

Exercice 01 – Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes (09 points)

La chitine, polymère extrait des carapaces des crustacés et animaux à coquilles, a été découverte en 1811, mais ce n'est qu'à partir des années 1970 qu'elle a suscité un réel intérêt. En effet, après divers traitements, notamment avec de la soude, elle est transformée en chitosane, espèce chimique qui a de nombreuses applications aux niveaux pharmaceutique, biomédical, agricole et environnemental. L'utilisation de la chitine est par conséquent une façon de valoriser les déchets des conserveries de crustacés.

D'après le *BUP* n° 904 - *Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes ?*

L'objectif de cet exercice est d'étudier la transformation de la chitine en chitosane puis d'analyser l'action du chitosane pour le traitement d'une eau polluée par des ions métalliques.

1. De la chitine au chitosane

Données

- Masse molaire atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0$.
- Masse molaire moléculaire du motif de la chitine : $203 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire moléculaire du motif du chitosane : $159 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La formule topologique d'une macromolécule de chitine est représentée ci-dessous. Le nombre de motifs varie selon la longueur de la chaîne. Par souci de simplification, le choix a été fait de représenter dans cet exercice une macromolécule composée uniquement de quatre motifs.

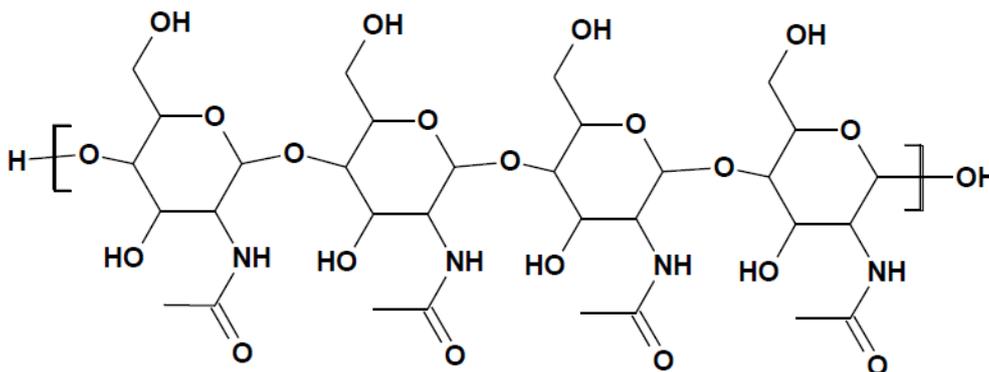


Figure 1 : Formule topologique de la chitine à quatre motifs.

1.1. Indiquer si la chitine est un polymère naturel ou artificiel, justifier. Même question pour le chitosane.

1.2. Entourer, sur la figure 1 de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, le motif de la chitine.

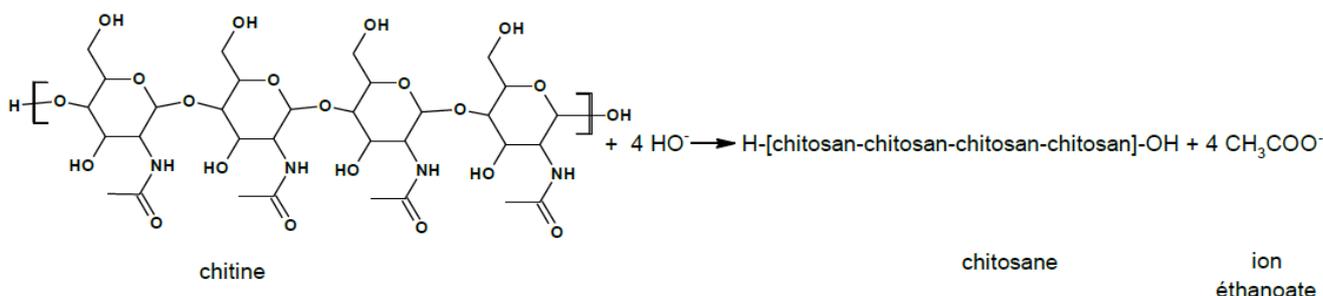
2. Un protocole expérimental pour synthétiser le chitosane à partir de la chitine :

- introduire 8,0 g de chitine dans un ballon de 250 mL et ajouter 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium très concentrée ;
- chauffer à reflux pendant une heure ;
- filtrer sur Büchner puis rincer avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre pour le filtrat ;
- sécher et peser le solide obtenu.

À l'issue de cette synthèse, 4,0 g de chitosane (solide blanc) sont obtenus.

On considère que le chitosane obtenu résulte de la transformation de l'ensemble des motifs de la chitine.

Cette transformation peut être modélisée par la réaction suivante :



La macromolécule de chitosane est notée H-[chitosan-chitosan-chitosan-chitosan]-OH où chitosan représente le motif du chitosane, celui-ci étant répété 4 fois.

Un extrait d'une banque de réactions est présenté ci-dessous.

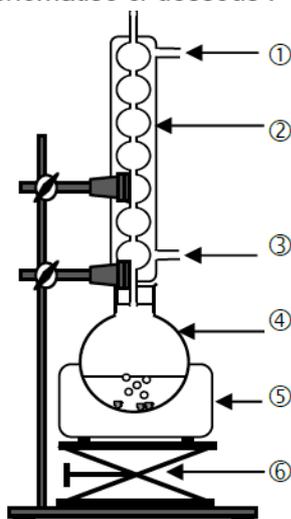
Famille de réactifs	Exemple de transformation
Famille des amides	

Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, un seul groupe caractéristique du motif de la chitine est modifié lors de la synthèse du chitosane.

2.1. Représenter la formule topologique du motif du chitosane.

2.2. Nommer la famille fonctionnelle correspondant au groupe caractéristique formé dans le chitosane lors de la transformation de la chitine en chitosane.

Le montage du chauffage à reflux est schématisé ci-dessous :



2.3. Après avoir expliqué l'intérêt d'utiliser un montage à reflux, nommer sur la copie les éléments du montage numérotés de ① à ⑥.

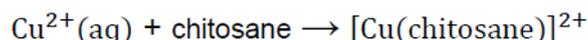
2.4. Définir et calculer le rendement de la synthèse, sachant que les ions hydroxyde OH⁻ sont introduits en excès.

3. Du chitosane pour dépolluer

Le chitosane est utilisé comme un agent de dépollution de solutions aqueuses contenant des ions métalliques comme, par exemple, les ions Cu²⁺(aq). Le chitosane peut établir des liaisons avec les ions Cu²⁺ pour former une espèce chimique appelée complexe et notée [Cu(chitosane)]²⁺ dans la suite de l'exercice.

$[\text{Cu}(\text{chitosane})]^{2+}$ forme un précipité avec les ions sulfate et peut être ainsi séparée du reste de la solution, ce qui permet l'élimination des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ liés au chitosane.

La transformation chimique, appelée complexation, peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



La détermination du taux d'avancement final de cette transformation permet d'évaluer l'efficacité de la dépollution.

L'objectif de cette partie est d'obtenir une estimation de l'efficacité dans le cas où la solution à dépolluer est une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$).

Le protocole de traitement des ions cuivre(II) est le suivant :

- introduire 1,5 g de chitosane solide dans un bécher contenant 40 mL d'une solution aqueuse S_0 de sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, le chitosane est en excès ;
- agiter 30 minutes ;
- filtrer ;
- mesurer l'absorbance du filtrat.

La concentration finale C_f des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ dans le filtrat est déterminée grâce à un dosage par étalonnage.

Préparation de la gamme de solutions étalons

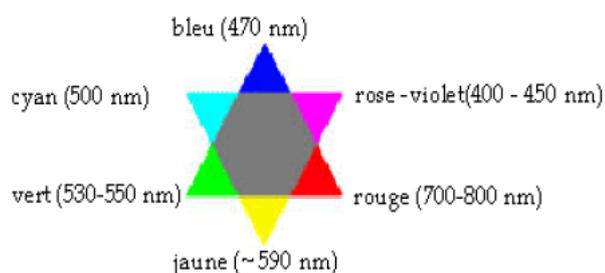
Les solutions filles, notées F1, F2, F3, F4, F5 et F6, sont obtenues par dilution d'une solution mère S de sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C_S = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'absorbance A des six solutions est mesurée à une longueur d'onde de 790 nm. Parmi les espèces chimiques présentes dans les solutions, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est la seule espèce qui absorbe à cette longueur d'onde.

Résultats expérimentaux

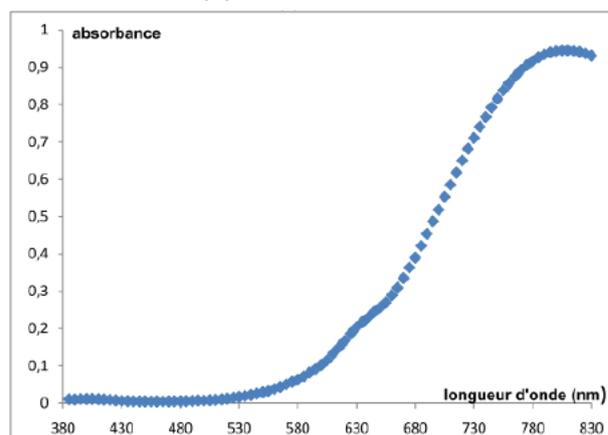
Solution	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Filtrat
Concentration en Cu^{2+} en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,10	0,050	0,040	0,030	0,020	0,010	C_f
A	1,13	0,58	0,44	0,34	0,23	0,11	0,30

Données

➤ Cercle chromatique



➤ Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II)



3.1. Indiquer la couleur d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II). Justifier.

3.2. Décrire un protocole de dilution permettant d'obtenir 10,0 mL de la solution F1 à partir de la solution S.

3.3. Montrer que le taux d'avancement final de la complexation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ par le chitosane est égal à 0,73. Conclure sur l'efficacité de ce protocole de dépollution par le chitosane et proposer, le cas échéant, une méthode pour améliorer cette efficacité.

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

4. Étude cinétique de la complexation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ par le chitosane.

On souhaite modéliser l'évolution de la concentration des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ au cours du temps lors de leur complexation par le chitosane. Pour cela, à la date $t = 0$ min, on introduit un film de chitosane dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). La concentration C des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ dans le milieu est déterminée à différentes dates.

4.1. Définir la vitesse volumique de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

L'évolution temporelle de la concentration C des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est représentée sur la figure 2 de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

4.2. Estimer la valeur de la vitesse volumique de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ à la date $t = 10$ min par une construction graphique sur la figure 2 de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

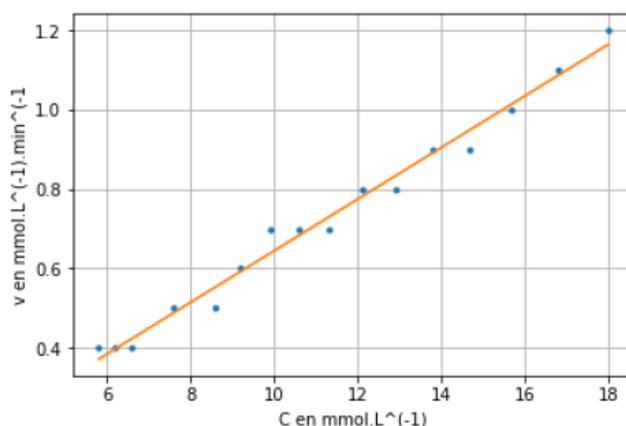
4.3. Décrire l'évolution de la vitesse volumique de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ au cours du temps. Proposer un facteur cinétique à l'origine de cette évolution. Justifier.

On souhaite savoir si l'évolution de la vitesse volumique de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Pour cela, on rédige un programme en langage python qui permet de calculer les vitesses volumiques de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ aux différentes dates, puis de représenter l'évolution de cette vitesse en fonction de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

```
10 # Listes des valeurs expérimentales temps en min et concentration C en ions Cu2+(aq) en mmol.L-1
11 t=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,13,15,16,17,18]
12 C=[18.0,16.8,15.7,14.7,13.8,12.9,12.1,11.3,10.6,9.9,9.2,8.6,7.6,6.6,6.2,5.8,5.4]
13
14 v=[]
15 t2=[]
16 i=0
17 while i<len(t)-1 :
18     t2.append(t[i])
19     v.append(-(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i]))
20     i=i+1
```

Figure 4 : Extrait du programme rédigé en langage python.

Une partie du programme non reproduite ci-dessus permet de modéliser les résultats obtenus par une fonction affine.



l'équation de la droite affine modélisant le nuage de points est :
 $v = 0.065 C - 0.005$

Figure 5. Évolution de la vitesse volumique de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en fonction de la concentration C en $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et sa modélisation par une fonction affine.

4.4. Expliquer, en s'appuyant sur l'extrait de programme proposé, pourquoi le calcul des vitesses volumiques de consommation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ aux différentes dates, réalisé par ce programme, est une valeur approchée.

4.5. Indiquer si la complexation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Justifier.

EXERCICE 2 - PROTECTION DES CRAPAUDS (5 points)

La plaine de Sorques, située dans le sud de la Seine-et-Marne, est une zone naturelle protégée qui abrite entre autres de nombreux amphibiens (crapauds, grenouilles, tritons). Les crapauds *Bufo bufo* ont pour habitat la forêt de Fontainebleau la majeure partie de l'année. Une fois par an, au printemps, ces amphibiens migrent vers les plans d'eau pour se reproduire.



Barrière de protection le long d'une route

Pour éviter qu'ils ne se fassent écraser en passant sur la route qui traverse cette zone de migration, un dispositif a été installé : des barrières en bois, suffisamment hautes pour empêcher le saut sur la route, sont placées de chaque côté, obligeant les amphibiens à emprunter des passages souterrains appelés « crapauducs ».

Dans cet exercice, on se propose d'étudier le mouvement lors d'un saut d'un crapaud *Bufo bufo* de façon à déterminer la hauteur minimale des barrières de protection le long d'une route.

Le système considéré est un crapaud dont on étudie le mouvement du centre de masse, noté G. Le champ de pesanteur terrestre local \vec{g} est considéré uniforme et les frottements liés à l'action de l'air sont supposés négligeables face au poids.

Données :

- intensité de la pesanteur terrestre : $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$;
- taille moyenne d'un crapaud *Bufo bufo* : 10 cm.

Le mouvement du centre de masse G du crapaud est étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen et muni du système d'axes (Ox, Oz), respectivement horizontal muni du vecteur unitaire \vec{i} et vertical muni du vecteur unitaire \vec{j} (voir figure 1).

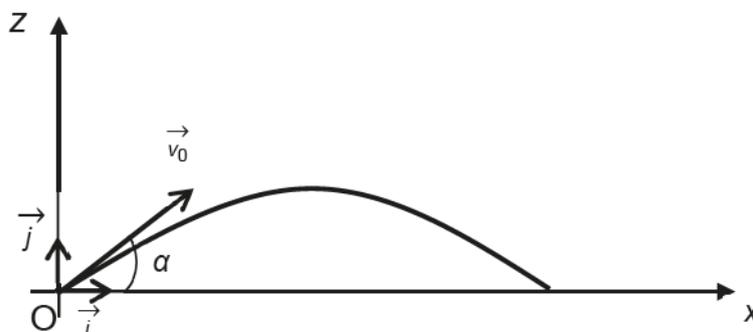


Figure 1. Modélisation du saut du crapaud

À la date $t = 0 \text{ s}$, le centre de masse G est placé à l'origine du repère O et son vecteur vitesse initiale, noté \vec{v}_0 , a une direction faisant un angle α avec l'axe horizontal (Ox). On note v_0 la norme de \vec{v}_0 .

Q1. Établir les expressions littérales des composantes a_x et a_z du vecteur accélération \vec{a}_G du centre de masse du crapaud suivant les axes Ox et Oz.

Q2. Établir les expressions littérales des composantes $v_x(t)$ et $v_z(t)$ du vecteur vitesse \vec{v}_G du centre de masse du crapaud suivant les axes Ox et Oz.

Q3. Montrer que les expressions littérales des équations horaires $x(t)$ et $z(t)$ de la position du centre de masse G du crapaud au cours de son mouvement s'écrivent :

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \cdot \cos(\alpha) \cdot t \\ z(t) = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 + v_0 \cdot \sin(\alpha) \cdot t \end{cases}$$

Q4. Établir l'expression de la durée du saut du crapaud, notée t_{saut} , en fonction de v_0 , g , et α .

Q5. En utilisant l'expression de $x(t)$ et l'expression de t_{saut} obtenue à la réponse à la question **Q4**, montrer que la vitesse v_0 permettant au crapaud d'effectuer un saut de longueur d est donnée par la relation :

$$v_0 = \sqrt{\frac{g \cdot d}{2 \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha)}}$$

Q6. Sachant que les crapauds les plus puissants peuvent faire des sauts d'une longueur égale à 20 fois leur taille, calculer la valeur de v_0 qu'ils atteignent pour un angle $\alpha = 45^\circ$.

La hauteur maximale z_{max} d'un saut est obtenue lorsque ce saut est vertical ; l'angle α vaut alors $\alpha = 90^\circ$, la vitesse initiale est toujours notée v_0 .

Q7. Établir que la hauteur maximale d'un saut a pour expression littérale :

$$z_{\text{max}} = \frac{v_0^2}{2g}$$

Q8. En déduire la valeur de la hauteur de barrière minimale, notée H_{champion} , qui permet d'arrêter les crapauds les plus puissants, capables de sauter verticalement avec une vitesse initiale v_0 de valeur calculée à la question **Q6**.

Q9. Les barrières mesurent en réalité 50 à 60 cm de hauteur. Donner un argument permettant d'expliquer pourquoi on choisit d'installer des barrières d'une hauteur inférieure à H_{champion} .

EXERCICE 3 - MODÉLISATION D'UN DÉTECTEUR CAPACITIF D'HUMIDITÉ (6 points)

Correctement calibré, un système d'arrosage automatique de végétaux permet un arrosage homogène, à un moment opportun et sans gaspillage d'eau. À cet effet, il peut être déclenché grâce à l'utilisation d'un détecteur capacitif d'humidité du sol.

L'objectif de cet exercice est d'étudier une modélisation simple d'un détecteur capacitif d'humidité puis de l'utiliser pour illustrer le principe d'une mesure de la teneur en eau d'un sol.

Données :

- dans cet exercice, le détecteur capacitif d'humidité est modélisé par un condensateur plan dont la capacité C varie en fonction de l'humidité du sol ;
- le condensateur est constitué de deux plaques (ou armatures) métalliques de surface S séparées d'une distance d plantées dans un sol de permittivité ϵ :

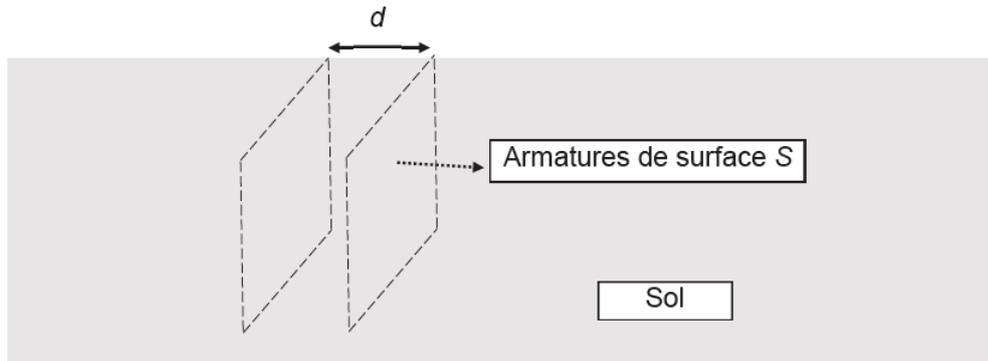
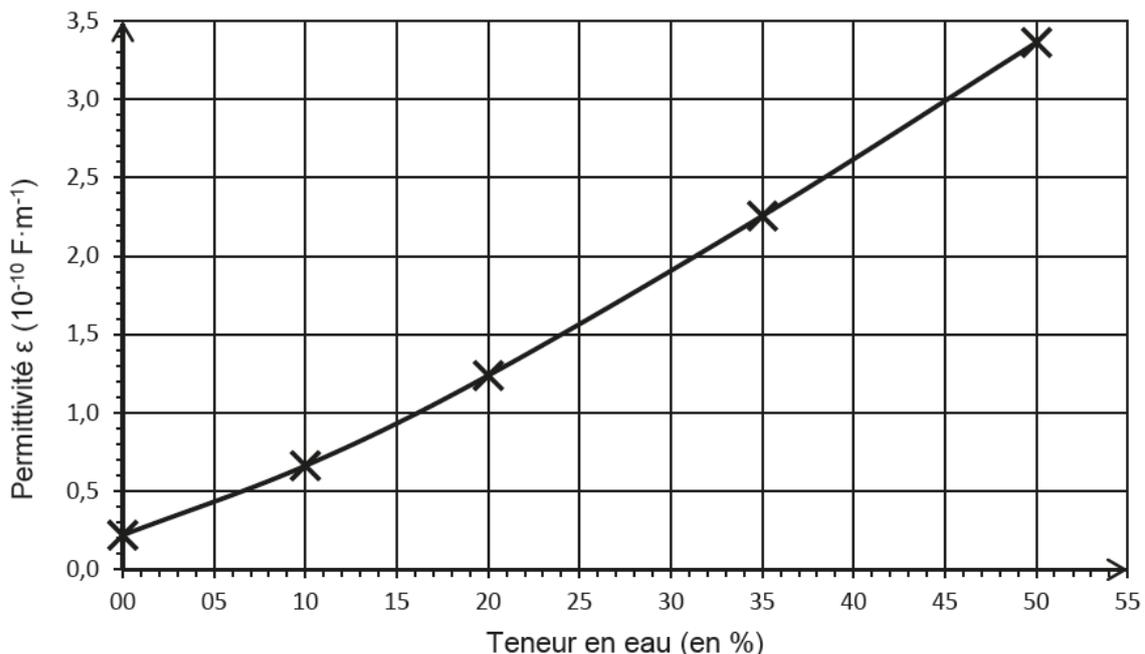


Figure 1. Schéma simplifié du condensateur d'un détecteur d'humidité

- la capacité C (en farad F) du condensateur s'exprime en fonction de la surface S (en m^2) de ses armatures, de la distance d (en m) qui les sépare et d'un paramètre caractéristique du sol appelé permittivité ϵ (en $F \cdot m^{-1}$) du sol par la relation :

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d}$$

- on appelle « teneur en eau » le pourcentage volumique d'eau dans le sol ;
- on présente la courbe de la permittivité ϵ d'un sol argileux en fonction de sa teneur en eau :



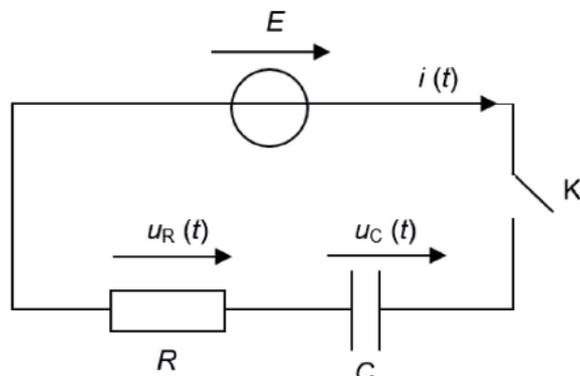
D'après www.hal.laas.fr

Figure 2. Permittivité du sol en fonction de la teneur en eau du sol

1. Modélisation de la charge du condensateur

Q1. Prévoir qualitativement le sens de variation de la capacité C du détecteur capacitif d'humidité quand la teneur en eau d'un sol argileux augmente.

Le condensateur de capacité C , modélisant le détecteur, est branché en série avec un générateur délivrant une tension constante E , un interrupteur K et un conducteur ohmique de résistance R . Le circuit ainsi constitué est modélisé par un circuit de type RC représenté ci-dessous :



À la date $t = 0$ s, le condensateur est déchargé et on ferme l'interrupteur. On souhaite établir l'expression de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur.

Q2. Montrer que la tension aux bornes du condensateur obéit à l'équation différentielle ci-dessous. Exprimer littéralement le temps caractéristique τ du circuit en fonction de R et de C .

$$\tau \times \frac{du_C}{dt} + u_C = E$$

Q3. Vérifier que la fonction $u_C(t) = E \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ est solution de cette équation différentielle et qu'elle satisfait à la condition imposée à la date $t = 0$ s.

Q4. Montrer que la valeur de u_C à l'instant τ est approximativement : $u_C(\tau) = 0,63 \times E$.

2. Modélisation de la mesure de la teneur en eau d'un sol argileux

La mesure du temps caractéristique du circuit RC permet d'accéder à la valeur de la teneur en eau du sol. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un microcontrôleur connecté au circuit RC décrit ci-dessus. Il permet entre autres :

- de commander des alternances charge – décharge du condensateur ;
- de mesurer la tension aux bornes du condensateur ;
- d'afficher, après calcul, la valeur de la teneur en eau.

Pour déterminer le temps caractéristique du circuit RC, on enregistre l'évolution temporelle de la tension aux bornes du condensateur à l'aide du microcontrôleur ; celui-ci relève 52 000 valeurs de la tension par seconde.

Pour que la mesure soit suffisamment précise, on doit disposer d'au moins 10 valeurs de tension aux bornes du condensateur avant d'atteindre le temps caractéristique du circuit RC.

Q5. Montrer que le temps caractéristique τ du circuit RC doit être au minimum de l'ordre de 200 μ s.

Le condensateur possède les caractéristiques géométriques suivantes : $S = 1,0 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ et $d = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$. La valeur de la résistance R du circuit est $R = 2,2 \times 10^5 \Omega$.

Q6. À l'aide de la contrainte sur le temps caractéristique τ du circuit RC, déterminer la teneur minimale en eau d'un sol argileux qu'il est possible de mesurer avec ce dispositif.

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 doit être correctement présentée.

ANNEXE À RENDRE avec la copie de l'exercice 1
Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes

Annexe de la question 1.2 :

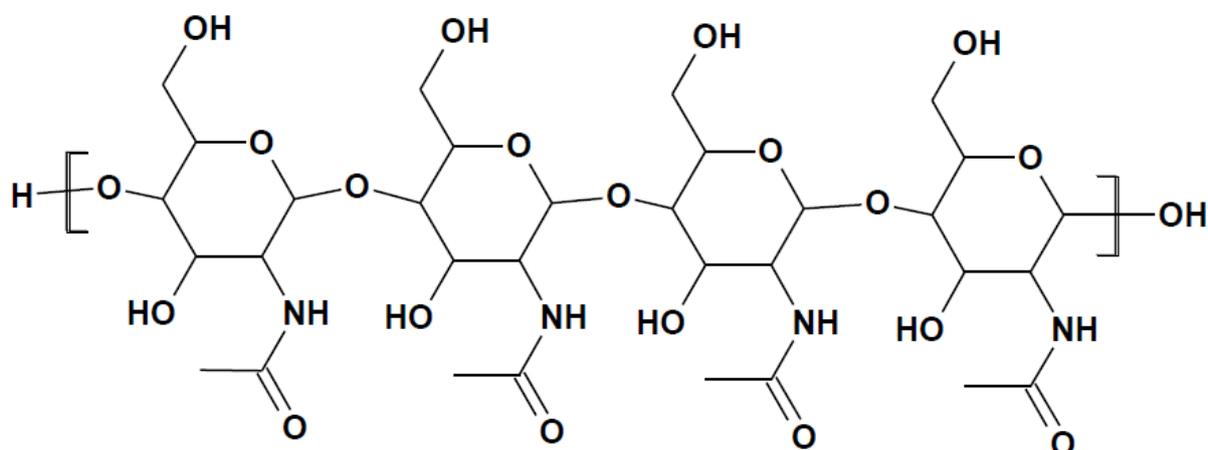


Figure 1. Formule topologique de la chitine à quatre motifs.

Annexe de la question 4.2. :

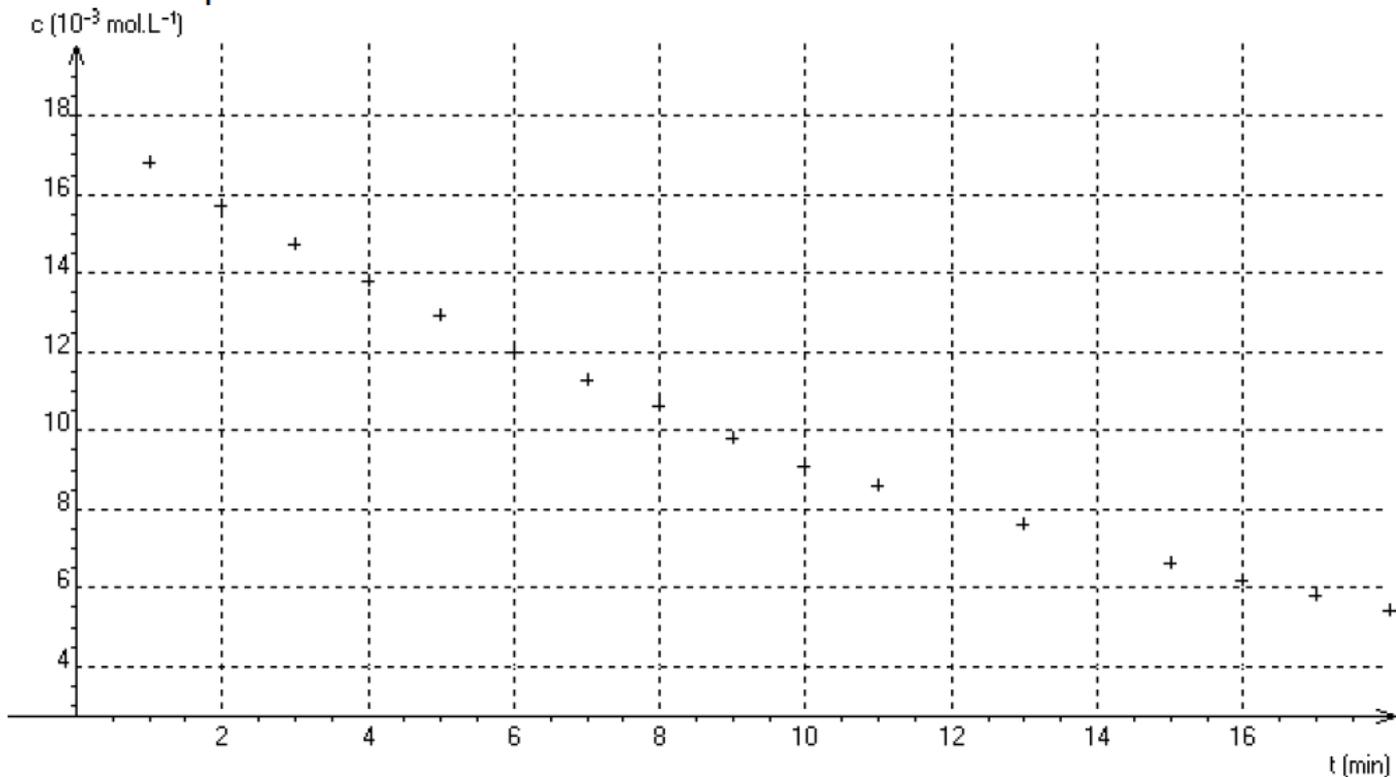


Figure 2. Évolution de la concentration C en ions Cu²⁺(aq) au cours du temps.