

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL BLANC

Lycée de Chamalières — Février 2015

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : **3 h 30** — Sur 20 points — CÉFFICIENT : 8

L'usage des calculatrices est autorisé

Ce sujet comporte un exercice de SPÉCIALITÉ, un exercice de PHYSIQUE et un exercice de CHIMIE, présentés sur 9 pages numérotées de 1 à 9, y compris celle-ci.

*Le candidat doit traiter les trois exercices **sur des feuilles doubles séparées**.*

Les trois exercices sont indépendants les uns des autres.

- | | | |
|-------------|-----------------------------|-------------------|
| I. | Eau potable ou non ? | (5 points) |
| II. | Surfer sur la vague | (6 points) |
| III. | Composition d'un vin | (9 points) |

Exercice I – 5 points Eau potable ou non ?

Le paranitrophénol (PNP) est un polluant organique qui se forme lors de la biodégradation de certains pesticides. Une exposition excessive à ce composé peut provoquer une méthémoglobinémie : c'est-à-dire une diminution de la capacité du sang à transporter le dioxygène dans les cellules. C'est la raison pour laquelle il faut surveiller sa présence dans les eaux de boisson.

La valeur maximale de la concentration en PNP d'une eau potable autorisée par la commission européenne est $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. En revanche, le seuil fixé par l'agence américaine de protection environnemental EPA (United States Environmental Protection Agency) est $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, tandis que la valeur tolérée par le conseil environnemental brésilien est $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

À l'occasion d'un stage dans un laboratoire d'analyse chimique aux USA, un groupe d'étudiants français met au point un protocole de dosage spectrophotométrique du PNP et le met en œuvre (document 1) pour étudier la potabilité d'une eau E destinée à la consommation sur le continent américain.

Résolution de problème

L'objectif de cet exercice est de répondre de manière argumentée à la question que se posent les étudiants ingénieurs : **l'eau analysée est-elle potable ?**

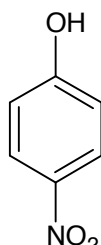
Pour construire et développer votre argumentation, vous mobiliserez vos connaissances et vous vous aiderez des deux documents fournis et des données, et vous répondrez au préalable aux deux questions suivantes :

- Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par les étudiants, sous quelle forme se trouve le PNP dans les solutions ?
- Pourquoi est-il justifié de choisir une radiation visible plutôt qu'une radiation ultraviolette pour les mesures d'absorbance ?

La qualité de la rédaction, la structuration de l'argumentation, l'analyse critique des conditions expérimentales, la rigueur des calculs, ainsi que toute initiative prise pour mener à bien la résolution du problème seront valorisées.

Données : caractéristiques physique et chimiques du paranitrophénol

- Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$



- Formule topologique :

- Aspect physique à 20°C : solide cristallin jaune pâle
- Température d'ébullition : 279°C
- Température de fusion : 116°C
- Le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ du paranitrophénol présente un caractère acide : $pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 / \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3^-) = 7,2$.

Document 1. Extrait du carnet de laboratoire rédigé par les étudiants

On procède tout d'abord à une évaporation de l'eau E de manière à accroître fortement la concentration en PNP. La solution S ainsi obtenue est cent fois plus concentrée que la solution E.

À partir d'une solution aqueuse S_0 de paranitrophénol de concentration $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, on prépare cinq solutions filles S_i de volume $V = 100,0 \text{ mL}$ en prélevant un volume V_i de solution S_0 complété à $100,0 \text{ mL}$ par une solution tampon de $pH = 10,4$.

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$. On « effectue le blanc » de telle manière que l'absorbance soit nulle avec la solution tampon de $pH = 10,4$.

On mesure l'absorbance des différentes solutions S_i préparées.

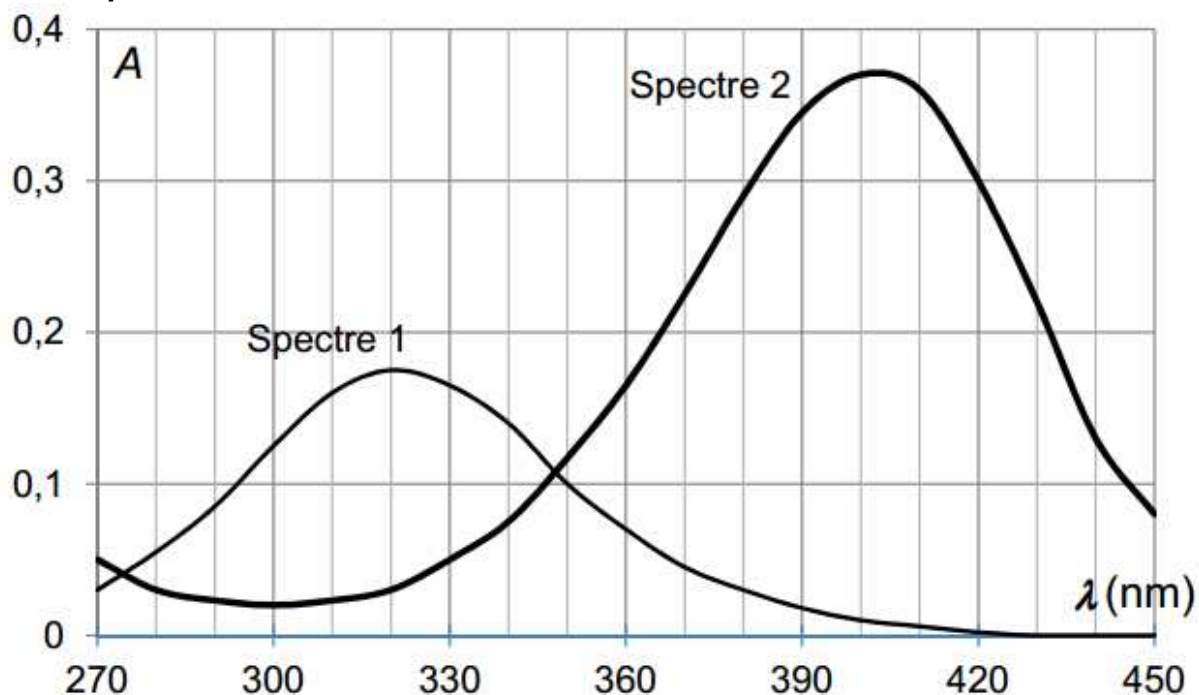
Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$V_i \text{ (mL)}$	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
A	0,128	0,255	0,386	0,637	0,955

On mélange $50,0 \text{ mL}$ de la solution S avec $50,0 \text{ mL}$ de solution tampon de $pH = 10,4$ puis on mesure l'absorbance de la solution S' ainsi obtenue.

On obtient une absorbance $A' = 0,570 \pm 0,010$.

Document 2. Spectres d'absorption de solutions aqueuses de PNP en milieu acide et en milieu basique



Spectre 1 : solution aqueuse de paranitrophénol de concentration molaire $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide ($pH = 5$).

Spectre 2 : solution aqueuse de paranitrophénol de concentration molaire $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu basique ($pH = 10$).

1. Eau potable ou non ?

.../10

- PNP sous forme basique $C_6H_4NO_3^-$
- Car pH = 10,4 grâce à la solution tampon
- Et à ce pH la forme basique prédomine
- Spectre 2 meilleur choix que le spectre 1
- Ce spectre 2 a son $\lambda_{max} \simeq 405$ nm
- Visible, alors que 320 nm sont des UVs
- $C_0V_i = CV$ d'où cinq valeurs de C en $mg \cdot L^{-1}$
- Tracé de la droite d'étalonnage $A = f(C)$
- Lecture graphique $C' = (4,470 \pm 0,079) mg \cdot L^{-1}$
- $C(E) = C'/50 = (89,0 \pm 1,6) \mu g \cdot L^{-1}$, non potable

2. Surfer sur la vague

.../12

3. Composition d'un vin

.../18

- Après l'équivalence le diiode est en excès
- donc la couleur passe du vert pâle au violet foncé
- Équivalence $C_1V_1 = C_2V_E$
- $C_1 = 3,14 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ et $C_{mexp} = 201 mg \cdot L^{-1}$
- $\Delta C_{mexp}/C_{mexp} = 1,28\%$
- $198 mg \cdot L^{-1} < C_{mexp} < 204 mg \cdot L^{-1}$
- Conforme à la réglementation
- Formule semi-développée de l'acide tartrique
- 2 groupes hydroxyle et 2 groupes carboxyle
- Diagramme de prédominance avec $pK_A = 3,0$ et $4,4$
- À pH = 7 domaine de prédominance de A^{2-}
- Seule l'équation (2) conduit à former A^{2-}
- Le dégazage élimine CO_2 dissous
- $n_{OH^-} = 1,55 \times 10^{-3} mol$
- Équivalence réaction (2) $n_{H_2A}/1 = n_{OH^-}/2$
- 0,116 g pour 20 mL de vin
- 5,81 $g \cdot L^{-1}$ pour l'acidité totale
- 5,81 $g \cdot L^{-1}$ pour l'acidité totale

Total	.../40
Note	.../20

1. Eau potable ou non ?

.../10

- PNP sous forme basique $C_6H_4NO_3^-$
- Car pH = 10,4 grâce à la solution tampon
- Et à ce pH la forme basique prédomine
- Spectre 2 meilleur choix que le spectre 1
- Ce spectre 2 a son $\lambda_{max} \simeq 405$ nm
- Visible, alors que 320 nm sont des UVs
- $C_0V_i = CV$ d'où cinq valeurs de C en $mg \cdot L^{-1}$
- Tracé de la droite d'étalonnage $A = f(C)$
- Lecture graphique $C' = (4,470 \pm 0,079) mg \cdot L^{-1}$
- $C(E) = C'/50 = (89,0 \pm 1,6) \mu g \cdot L^{-1}$, non potable

2. Surfer sur la vague

.../12

3. Composition d'un vin

.../18

- Après l'équivalence le diiode est en excès
- donc la couleur passe du vert pâle au violet foncé
- Équivalence $C_1V_1 = C_2V_E$
- $C_1 = 3,14 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ et $C_{mexp} = 201 mg \cdot L^{-1}$
- $\Delta C_{mexp}/C_{mexp} = 1,28\%$
- $198 mg \cdot L^{-1} < C_{mexp} < 204 mg \cdot L^{-1}$
- Conforme à la réglementation
- Formule semi-développée de l'acide tartrique
- 2 groupes hydroxyle et 2 groupes carboxyle
- Diagramme de prédominance avec $pK_A = 3,0$ et $4,4$
- À pH = 7 domaine de prédominance de A^{2-}
- Seule l'équation (2) conduit à former A^{2-}
- Le dégazage élimine CO_2 dissous
- $n_{OH^-} = 1,55 \times 10^{-3} mol$
- Équivalence réaction (2) $n_{H_2A}/1 = n_{OH^-}/2$
- 0,116 g pour 20 mL de vin
- 5,81 $g \cdot L^{-1}$ pour l'acidité totale
- 5,81 $g \cdot L^{-1}$ pour l'acidité totale

Total	.../40
Note	.../20

Correction de l'exercice I – 5 points
Eau potable ou non ?

Il faut clairement séparer les réponses aux questions préalables et la résolution du problème.

Questions préalables :

Les étudiants ont effectué des dilutions en ajoutant une solution tampon de pH = 10,4.

Or le pKa du PNP vaut 7,2.

Dans ces conditions expérimentales, pH > pKa alors le PNP est essentiellement sous forme de sa base conjuguée C₆H₄NO₃⁻.

Remarque : Ne pas confondre forme (acide ou basique) avec l'état (solide, liquide, gazeux, aqueux).

Sur le document 2, on constate que l'absorbance maximale du PNP sous forme acide (spectre 1) est inférieure à celle du PNP sous forme basique (spectre 2).

Or l'erreur relative sur la mesure de l'absorbance est d'autant plus faible que la valeur de A est élevée.

Il est donc préférable de travailler en solution basique, comme l'ont fait les étudiants.

La longueur d'onde λ_{\max} correspondant à l'absorbance maximale pour la forme basique est légèrement supérieure à 400 nm, ce qui justifie le choix d'une radiation visible pour les mesures de l'absorbance.

Résolution de problème

Il s'agit de déterminer la concentration massique en PNP de l'eau à l'aide d'une étude spectrophotométrique, puis de la comparer à la valeur maximale autorisée par l'agence américaine EPA.

Les étudiants ont préparé une gamme de solutions étalons afin de mettre en œuvre la loi de Beer-Lambert.

Déterminons les concentrations massiques de ces solutions obtenues par dilution.

Solution mère : S₀

Solution fille : S_i

V_i voir tableau

V = 100,0 mL

C₀ = 100 mg.L⁻¹

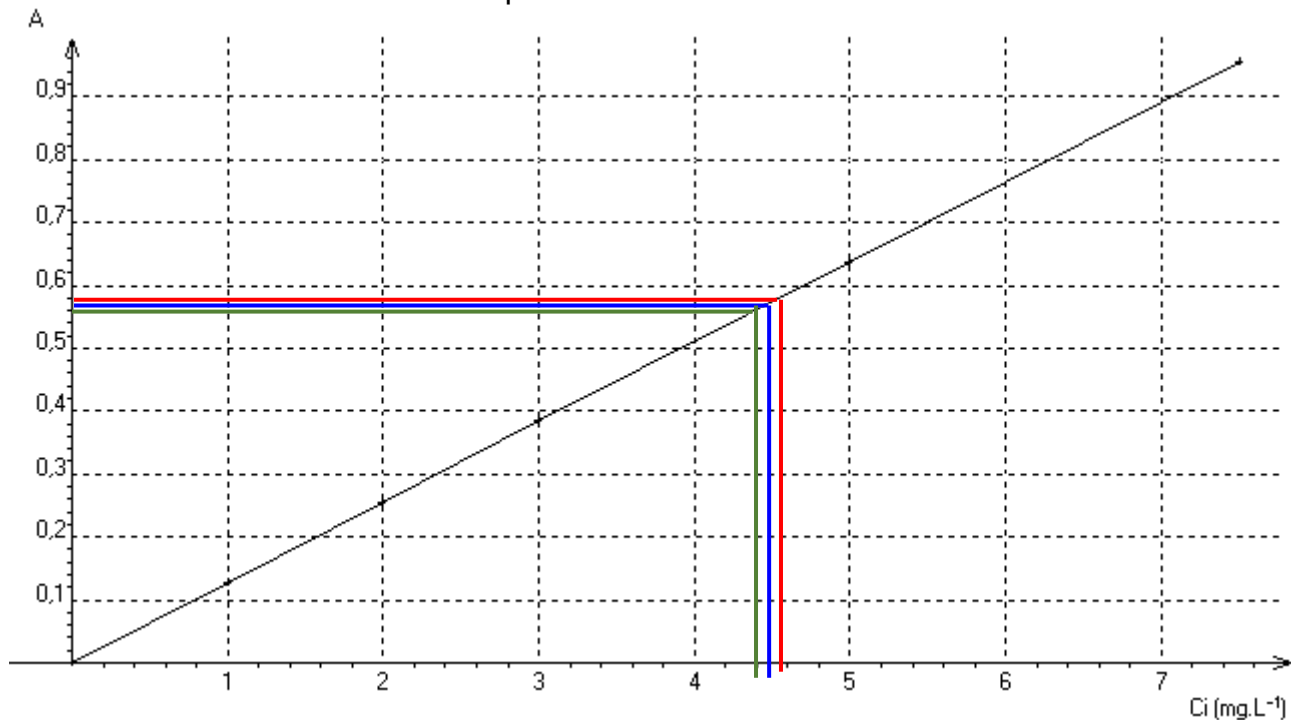
C_i = ?

Au cours de la dilution, la masse de PNP se conserve donc V_i.C₀ = V.C_i

Ainsi C_i = $\frac{V_i \cdot C_0}{V}$, avec les valeurs numériques on a C_i = $\frac{V_i \times 100}{100,0}$ = V_i.

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
V _i (mL)	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
C_i (en mg.L⁻¹)	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
A	0,128	0,255	0,386	0,637	0,955

À partir de leurs résultats expérimentaux, traçons la courbe représentative de l'absorbance en fonction de la concentration massique en PNP.



Cette courbe est une droite passant par l'origine, ce qui est conforme à la loi de Beer-Lambert. Pour déterminer la concentration massique C' en PNP de la solution S' , on lit l'abscisse du point d'ordonnée $A' = 0,570$.

On lit $C' = 4,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Cependant si l'on tient compte de l'incertitude égale à 0,010 sur A , on peut dire que

$4,4 \leq C' \leq 4,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

La solution S' a été obtenue en mélangeant 50,0 mL de solution S et 50,0 mL de solution tampon.

Solution mère : S

$C = ?$

$V = 50,0 \text{ mL}$

$C.V = C'.V'$

Soit $C = \frac{C'.V'}{V}$

$$\frac{4,4 \times 100}{50,0} \leq C \leq \frac{4,6 \times 100}{50,0}$$

$$8,8 \leq C \leq 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$$

Solution fille : S'

$4,4 \leq C' \leq 4,6 \text{ mg.L}^{-1}$

$V' = 50,0 + 50,0 = 100,0 \text{ mL}$

Cette solution S est 100 fois plus concentrée en PNP que l'eau avant évaporation donc

$C_E = \frac{C}{100}$, où C_E est la concentration massique en PNP de l'eau.

$$\frac{8,8}{100} \leq C_E \leq \frac{9,2}{100} \text{ mg.L}^{-1}$$

$$88 \leq C_E \leq 92 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$$

Le seuil fixé par l'agence américaine de protection environnemental EPA est $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. La valeur obtenue expérimentalement pour l'eau étudiée est supérieure à ce seuil, **elle n'est donc pas potable sur le continent américain.**

Mais cette eau serait déclarée potable au Brésil, et enfin non potable en Europe !