L'aquarium récifal

Bac 2021 Métropole Mars Sujet 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1.1 Indiquer ce qui peut être mis en œuvre si la valeur du pH devient trop élevée dans l'aquarium.

Un pH trop élevé signifie que l'eau est devenue trop basique : il faut lui apporter une espèce acide.

On injecte du dioxyde de carbone dans l'eau (diffuseur) : une fois dissous, (CO_2, H_2O) est un acide et le pH diminue.

COMPRENDRE
La solution est décrite un peu plus loin dans l'énoncé (le diffuseur de CO_2). Parcourir tout le sujet avant de répondre permet de repérer ce genre d'indice.

1.2 Citer les propriétés d'une solution tampon. Justifier l'utilisation d'une telle solution dans l'aquarium récifal.

Le pH d'une solution tampon varie très peu lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution modérée.

Dans l'aquarium, la photosynthèse fait monter le pH le jour et il redescend la nuit, alors que les espèces vivantes ne supportent que de faibles écarts autour de 8,1.

L'effet tampon de l'eau limite les variations de pH et protège les espèces de l'aquarium.

PIÈGE
Écrire « le pH ne varie pas » : il varie peu. Les trois situations sont attendues : ajout modéré d'acide, ajout modéré de base, dilution modérée.

1.3 En s'appuyant notamment sur les électronégativités des atomes, justifier la faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau.

Données utiles $\chi(H) = 2{,}20$; $\chi(C) = 2{,}55$; $\chi(O) = 3{,}44$; CO_2 linéaire ; H_2O coudée

Dioxyde de carbone : $\chi(O) > \chi(C)$, donc chaque liaison C=O est polarisée. Chaque atome O porte une charge partielle négative δ^- et l'atome C une charge positive $2\delta^+$. La molécule est linéaire et symétrique : le centre des charges négatives se trouve sur l'atome C, comme celui des charges positives. La molécule CO_2 est apolaire.

Eau : $\chi(O) > \chi(H)$, donc les liaisons O−H sont polarisées. La molécule est coudée : le centre des charges positives (entre les deux H) est distinct de celui des charges négatives (sur O). L'eau est un solvant polaire.

Une espèce apolaire est peu soluble dans un solvant polaire : CO_2 se dissout faiblement dans l'eau.

PIÈGE
Conclure « liaisons polarisées, donc molécule polaire ». La géométrie tranche : linéaire et symétrique, CO_2 est apolaire malgré ses deux liaisons polarisées.

MÉTHODE
Polarité d'une molécule : 1) comparer les électronégativités pour repérer les liaisons polarisées ; 2) utiliser la géométrie pour placer les centres des charges partielles ; 3) conclure : polaire si ces centres sont distincts.

1.4 Indiquer, parmi les espèces acido-basiques associées au dioxyde de carbone dissous, celles qui sont des acides de Brönsted et celles qui sont des bases de Brönsted.

Données utiles couples $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$ et HCO_3^-/CO_3^{2-}

Un acide de Brönsted peut céder un ion H^+, une base de Brönsted peut en capter un. Dans l'écriture d'un couple, l'acide est placé en premier.

- Couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$: l'acide est (CO_2, H_2O), la base est HCO_3^-.
- Couple HCO_3^-/CO_3^{2-} : l'acide est HCO_3^-, la base est CO_3^{2-}.

Acides : (CO_2, H_2O) et HCO_3^-. Bases : HCO_3^- et CO_3^{2-}.

COMPRENDRE
L'ion hydrogénocarbonate figure dans les deux listes : acide d'un couple et base de l'autre, c'est une espèce amphotère.

1.5 En précisant la démarche suivie, indiquer, parmi les espèces acido-basiques associées au dioxyde de carbone dissous, celle(s) qui prédomine(nt) dans l'aquarium récifal.

Données utiles $pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$; pH optimal de l'aquarium : 8,1

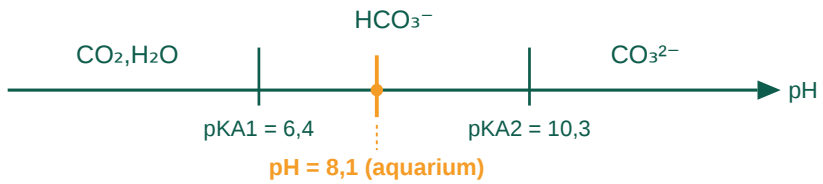
On trace le diagramme de prédominance : les frontières entre domaines sont à $pH = pK_{A1}$ et $pH = pK_{A2}$.

- $pH < 6{,}4$: (CO_2, H_2O) prédomine ;
- $6{,}4 < pH < 10{,}3$: HCO_3^- prédomine ;
- $pH > 10{,}3$: CO_3^{2-} prédomine.

Dans l'aquarium, $pH = 8{,}1$ et $6{,}4 < 8{,}1 < 10{,}3$.

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- prédomine dans l'aquarium récifal.

COMPRENDRE
Pour un couple, l'acide prédomine si $pH < pK_A$, la base si $pH > pK_A$. Ici 8,1 est à plus d'une unité de chaque frontière : les deux autres espèces sont très minoritaires.



1.5 · Diagramme de prédominance des espèces associées au dioxyde de carbone dissous

1.6 Expliquer pourquoi l'utilisation d'un diffuseur de CO_2 dans l'aquarium peut freiner la formation du squelette et de la coquille des coraux.

Données utiles $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$

Le dioxyde de carbone dissous est un acide. Son apport produit des ions oxonium et le pH diminue :

$$(CO_2, H_2O)(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Quand le pH diminue, on s'éloigne du domaine de prédominance de la base CO_3^{2-} ($pH > 10{,}3$) : des ions carbonate sont transformés en ions hydrogénocarbonate et leur concentration diminue.

Les ions carbonate sont un réactif de la formation de $CaCO_3$: moins concentrés, ils forment moins de calcaire, ce qui freine la construction du squelette et des coquilles.

COMPRENDRE
On peut résumer par $(CO_2, H_2O) + CO_3^{2-} \longrightarrow 2\,HCO_3^-$: l'acide apporté réagit avec la base la plus forte présente, justement celle dont les coraux ont besoin.

2.1 Justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe lors du titrage.

Données utiles conductivités molaires ioniques en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{Ag}^+) = 6{,}19$; $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7{,}14$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5{,}01$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7{,}63$

Avant l'équivalence : chaque ion Ag^+ versé réagit avec un ion Cl^- pour former le précipité, tandis que l'ion NO_3^- versé avec lui reste en solution. Tout se passe comme si un ion Cl^- était remplacé par un ion NO_3^-. Comme $\lambda(\text{NO}_3^-)$ est un peu plus petite que $\lambda(\text{Cl}^-)$, la conductivité diminue légèrement.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions Cl^-. Les ions Ag^+ et NO_3^- versés s'accumulent dans la solution, la conductivité augmente nettement.

Pente faible et négative avant l'équivalence (Cl^- remplacé par NO_3^-, un peu moins conducteur), puis pente forte et positive après (accumulation de Ag^+ et NO_3^-).

COMPRENDRE
Les 200 mL d'eau distillée rendent négligeable la dilution due à la solution titrante : la courbe est alors formée de deux portions de droite.

MÉTHODE
Pour chaque phase du titrage, lister les ions dont la quantité change, puis comparer leurs conductivités molaires ioniques. Les ions spectateurs présents dès le départ (Na^+) ne modifient pas la pente.

2.2 Indiquer si un traitement de l'eau est nécessaire à l'issue du contrôle de la salinité.

Données utiles $c = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (nitrate d'argent) ; volume titré $V = 10{,}0$ mL d'eau diluée 10 fois ; $M(\text{Cl}^-) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; salinité attendue entre 19,3 et 19,6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le volume à l'équivalence est l'abscisse du point d'intersection des deux droites tracées sur la figure 1 : $V_{\text{éq}} \approx 10{,}8$ mL.

À l'équivalence, les ions argent versés ont exactement consommé les ions chlorure présents : $n(\text{Cl}^-)_{\text{titré}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $C_d \times V = c \times V_{\text{éq}}$.

$$C_d = \frac{c \times V_{\text{éq}}}{V} = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 10{,}8}{10{,}0} = 5{,}40 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'eau de l'aquarium a été diluée 10 fois : $C = 10 \times C_d = 0{,}540\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

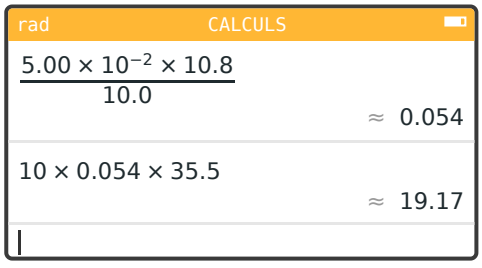
Concentration en masse : $C_m = C \times M(\text{Cl}^-) = 0{,}540 \times 35{,}5 = 19{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

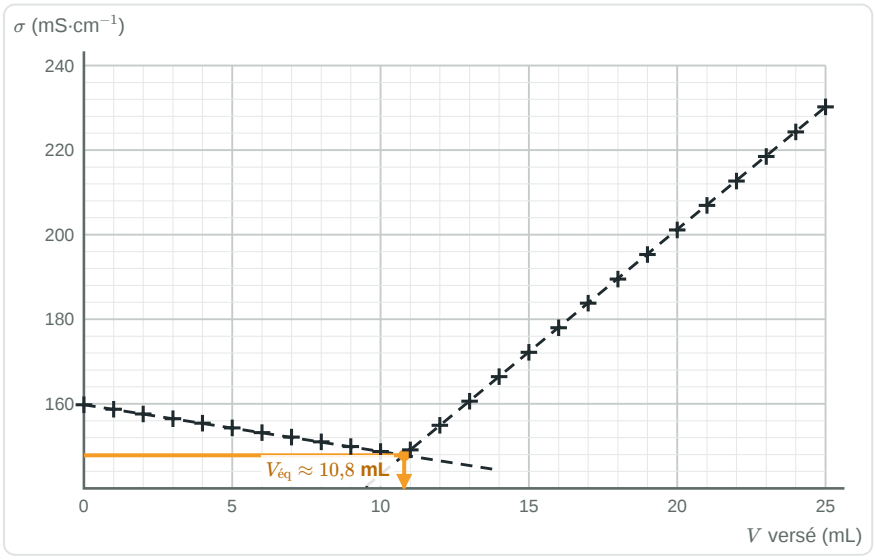
$C_m \approx 19{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} < 19{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: la salinité est trop faible, un traitement de l'eau est nécessaire (apport de sel).

PIÈGE
Oublier le facteur 10 de la dilution, ou prendre 210 mL comme volume titré : l'eau distillée ajoutée ne change pas la quantité d'ions chlorure dosée.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les données. Selon le tracé, on lit $V_{\text{éq}}$ entre 10,5 et 10,8 mL, soit 18,6 à 19,2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: même conclusion. La limite 19,3 correspondrait à 10,9 mL.

À LA CALCULATRICE





2.2 · Figure 1 du sujet : les deux droites se coupent au volume équivalent

3.1.1 Justifier que la molécule B se nomme méthanal en nomenclature officielle.

La molécule B ne possède qu'un seul atome de carbone : la racine du nom est « méthan- ».

Cet atome de carbone porte le groupe carbonyle $C{=}O$ et il est lié à un atome d'hydrogène : B appartient à la famille des aldéhydes, dont le nom se termine par « -al ».

Un atome de carbone et la fonction aldéhyde : B est le méthanal.

PIÈGE
Citer le groupe carbonyle sans préciser la famille : il est commun aux aldéhydes et aux cétones. C'est l'atome H lié au carbone fonctionnel qui désigne un aldéhyde.

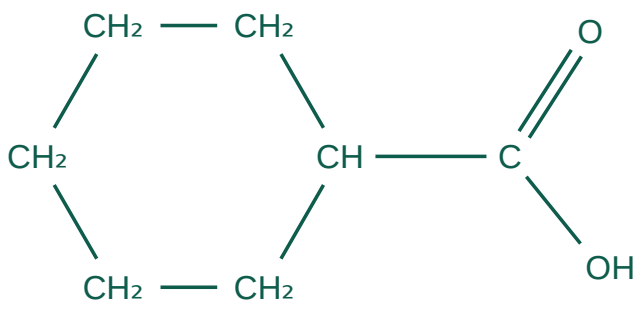
3.1.2 Donner la formule semi-développée, puis brute du réactif C.

Dans la formule topologique, chaque sommet du cycle est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène pour former quatre liaisons. Le cycle comporte cinq groupes CH_2 et un groupe CH lié au groupe carboxyle $COOH$ (formule semi-développée ci-dessous).

Décompte : $6 + 1 = 7$ atomes C ; $5 \times 2 + 1 + 1 = 12$ atomes H ; 2 atomes O.

Formule brute de C : $C_7H_{12}O_2$

PIÈGE
Écrire CH_2 au sommet qui porte $COOH$: ce carbone a déjà trois liaisons avec des atomes de carbone, il ne porte qu'un seul H.



3.1.2 · Formule semi-développée du réactif C

3.1.3 Déterminer le produit F formé à l'issue de l'étape 2 en s'appuyant sur les formules brutes des espèces chimiques mises en jeu.

Données utiles A : C_9H_9N ; B : CH_2O ; C : $C_7H_{12}O_2$ (3.1.2) ; D : $C_4H_{11}O_2N$; E : $C_{21}H_{32}O_4N_2$

Les éléments chimiques se conservent au cours de la transformation.
Du côté des réactifs (A + B + C + D) :

- C : $9 + 1 + 7 + 4 = 21$;
- H : $9 + 2 + 12 + 11 = 34$;
- O : $0 + 1 + 2 + 2 = 5$;
- N : $1 + 0 + 0 + 1 = 2$.

Le produit E contient 21 C, 32 H, 4 O et 2 N. Il reste donc pour F : 2 atomes H et 1 atome O.

F a pour formule H_2O : c'est de l'eau.

MÉTHODE
Pour identifier une espèce manquante, écrire l'équation en formules brutes puis faire le bilan élément par élément. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 ici.

3.1.4 Déterminer le rendement de l'étape 2.

Données utiles $m(\text{E}) = 40{,}9$ g ; $M(\text{E}) = 376{,}5$ g · mol^{-1} ; 0,110 mol de chacun des réactifs A, B, C et D

Les quatre réactifs sont introduits en quantités égales et leurs nombres stœchiométriques valent 1 : le mélange est stœchiométrique. Si la transformation était totale, on obtiendrait $n_{\max}(\text{E}) = 0{,}110$ mol.

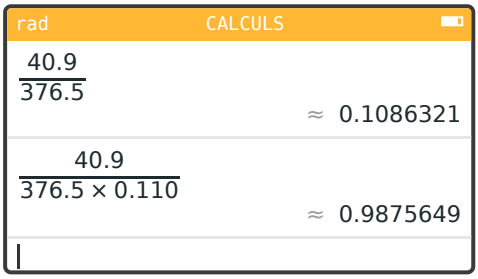
Quantité de E réellement obtenue : $n_{\text{exp}}(\text{E}) = \dfrac{m(\text{E})}{M(\text{E})} = \dfrac{40{,}9}{376{,}5} = 0{,}1086$ mol.

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}(\text{E})}{n_{\max}(\text{E})} = \frac{40{,}9}{376{,}5 \times 0{,}110} = 0{,}988$$

$\eta = 98{,}8\ \%$

COMPRENDRE
Un rendement ne dépasse jamais 100 %. On peut aussi comparer des masses : la masse maximale vaut $0{,}110 \times 376{,}5 = 41{,}4$ g, pour 40,9 g obtenus.

À LA CALCULATRICE



3.2.1 Associer à chacune des opérations a. et c. du protocole un ou plusieurs des mots suivants : dissolution, séparation, purification, transformation chimique.

- Opération a : le solide E est mis en solution dans l'AMS (dissolution), puis le chauffage pendant 6 heures à 70 °C permet la réaction qui forme le praziquantel (transformation chimique).
- Opération c : le lavage retire de la phase organique les espèces solubles dans l'eau, le séchage en retire les traces d'eau et l'évaporation isole le solide de son solvant (séparation).

a : dissolution et transformation chimique ; c : séparation.

COMPRENDRE
L'extraction (b) est aussi une séparation et la recristallisation (d) est la purification. Le lavage de c retire déjà des impuretés : y associer aussi « purification » se défend.

3.2.2 Nommer une méthode d'identification possible pour le solide obtenu.

Mesure de la température de fusion du solide (banc Kofler), comparée à la valeur de référence du praziquantel.

Autres réponses possibles : chromatographie sur couche mince avec un échantillon de référence, ou spectroscopie infrarouge.

PIÈGE
Une seule méthode est demandée : en donner plusieurs ne rapporte rien, et une méthode fausse dans la liste peut coûter le point.

4.1 Justifier l'intérêt de l'étape de filtration.

Après agitation, le mélange contient des grains de charbon actif en suspension, noirs, qui ont fixé une partie du colorant. Ces grains absorbent et diffusent la lumière : l'absorbance mesurée ne serait plus due au seul bleu de méthylène dissous.

La filtration retire le charbon actif et le colorant qu'il a adsorbé : l'absorbance du filtrat ne dépend que du bleu de méthylène resté en solution.

COMPRENDRE
La loi de Beer-Lambert s'applique à une solution limpide. Toute particule en suspension augmente l'absorbance mesurée et ferait surestimer la concentration restante.

4.2 Montrer que la masse m_a de colorant adsorbée par gramme de charbon actif est voisine de 7 mg.

Données utiles $A_{\text{polluée}} = 1{,}5$; $A_{\text{traitée}} = 0{,}2$; $V = 50{,}0$ mL ; masse de charbon actif : 100,0 mg

Les points d'étalonnage sont alignés sur une droite passant par l'origine (loi de Beer-Lambert). Lecture graphique sur cette droite :

- $A_{\text{polluée}} = 1{,}5 : C_{\text{polluée}} = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- $A_{\text{traitée}} = 0{,}2 : C_{\text{traitée}} = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse de colorant adsorbée dans $V = 50{,}0 \times 10^{-3}$ L :

$$m = (C_{\text{polluée}} - C_{\text{traitée}}) \times V = (15 - 2) \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}65 \text{ mg}$$

Cette masse est fixée par 100,0 mg, soit 0,1000 g de charbon actif.

Pour un gramme : $m_a = \dfrac{0{,}65}{0{,}1000} = 6{,}5$ mg.

$m_a = 6{,}5$ mg par gramme de charbon actif, valeur bien voisine de 7 mg.

PIÈGE

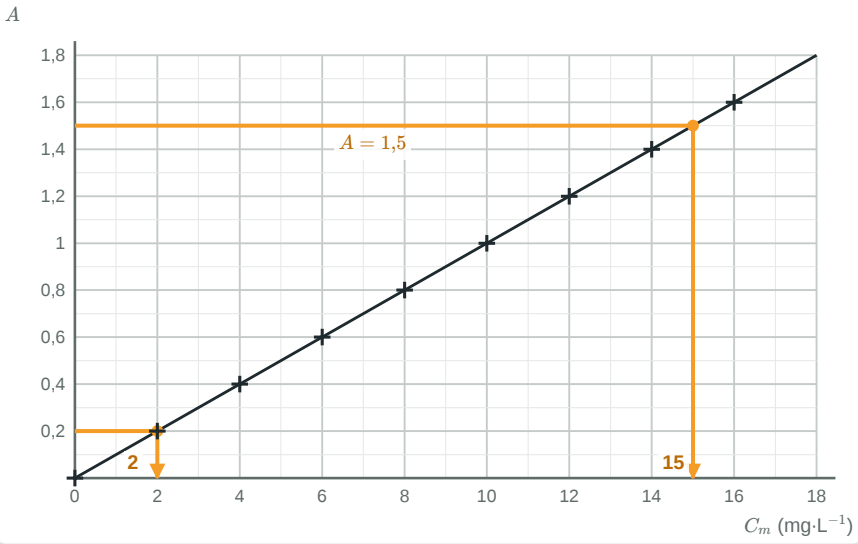
Calculer avec la seule concentration initiale (15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : la masse adsorbée correspond à la différence des deux concentrations. Penser aussi à convertir 50,0 mL en litres et 100,0 mg en grammes.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$(15 - 2) \times 50.0 \times 10^{-3}$ ≈ 0.65

$\dfrac{0.65}{0.1000}$ ≈ 6.5



4.2 · Figure 3 du sujet : droite d'étalonnage et lectures des deux concentrations

4.3 Sachant qu'un traitement préventif de l'aquarium, de volume $V = 8\,000$ L, nécessite 1 à 2 mg de bleu de méthylène par litre d'eau, calculer la masse de charbon actif nécessaire afin de réaliser le traitement pour cet aquarium récifal. Commenter.

Données utiles $V = 8\,000$ L ; 1 à 2 mg de bleu de méthylène par litre ; $m_a \approx 7$ mg par gramme de charbon actif (4.2)

Masse de bleu de méthylène introduite dans l'aquarium : de $1 \times 8\,000 = 8\,000$ mg à $2 \times 8\,000 = 16\,000$ mg.

Un gramme de charbon actif fixe environ 7 mg de colorant. Pour retirer tout le colorant :

$$m_c = \frac{m_{\text{bleu}}}{m_a} \quad \text{soit de} \quad \frac{8\,000}{7} = 1{,}1 \times 10^3 \text{ g} \quad \text{à} \quad \frac{16\,000}{7} = 2{,}3 \times 10^3 \text{ g}$$

Commentaire : cette masse paraît importante, mais elle reste raisonnable pour un bassin de 8 000 L (moins de 0,3 g de charbon par litre d'eau) et peut être répartie dans des filtres.

Il faut entre 1,1 kg et 2,3 kg de charbon actif selon la dose de bleu de méthylène utilisée.

COMPRENDRE

Avec la valeur calculée de 6,5 mg par gramme, on obtient 2,5 kg pour la dose maximale : même ordre de grandeur. Les données n'ont qu'un chiffre significatif, deux chiffres suffisent au résultat.

À LA CALCULATRICE

