

EXERCICE 01 – ARÔME DE VANILLE

La vanilline est le constituant principal de l'essence de vanille. Elle est extraite de gousses de vanille séchées et fermentées.

On se propose dans cet exercice de déterminer la masse de vanilline présente dans un arôme alimentaire de vanille Bourbon. Pour cela, on commence par préparer une solution de référence dont on détermine la concentration en vanilline par titrage suivi par conductimétrie. Cette solution de référence est ensuite utilisée pour réaliser un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie.

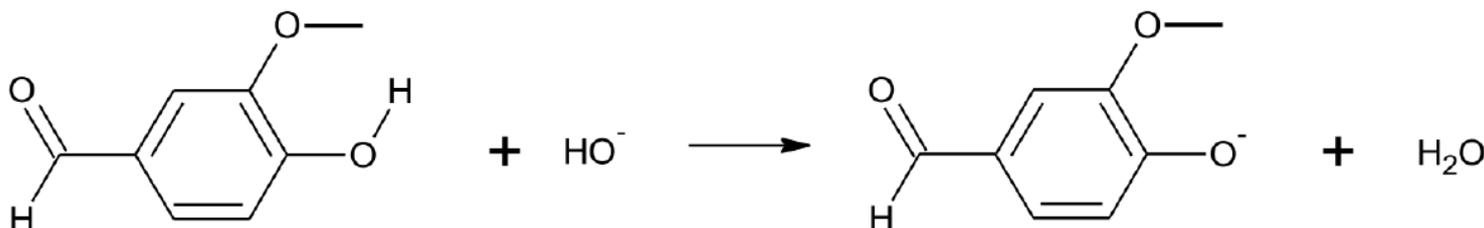
Données :

- masse molaire de la vanilline : $152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- conductivités ioniques molaires :

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	Vanillinate (V^-)
$\lambda^0 \text{ (mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	35	20	7,6	5,0	Inconnue

1. Préparation d'une solution de référence

On réalise la dissolution d'une faible quantité de vanilline commerciale, dans une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution, notée S_1 . Dans cette solution S_1 , la vanilline, notée VH, a réagi avec les ions hydroxyde pour former l'ion vanillinate, noté V^- . L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique est la suivante :



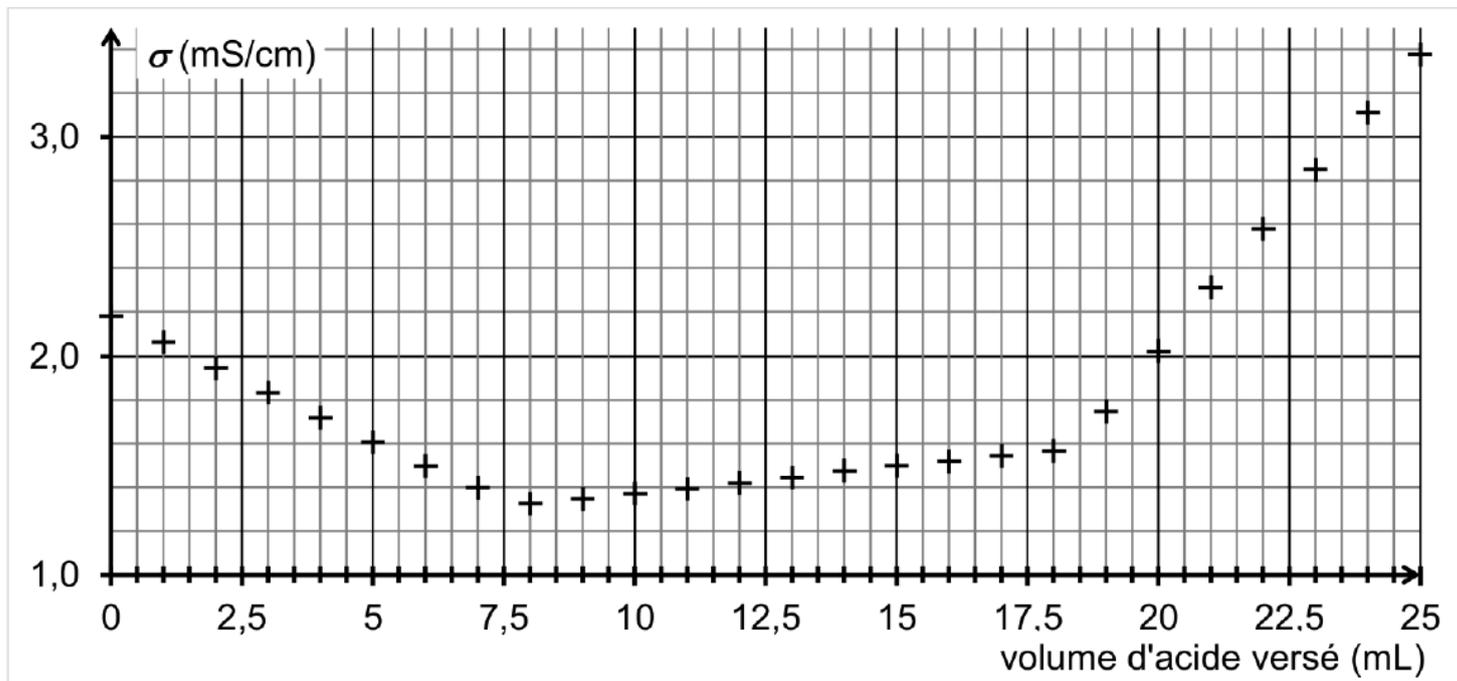
1.1. Écrire la formule brute de la vanilline.

1.2. Identifier les deux couples acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

2. Titration de la solution de référence S₁

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution S₁, auquel on ajoute environ 150 mL d'eau distillée, par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹. Le titrage est suivi par conductimétrie.

On obtient la courbe de suivi du titrage suivante :



Cette courbe fait apparaître trois phases distinctes :

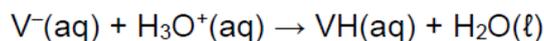
- première phase : titrage de l'excès des ions hydroxyde ;
- deuxième phase : titrage de la base conjuguée de la vanilline ;
- troisième phase : ajout d'acide en excès dans le milieu.

Première phase du titrage

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage qui a lieu lors de la première phase.
- 2.2. Déterminer graphiquement le volume d'acide nécessaire au titrage des ions hydroxyde.
- 2.3. Justifier la pente de la courbe lors de cette première phase.

Deuxième phase du titrage

L'équation de la réaction support du deuxième titrage peut s'écrire :



- 2.4. D'après l'allure de la courbe dans cette deuxième phase du titrage, indiquer si la conductivité ionique molaire de l'ion vanillinate (V^-) est inférieure, supérieure ou égale à celle des ions chlorure. Justifier.
- 2.5. Déterminer le volume d'acide nécessaire au seul titrage de l'ion vanillinate, en explicitant votre démarche.
- 2.6. En déduire la valeur de la concentration C_V en ions vanillinate dans la solution S₁.

3. Dosage de la vanilline dans l'arôme alimentaire de vanille Bourbon

Protocole utilisé

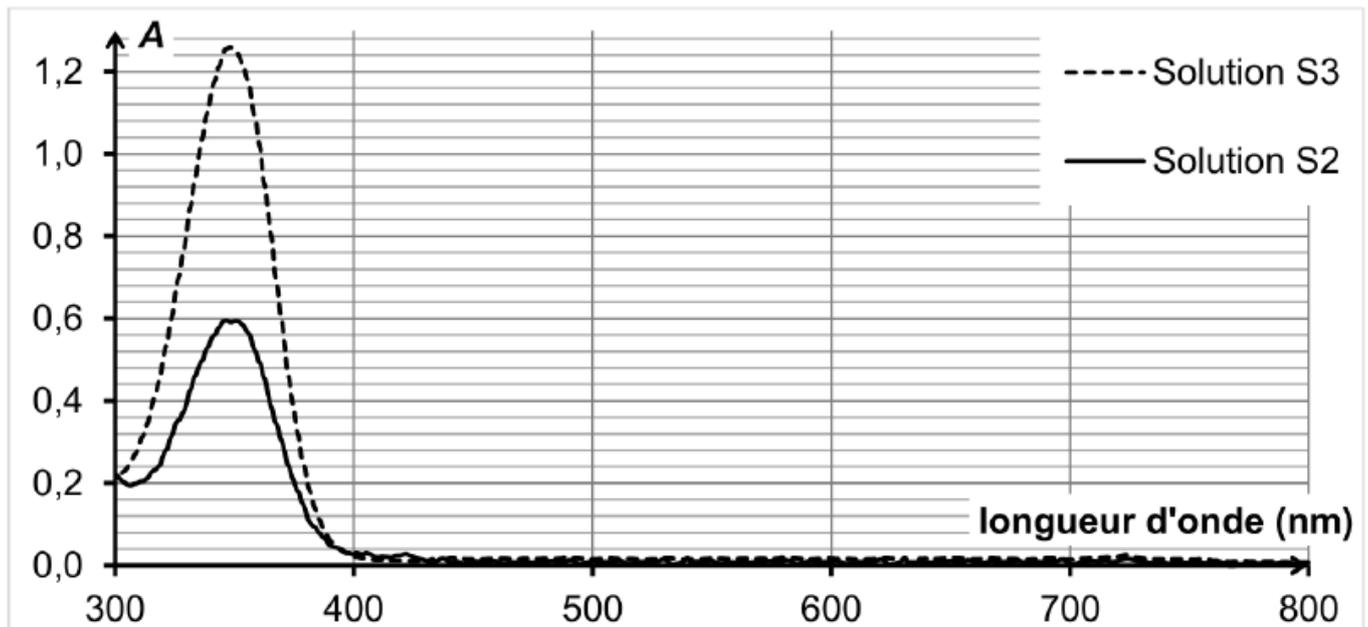
- Placer 1,0 mL d'arôme alimentaire de vanille Bourbon dans une ampoule à décanter avec un peu d'eau.
- Extraire la vanilline présente dans la phase aqueuse à l'aide d'éthanoate d'éthyle et conserver la phase organique obtenue dans l'ampoule à décanter.
- Extraire la vanilline présente dans la phase organique précédente avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Transvaser la phase aqueuse obtenue dans une fiole jaugée de 250,0 mL et compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On appelle S_2 cette solution.

On réalise alors les spectres d'absorption UV-visible :

- de la solution S_2 obtenue à l'aide du protocole ci-dessus ;
- d'une solution S_3 obtenue en diluant 1000 fois la solution de référence S_1 étudiée dans la deuxième partie.

La concentration en vanilline dans la solution S_3 est $C_{val} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient les spectres ci-dessous.



3.1. Les solutions S_2 et S_3 sont-elles colorées ? Justifier.

3.2. Estimer la masse de vanilline présente dans 1 litre d'arôme alimentaire, en supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée par les solutions dans les conditions de l'expérience.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

EXERCICE 2 : DU CHLORE DANS LE RÉSEAU D'EAU POTABLE

La chloration de l'eau potable est largement répandue dans le monde pour prévenir et limiter le risque infectieux qui pourrait être véhiculé par l'eau du robinet. Depuis 2003, les autorités françaises ont recommandé d'étendre son utilisation à l'ensemble des réseaux d'eau, quel que soit l'effectif de la population desservie.

Les mesures concernant la chloration imposent une teneur minimale en chlore libre de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à la sortie des usines de traitement et de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en tout point des réseaux d'eau potable.

D'après la circulaire DGS/SD7A n° 2003-524/DE/19-03 du 7 novembre 2003.

D'après le journal officiel n° 31 du 06/02/2007.

L'objectif de cet exercice est de déterminer si l'eau rejetée à la sortie d'une usine de traitement est conforme aux normes imposées par la circulaire DGS/SD7A n° 2003-524.

Document 1 : La désinfection par chloration

En solution aqueuse, le chlore peut exister sous différentes formes : dichlore $\text{Cl}_2(\text{aq})$, acide hypochloreux $\text{HOCl}(\text{aq})$, ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et chloramines.

La législation sur l'eau distingue :

- le chlore libre qui existe sous différentes formes selon le pH : dichlore, acide hypochloreux ou ions hypochlorite ;
- le chlore combiné qui est sous forme de chloramines par exemple ;
- le chlore total qui correspond à la somme du chlore libre et du chlore combiné.

L'espèce chimique chlorée désinfectante la plus efficace est l'acide hypochloreux.

Document 2 : Dosage par étalonnage du chlore libre

On envisage ici le dosage du chlore libre dans l'eau de distribution.

La concentration étant faible, il faut utiliser une méthode très sensible. On choisit la méthode colorimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1,4-diamine (DPD).

Le chlore libre réagit avec la DPD pour former une espèce chimique colorée rose. La concentration de cette espèce chimique colorée est égale à la concentration en chlore libre avant réaction.

Étape 1 : Obtention d'une courbe d'étalonnage

On prépare une solution mère de concentration molaire $C_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlore libre.

On prépare cinq solutions filles en introduisant successivement dans une série de fioles jaugées de 10,0 mL :

- un volume V_0 de solution mère de chlore libre à la concentration molaire C_0 ;
- un volume de 1,0 mL de solution de DPD en excès par rapport au chlore libre, tamponnée à un pH égal à 6,5 ;
- un volume d'eau distillée nécessaire pour atteindre le trait de jauge de la fiole.

On réalise le blanc du spectrophotomètre avec une solution préparée dans une fiole jaugée de 10,0 mL à partir de 1,0 mL de la même solution DPD tamponnée et d'eau distillée pour atteindre le trait de jauge de la fiole.

On mesure l'absorbance A de chaque solution fille préparée à la longueur d'onde $\lambda = 510$ nm.

Les résultats obtenus pour les cinq solutions filles sont les suivants :

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
V ₀ (mL)	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
A	0,08	0,18	0,25	0,33	0,40

Étape 2 : Mesure sur l'échantillon à analyser

Lorsqu'on dispose d'un échantillon d'eau à analyser, on prépare une solution S dans une fiole jaugée de 10,0 mL en ajoutant 1,0 mL de la même solution de DPD tamponnée et cette eau à analyser, jusqu'au trait de jauge.

On mesure l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 510$ nm de la solution S réalisée.

Données :

- pK_a du couple HOCl (aq) / ClO⁻(aq) : $pK_a = 7,5$ à 25 °C.
- Le dichlore ne peut être présent en solution aqueuse que pour un pH inférieur à 2,2.
- Une solution tampon permet de maintenir le pH d'une solution aqueuse à une valeur déterminée.
- La teneur en chlore libre est définie par la masse en élément chlore par unité de volume.
- Masse molaire atomique du chlore : $M_{Cl} = 35,5$ g·mol⁻¹.

Questions préalables :

1. Lors du protocole de dosage par étalonnage du chlore libre, majoritairement, sous quelle forme se trouve le chlore libre dans les solutions aqueuses ? Justifier votre réponse.
2. Déterminer la valeur de concentration molaire en chlore libre dans la solution S₃ avant réaction avec la DPD.

Problème :

Afin de vérifier la teneur en chlore libre d'un échantillon d'eau prélevé à la sortie d'une usine de traitement, un laboratoire d'analyse mesure une absorbance égale à 0,15 à l'aide du protocole de dosage par étalonnage du chlore libre proposé.

La teneur en chlore libre de cette eau à la sortie de l'usine est-elle conforme à la réglementation ?

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

EXERCICE 3 – DÉTERMINATION DE LA VALEUR DU CHAMP DE PESANTEUR À LA SURFACE DE LA LUNE

Apollo 14 (31 janvier 1971 - 9 février 1971) est la huitième mission habitée du programme Apollo et la troisième à se poser sur la Lune. Il s'agit de la première mission dont le lieu d'atterrissage a été sélectionné non en fonction de contraintes techniques, mais pour son intérêt géologique.

[\(\[https://fr.wikipedia.org/wiki/Apollo_14\]\(https://fr.wikipedia.org/wiki/Apollo_14\)\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Apollo_14)

Le 6 février 1971, l'astronaute Alan Shepard s'essaya au golf à la surface de la Lune. Après deux tentatives infructueuses du fait de la gêne créée par sa combinaison spatiale, le troisième essai propulsa la balle de telle sorte qu'elle ne fut retrouvée qu'en 2021, grâce à une analyse numérique poussée du film original de la mission. Il fut alors établi que la balle n'avait pas parcouru des kilomètres et des kilomètres, mais seulement 36 m !

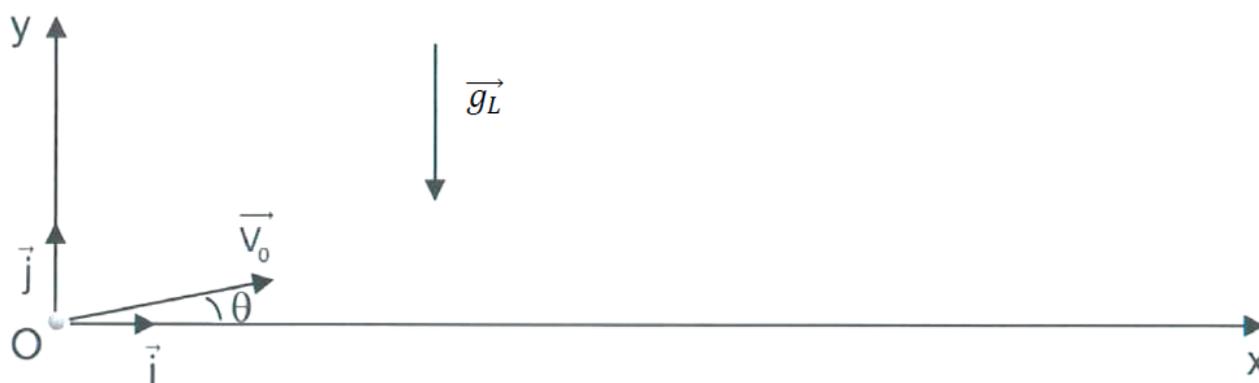
[\(<https://sciencepost.fr/balle-de-golf-alan-shepard-lune-apollo-14/>\)](https://sciencepost.fr/balle-de-golf-alan-shepard-lune-apollo-14/)

À partir des informations disponibles sur ce tir, il a aussi été possible d'estimer que la balle était partie avec une vitesse initiale $V_0 = 30 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ et avec un angle initial $\theta = 25^\circ$.

L'objectif de cet exercice est de montrer que les caractéristiques de ce tir permettent d'obtenir une estimation de la valeur du champ de pesanteur à la surface de la Lune, noté g_L .

La balle de golf est modélisée par un point matériel de masse $m = 46,0 \text{ g}$ évoluant dans le champ de pesanteur lunaire \vec{g}_L . Du fait de l'absence d'air, la balle ne subit aucune force autre que son poids.

Le mouvement de la balle est étudié dans le système d'axes $(Ox; Oy)$. À la date $t = 0 \text{ s}$, elle est placée à l'origine du repère O .



Étude du mouvement et détermination du champ de pesanteur lunaire

Q1. À partir d'une loi dont on donnera le nom, exprimer les composantes du vecteur accélération \vec{a} dans le repère $(Ox; Oy)$.

Q2. En déduire les équations horaires $x(t)$ et $y(t)$ du mouvement de la balle.

La portée du tir correspond à la distance x_p entre l'origine du mouvement 0 et le point d'impact au sol. La durée du vol, t_{vol} , est le temps écoulé entre le tir et le moment où la balle retombe au sol.

Q3. À partir des équations horaires du mouvement établies à la question **Q2**, montrer, en détaillant soigneusement le raisonnement, que t_{vol} , la durée du vol de la balle, peut s'exprimer :

$$t_{\text{vol}} = \frac{2 \cdot V_0 \cdot \sin(\theta)}{g_L}$$

Q4. À partir des mêmes équations horaires du mouvement, déterminer une autre expression du temps de vol t_{vol} en fonction de la portée du tir x_p , de la vitesse initiale de la balle V_0 , et de l'angle de tir θ .

Q5. En déduire, en détaillant le raisonnement, que l'expression du champ de pesanteur lunaire g_L peut s'écrire :

$$g_L = \frac{2 \cdot V_0^2 \cdot \cos(\theta) \cdot \sin(\theta)}{x_p}$$

On suppose que la balle s'est arrêtée là où elle a touché le sol (elle n'a pas roulé). Autrement dit :

$$x_p = 36 \text{ m}$$

Q6. Calculer la valeur numérique de g_L en précisant son unité.

On souhaite comparer cette valeur à celle obtenue à partir des caractéristiques de la Lune en appliquant la loi de la gravitation universelle. Cette dernière permet d'exprimer le champ de pesanteur lunaire g_{L0} en fonction de la constante de gravitation universelle G , de la masse de la Lune M_L et du rayon de la lune R_L selon l'expression :

$$g_{L0} = \frac{G \cdot M_L}{R_L^2}$$

Q7. Calculer la valeur numérique de g_{L0} en utilisant les données ci-après.

- Masse de la Lune : $M_L = 7,34 \times 10^{22} \text{ kg}$
- Rayon de la lune : $R_L = 1740 \text{ km}$
- Constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Q8. Comparer la valeur du champ de pesanteur lunaire g_{L0} obtenue à partir de la loi de gravitation universelle à celle obtenue à partir du tir de golf d'Alan Shepard.