conditions réactionnelles douces, c'est-à-dire à basse température et à pression atmosphérique. Elles fonctionnent dans une gamme de solvants très large : des solvants organiques usuels à l'eau en passant par des milieux moins conventionnels tels que les liquides ioniques ou les fluides supercritiques. Les rendements sont souvent très élevés. Enfin, et surtout, ces réactions tolèrent une large gamme de groupes fonctionnels et sont très sélectives. »

D'après l'article « Le métal, clef de voûte de la synthèse organique » Dossier Pour la science n°73-2011

A. ETUDE DU MECANISME

Analyse du mécanisme réactionnel de la réaction de Heck fourni dans le document 4.

1. Les espèces chimiques de la réaction de couplage.

- Par observation du mécanisme réactionnel, identifier le réactif initial (iodobenzène), l'oléfine et le produit final de la réaction de couplage en donnant leur formule semi-développée.
- Justifier à partir du mécanisme réactionnel que le palladium est bien un catalyseur.

2. Les étapes du mécanisme de la réaction de couplage.

- A partir des valeurs d'électronégativité (Pd : 2,2 ; C : 2,6 ; I : 2,7 ; H : 2,2), situer la(es) liaison(s) polarisée(s) dans l'organométallique R – Pd – X, et indiquer les charges partielles sur les atomes concernés.
- Justifier alors que dans l'étape (1) le palladium subit une oxydation.
- Que montrent les flèches sur le réactif intervenant dans l'étape (4) ?
- En quoi l'étape (3) est-elle décisive pour la réalisation de l'étape (4) ?

B. APPLICATION AU LABORATOIRE

Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents 5 et 6.

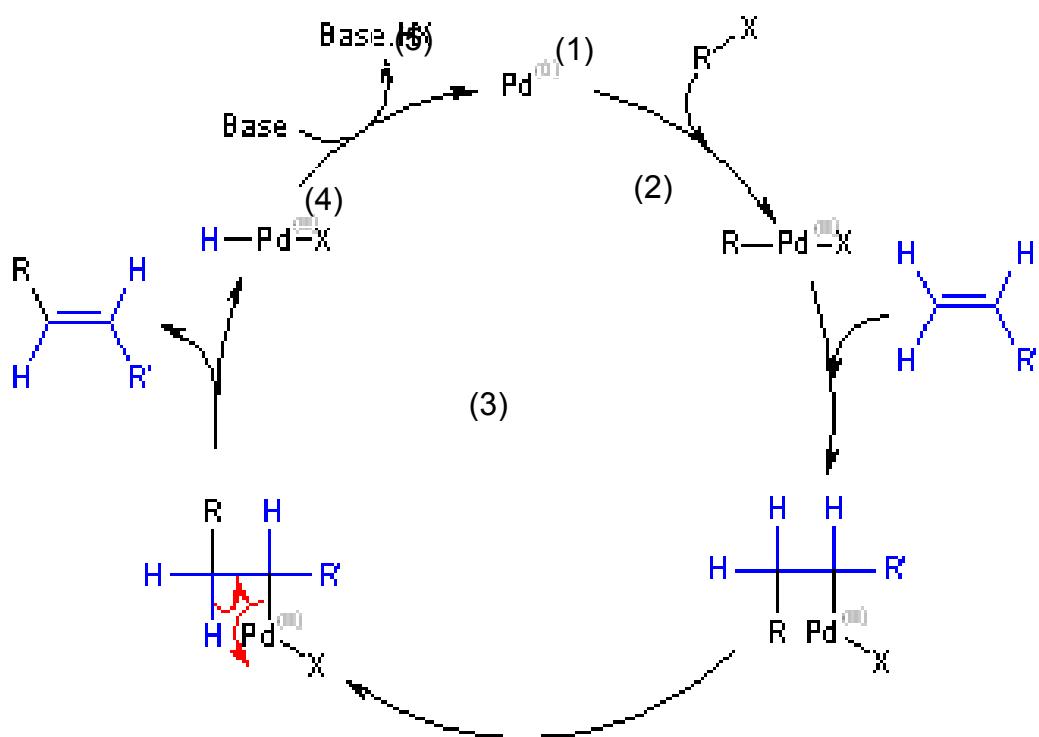
Rédiger un rapport à l'attention du responsable du laboratoire qui sera structuré en différents paragraphes à partir des mots-clés suivants :

Méthodes d'analyse – Rendement – Purification – Stéréosélectivité

C. DEVELOPPEMENT DURABLE

A partir du document 7, indiquer en quoi cette réaction de couplage satisfait aux principes de la chimie verte.

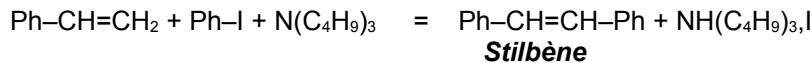
DOCUMENT 4 – MÉCANISME DE LA RÉACTION DE HECK



DOCUMENT 5 – APPLICATION AU LABORATOIRE

Vous êtes chargé, en tant que technicien, de réaliser la synthèse du stilbène au laboratoire par un couplage de Heck entre le styrène et l'iodobenzène.

Vous savez que le styrène $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et l'iodobenzène $\text{Ph}-\text{I}$ réagissent en présence de tributylamine $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ et d'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pour conduire à la formation de stilbène, selon l'équation de réaction ci-dessous :



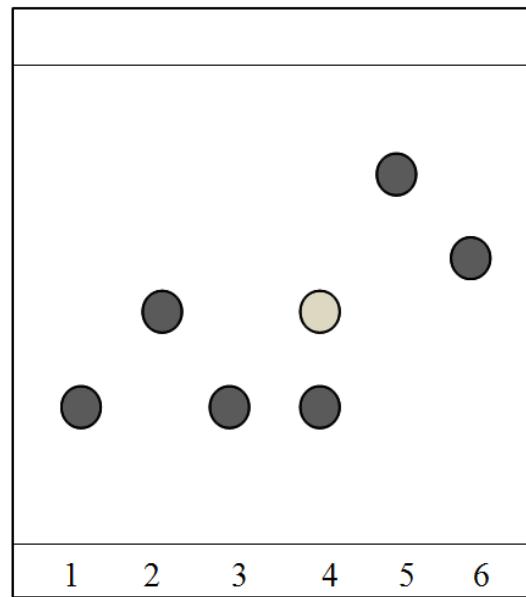
Vous introduisez donc, dans un triclo convenablement équipé, 7,5 g de styrène, 12,0 g d'iodobenzène, 12,0 g de tributylamine et 50 mg d'acétate de palladium. Après avoir porté le mélange réactionnel à 100 °C pendant deux heures et sous agitation, vous laissez refroidir jusqu'à précipitation du solide brut. Enfin, une recristallisation dans l'éthanol vous permet d'obtenir 5,94 g de stilbène.

Vous réalisez une chromatographie sur couche mince, sur plaque de silice, avec comme éluant le cyclohexane et obtenez le chromatogramme ci-dessous.

Vous réalisez deux analyses infrarouges, l'une de l'iodobenzène, et l'autre du produit recristallisé et obtenez les spectres donnés dans le document 11. Il s'agit du produit « recristallisé »

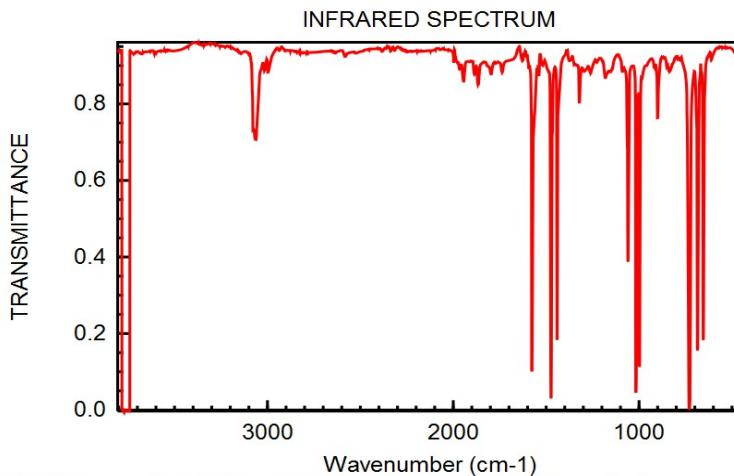
Dépôts :

- 1- E-stilbène commercial
- 2- Z-stilbène commercial Produit recristallisé
- 3- Filtrat de la recristallisation
- 4- Iodobenzène commercial
- 5- Styrène commercial

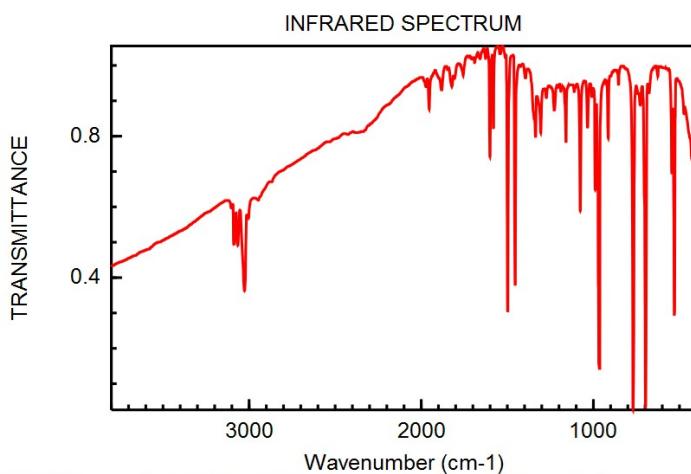


Nom	Données	Nom	Données
Styrène	$M = 104,15 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -31^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 145^\circ\text{C}$ $d = 0,906 \text{ à } 20^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol.	Acétate de palladium	$M = 224,49 \text{ g.mol}^{-1}$ Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol. Est réduit en palladium métallique Pd en présence d'amines
Iodobenzène	$M = 204,01 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -31,3^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 188^\circ\text{C}$ $d = 1,831 \text{ à } 20^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol.	Trans-stilbène ou E-stilbène	$M = 180,25 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 123^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 307^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau Peu soluble dans l'éthanol à froid, très soluble à chaud. Très soluble dans l'éther.
Tributylamine	$M = 185,35 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -70^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 216^\circ\text{C}$ $d = 0,777 \text{ à } 20^\circ\text{C}$ Légèrement soluble dans l'eau. Très soluble dans l'éthanol.	Cis-stilbène ou Z-stilbène)	$M = 180,25 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -5^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 141^\circ\text{C} (\text{sous } 12 \text{ mm Hg})$ $d = 0,971 \text{ à } 20^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol, dans l'éther diéthylique.

DOCUMENT 6 – SPECTRES INFRAROUGES



Spectre de l'iodobenzène



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Spectre du produit recristallisé

Lexique

INFRARED SPECTRUM	SPECTRE INFRAROUGE
Wavenumber	Nombre d'onde

Tableau de données (Les nombres d'ondes peuvent être abaissés lorsqu'il y a conjugaison)

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort, m : moyen
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Alcène	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C-Cl	Chlorure d'alkyle ou d'aryle	Valence	600-800	F
C-Br	Bromure d'alkyle ou d'aryle	Valence	500-750	F
C-I	Iodure d'alkyle ou d'aryle	Valence	≈500	F
C _{tri} =C _{tri}	Alcène	Valence	1620-1690	m
C _{tri} =C _{tri}	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m

DOCUMENT 7 – LES DOUZE PRINCIPES DE LA CHIMIE VERTE (SOURCE CNRS)

- 1- La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
- 2- L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
- 3- La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
- 4- La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
- 5- La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
- 6- La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
- 7- L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
- 8- La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
- 9- L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoéchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).
- 10- La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
- 11- La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).
- 12- Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.