Antilles 09-2007 Exercice n°3 (4 points) : DU CHOU DANS L'ABRICOT

Note à l'attention du candidat : les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Les anthocyanes sont des colorants naturels présents dans de nombreux fruits rouges ou de pétales de fleurs.
Ils sont notamment présents dans les feuilles de chou rouge d'où il est aisé de les extraire.
La variation de structure des anthocyanes en fonction de l'acidité du milieu est une particularité de ces molécules.
Suivant le pH, 3 formes, avec des absorbances différentes, ont été mises en évidence (voir **ANNEXE 3**).

On souhaite utiliser le jus de chou rouge comme indicateur pour doser l'acide propanoïque utilisé dans la synthèse de l'arôme d'abricot.
Afin de vérifier que l'utilisation du jus de chou rouge est judicieuse, un premier dosage *à la date t* = 2 min est réalisé par pH-métrie (voir **ANNEXE 4**).

1. ÉTUDE DU DOSAGE

1.1. Écrire l'équation bilan traduisant le titrage de l'acide propanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{aq} + HO^-_{aq}$).

1.2. Déterminer, en faisant apparaître les constructions sur la courbe de L'**ANNEXE 4**, le volume V et le pH à l'équivalence.

1.3. Quelle est la couleur de la solution initiale une fois le jus de chou rouge introduit ? Justifier votre réponse à l'aide des documents donnés dans les **ANNEXES 3 et 4**.

1.4. Le chou rouge peut-il être utilisé comme indicateur coloré dans ce dosage ? Justifier la réponse.

1.5. Utilisation de la courbe pour déterminer la constante d'acidité de l'acide propanoïque :

1.5.1. Donner l'expression de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.

1.5.2. Que peut-on dire des concentrations en acide propanoïque et en ion propanoate lorsque la moitié du volume équivalent a été versé ?

1.5.3. Donner alors l'expression de la constante d'acidité de l'acide propanoïque en fonction du pH lorsque la moitié du volume équivalent a été versé ?

1.5.4. À partir de la valeur du pH lue sur la courbe à la demi équivalence, déterminer la valeur de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.

Les anthocyanes du chou rouge sont utilisés dans la suite pour réaliser les dosages de l'acide propanoïque par colorimétrie.

2. SUIVI TEMPOREL DE LA SYNTHÈSE.

De l'arôme d'abricot est synthétisé à chaud à partir du mélange d'un volume V_A = 20,0 mL d'alcool noté A et d'un volume V_B = 29,0 mL d'acide propanoïque ($CH_3CH_2CO_2H$) en présence de *1,0 mL* d'acide sulfurique. On note V_T = *50,0* mL le volume total du système. Les réactifs sont introduits à la date t = 0.
Les données utiles à la résolution de l'exercice sont données dans L'**ANNEXE 5** (**à rendre avec la copie**).
La réaction chimique a pour équation :

$$\mathbf{C_2H_5CO_2H + C_5H_{12}O = C_8H_{16}O_2 + H_2O}$$

Afin de suivre l'évolution de cette transformation en fonction du temps, des prises d'essai de volume V'_B = 3,0 mL sont réalisées à intervalles de temps réguliers. Une trempe de chaque prise d'essai est effectuée dès son prélèvement ; cette opération consiste à ajouter une grande quantité d'eau distillée glacée à la prise d'essai.
Les acides (acide sulfurique et acide propanoïque restant) sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C = 1,0 mol.L^{-1} en présence de jus de chou rouge.

2.1. Expliquer l'intérêt de la trempe en précisant le(s) facteurs) cinétique(s) mis en jeu.

2.2. Déterminer la quantité de matière d'acide propanoïque $n_B(0)$ introduite à la date t = 0.
La quantité de matière initiale d'alcool A est $n_A(0)$ = 18.10^{-2} mol.

2.3. Déterminer l'avancement maximum de la transformation chimique.

2.4. Établir la relation entre la quantité n_B d'acide restant à la date t, la quantité $n_B(0)$ et l'avancement x de la transformation à cette date.

2.5. Dans le tableau suivant sont reportés les volumes de réactif titrant versés pour doser uniquement l'acide propanoïque :

t (min.)	0	2	5	10	15	20	25	30
V(mL)	23,3	-	17,8	14,8	13,7	13,3	13,0	13,0

V étant le volume de réactif titrant ajouté à l'équivalence dans la prise d'essai de volume V'_B.
Déterminer la quantité n'_B d'acide propanoïque présent dans la prise d'essai à la date t = 30 min.
En déduire la quantité n_B d'acide propanoïque restant dans le milieu réactionnel de volume V_T = 50,0 mL.

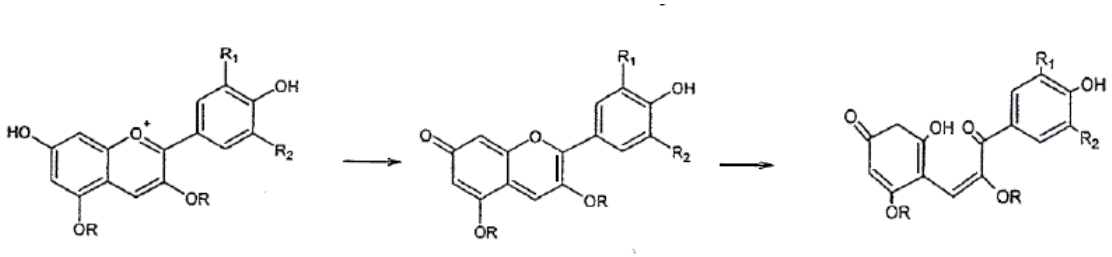
2.6. Le taux d'avancement noté τ (tau) d'une réaction chimique étant défini à la date t comme le rapport de l'avancement à la date t sur l'avancement maximal de la réaction, déterminer le taux d'avancement de la transformation étudiée à la date t = 30 min.

2.7. Après avoir placé sur la courbe de l'**ANNEXE 6 (à rendre avec la copie)** la valeur déterminée dans la question **2.5.**, tracer la courbe donnée en **ANNEXE 6**. Peut-on considérer que la transformation est terminée après 30 minutes de chauffage à reflux ? Justifier.

2.8. Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

ANNEXE 3

Les anthocyanes du chou



Cation Flavylium — Base quinonique — Chalcone

Espèces chimiques	**Cation Flavyliun**	**Base Quinonique**		**Chalcone**
pH	*3,0*	*6*	*8,5*	*13*
Couleur	*rouge*	*Bleu*	*Vert*	*Jaune*

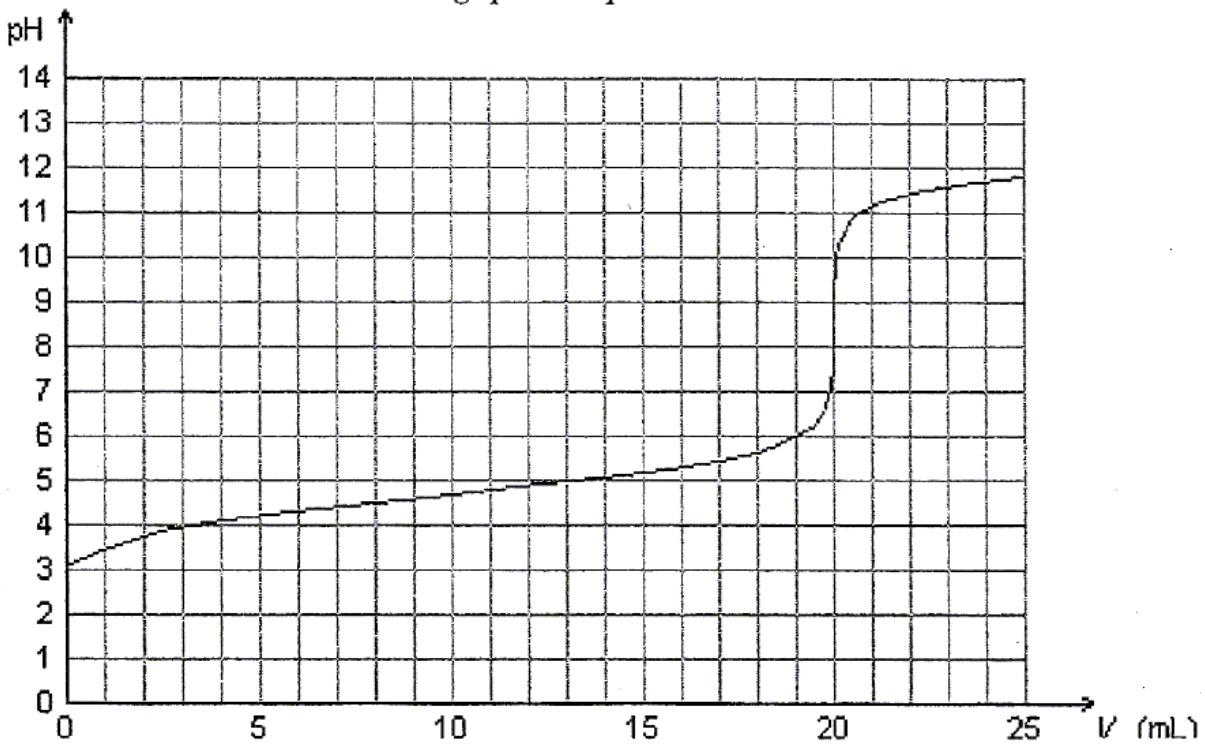
ANNEXE 5

réactifs et produits de la synthèse

	M en g.mol^{-1}	*Masse volumique à 20°C en g.mL^{-1}*	*Température de fusion en °C*	*Température d'ébullition en °C*	*Solubilité avec l'eau*
Acide propanoïque	*74,0*	*0,99*	*-20,8*	*141*	*infinie*
Alcool A	*88,2*	*0,81*	*-117*	*128,5*	*faible*
Éthanoate d'isoamyle	*130,2*	*0,87*	*-78,5*	*142*	*faible*

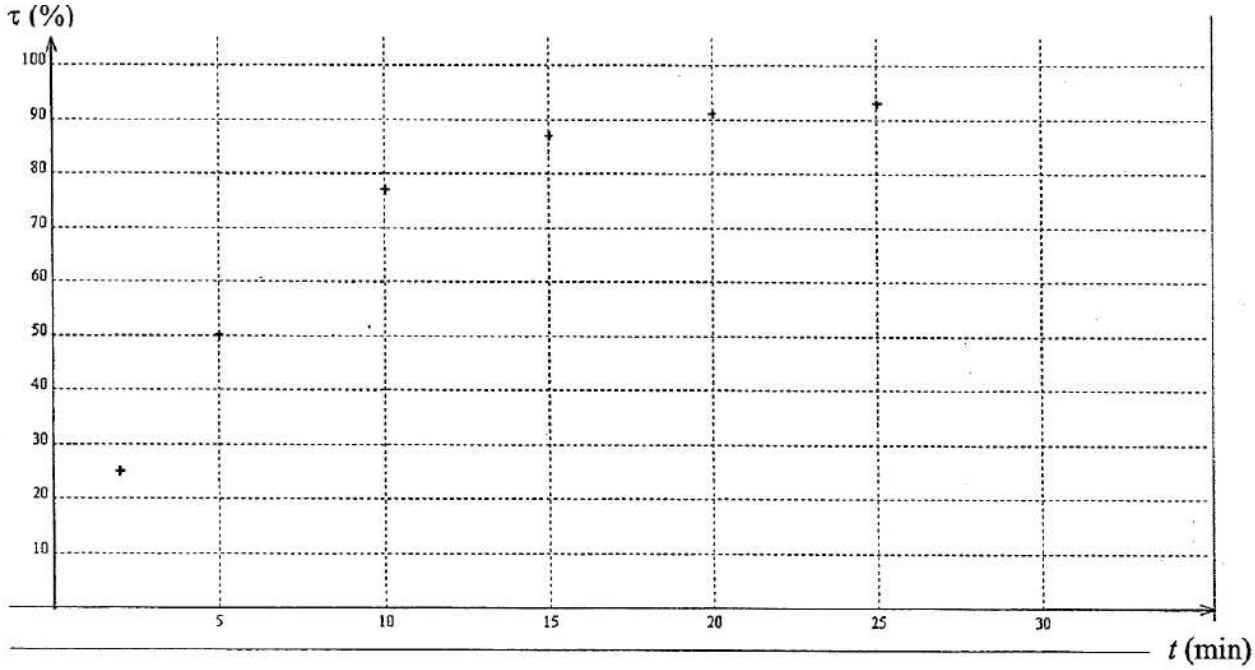
ANNEXE 4 (à rendre avec la copie)

Dosage pHmètrique à t = 2 min.



ANNEXE 6 (à rendre avec la copie)

Évolution du taux d'avancement en fonction du temps



Antilles 09-2007	LE DIOXYDE DE CARBONE ATMOSPHÉRIQUE
Exercice n°1 (9,5 points)	DE L'EFFET DE SERRE À LA RADIOCHRONOLOGIE

Note à l'attention du candidat : les trois parties du problème sont indépendantes.

Le dioxyde de carbone CO_2 entre dans la composition des gaz atmosphériques à hauteur de 0,04% en volume. Issus naturellement de la respiration du monde vivant– animal et végétal – sa présence dans l'atmosphère a régulièrement augmenté depuis environ 150 ans, ceci en raison des activités humaines, notamment industrielles. On sait maintenant que cette augmentation contribue à accroître l'effet de serre naturel de la Terre et contribue ainsi au réchauffement climatique global.
On se propose donc dans ce problème de comprendre pourquoi ce dioxyde de carbone est ce qu'on appelle couramment un « gaz à effet de serre ». On cherchera par la suite à voir comment ce même dioxyde de carbone atmosphérique permet indirectement la datation au carbone 14.

1. Vibration d'une molécule de dioxyde de carbone.

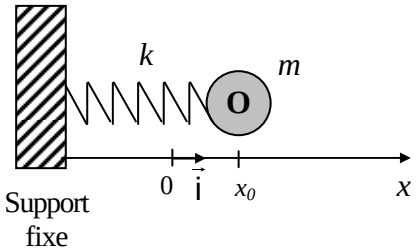
La molécule de dioxyde de carbone est une molécule linéaire dont la représentation de Lewis est la suivante :

$$\langle O = C = O \rangle$$

Dans cette molécule, les atomes ne sont pas fixes, mais peuvent vibrer les uns par rapport aux autres. On peut ainsi modéliser cette molécule en considérant que les différents atomes de cette molécule sont des masses reliées entre elles par des ressorts, ressorts modélisant les deux liaisons chimiques. On aura ainsi le modèle suivant :



Pour simplifier davantage la mise en forme du problème, on considérera que seuls les atomes d'oxygène sont en mouvement unidirectionnel par rapport à l'atome de carbone, qui lui, reste fixe. L'étude sera donc portée sur le mouvement d'un seul atome d'oxygène, oscillant librement sans frottement par rapport à un support fixe. **L'action de la pesanteur est négligée dans ce problème.** Cette simplification conduit alors à une dernière modélisation représentée ci-dessous où le ressort de masse nulle a pour raideur k :



On se place dans un référentiel galiléen.
On écarte la masse m de sa position d'équilibre ($x = 0$ sur le schéma) en lui donnant l'abscisse x_0. La masse est alors abandonnée sans vitesse initiale.

1.1. Quelle est le nom de l'unique force mise en jeu dans ce problème compte tenu des simplifications de l'énoncé. Quelle est son expression littérale pour un allongement quelconque $x(t)$?

1.2. Sur la feuille fournie en **ANNEXE (à rendre avec la copie)** représenter cette force dans le cas où $x > 0$.

1.3. En appliquant une loi dont on donnera le nom, établir l'équation différentielle vérifiée par la position $x(t)$ de la masse m.

1.4. En considérant que l'expression $x(t) = x_0 . \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}t\right)$ est solution de cette équation différentielle, déterminer l'expression littérale de T_0 en fonction de k et m. Quel est le nom de cette grandeur ?

1.5. En déduire l'expression littérale de la fréquence f_0 des oscillations. Faire l'application numérique avec $k = 422$ N.m^{-1} et $m = 2{,}66.10^{-26}$ kg.

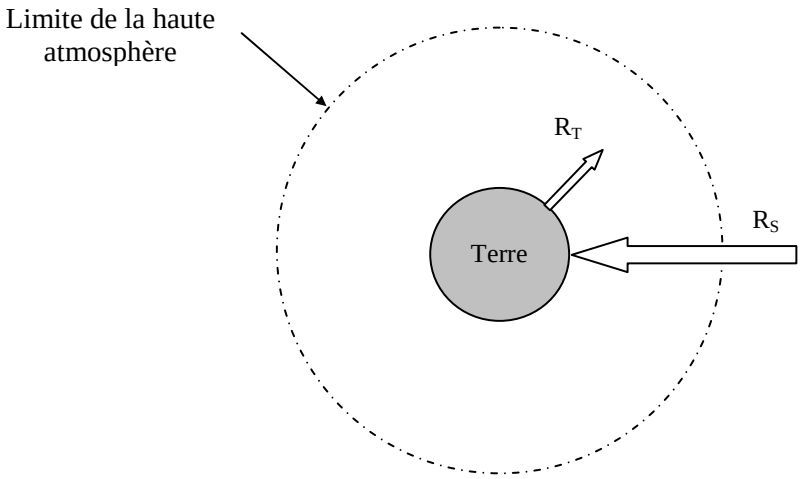
2. Dioxyde de carbone et effet de serre.

L'effet de serre est avant tout un phénomène naturel. Il permet à notre planète de maintenir une température moyenne à la surface du globe de 15°C. Sans celui-ci, cette température moyenne serait de l'ordre de -18°C. Il existe un effet de serre additionnel, dû à l'importance des rejets en dioxyde de carbone, qui risque de compromettre l'équilibre climatique.
Pour comprendre l'effet de serre, on retiendra la modélisation très simplifiée suivante :

- une énergie thermique R_S parvient à la surface de la Terre sous la forme de rayonnement électromagnétique solaire. Les fréquences de ces radiations sont principalement celles du spectre visible,

- la Terre recevant cette énergie doit la restituer vers l'espace. Cette restitution d'énergie R_T se fait sous la forme d'un rayonnement électromagnétique terrestre, essentiellement situé dans l'infrarouge. L'équilibre est assuré lorsque $R_S = R_T$,

- l'atmosphère peut alors jouer un rôle de couvercle pour ces radiations en absorbant les radiations R_T, retenant ainsi l'énergie émise par la Terre et la réémettant vers l'espace. Le dioxyde de carbone intervient dans ce processus.



2.1. Rappeler sur un axe gradué en longueurs d'onde, les valeurs limites du spectre visible dans le vide, ainsi que les couleurs associées à ces limites. Ces valeurs limites seront données en micromètre (µm) et nanomètre (nm).

2.2. Nommer et situer les domaines de radiations situés au-delà de chacune de ces limites ?

2.3. Pour une onde électromagnétique dans le vide, quelle relation littérale relie sa longueur d'onde λ_0, sa fréquence f et sa célérité c ?

Par la suite on considérera $c = 3{,}00.10^8$ m.s^{-1}

Pour comprendre les vibrations de la molécule de dioxyde de carbone, il faut considérer qu'elle absorbe certaines radiations électromagnétiques susceptibles de la mettre en mouvement vibratoire. Si la fréquence du rayonnement électromagnétique est la même que sa fréquence propre de vibration mécanique, alors il y a absorption de ce rayonnement.

2.4. La fréquence propre de vibration de la molécule de dioxyde de carbone vaut $f_0 = 2{,}00.10^{13}$ Hz. Déterminer la longueur d'onde λ_0 du rayonnement électromagnétique correspondant que peut absorber le dioxyde de carbone. On mettra la valeur calculée en micromètre.

2.5. Dans quelle gamme du spectre de la question 2.1 se situe la longueur d'onde calculée ?

2.6. Expliquer alors pourquoi le dioxyde de carbone atmosphérique peut piéger l'énergie thermique émise par la surface terrestre.

3. Des pingouins à Marseille !

On se propose dans cette dernière partie d'expliquer comment le dioxyde de carbone atmosphérique permet indirectement de comprendre le principe bien connu de datation au carbone 14.

Dans la haute atmosphère un atome d'azote du diazote atmosphérique N_2 est soumis à un rayonnement de neutrons. Lorsqu'un neutron entre en collision avec un atome d'azote, il s'en suit la formation d'un atome de carbone 14 et d'une autre particule que l'on nomme X.
On a ainsi l'équation suivante :

$$^{1}_{0}\text{n} + {}^{14}_{7}\text{N} \rightarrow {}^{14}_{6}\text{C} + {}^{A}_{Z}\text{X}$$

3.1. Énoncer les lois de conservation relatives à une transformation nucléaire. En déduire l'identité de la particule X produite lors de cette collision.

L'atome de carbone 14 ainsi produit se retrouve dans une molécule de dioxyde de carbone CO_2. Cette molécule peut alors être assimilée par un organisme végétal grâce à la photosynthèse. Tant que l'organisme est vivant, sa teneur en carbone 14 par rapport à l'isotope majoritaire carbone 12 reste constante. C'est à la mort de l'organisme que ce taux diminue en raison du caractère radioactif du carbone 14.

3.2. Qu'est-ce qu'un noyau radioactif ? Citer les quatre types d'émissions qui caractérisent la radioactivité.

3.3. Sachant que le carbone 14 présente une radioactivité β^-, écrire l'équation traduisant sa désintégration.

En 1991, un plongeur amateur découvre près de Marseille l'ouverture d'une grotte sous-marine située à 37 m sous le niveau de la mer (la grotte COSQUER du nom de son découvreur). En remontant la grotte, il y trouva des cavités présentant des peintures rupestres, avec entre autres animaux des pingouins !
L'analyse du charbon ayant servi à ces peintures montre que le taux de carbone 14 présent n'est que de 9,20% par rapport à celui trouvé dans un organisme vivant.

On donne la demi-vie du carbone 14 à savoir $t_{1/2} = 5370$ *ans*.

3.4. Rappeler la définition de la demi-vie.

On rappelle également la loi de décroissance radioactive : $N(t) = N_0.e^{-\lambda.t}$ avec $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$

3.5. Quel nom donne-t-on à la constante λ ? Quelle est son unité compte tenu des données de l'énoncé ?

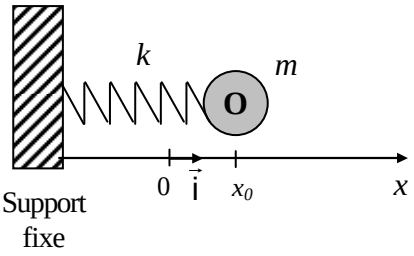
3.6. D'après le taux de carbone 14 donné, que vaut le rapport $\dfrac{N(t)}{N_0}$?

3.7. Quel est alors l'âge de ces peintures ?

On sait aujourd'hui que l'accroissement de l'effet de serre lié aux activités humaines risque de compromettre l'équilibre climatique pour le siècle à venir. Un des risques majeurs serait une augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre, avec entre autres conséquences une fonte partielle des glaces polaires.

3.8. Que peut traduire la présence de ces animaux dans ces grottes quant au climat de cette époque ? Pourquoi la grotte était-elle alors accessible aux hommes ?

ANNEXE :



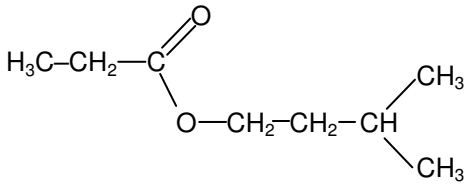
Antilles 09-2007 Exercice n°2 (2,5 points)

SYNTHÈSE DE L'ARÔME D'ABRICOT

Pour synthétiser l'arôme d'abricot (propanoate d'isoamyle), l'aide de laboratoire dispose d'un composé noté A, d'acide propanoïque, d'anhydride propanoïque et d'acide sulfurique.
Afin de comparer les actions de l'acide propanoïque et de l'anhydride propanoïque sur le composé A, il réalise deux synthèses dans lesquelles le composé A (qui sera le réactif limitant) est introduit en même quantité. Les courbes 1 et 2 de l'**ANNEXE** traduisent respectivement l'évolution de l'avancement chimique des synthèses n°1 et n°2 en fonction du temps.

1. SYNTHÈSE N°1 : ACTION DE L'ACIDE PROPANOÏOUE SUR LE COMPOSÉ *A* EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE.

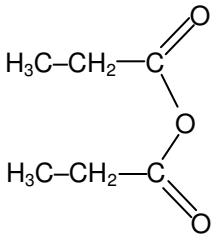
1.1. Le propanoate d'isoamyle est obtenu par action de l'acide propanoïque sur le composé A.
À partir de la formule développée du propanoate d'isoamyle, donner la formule semi-développée du composé A.



1.2. Préciser le nom systématique de ce composé.
1.3. Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu le composé A et l'acide propanoïque en utilisant les formules semi-développées.
1.4. Nommer la transformation inverse qui est susceptible de se produire.
1.5. Justifier l'emploi d'un excès d'acide propanoïque.
1.6. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2. SYNTHÈSE N°2 : L'ACIDE PROPANOÏOUE EST REMPLACÉ PAR L'ANHYDRIDE PROPANOÏQUE (SANS ACIDE SULFURIOUE).

2.1. Encercler la fonction anhydride d'acide sur la formule développée de l'anhydride propanoïque que vous recopierez.

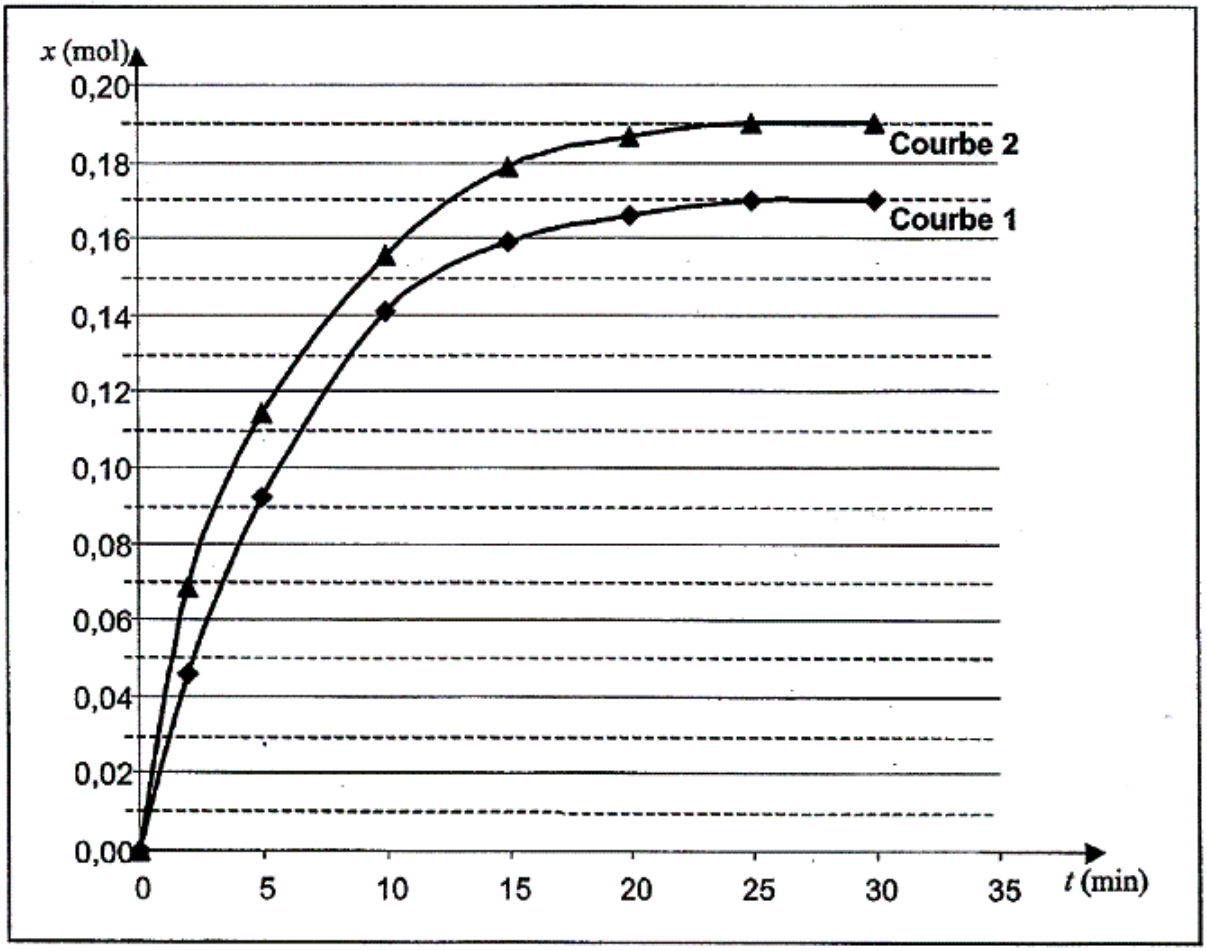


2.2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la synthèse n°2.
2.3. Quel est l'intérêt de l'emploi d'un anhydride d'acide ?
2.4. À partir de la courbe 2 de **l'ANNEXE** (**à rendre avec la copie),** déterminer graphiquement l'avancement maximal x_{max} de la transformation chimique.

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

À partir des courbes expérimentales 1 et 2 de **l'ANNEXE**, déterminer le rendement de la synthèse n°1.

ANNEXE :

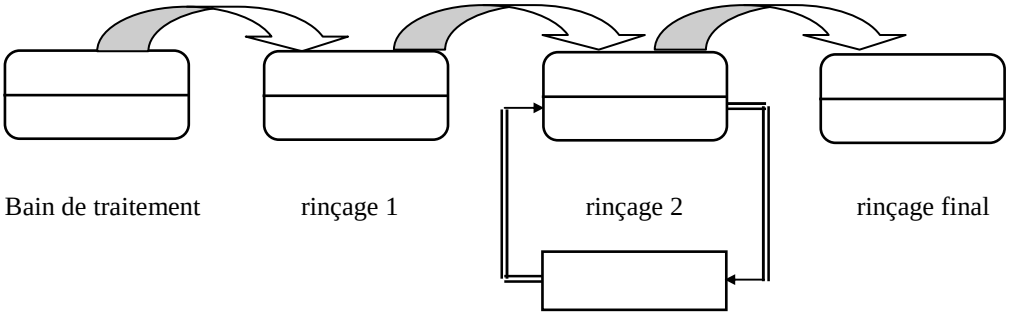

x (mol)
0,20
0,18
0,16
0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
t (min)
Courbe 2
Courbe 1

Antilles 09-2007 Exercice n°3 (4points) : TRAITEMENT DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

De nombreuses entreprises utilisent des techniques de traitement de surface qui font appel à la métallisation (automobile, outillage...).

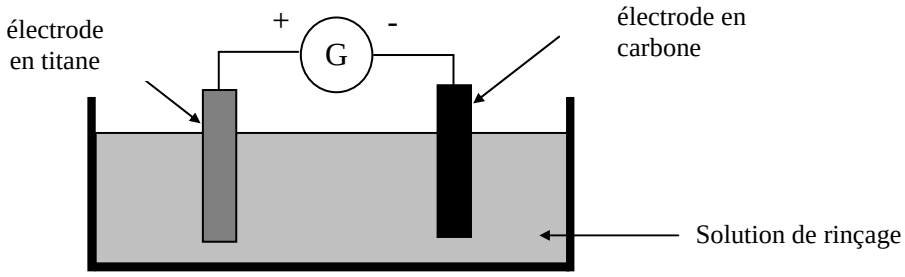
On s'intéresse ici à une technique électrochimique qui vise à respecter la teneur officielle en cuivre dissous dans les effluents qui résultent de ces opérations de rinçage. Le second rinçage s'effectue en circuit fermé. Les eaux de rinçage sont envoyées sur des cellules d'électrodéposition fonctionnant en continu, qui permettent la réutilisation de ces eaux ultérieures.

CHEMINEMENT DES OBJETS MÉTALLISÉS



Cuve à électrodéposition

La cuve à électrodéposition contient une électrode en titane et une électrode en carbone. Ces deux électrodes sont immergées dans la solution de rinçage et sont alimentées par un générateur de courant continu comme le montre le schéma suivant :



1. PRINCIPE

1.1. L'électrodéposition du cuivre est un exemple d'électrolyse. Est-ce une transformation spontanée ?

1.2. Sur quelle électrode s'effectue le dépôt de cuivre métallique ?
Écrire la demi équation électronique correspondante.

1.3. L'autre électrode est également le siège d'une transformation chimique.
Est-ce une oxydation ou une réduction ?

1.4. L'équation d'oxydoréduction globale qui se déroule dans la cellule d'électrodéposition est la suivante :

$$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} = O_{2\ (g)} + 4\ H^{+}_{(aq)} + 2\ Cu_{(s)}$$

Écrire la demi équation électronique qui se déroule à l'anode de la cellule, et identifier le couple oxydant/réducteur qui s'y manifeste.

2.FONCTIONNEMENT EN CONTINU

La cellule est capable de ramener la teneur initiale en ion Cu^{2+} C_{mo} = 900,0 mg.L^{-1} à une teneur résiduelle C_{mf} = 30,0 mg.L^{-1} pour une durée de fonctionnement continu égale à 6 heures, délai nécessaire entre deux rinçages successifs.
Le volume de solution traité pendant ce délai est V_0 = 300 L.

2.1. Calculer la masse initiale m_0 d'ions métalliques Cu^{2+} présents dans la solution au début du rinçage.

2.2. Calculer la masse totale de ces mêmes ions, m_f , restant en solution en fin de rinçage, et en déduire la masse m_{Cu} de cuivre métallique s'étant déposé à la cathode.

2.3. Calculer les quantités de matière de cuivre présent sous ses deux formes n_{Cu2+} et n_{Cu} en fin de rinçage.

2.4. Compléter la partie grisée du tableau d'évolution de la transformation donné en **ANNEXE (à rendre avec la copie)**, avec les quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu.

2.5. Calculer l'avancement final en fin de rinçage, x_f.

2.6. Compléter la dernière colonne du tableau de **L'ANNEXE**, en vous aidant de la réponse à la question 1.4.

2.7. À partir de ce résultat, exprimer la quantité d'électricité ***Q*** utilisée par la cellule durant toute l'opération.

2.8. En considérant que l'intensité du courant qui alimente la cellule reste constante au cours du temps, exprimer puis calculer cette intensité ***I***.

3.INTÉRÊT PU PROCÉDÉ

Dans l'installation industrielle, deux appareils montés en parallèle sur le circuit des eaux du rinçage 2 assurent cette fonction d'élimination des ions Cu^{2+}. Cela permet, par un dispositif annexe contenant un jeu d'électrodes supplémentaire, de récupérer le dépôt solide de cuivre tout en permettant à l'unité de traitement de fonctionner sans interruption.

Une méthode plus classique consiste à précipiter les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ présents dans les eaux de rinçage sous forme d'hydroxyde de cuivre (II), par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^{+}_{(aq)}$ + $HO^{-}_{(aq)}$) :
La réaction est alors :

$$\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^{-}_{(aq)} = Cu(HO)_{2\,(s)}}$$

3.1. Calculer la masse de précipité d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_{2(s)}$ produite lors de la précipitation de 4,11 mol d'ions Cu^{2+}. Comparer cette masse avec la masse de cuivre obtenue dans la question 2.2.

3.2. Ce résultat nous permet d'établir une comparaison des deux procédés (électrodéposition et précipitation) sur la base des produits obtenus dans chaque cas.

3.2.1. Quel est le produit obtenu qu'il faudra extraire des eaux de rinçage, puis traiter chimiquement pour le recycler ?

3.2.2. Lequel des deux procédés donne un produit directement utilisable ?

Données : M_{Cu} = 63,5 g.mol^{-1} M_O = 16,0 g.mol^{-1} M_H = 1,0 g.mol^{-1}

Le faraday : 1 F = 9,65 .10^4 C.mol^{-1}

ANNEXE :

		$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} = 2\ Cu_{(s)} + O_{2\ (g)} + 4\ H^+_{(aq)}$					
État	Avancement (mol)	Quantités de matières des espèces en jeu (mol)					Quantité d'électrons échangés (mol)
initial	0	n = 4,25	excès	0	0	0	0
intermédiaire	x		excès				
final	x_f		excès				