

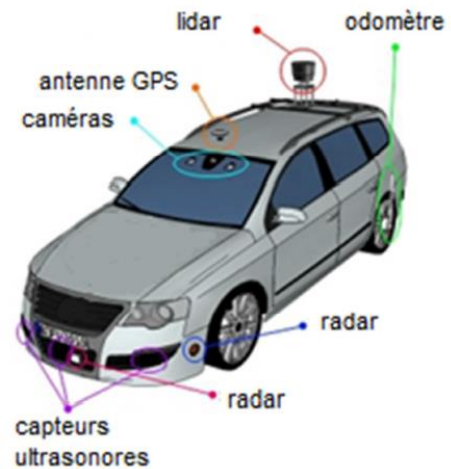
Exercice I : La voiture autonome

« Sans les mains ! C'est de cette manière que vous pourrez, peut-être très bientôt, conduire votre prochaine voiture... ». Cette phrase évoque ici la voiture autonome dont la commercialisation sera lancée aux alentours de 2020.

Cette voiture « se conduira seule », car elle aura une perception globale de son environnement grâce à la contribution de plusieurs capteurs : télémètre laser à balayage (LIDAR*), caméra, capteurs à infrarouge, radars, capteurs laser, capteurs à ultrasons, antenne GPS ...

*LIDAR = Light Detection And Ranging

Un odomètre mesure la distance parcourue par la voiture.



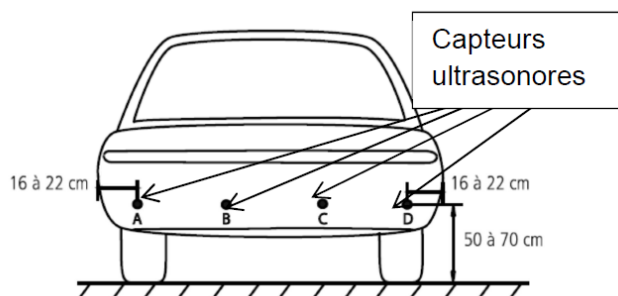
L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques capteurs présents dans une voiture autonome.

Principe de fonctionnement des capteurs

Les radars, capteurs ultrasonores et lasers sont tous constitués d'un émetteur qui génère une onde pouvant se réfléchir sur un obstacle et d'un capteur qui détecte l'onde réfléchi. Le capteur permet de mesurer la durée entre l'émission et la réception de l'onde après réflexion sur l'obstacle.

Le radar utilise des ondes radio. Le sonar utilise des ultrasons tandis que le laser d'un LIDAR émet des impulsions allant de l'ultra-violet à l'infrarouge.

Extrait d'une notice de « radar de recul » (aide au stationnement)



- En marche arrière le « radar de recul » se met en fonction automatiquement.
- L'afficheur indique la distance de l'obstacle détecté pour des valeurs comprises entre 0,3 m et 2 m.
- L'afficheur dispose d'un buzzer intégré qui émet un signal sonore dont la fréquence évolue en fonction de la distance à l'obstacle.

Extrait d'un document d'un constructeur automobile : système autonome de régulation de vitesse ACC.

Le système ACC traite les informations d'un capteur radar afin d'adapter la vitesse de la voiture en fonction des véhicules qui la précèdent. Les caractéristiques du capteur radar d'un système ACC sont données ci-dessous.

Fonctionnalité	Détermine la distance, la vitesse et la direction d'objets mobiles roulant devant le véhicule
Fréquence d'émission	76 – 77 GHz
Portée minimale - portée maximale	1 m – 120 m
Activation du capteur	vitesse > 20 km.h ⁻¹

Données :

- célérité du son dans l'air à 20 °C : $v = 343 \text{ m.s}^{-1}$;
- célérité de la lumière dans le vide ou dans l'air : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

1. Propriétés de quelques capteurs présents dans la voiture autonome

1.1. Compléter le tableau de l'annexe à rendre avec la copie en précisant pour chaque capteur le type d'ondes utilisées. **0,75 pt**

Voir tableau, le sujet précisant « Le radar utilise des ondes radio. Le sonar utilise des ultrasons tandis que le laser d'un LIDAR émet des impulsions allant de l'ultra-violet à l'infrarouge. »

Tableau complété :

Capteur	Type d'onde utilisée par le capteur : mécanique / électromagnétique	Points forts	Points faibles
Radar	électromagnétique	Longue portée, robustesse face aux conditions météorologiques, bonne performance de détection.	Pollution électromagnétique, coût relativement élevé, encombrement, interférences électromagnétiques.
Capteurs à ultrasons	mécanique	Réalisation simple, coût abordable traitement simple des données.	Précision de détection sujette à la température, sensibilité aux conditions météorologiques.
Capteur laser (LIDAR)	électromagnétique	Longue portée, grande précision, bonne résolution, coût accessible.	Dérèglements fréquents, grande sensibilité aux conditions météorologiques, interférences.

1.2. À l'aide du tableau ci-dessous, déterminer le nom de la bande d'ondes radio utilisées par le capteur radar de l'ACC. Justifier votre réponse à l'aide d'un calcul. (1 pt)

Nom de bande d'ondes radio	Longueurs d'onde dans le vide
HF	10 m – 100 m
nL	15 cm – 30 cm
W	2,7 mm - 4,0 mm

Le capteur radar de l'ACC émet des ondes électromagnétiques de fréquence f comprise entre 76 GHz et 77 GHz

$$\lambda = \frac{c}{f} \text{ (0,25 pt)}$$

$$\lambda = \frac{3,0 \times 10^8}{76 \times 10^9} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ m} = 3,9 \text{ mm (0,5 pt)}$$

$2,7 \leq \lambda \leq 4,0 \text{ mm}$ **donc les ondes radio utilisées appartiennent à la bande W. (0,25 pt)**

1.3. La vitesse relative (différence de vitesse) entre la voiture équipée du système ACC et un objet peut être calculée par le biais de l'effet Doppler. Recopier en les complétant les deux phrases suivantes :

Si l'objet se rapproche de l'émetteur, la fréquence de l'onde réfléchi **est plus élevée. (0,5 pt)**

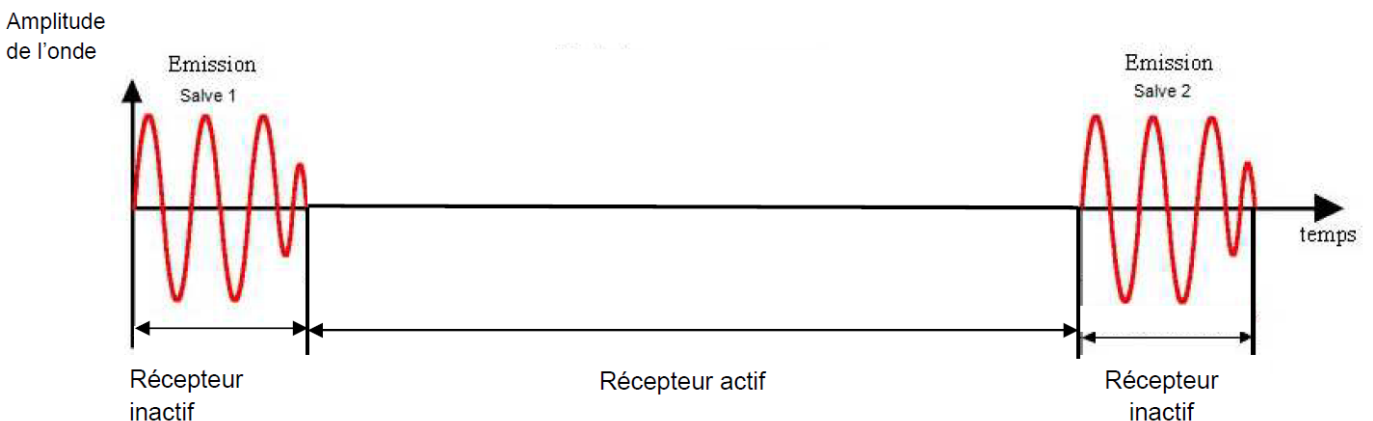
Si l'objet s'éloigne de l'émetteur, la fréquence de l'onde réfléchi **est plus faible. (0,5 pt)**
(La vitesse relative (différence de vitesse) entre la voiture équipée du système ACC et un objet peut être calculée par le biais de l'effet Doppler)

2. Plage de détection d'un obstacle pour le « radar de recul »

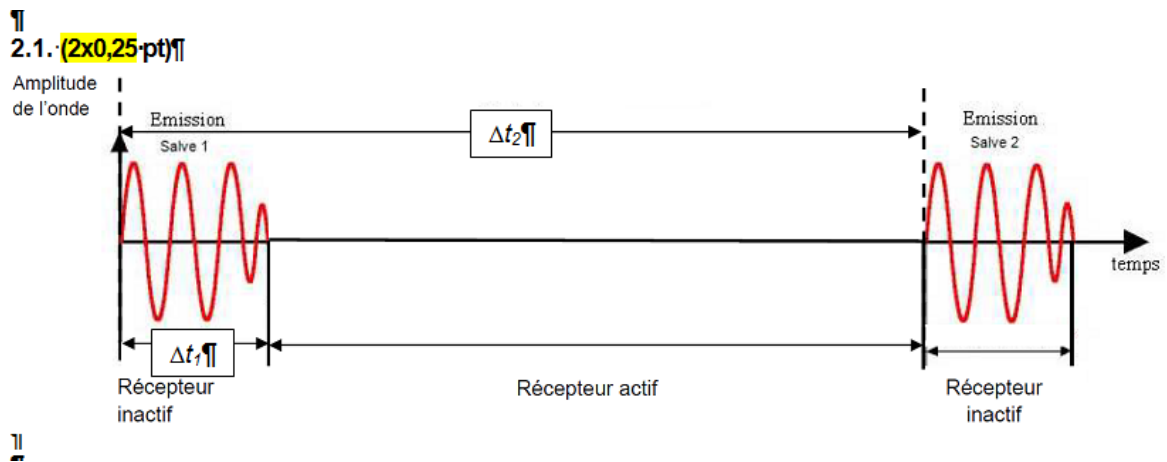
Ce « radar de recul » est composé de quatre capteurs ultrasonores identiques. Chacun de ces capteurs a une portée minimale $d_{min} = 0,30 \text{ m}$ d'après la notice. Cela signifie qu'un obstacle situé à une distance du capteur inférieure à d_{min} ne sera pas détecté.

Le capteur est constitué d'un matériau piézo-électrique utilisé à la fois pour fonctionner en mode émetteur ou en mode récepteur. Il ne peut fonctionner correctement en récepteur que lorsqu'il a fini de fonctionner en émetteur. Pour cette raison, le capteur génère des salves ultrasonores de durée $\Delta t_1 = 1,7 \text{ ms}$ avec une périodicité $\Delta t_2 = 12 \text{ ms}$.

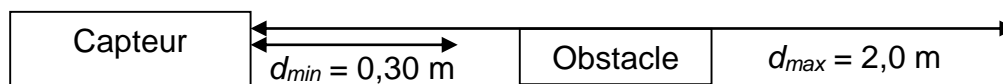
La figure ci-dessous illustre ce fonctionnement.



2.1. Légendez la figure de l'annexe à rendre avec la copie en indiquant les durées Δt_1 et Δt_2 . (0,5 pt)



2.2. Faire un schéma représentant un capteur détectant un obstacle et y faire apparaître sa portée minimale d_{min} et sa portée maximale d_{max} en précisant leurs valeurs. 0.5 pt



2.3. Vérifier que pour la distance d_{min} entre le capteur et l'obstacle, la durée entre l'émission et la réception est égale à Δt_1 . (0,75 pt)

Entre son émission et sa réception, l'onde ultrasonore parcourt la distance aller-retour $d = 2d_{min}$ en une durée Δt .

$$v = \frac{d}{\Delta t} \text{ donc } \Delta t = \frac{2d_{min}}{v} \text{ (0,5 pt)}$$

$$\Delta t = \frac{2 \times 0,30}{343} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s} = 1,7 \text{ ms} = \Delta t_1 \text{ (0,25 pt)}$$

2.4. Si la durée que met l'onde émise pour revenir au capteur est inférieure à Δt_1 , pourquoi le capteur ne peut-il pas détecter l'obstacle de manière satisfaisante ? Justifier la réponse. (0,5 pt)

Si la durée que met l'onde émise pour revenir au capteur est inférieure à Δt_1 , alors le capteur ne peut pas fonctionner correctement en récepteur car il n'a pas fini de fonctionner en émetteur.

2.5. Quelle caractéristique du signal de l'émission doit-on alors modifier pour que le capteur puisse détecter un obstacle situé à une distance inférieure à d_{min} ? Justifier votre réponse. (0,5 pt)

Pour que le capteur puisse détecter un obstacle situé à une distance inférieure à d_{min} , il faut réduire la durée d'émission Δt_1 , ainsi lorsque l'onde réfléchié revient vers le capteur celui-ci aura fini d'émettre.

2.6. Montrer que la valeur de la portée maximale de ce capteur est liée essentiellement à une des caractéristiques du signal émis. (0,5 pt)

$$v = \frac{2d_{max}}{\Delta t} \text{ ainsi } \Delta t = \frac{2d_{max}}{v}$$

$$\Delta t = \frac{2 \times 2,0}{343} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ s} = 12 \text{ ms} = \Delta t_2$$

La portée maximale du capteur est liée à la durée entre deux émissions de salves ultrasonores successives.

3. Les radars, les capteurs ultrasonores et les capteurs lasers permettent avec des similitudes dans leur principe de fonctionnement de détecter un obstacle. Pourquoi ne pas utiliser alors un seul de ces trois types de capteurs dans un projet de voiture autonome ?

On rédigera une réponse argumentée en s'appuyant sur des informations tirées des différents documents utilisés, y compris le tableau de l'annexe. **0,5 pt**

L'esprit de la réponse à donner est bien : « je ne peux pas utiliser que le radar parce qu'il n'est pas adapté pour telle ou telle mesure... »

Il ne s'agit pas de parler de coût, d'usure, de fragilité, de problèmes d'interférences, etc... mais de ce que certains capteurs ne peuvent pas faire alors que d'autres le font, d'où la nécessité d'avoir plusieurs types de dispositifs embarqués sur la voiture.

Deux critères essentiels, donc : la portée et la vitesse relative entre la voiture et l'obstacle.

- *Les obstacles que doit détecter la voiture autonome sont situés à des distances différentes. Chaque dispositif est adapté à un intervalle de distances. Ainsi le radar et le lidar sont adaptés à des longues portées tandis que le capteur à ultrasons convient pour de plus faibles distances.*
- *De plus les obstacles peuvent avoir des vitesses par rapport au véhicule très différentes. Le radar fonctionnant sur le principe de l'effet Doppler, il est adapté pour des différences de vitesse assez grandes entre le véhicule et l'obstacle. Alors que pour le capteur à ultrasons les différences de vitesse doivent être faibles.*

Exercice II : Etude d'un indicateur coloré

L'hélianthine, aussi appelée méthyl-orange, est un indicateur coloré de pH couramment utilisé pour la réalisation de titrages acidobasiques.

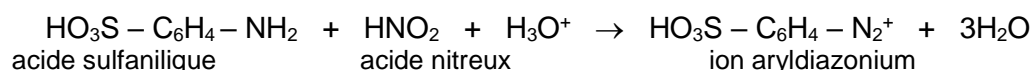
Son nom provient de la famille des fleurs « héliante » (du grec *helios* = soleil et *anthos* = fleurs) dont les couleurs s'étendent du rouge au jaune.

Partie A : Première étape de la synthèse de l'hélianthine

La synthèse de l'hélianthine comporte deux étapes :

- une réaction de diazotation de l'acide sulfanilique,
- une réaction de copulation sur la N, N-diméthylaniline.

La première étape est une réaction de diazotation entre l'acide sulfanilique et l'acide nitreux dont l'équation est la suivante :



Le protocole de cette étape est décrit ci-dessous :

- Préparation de la solution d'acide sulfanilique
 - Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1,0 g d'acide sulfanilique pur sous forme solide. Ajouter 20 mL d'eau.
 - Refroidir cette solution dans un bain eau-glace et mettre sous agitation durant 5 minutes.

- Préparation de l'acide nitreux
 - Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 10 mL d'une solution aqueuse de nitrite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et refroidir cette solution dans un bain eau-glace.
 - Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Diazotation
 - Ajouter la solution précédente goutte à goutte à la solution d'acide sulfanilique.

Choisir parmi les trois termes suivants celui qui qualifie l'étape de préparation de la solution d'acide sulfanilique : addition, dissolution, dilution. **(0,5 pt)**

Dissolution (cours) 0.5 pt

1. L'acide nitreux est instable. Il est donc préparé à froid et juste avant utilisation par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium.

Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler la solution de nitrite de sodium ? **(0,5 pt)**

D'après les pictogrammes de sa fiche de sécurité, la solution de nitrite de sodium est :
 - **dangereuse : il faut porter des gants de protection (lunettes et blouses obligatoires),**
 - **un comburant : il faut éviter de l'approcher d'un combustible,**
 - **néfaste pour l'environnement : il ne faut pas la jeter à l'évier.**

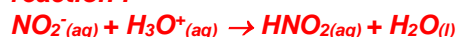
2.2. Parmi la verrerie proposée ci-dessous, laquelle semble la plus adéquate pour mesurer le volume de 20 mL de la solution d'acide chlorhydrique ? **(0,5 pt)**

«bécher 100 mL» ; «pipette jaugée 20 mL» ; «éprouvette graduée 25 mL» ; «fiolle jaugée 20 mL»

Pour mesurer un volume de 20 mL (donc peu précis), il faut utiliser une éprouvette graduée de 25 mL. La pipette jaugée et la fiolle jaugée de 20,0 mL sont certes utilisables, mais elles sont d'une grande précision inutile ici.

- 1.1. Sachant que cette transformation est totale, écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide nitreux et préciser la nature de cette réaction. **(0,5pt)**

La préparation de l'acide nitreux HNO_2 se fait par réaction d'une solution aqueuse de nitrite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$) avec l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) selon l'équation de réaction :



0,25 pt: Il s'agit d'une réaction acido-basique car il y a eu transfert d'un proton H^+ de l'acide H_3O^+ vers la base NO_2^- .

- 1.2. Montrer que la valeur de la quantité de matière d'acide nitreux formé lors de sa préparation est égale à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. **0.75 pt**



Pour déterminer la quantité de matière de produit HNO_2 , il faut connaître les quantités de matière initiales des réactifs.

Notons NS le nitrite de sodium et AC l'acide chlorhydrique :

$$n(\text{NO}_2^-)_i = C_{\text{NS}} \cdot V(\text{NS})_i \quad \text{AN : } n(\text{NO}_2^-)_i = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = \mathbf{20 \text{ mmol} (0,25 \text{ pt})}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = C_{\text{AC}} \cdot V(\text{AC})_i \quad \text{AN : } n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = 2,0 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = \mathbf{40 \text{ mmol} (0,25 \text{ pt})}$$

En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de réaction, on a $\frac{n(\text{NO}_2^-)_i}{1} < \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{1}$ donc les ions NO_2^- constituent le réactif limitant.

La transformation étant totale, on peut écrire : $\frac{n(\text{HNO}_2)_f}{1} = \frac{n(\text{NO}_2^-)_i}{1}$

Ainsi, $n(\text{HNO}_2)_f = n(\text{NO}_2^-)_i = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol}$ (0,25 pt)

On peut aussi traiter cette question à l'aide d'un tableau d'avancement.

équation chimique		$\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	$\text{HNO}_{2(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mmol)			
État initial	$x = 0$	$C_{\text{NS}} \cdot V(\text{NS})_i = 20$	$C_{\text{AC}} \cdot V(\text{AC})_i = 40$	0	0
En cours de transformation	x	$20 - x$	$40 - x$	x	x
État final	$x_{\text{max}} = 20$	$20 - x_{\text{max}} = 0$	$40 - x_{\text{max}} = 20$	20	20

2. Quel est le réactif en défaut dans l'étape de diazotation ? En déduire la quantité d'ions aryldiazonium formés. **1 pt**

L'équation de la réaction de diazotation est :



La quantité de matière initiale d'ions oxonium est égale à la quantité de matière de H_3O^+ restante à l'issue de la réaction précédente de synthèse du HNO_2 . Soit $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = 20 \text{ mmol}$

La quantité de matière initiale d'acide nitreux HNO_2 est égale à celle formée lors de la réaction précédente. Soit $n(\text{HNO}_2)_i = 20 \text{ mmol}$. (0,5 pt)

Déterminons la quantité de matière initiale d'acide sulfanilique : notons AS l'acide sulfanidique,

$$n(\text{AS})_i = \frac{m(\text{AS})_i}{M(\text{AS})}$$

$$n(\text{AS})_i = \frac{1,0}{173,1} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5,8 \text{ mmol}$$
 (0,25 pt)

En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de réaction, on a $\frac{n(\text{AS})_i}{1} < \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{1}$

$= \frac{n(\text{HNO}_2)_i}{1}$ et donc l'acide sulfanilique AS est le réactif limitant.

La transformation étant totale, il se forme autant d'ions aryldiazonium, qu'il y a initialement d'acide sulfanilique :

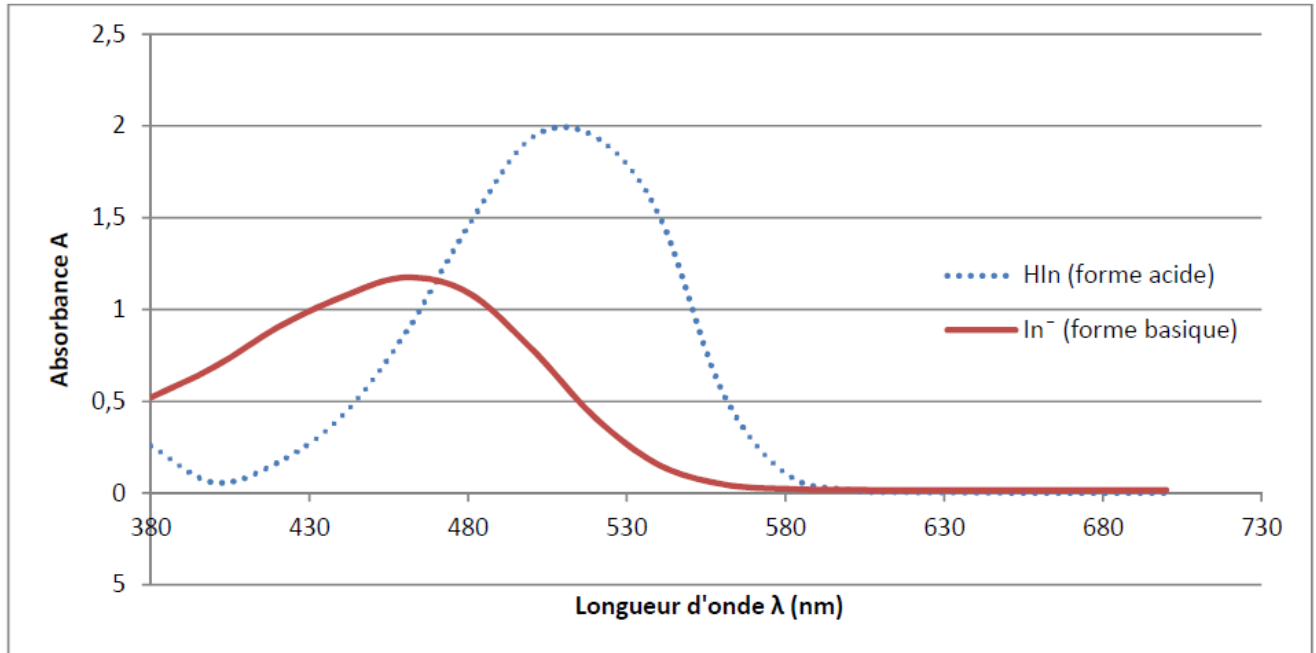
$$\frac{n(\text{HO}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+)_f}{1} = \frac{n(\text{AS})_i}{1} = 5,8 \text{ mmol}$$
 (0,25 pt)

Partie B : Les couleurs de l'hélianthine

1. Couleur d'une solution

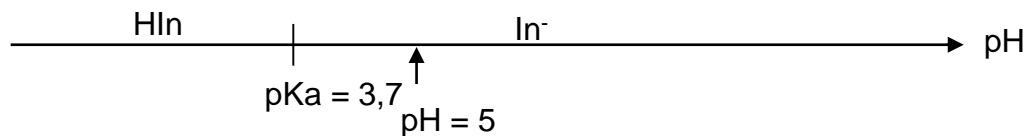
L'hélianthine se trouve, selon le pH, sous forme acide notée HIn et/ou sous forme basique notée In⁻. Ces deux formes ont des couleurs différentes en solution aqueuse. HIn et In⁻ constituent un couple acide/base dont le pKa est égal à 3,7.

Les spectres UV-visible des formes acide et basique de l'hélianthine sont représentés ci-dessous :



- 1.1. On introduit quelques gouttes d'hélianthine dans une solution aqueuse incolore de pH égal à 5. Quelle couleur prend cette solution ? Décrire votre démarche en utilisant les données et vos connaissances. **(1 pt)**

Si le pH est égal à 5, il est supérieur au pKa du couple HIn / In⁻ : c'est donc la forme basique In⁻ qui prédomine.



La couleur d'une solution est la couleur complémentaire de la couleur principalement absorbée. Le spectre UV-visible montre que l'espèce In⁻ absorbe plus fortement vers 460 nm dans le domaine du bleu-violet et sera donc de la couleur complémentaire diamétralement opposée sur l'« étoile » des couleurs fournies, soit de couleur jaune-orangé.

- 1.2. L'hélianthine présente sa teinte sensible, résultat de la superposition de sa forme acide et de sa forme basique, dans une zone de pH appelée zone de virage.

On considère, en première approximation, que l'on a superposition des teintes quand aucune des deux formes n'est prépondérante devant l'autre : c'est-à-dire si aucune n'a sa concentration supérieure à dix fois celle de l'autre. Déterminer la zone de virage. Expliciter la démarche. **(1pt)**

La zone de virage est en première approximation, délimitée par les valeurs de pH où $[HIn] = 10 [In^-]$ et $[In^-] = 10 [HIn]$

En utilisant la relation $pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]}$ appliquée au couple HIn / In^- :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[In^-]}{[HIn]} \right)$$

$$\text{Pour } [HIn] = 10 [In^-] \text{ alors } pH = pK_A + \log \left(\frac{1}{10} \right) = pK_A - 1$$

$$\text{Pour } [In^-] = 10 [HIn] \text{ alors } pH = pK_A + \log \left(\frac{10}{1} \right) = pK_A + 1$$

Ainsi, la zone de virage pour l'hélianthine serait comprise entre $pH = 2,7$ et $pH = 4,7$.

En réalité, il faut prendre en compte l'intensité de la teinte de chaque forme ; la zone de virage réelle de l'hélianthine est de ce fait comprise entre $pH = 3,1$ et $pH = 4,4$.

2. Titrage colorimétrique

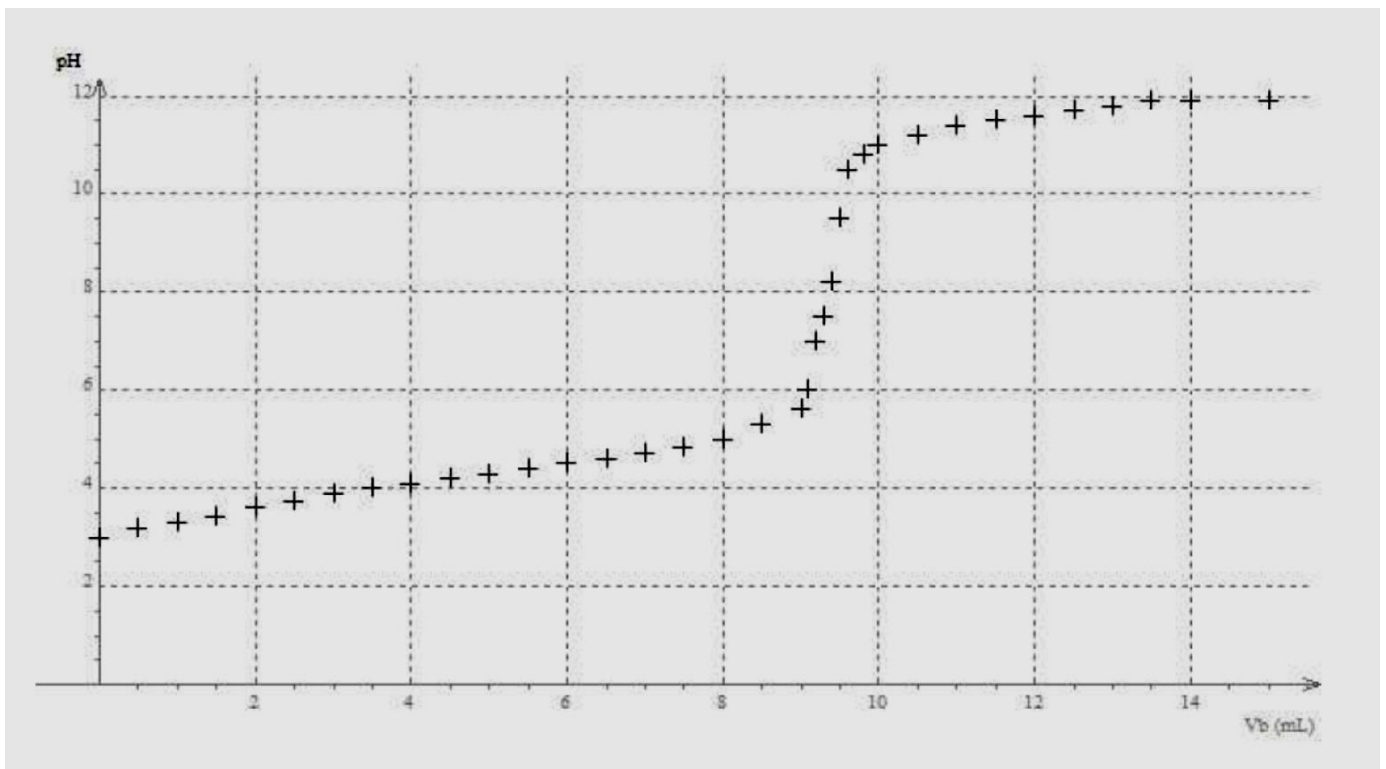
On réalise le titrage suivi par pH-métrie d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$). La courbe du titrage suivante présente les variations du pH en fonction du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Aurait-on pu utiliser l'hélianthine pour détecter l'équivalence de ce titrage acido-basique ? Expliquer.

(1pt)

Un indicateur colore est adapté à un titrage acido-basique si la valeur du pH à l'équivalence (pH_E) est comprise dans la zone de virage de l'indicateur.

D'après la courbe fournie, $pH_E \approx 8$ ce qui est très éloigné de la zone de virage : l'hélianthine ne conviendrait pas.

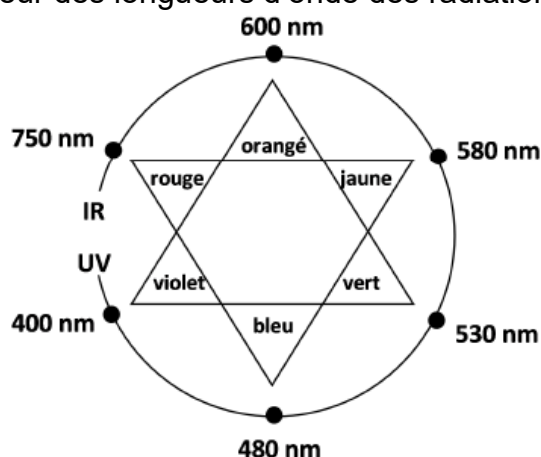


Données :

- Masse molaire de l'acide sulfanilique : $M = 173,1 \text{ g.mol}^{-1}$
- Fiche de données de sécurité du nitrite de sodium :

Pictogrammes de danger :			
Mention d'avertissement :	DANGER		

- Couleur et ordre de grandeur des longueurs d'onde des radiations visibles :

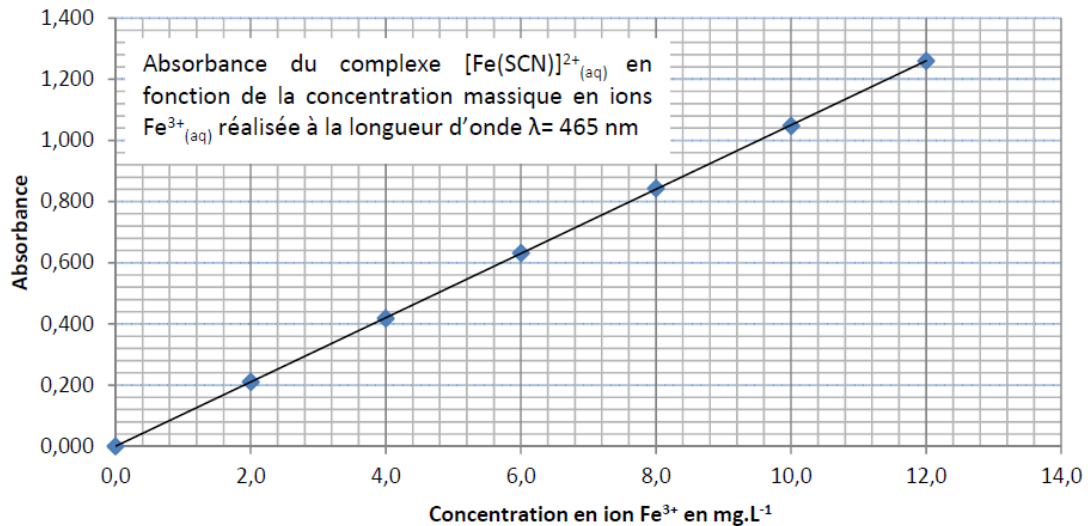


Exercice III : Contrôle qualité

Un vin blanc pétillant, en fin d'élaboration, est étudié dans un laboratoire afin de subir des contrôles de qualité. On se propose dans cet exercice de contrôler la teneur en fer dans ce vin, ainsi que l'acidité totale qui en sont deux critères de qualité : l'un pour la prévention de la formation d'un précipité rendant le vin trouble (casse ferrique) et l'autre pour prévoir les traitements à faire pendant la vinification.

Données :

- Les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse ont une couleur vert pâle.
- Les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse ont une couleur orangée pâle.
- Les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ peuvent réagir avec les ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ (incolore en solution aqueuse) selon une réaction rapide et totale conduisant à la formation d'un complexe coloré de couleur rouge sang :
$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$$
- Masse molaire de l'acide tartrique AH_2 : $M = 150 \text{ g.mol}^{-1}$
- Au-delà d'une concentration massique de 10 mg.L^{-1} en élément fer, la casse ferrique est probable et rend le vin trouble et donc peu attrayant.
- Un vin de table est propre à la consommation si son acidité totale ne dépasse pas $9,0 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide tartrique équivalent.
- pK_a des couples : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ $pK_{a1} = 6,4$ et $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} / \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ $pK_{a2} = 10,3$
- Courbe d'étalonnage :



- Incertitude sur la mesure d'un volume :

Lors de la mesure d'un volume à l'aide de la verrerie du laboratoire, il est possible d'évaluer l'incertitude U_V sur cette mesure avec un intervalle de confiance de 95 %. Pour cela, on utilise la relation : $U_V = 2 u_V$ où la valeur de u_V dépend du matériel utilisé.

Utilisation d'une pipette jaugée ou d'une fiole jaugée	$u_V = 0,75 a$ où a est la valeur de l'incertitude d'étalonnage donnée par le constructeur
Utilisation d'une burette graduée ou d'une pipette graduée	$u_V = 0,5 g$ où g est la valeur de la graduation de l'instrument utilisé

1. Détermination de la teneur en fer du vin

Afin de déterminer la concentration totale en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ dans ce vin blanc, on oxyde les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ en ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ à l'aide d'eau oxygénée H_2O_2 , puis on dose la totalité des ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ par spectrophotométrie après les avoir fait réagir totalement avec une solution aqueuse de thiocyanate de potassium. La mesure de l'absorbance de la solution obtenue pour une longueur d'onde $\lambda = 465 \text{ nm}$ vaut $A = 0,760$.

1.1. Quelle opération est-il nécessaire de réaliser avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon ?

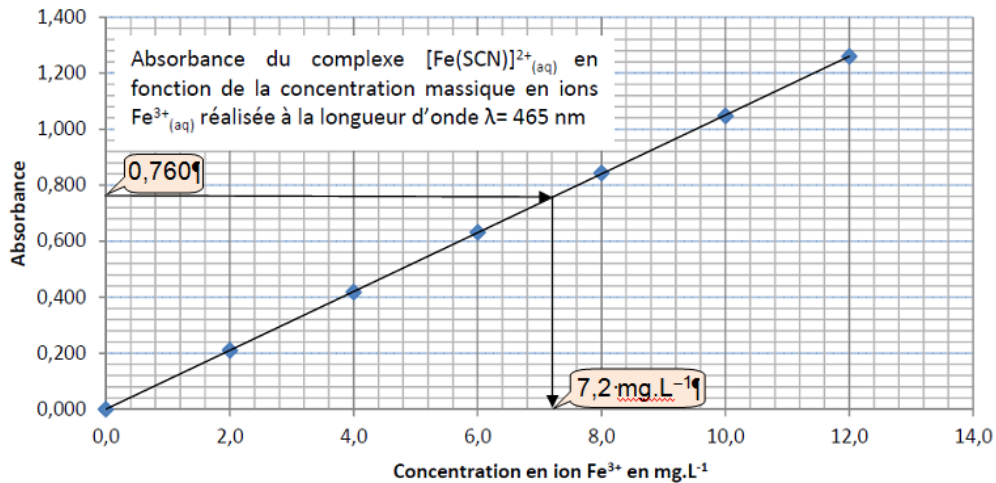
(0,5) Avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon, il faut régler le zéro d'absorbance du spectrophotomètre c'est-à-dire « faire le blanc ». Avec quoi fait-on le blanc ? la réponse : « avec de l'eau déminéralisée » est acceptée, mais il est probable que le blanc avec la solution de thiocyanate de potassium soit une meilleure réponse (on dit « probable » parce que le protocole de réalisation des solution de fer (III) dans la solution de thiocyanate n'est pas décrit).

1.2. Pourquoi est-il nécessaire de faire réagir les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ avec les ions thiocyanate avant de réaliser le dosage spectrophotométrique ?

(0,5) D'après les données, les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse ont une couleur orangée pâle. En réagissant de façon totale et rapide avec les ions thiocyanate, les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ forment un complexe rouge intense $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$.

Ainsi, l'absorbance due au complexe rouge $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$ sera plus grande que celle due aux ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ seuls en solution aqueuse. C'est le coefficient d'absorption molaire ϵ qui augmente fortement (on change aussi la valeur de λ_{max}). Plus la pente de la droite $A = f(c)$ est grande, plus l'erreur sur la détermination de la valeur de c sera faible.

- 1.3. En utilisant les données et les résultats de cette analyse, indiquer si le phénomène de casse ferrique peut se produire pour ce vin blanc. Expliciter votre démarche.



(1 pt) La casse ferrique d'un vin blanc est probable lorsque la concentration massique en élément fer est supérieure à 10 mg.L^{-1} . Pour le vin étudié, la mesure de l'absorbance due aux ions $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$ pour une longueur d'onde $\lambda = 465 \text{ nm}$ vaut $A = 0,760$. La concentration massique en ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ s'obtient à partir du graphe ci-dessous :

La concentration massique en élément fer est de $7,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Elle est inférieure à 10 mg.L^{-1} donc la casse ferrique est peu probable.

2. Détermination de l'acidité totale du vin

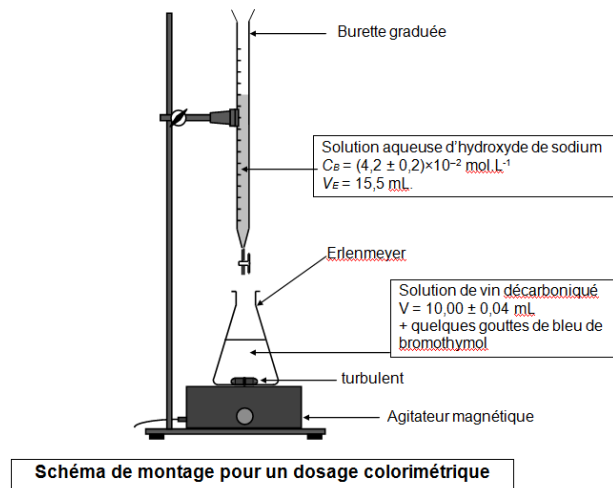
Dans la réglementation européenne, l'acidité totale correspond à la masse équivalente d'acide tartrique par litre ; c'est à dire la masse d'acide tartrique qui nécessiterait la même quantité de base pour ramener son pH à 7. Pour déterminer l'acidité totale, on mesure le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$) qu'il faut ajouter à un volume V de vin, préalablement décarboniqué, pour ramener son pH à 7. Après avoir décarboniqué le vin (élimination du dioxyde de carbone), on titre un volume $V = 10,00 \pm 0,04 \text{ mL}$ de vin par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = (4,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

L'équivalence est repérée pour un volume versé $V_E = 15,5 \text{ mL}$.

2.1. Faire un schéma annoté du montage à réaliser pour effectuer le titrage et préciser la verrerie à utiliser pour prélever le volume V de vin.

(0,5 pt) Pour prélever un volume $V = 10,00 \pm 0,04 \text{ mL}$ de vin, il faut utiliser de la verrerie de précision, soit ici une pipette jaugée de $10,00 \text{ mL}$.

(1 pt) Schéma.



2.2. Estimer l'incertitude sur la mesure de U_{VE} sachant que la verrerie contenant la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est graduée tous les 0,1 mL.

(0,5) On a la relation : $U_{VE} = 2 u_{VE}$ avec, pour une burette graduée, $u_{VE} = 0,5$ et $g = 0,1$ mL.

Donc : $U_{VE} = 2 \times 0,5 \times 0,1 = 0,1$ mL.

Par conséquent : $V_E = 15,5 \pm 0,1$ mL.

2.3. Justifier la nécessité de l'opération préalable de décarbonation pour déterminer l'acidité totale du vin.

(0,5) Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans le vin sous forme de $(CO_2, H_2O)_{(aq)}$ (on peut donc accepter la notation $CO_{2(aq)}$) qui appartient au couple acide base $CO_2, H_2O / HCO_3^-_{(aq)}$. Ainsi le CO_2 acidifie le vin.

Pour ne titrer par la base $HO^-_{(aq)}$ que l'acidité due à l'acide tartrique, il est donc nécessaire d'éliminer le dioxyde de carbone dissous dans le vin en procédant à une opération préalable de décarbonation.

2.4. Dans l'hypothèse où l'acidité du vin est due au seul acide tartrique noté $H_2A_{(aq)}$, l'équation de la réaction support de titrage s'écrit : $H_2A_{(aq)} + 2 HO^-_{(aq)} \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + 2 H_2O$

Montrer que la concentration massique C_m en acide tartrique équivalent dans le vin est donnée par

la relation : $C_m = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M}{2V}$ où M désigne la masse molaire de l'acide tartrique.

(0,75) À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction de titrage : $H_2A + 2 HO^-_{(aq)} \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + 2 H_2O$.

$n_0 - x_{max} = 0$ en même temps que $n_{BE} - 2x_{max} = 0$

Donc $x_{max} = n_0 = \frac{n_{BE}}{2}$

$$\text{soit } C \times V = \frac{C_B \times V_{BE}}{2}$$

et comme la concentration massique est $C_m = C \cdot M$ il vient : $\frac{C_m \cdot V}{M} = \frac{C_B \cdot V_E}{2}$

soit finalement : $C_m = \frac{C_B \times V_{BE} \times M}{2V}$

2.5. Donner un encadrement de la valeur de la concentration massique.

On considère que l'incertitude relative pour la concentration massique est donnée par la relation :

$$U_{C_m} = 2C_m \sqrt{\left(\frac{U_{C_B}}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_V}{V}\right)^2}$$

$$(0,25) C_m = \frac{4,2 \times 10^{-2} \times 15,5 \times 150}{2 \times 10,00} = 4,8825 = 4,9 \text{ g.L}^{-1}. \quad (\text{en laissant les volumes en mL})$$

Déterminons l'incertitude sur la concentration massique :

$$(0,5) U_{C_m} = 2C_m \sqrt{\left(\frac{u_{C_B}}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2}$$

$$U_{C_m} = 2 \times 4,8825 \times \sqrt{\left(\frac{0,2}{4,2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{15,5}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10,00}\right)^2} = 0,47 \text{ g.L}^{-1} \text{ majoré à } 0,5 \text{ g.L}^{-1} \text{ car on ne conserve qu'un}$$

seul chiffre significatif.

$$(0,25) \text{ Donc : } C_m = 4,9 \pm 0,5 \text{ g.L}^{-1}.$$

2.6. Ce vin est-il propre à la consommation ? Justifier.

(0,25) Comme C_m est inférieur à $9,0 \text{ g.L}^{-1}$, ce vin est propre à la consommation.

Exercice III (spécialité) : eau potable ou non ?

Le parantrophénol (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 :

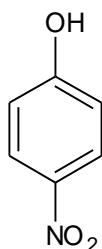
- Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par les étudiants, sous quelle forme se trouve le PNP dans les solutions ?
- Pourquoi est-il justifié de choisir une radiation visible plutôt qu'une radiation ultraviolette pour les mesures d'absorbance ?

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 : $C_6H_5NO_3$

- Formule topologique :



- Aspect physique à 20°C : solide cristallin jaune pâle
- Température d'ébullition : 279°C
- Température de fusion : 116 °C
- Le groupe hydroxyle -OH du paranitrophénol présente un caractère acide : $pK_a (C_6H_5NO_3 / C_6H_4NO_3^-) = 7,2$.

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 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.

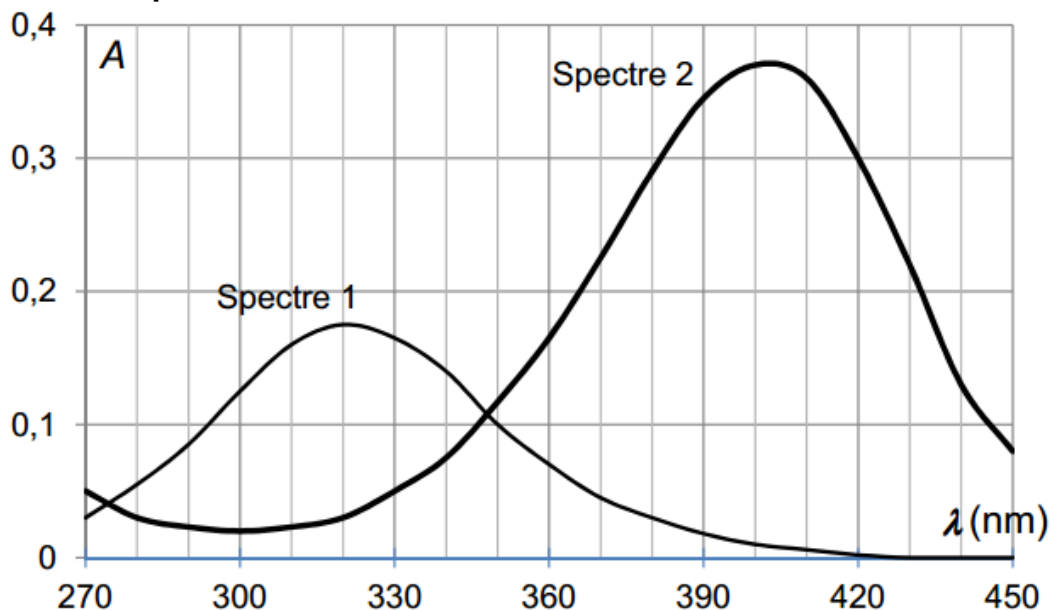
Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau suivant :

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 mL de la solution S avec 50,0 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 ($\text{pH} = 5$).

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

Questions préalables :

Les étudiants ont effectué des dilutions en ajoutant une solution tampon de $\text{pH} = 10,4$.

Or le pK_a du PNP vaut 7,2.

Dans ces conditions expérimentales, $\text{pH} > \text{pK}_a$ alors le PNP est essentiellement sous forme de sa base conjuguée $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3^-$.

Gros dégâts sur cette question : il ne faut pas confondre « état » (solide, liquide, dissous, ...) et « forme » (acide, basique, oxydée, ...)

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.

C'est sous sa forme basique qu'à concentration donnée le PNP absorbe le plus (une fois son λ_{max} calé). Il faut donc travailler en milieu basique, ou tout au moins à un pH clairement supérieur au pK_a du couple InH/In^- .

Et c'est pour cela que l'on précisait la concentration de la solution utilisée pour réaliser les deux spectres, pour bien montrer que c'était la même... Mais cette concentration N'AVAIT RIEN À FAIRE DANS LE RESTE DU PROBLÈME !!!

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 : S_0

Solution fille : S_i

V_i voir tableau

$V = 100,0 \text{ mL}$

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$

$C_i = ?$

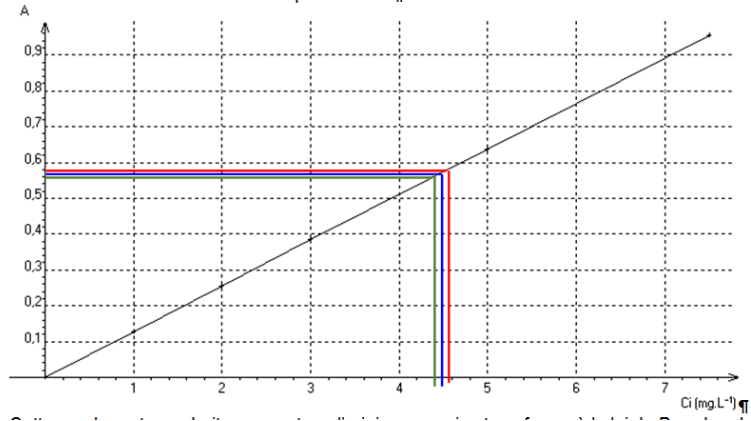
Au cours de la dilution, la masse de PNP se conserve donc $V_i.C_0 = V.C_i$
 D'où les valeurs des C_i :

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 mg.L⁻¹.
 Cependant si l'on tient compte de l'incertitude égale à 0,010 sur A, on peut dire que
 4,4 ≤ C' ≤ 4,6 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
 Solution fille : S'



C = ?
 4,4 ≤ C' ≤ 4,6 mg.L⁻¹
 V = 50,0 mL
 V' = 50,0 + 50,0 = 100,0 mL
 C.V = C'.V'

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

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

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

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 μg.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 !