

Remarques générales

Les questions proposées sont de nature variée : restitution de connaissances, question ouverte, analyse de documents, résolution de problème ... Il incombe au candidat de passer le temps nécessaire à chaque question en fonction de sa nature.

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 correctement présentée.

L'ensemble des documents est regroupé à la fin de l'énoncé et classé par partie. Les extraits de programmes de l'Éducation Nationale sont également consultables en fin de sujet.

Défenses naturelles

Le vivant est une source d'inspiration pour l'industrie pharmaceutique à la recherche de nouvelles molécules. De plus en plus d'espèces végétales, fongiques, microbiennes ou animales, qu'elles soient terrestres ou marines, sont désormais utilisées comme des bioréacteurs pour produire des molécules d'intérêt.

Jusqu'à présent, le monde végétal terrestre a apporté une forte contribution en matière de principes actifs pharmaceutiques. L'homme a co-évolué avec les plantes. Comme il avait besoin de se nourrir, par un processus d'essais et d'erreurs, il a été amené à identifier des végétaux toxiques, mais qui, selon la dose administrée, peuvent aussi guérir.

Les cibles ont d'abord été des molécules toxiques sécrétées par des plantes ou par des animaux qui doivent attaquer ou se défendre pour subsister. Depuis une dizaine d'années, les scientifiques s'intéressent aussi aux bactéries marines. De toutes ces défenses naturelles, l'homme recherche et utilise des propriétés pour se soigner lui-même.

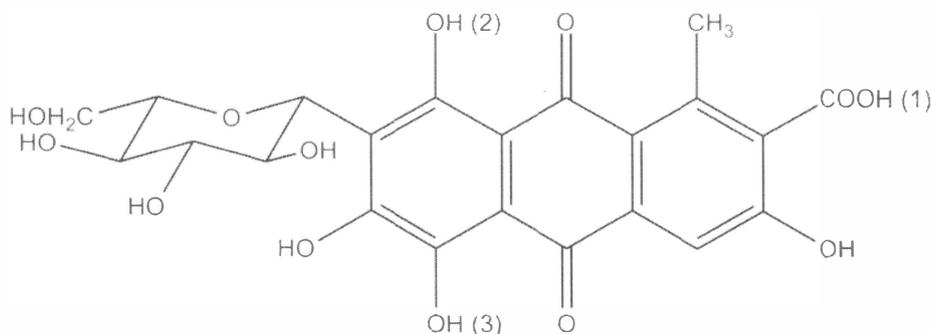
Données

Numéro atomique : $Z(\text{Fe}) = 26$

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 O : 16 S : 32 Fe : 56

pK_A de l'acide carminique à $T = 298 \text{ K}$:

$\text{pK}_{A1} = 2,8$ $\text{pK}_{A2} = 5,4$ $\text{pK}_{A3} = 8,1$



pK_A de l'acide carbonique à $T = 298 \text{ K}$:

$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$: $\text{pK}_{A1} = 6,4$

$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$: $\text{pK}_{A2} = 10,3$

Produit de solubilité à $T = 298 \text{ K}$: sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(\text{s})$: $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Constante de formation à T = 298 K : ion thiocyanatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$: $\beta_1 = 10^{3,1}$

Potentiels standard à pH = 0 et T = 298 K :

couple	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{Q}(\text{aq})/\text{QH}_2(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° en V	0,00	0,69	0,70	1,23	1,77

avec Q : quinone et QH_2 : hydroquinone

Constante de Faraday : $1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Capacité calorifique massique standard de l'eau : $C^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Enthalpies standard de réaction à T = 298 K :



avec Q : quinone et QH_2 : hydroquinone



Spectroscopie RMN ^{13}C : déplacements chimiques

Type de carbone	δ / ppm	Type de carbone	δ / ppm
RCH_3	5-35	RCH_2NH_2	20-70
R_2CH_2	15-50	RCH_2OH et $\text{RCH}_2\text{OR}'$	50-90
R_3CH	30-60	RNO_2	60-80
R_4C	25-40	$\text{RC}\equiv\text{N}$	110-130
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150	RCONH_2	150-170
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	50-95	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
Aromatiques	110-175	$\text{RCO}_2\text{R}'$	150-180
RCH_2I	10-40	RCO_2H	160-190
RCH_2Br	20-40	RCHO et RCOR'	190-220
RCH_2Cl	25-90		

Formule de propagation des incertitudes :

Si une grandeur X est calculée avec les grandeurs Y, Z et W selon la relation $X = \frac{Y \cdot Z}{W}$ alors

$$\frac{U(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2 + \left(\frac{U(W)}{W}\right)^2}$$

Partie 1 - Se défendre dans le monde végétal

Dans le monde végétal, les plantes se sont dotées d'un système de défenses biologiques, physiques et chimiques pour lutter contre toute forme d'agression.

- A. L'urushiol est une toxine organique que l'on trouve dans une plante d'Amérique du Nord, le sumac grimpant. L'urushiol est constitué d'un ensemble de molécules dérivées du catéchol (ortho-diphénol ou benzène-1,2-diol) dont **A** et **B** représentés sur la figure 1. La présence des groupements hydroxyle dans ces dérivés est à l'origine d'allergies et de dermatites par contact cutané.

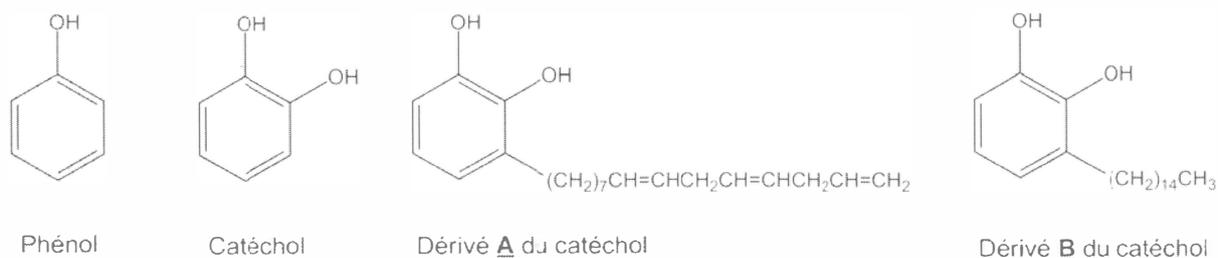


Figure 1 : structures du phénol et de polyphénols

Q1. Expliquer la différence de pK_A entre les couples phénol / ion phénolate ($pK_A = 10$ à 298 K) et cyclohexanol / ion cyclohexanolate ($pK_A = 16$ à 298 K).

Q2. Quel est le nombre maximal de stéréoisomères de configuration du dérivé A du catéchol ? Justifier.

Q3. Proposer un réactif et un catalyseur permettant de transformer le dérivé A en dérivé B. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation. Parmi les termes suivants, quels sont ceux qui caractérisent cette transformation chimique : insertion, élimination, substitution, addition, réarrangement, oxydo-réduction, acido-basique ?

Q4. Pour quelle raison la température de fusion du catéchol ($T_f = 105$ °C sous $P = 1$ bar) est-elle plus faible que celle de son isomère le para-diphénol (ou benzène-1,4-diol) ($T_f = 172$ °C sous $P = 1$ bar) ?

B. Les plantes carnivores se distinguent du reste du règne végétal par leur capacité à attirer, capturer et digérer leurs proies. Ces plantes poussent la plupart du temps dans des sols pauvres en azote, en phosphore et en potassium, comme dans les tourbières. Les plantes carnivores fixent le dioxyde de carbone de l'air, en présence de lumière, et absorbent l'eau et les sels minéraux par leurs racines. Les proies qu'elles capturent ne sont, bien souvent, que des sources complémentaires d'azote, de phosphore, de soufre, de magnésium et de potassium.

On se propose de doser la teneur en élément potassium dans un sol d'Amazonie par la méthode des ajouts dosés. La spectrophotométrie de flamme par absorption atomique permet de quantifier la présence de l'élément potassium. Le **document 1** rend compte de la méthodologie employée.

Q5. Résolution de problème : la teneur en élément potassium dans le sol d'Amazonie étudié est-elle en accord avec la présence d'une plante carnivore ?

Partie 2 - Se défendre dans le monde animal

A. L'insecte de cochenille *Dactylopius coccus Costa* est élevé sur des cactus au Mexique, au Pérou et aux Canaries. Les techniques de culture et d'élevage de la cochenille ont été mises au point par les populations précolombiennes du Mexique qui l'utilisaient pour les peintures, décorations et teintures textiles.

Les femelles adultes sont récoltées juste avant qu'elles ne pondent car c'est à ce stade qu'elles contiennent la plus grande quantité d'acide carminique présent sous forme de sels de potassium. Cet acide les protège des prédateurs.

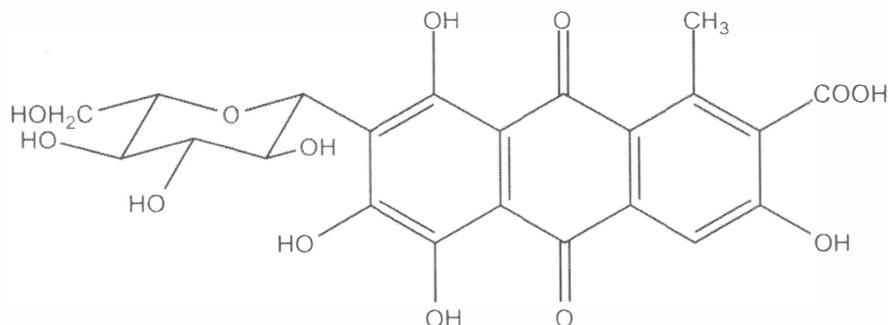


Figure 2 : structure de l'acide carminique

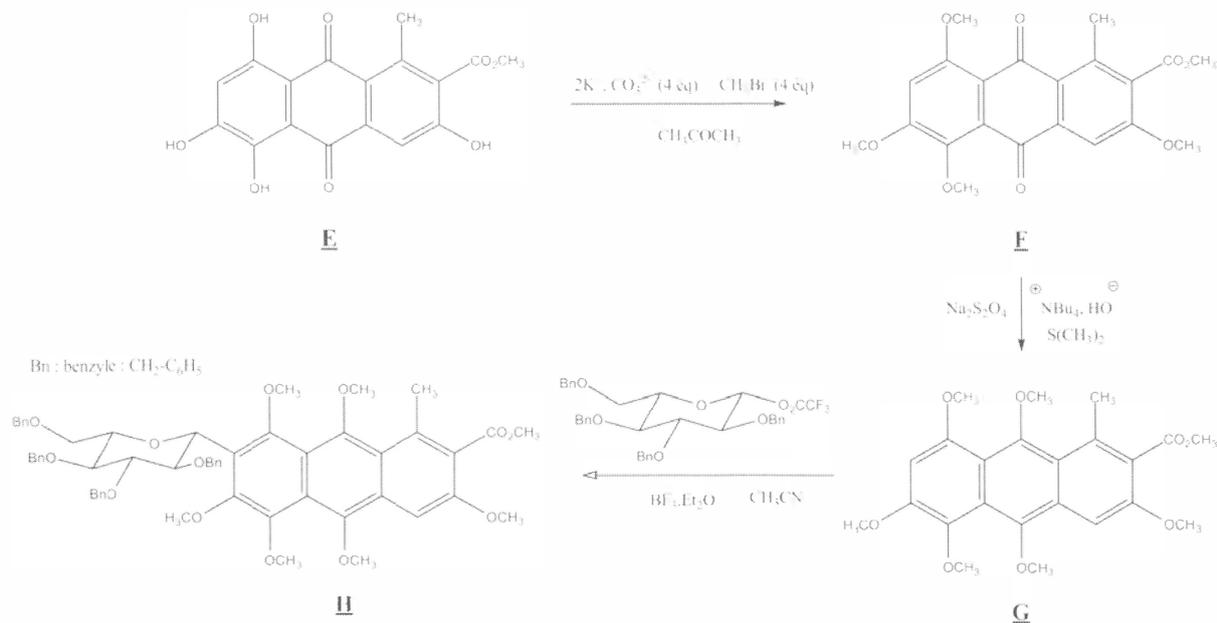
L'acide carminique est le seul colorant d'origine animale autorisé aujourd'hui dans l'industrie alimentaire (E120). Il est précisé sur les emballages si l'acide carminique est d'origine naturelle ou synthétique. Sa synthèse totale a été élaborée en 1991 par des équipes de chercheurs des universités d'Uxbridge et de Milan.

- Q6.** Proposer, en 10 lignes au maximum, une introduction à la partie « couleurs et arts » du programme de première L/ES. Cette introduction, en lien avec l'histoire des sciences, citera quelques repères chronologiques et se conclura par une problématique adaptée.
- Q7.** En écrasant des cochenilles séchées avec un pilon et un mortier en présence d'eau, on récupère après filtration une solution aqueuse de pH = 6. Proposer un protocole expérimental permettant d'isoler l'acide carminique à l'état solide à partir de cette solution.

Trois étapes de la synthèse de l'acide carminique sont décrites figure 3.

- Q8.** On s'intéresse à l'étape de protection des fonctions phénol du substrat **E**. Quel est le rôle de chacune des espèces chimiques : $(2K^+, CO_3^{2-})$, CH_3Br et CH_3COCH_3 , permettant la transformation de **E** en **F** ?
- Q9.** Écrire le mécanisme de la transformation de **E** en **F**. Le substrat **E** sera modélisé par le phénol.
- Q10.** L'acide carminique possède un cycle glucosidique. Comment appelle-t-on la transformation chimique de **G** en **H** ? Sur le **document-réponse N°1**, repérer le site électrophile, le site nucléophile, le solvant, le catalyseur. Écrire la formule semi-développée du sous-produit de cette réaction dans le **document-réponse N°1** ?
- Q11.** Indiquer, en justifiant, parmi les signaux a, b, c et d du spectre RMN ^{13}C du **document 2** le signal correspondant au solvant, puis attribuer les 3 signaux restant aux atomes de carbone de l'acide carminique.
- Q12.** Que signifie l'expression DMSO- d_6 ? Dans le **document 2**, pourquoi le spectre RMN ^{13}C de l'acide carminique dans le DMSO- d_6 n'est-il constitué que de singulets ?

Q13. Dans le cadre d'une séance d'accompagnement personnalisé (AP) avec des élèves de terminale S qui visent une poursuite d'étude en Classes Préparatoires aux Grandes Écoles, indiquer comment le professeur peut exploiter cette suite de réactions pour illustrer le programme de terminale S relatif à la protection d'une fonction en synthèse peptidique (10 lignes maximum).



Bn : benzyle : $CH_2-C_6H_5$

Figure 3 : étapes de la synthèse de l'acide carminique

B. En cas de stress, les coléoptères bombardiers expulsent au niveau de l'abdomen environ 1 mg d'une solution aqueuse brûlante. Cette solution aqueuse est un mélange de composés issus d'une réaction entre l'hydroquinone (notée QH_2) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ce mélange est acheminé en petite quantité dans une chambre de réaction où se situent des enzymes qui catalysent la réaction entre les réactifs présents dans la solution (réaction (a)). Il se forme alors de la quinone (notée Q) et de l'eau.

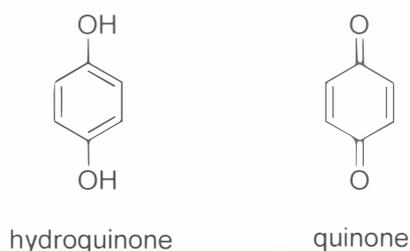


Figure 4 : structures de l'hydroquinone et de la quinone

Simultanément et instantanément, la présence d'autres enzymes catalyse la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en dioxygène gazeux (réaction (b)). L'expulsion du liquide brûlant s'accompagne d'une détonation.

Q14. Donner les deux équations de réaction qui modélisent les transformations (a) et (b).

Q15. Résolution de problème : évaluer la température du liquide éjecté par le coléoptère. On prendra les valeurs de concentration suivantes : $C_{QH_2} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{H_2O_2} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q16. Dans une classe de Terminale S, un professeur fait travailler les compétences de la démarche scientifique. Un élève formule l'hypothèse : « je pense qu'un catalyseur permet d'augmenter le rendement d'une réaction ». À quelle problématique cette hypothèse peut-elle répondre? Décrire une expérience - illustrée d'un exemple précis - permettant de tester cette hypothèse. Au regard de l'expérience proposée, l'hypothèse sera-t-elle vérifiée ? (10 lignes maximum)

Partie 3 - L'homme pour défendre la nature

A. Des ions sulfate SO_4^{2-} sont rejetés dans l'environnement aquatique comme déchets des industries qui emploient des sulfates et de l'acide sulfurique. C'est le cas des industries minières et des fonderies, des usines de papeterie kraft, des usines textiles et des tanneries. L'ion sulfate est l'un des anions les moins toxiques pour l'Homme. Néanmoins, à partir d'un seuil de 500 mg d'ions sulfate par litre, l'eau nécessite d'être traitée.

Le **document 3** décrit le procédé de titrage de l'ion sulfate contenu dans un effluent industriel de tannerie. Le **document 4** traite de la notion d'incertitudes systématiques liées à la verrerie.

Q17. Apporter un regard critique au **document 4**.

Q18. L'eau de l'effluent de tannerie nécessite-elle d'être traitée ? Justifier en effectuant un calcul de concentration assorti d'une incertitude.

Q19. Proposer une structure de Lewis probable pour l'ion sulfate.

Q20. Un professeur qui enseigne en classe de première STL-SPCL souhaite proposer aux élèves une activité de laboratoire sur le titrage des ions sulfate dans l'eau, dans le cadre du module « chimie et développement durable ». Il s'appuie pour cela sur le **document 3**. Cette activité expérimentale est destinée à développer l'autonomie et l'initiative de l'élève. Trois compétences seront évaluées au cours de cette séance.

Donner les éléments ci-dessous constituant l'activité expérimentale attendue par le professeur :

- la problématique contextualisée ;
- le questionnement associé ;
- les compétences évaluées et les modalités de leur évaluation ;
- le (ou les) document(s) fournis aux élèves.

B. La chlorose ferrique est une maladie des plantes qui se caractérise par une décoloration et un jaunissement des feuilles, due à une carence en fer.

Le fer, le magnésium, le manganèse, le zinc, l'azote sont indispensables pour synthétiser la chlorophylle. Si ces éléments manquent dans le sol, la concentration de la chlorophylle sera moindre et la couleur moins verte. Dans le cas de carences nutritionnelles, on utilise des chélates de fer-EDTA (acide éthylène-diamine-tétraacétique) que l'on trouve en agriculture biologique.

La chlorose peut aussi être traitée avec du purin d'ortie, puisque l'ortie est un excellent engrais riche en éléments azote, potassium et fer.

Q21. Écrire la structure électronique fondamentale de l'ion fer (III).

Q22. Un protocole expérimental de dosage des ions Fe^{3+} présents dans le sol par spectrophotométrie UV-Visible a été proposé à des élèves de première STL-SPCL (**document 5**). Sur le **document-réponse N°2**, corriger le compte rendu de l'élève en repérant les erreurs, en annotant la copie et en formulant les conseils appropriés.

Q23. En utilisant un diagramme de prédominance gradué en pSCN, montrer que les conditions expérimentales de l'activité (**document 5**) permettent d'affirmer que le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est majoritaire.

C. Les récifs coralliens souffrent depuis des décennies de l'activité humaine (réchauffement climatique, tourisme, surpêche). De nombreuses initiatives visent à protéger et restaurer ce patrimoine, comme le projet BioRock® décrit dans le **document 7**.

Le sujet du baccalauréat S de septembre 2016, métropole spécialité, traite de ce procédé et propose une résolution de problème. Un extrait est fourni dans le **document 6**. Afin d'évaluer les productions des élèves sur cet exercice, une ébauche de grille est donnée ci-après :

Compétences évaluées et critères	Indicateurs de réussite *	A	B	C	D
Analyser : Organiser et exploiter ses connaissances ou les informations extraites.					
Réaliser : Effectuer des calculs littéraux ou numériques.					
Valider : Faire preuve d'esprit critique.					

*Les indicateurs de réussite sont les éléments que l'évaluateur observe pour évaluer le degré de maîtrise d'un critère. Ils sont propres à l'exercice proposé, ils sont donc contextualisés, concrets et observables. Le niveau A correspond au niveau de maîtrise le plus élevé.

Q24. Pour chaque compétence évaluée, lister deux indicateurs de réussite. La correction détaillée de l'exercice n'est pas demandée.

Q25. Résolution de problème : en vous appuyant sur vos connaissances, toute donnée jugée utile et le **document 7**, estimer le temps à partir duquel la précipitation du carbonate de calcium CaCO_3 s'amorce au voisinage d'une portion de cathode immergée (tige de longueur $L = 1,0 \text{ m}$ et diamètre $d = 5,0 \text{ cm}$).

Fin du sujet

Partie 1 - Se défendre dans le monde végétal

Document 1 : méthode de dosage par spectrophotométrie d'émission de flamme

Spectrophotométrie d'émission de flamme

Certains cations métalliques sont susceptibles d'être excités par une flamme. Des électrons sont amenés à un niveau d'énergie supérieur par chauffage dans la flamme d'un brûleur à gaz, et, lors du retour à l'état fondamental, il y a émission d'énergie lumineuse, sous forme de photons. Pour un métal donné, il y a émission, dans ces conditions, d'un spectre de radiations simples, chacune d'elles correspond à une transition électronique possible.

La spectrophotométrie de flamme est une technique quantitative qui repose sur le fait que l'intensité de la lumière émise est proportionnelle au nombre d'atomes retournés à l'état initial. L'intensité de la lumière émise est donc proportionnelle à la concentration de l'échantillon.

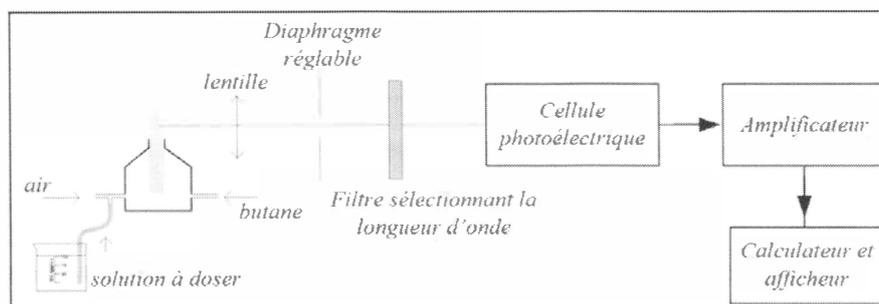


Schéma d'un spectrophotomètre de flamme

Méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés consiste à réaliser une gamme d'étalonnage avec une solution étalon (E) de chlorure de potassium (la concentration massique en ions K^+ est $C_E = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) et la solution à doser (S).

- Placer 1,0 kg de terre d'Amazonie prélevée sous des plantes carnivores dans un béccher contenant 1 litre d'eau.
- Après agitation, filtrer et essorer les particules solides.
- Récupérer le filtrat dans une fiole jaugée de 1,0 L et ajuster au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. On appelle (S) la solution ainsi obtenue contenant les ions potassium à la concentration massique C_K .
- Préparer 5 fioles jaugées de 50,0 mL, verser dans chacune d'elles les volumes de solutions (S) et (E) indiqués dans le tableau ci-dessous, et compléter avec de l'eau déminéralisée :

Fiole n°	0	1	2	3	4
Volume de solution (S) (en mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Volume de solution (E) (en mL)	0	2,5	5,0	7,5	10

- Réaliser les mesures sur chaque fiole de la gamme étalon. Le spectrophotomètre de flamme fournit une réponse, sans unité, notée r_i dont la valeur est proportionnelle à la quantité d'ions potassium : $r_i = a (C_{Ei} + C_S)$ avec C_{Ei} la concentration massique en ions potassium dans la fiole « i », issus de la solution étalon (E) et C_S la concentration massique en ions potassium dans les fioles, issus de la solution (S).

Résultats :

Fiole n°	0	1	2	3	4
Réponse (r_i)	45	52	59	66	74

Référentiels d'analyses

Appréciation	Teneurs en éléments (g/kg de terre fine)				
	N	P	K	Mg	Ca
Faible	< 0,01	<0,002	<0,02	<0,01	<0,03
Moyen	0,01 à 0,015	0,002 à 0,005	0,02 à 0,06	0,01 à 0,03	0,03 à 0,07
Satisfaisant	0,015 à 0,025	0,005 à 0,01	0,06 à 0,08	0,03 à 0,04	0,07 à 0,12
Elevé	0,025 à 0,035	0,01 à 0,015	0,08 à 0,1	0,04 à 0,05	0,12 à 0,15
Très élevé	> 0,035	> 0,015	> 0,1	> 0,05	> 0,15

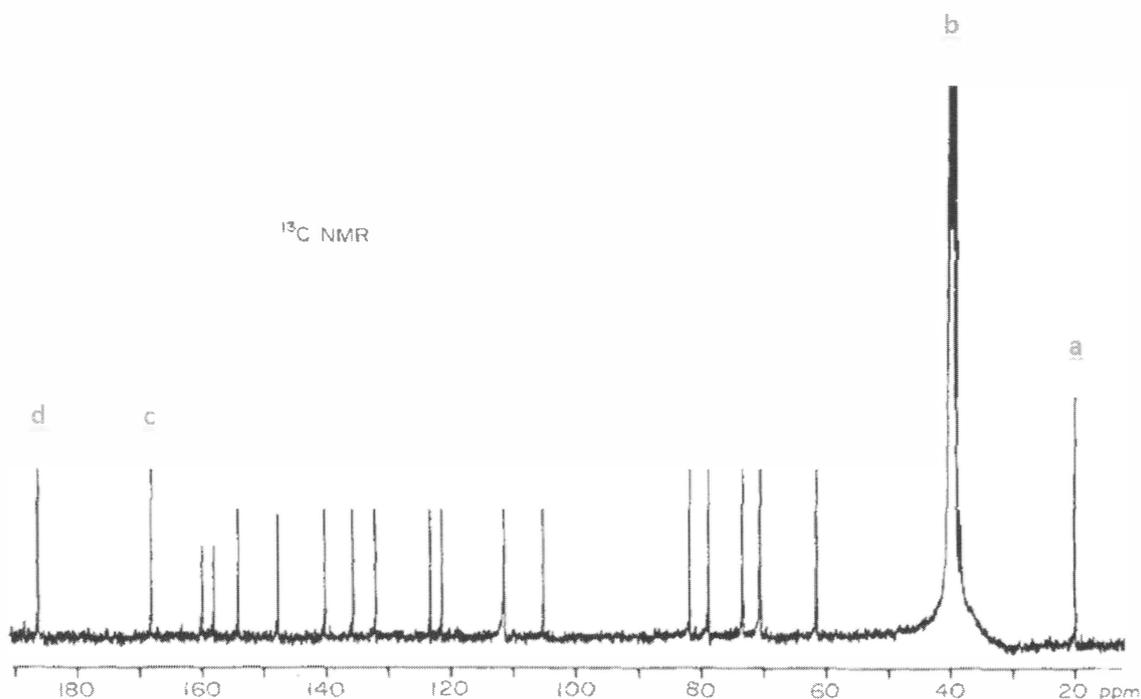
Référentiels d'interprétation des analyses des sols

D'après https://abiocdoc.docressources.fr/doc_num.php?explnum_id=466

Partie 2 - Se défendre dans le monde animal

Document 2 : spectre RMN ^{13}C de l'acide carminique dans le DMSO- d_6 , découplé des protons

Fréquence de l'appareil : 100 MHz
DMSO : diméthylsulfoxyde (CH_3) $_2\text{SO}$



D'après https://www.jstage.jst.go.jp/article/cpb/65/9/65_c17-00404/html/-char/en

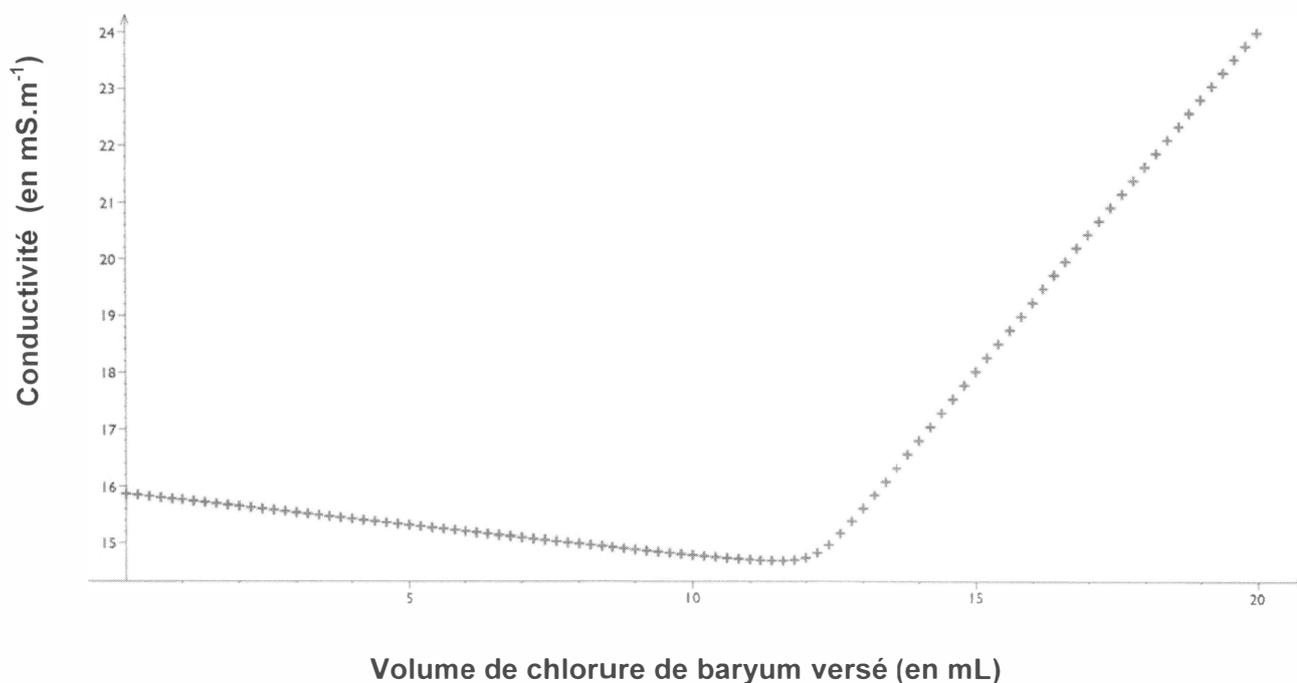
Partie 3 - L'homme pour défendre la nature

Document 3 : titrage conductimétrique des ions sulfate dans un effluent de tannerie

Protocole :

- À l'aide d'une pipette jaugée, prélever un volume d'effluent $V_0 = 20,0$ mL et l'introduire dans un becher.
- Ajouter $V_{\text{eau}} = 100$ mL d'eau distillée.
- Introduire la sonde conductimétrique.
- Sous agitation magnétique, doser par une solution aqueuse de chlorure de baryum ($\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$) à $C = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (incertitude élargie à 68%).
- Mesurer l'évolution de la conductivité.

Résultat : évolution de la conductivité ($\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) en fonction du volume de chlorure de baryum versé (mL)



Document 4 : incertitudes-type (élargie à 68%) de quelques instruments de verrerie, à 20°C

Pipette jaugée		Fiole jaugée	
10	$\pm 0,02$ mL	100	$\pm 0,1$ mL
20	$\pm 0,03$ mL	200	$\pm 0,2$ mL
25	$\pm 0,05$ mL		
Burette graduée		Éprouvette graduée	
25	$\pm 0,05$ mL	100	± 2 mL
50	$\pm 0,1$ mL		

Dosage des ions fer (III) contenus dans un sol

I. Principe du dosage

Les ions thiocyanate SCN^- réagissent quantitativement avec les ions fer (III) pour former un complexe coloré $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Cette coloration permet de faire un dosage spectrophotométrique des ions fer (III). L'acide chlorhydrique sert à maintenir le milieu suffisamment acide pour empêcher la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III).

II. Mode opératoire

1. Préparation d'une gamme étalon

Dans chaque fiole jaugée de volume $V_F = 50,0 \text{ mL}$, introduire :

- un volume V_i d'une solution d'ions Fe^{3+} de concentration $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- 1 mL d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} ,
- 1 mL de solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 2 mol.L^{-1} ,
- le volume d'eau nécessaire pour compléter au trait de jauge chaque fiole jaugée.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_i (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

2. Dilution de la solution (S)

De l'eau riche en ion ferrique a été récupérée d'une nappe phréatique. On appelle (S) cette solution. Dans une fiole jaugée (F) de $50,0 \text{ mL}$, introduire :

- $25,0 \text{ mL}$ de solution (S),
- 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol L^{-1} ,
- 1 mL de solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 2 mol L^{-1} ,
- le volume d'eau nécessaire pour compléter au trait de jauge la fiole.

3. Mesure des absorbances

Relever l'absorbance A_i de chaque solution de la gamme étalon réalisée ainsi que l'absorbance A_F de la solution contenue dans la fiole (F) préparée par dilution de la solution (S). La longueur d'onde de travail est fixée à 480 nm .

Agiter systématiquement les fioles avant chaque mesure. Si une mesure est refaite, utiliser un nouveau prélèvement après avoir agité la fiole.

III. Questions

1. On appelle C_i la concentration en ions Fe^{3+} dans la fiole n°i. Calculer C_i pour chaque solution de la gamme en justifiant au moins un calcul.
2. Tracer la courbe d'étalonnage.
3. Donner l'expression de la loi de Beer-Lambert en définissant chaque terme et en donnant son unité.
4. Justifier le choix de la solution n°0 pour faire le zéro.
5. Déterminer la concentration C_F en ions Fe^{3+} dans la fiole jaugée.
6. En déduire la concentration C_{Fe} en ions Fe^{3+} dans (S).

Document 6 : extrait du sujet de bac septembre 2016, série S, métropole

À Bali, la croissance moyenne du squelette des coraux est de l'ordre de 2 mm par an. Une équipe de chercheurs souhaite fabriquer un récif corallien artificiel grâce à la technique « BioRock ». Ils ont besoin pour cela de déposer du carbonate de calcium sur des structures métalliques. Le montage réalisé est le suivant, l'installation est électrifiée sous une tension de 3,0 V et un courant de 10 A.

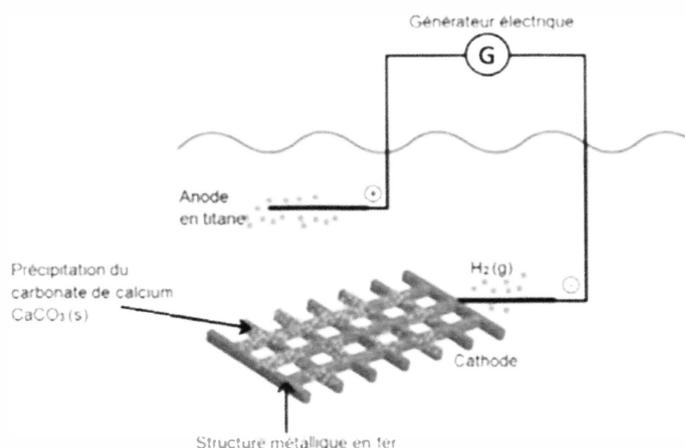
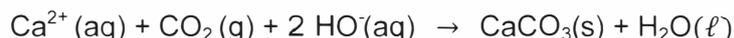


Figure 1. Schéma du dispositif installé à Permutaran à Bali.
D'après <http://www.globalcoral.org/>

- Formation du carbonate de calcium CaCO_3 :

Le dioxyde de carbone CO_2 présent dans l'atmosphère et dissous dans l'eau ainsi que les ions Ca^{2+} présents naturellement dans l'eau de mer réagissent avec les ions HO^- produits par l'électrolyse (une mole d'électron forme une mole de HO^- au voisinage de la cathode) pour donner le carbonate de calcium selon la réaction suivante :



- Intensité du courant électrique :

Lors de la réaction d'oxydoréduction, la relation liant l'intensité I du courant électrique et la charge électrique échangée Q pendant une durée Δt est $Q = I \times \Delta t$ où I s'exprime en ampère (A), Q en coulomb (C) et Δt en seconde (s).

Données :

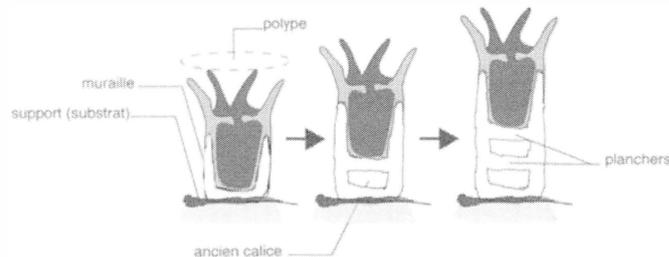
- Masse molaire : $M(\text{CaCO}_3) = 100,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique du carbonate de calcium : $\rho = 2,9 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Une mole d'électrons possède une charge électrique égale en valeur absolue à $9,65 \times 10^4 \text{ C}$.

1. Calculer la quantité de matière d'électrons, en moles, nécessaire à l'obtention d'une masse $m = 1,0 \text{ g}$ de carbonate de calcium.
2. À partir des documents fournis, calculer la durée d'électrolyse nécessaire à la réalisation d'un dépôt artificiel de carbonate de calcium de 2 mm d'épaisseur sur une surface métallique de 4 m^2 .

Document 7 : le projet Biorock®

Structure du corail

Les coraux sont des animaux coloniaux même s'il existe des coraux solitaires. L'unité de base est le polype, une petite amphore dont l'unique ouverture, la bouche, est entourée de tentacules. Les polypes dérivent les uns des autres et restent liés entre eux : ils peuvent échanger nutriments et informations. Ainsi, ils constituent une colonie qui élabore le squelette calcaire de formule CaCO_3 sur lequel elle repose : chaque polype possède une loge ou calice dans laquelle il peut se rétracter. La forme et les ornements des calices, leur disposition les uns par rapport aux autres sont des caractères permettant l'identification des espèces.



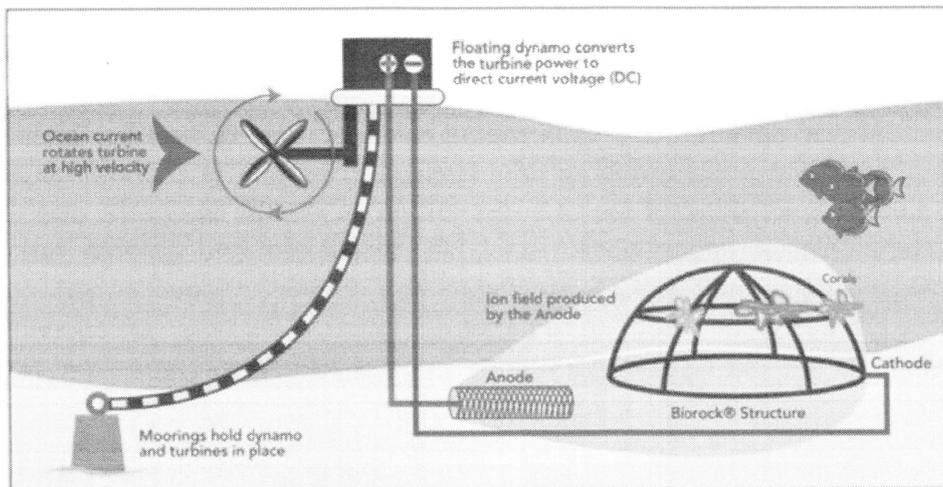
Le projet BioRock®

La pêche au cyanure et le réchauffement climatique ont mis en danger les récifs coralliens de l'île de Bali. En 2008, une prise de conscience des autorités a conduit au projet BioRock® dont le but est de créer des récifs artificiels par accrétion minérale électrolytique. La méthode repose sur la réaction d'électrolyse de l'eau de mer pour favoriser la croissance et la survie des coraux, en leur économisant l'énergie pour la fabrication de leur squelette de carbonate de calcium CaCO_3 .

Une cage en fer (cathode) et une anode de titane sont immergées et reliées à un générateur alimenté par des panneaux solaires. On observe une augmentation du pH au voisinage de la cathode, sur une épaisseur d'environ 1,0 millimètre. Localement, la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} augmente. La précipitation du squelette calcaire s'amorce dès lors que le pourcentage d'ions carbonate au voisinage de la cathode a dépassé les 5% de la quantité totale en solutés carbonatés.

La partie cathodique des cages se recouvre très rapidement de carbonate de calcium solide. Les cages seront ensuite lentement repeuplées par des organismes vivants. La couverture corallienne a mis 4 ans à recoloniser le site de Permuteran, soit 5 fois plus vite que dans un récif naturel.

Self-Powered BIOROCK® Structure



Le site de Permuteran (mer de Bali, Indonésie)



Cage immergée à 4 m de profondeur

Photo de l'installation au sol

Caractéristiques de la mer de Bali :

- température moyenne : 28°C
- pH moyen : 7,6
- Concentration molaire de quelques ions en mol.L⁻¹

Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	K ⁺
5,3.10 ⁻¹	4,8.10 ⁻¹	2,6.10 ⁻²	5,3.10 ⁻²	2,2.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²

Extraits de programmes de l'Education Nationale

Extraits du programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie de Terminale S. Bulletin Officiel spécial n°8 du 13 octobre 2011

Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Sélectivité en chimie organique Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations : - sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs, - sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique, pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.</p> <p><i>Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole. Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.</i></p>

Temps, mouvement et évolution

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse Réactions lentes, rapides : durée d'une réaction chimique.</p> <p>Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction.</p> <p>Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.</p>	<p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant. Déterminer un temps de demi-réaction.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur. Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.</i></p>

Extrait du programme du module Chimie et Développement Durable de Première STL –
SPCL Bulletin Officiel spécial n°3 du 17 mars 2011

Sciences physiques et chimiques en laboratoire - classe de 1ère de la série STL
Chimie : enjeux sociétaux, économiques et environnementaux

Notions et contenus	Capacités
<p>Champs d'application de la chimie et évolution des techniques</p> <p>Champs d'application de la chimie.</p> <p>Aspects historiques et économiques.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Citer : <ul style="list-style-type: none"> . l'intervention de la chimie dans divers domaines de la vie courante ; . l'évolution d'une technique au cours des siècles ; . des choix opérés pour répondre à des besoins sociétaux et/ou économiques. - Prendre conscience du lien entre science et technique.

Analyses physico-chimiques

Notions et contenus	Capacités
<p>Dosages par titrage</p> <p>Équivalence d'un titrage.</p> <p>Titrages directs et indirects.</p> <p>Réactions support de titrage : - oxydation-réduction (espèces colorées en solution) : - acide-base (suivis conductimétrique et pHmétrique).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Définir l'équivalence d'un titrage. - Citer les espèces présentes dans le milieu réactionnel au cours du titrage. - Déterminer la concentration d'une solution inconnue à partir des conditions expérimentales d'un titrage. - Suivre et concevoir un protocole de titrage direct et de titrage indirect d'espèces colorées. - Réaliser des titrages suivis par conductimétrie et par pHmétrie. - Interpréter qualitativement l'allure des courbes de titrages conductimétriques. - Citer et écrire les formules chimiques de quelques espèces usuelles : <ul style="list-style-type: none"> . acides (acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide chlorhydrique, acide éthanoïque) ; . bases (ion hydroxyde, soude et potasse, ammoniac) ; . oxydants (ion permanganate, ion peroxydisulfate, diiode, dioxygène, eau oxygénée) ; . réducteurs (ion thiosulfate, ion sulfite, ions iodure, métaux courants).
<p>Dosages par étalonnage</p> <p>Échelle de teintes.</p> <p>Spectrophotométrie.</p> <p>Densimétrie.</p> <p>Réfractométrie.</p> <p>Chromatographie sur colonne.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Concevoir un protocole pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par une gamme d'étalonnage. - Tracer et exploiter une courbe d'étalonnage. - Utiliser la loi de Beer-Lambert. - Réaliser et exploiter quantitativement une chromatographie sur colonne.

Mesure et instrumentation - classe de 1ère de la série STL

Notions et contenus	Compétences
Mesure et incertitudes de mesure	
Définitions	Utiliser le vocabulaire de base de la métrologie.
Notions d'erreurs.	Identifier les limites du mesurage (étendue de mesure, seuil de détection, seuil de quantification, etc.). Identifier les différentes sources d'erreur lors d'une mesure (mesurage).
Notion d'incertitude.	Évaluer les incertitudes associées à chaque source d'erreur. Comparer le poids des différentes sources d'erreur. Évaluer l'incertitude d'une mesure : - à partir de la documentation du constructeur ; - à l'aide d'une formule d'évaluation (fournie à l'élève) ; - donnée par un instrument analogique. Évaluer la valeur moyenne et l'écart-type expérimental d'une série de mesures effectuées dans des conditions de répétabilité. Évaluer l'incertitude de répétabilité à l'aide d'une formule d'évaluation (fournie à l'élève).
Expression et acceptabilité du résultat.	Exprimer le résultat d'un mesurage par une valeur mesurée et une incertitude de mesure associée à un niveau de confiance. Définir les mesurages à conserver en fonction d'un critère donné. Faire des propositions pour améliorer la démarche. Vérifier un résultat de mesurage à l'aide d'un étalon. Évaluer l'exactitude de la mesure (fidélité et justesse).

Extrait du programme d'enseignement spécifique de sciences en classe de Première des séries économique et sociale et littéraire (Première L/ES)
Officiel spécial n°9 du 30 septembre 2010

B.O.

Bulletin officiel spécial n° 9 du 30 septembre 2010

NOTIONS ET CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>Couleurs et arts Colorants et pigments. Approche historique. Influence d'un ou plusieurs paramètres sur la couleur de certaines espèces chimiques</p> <p>Synthèse soustractive ; synthèse additive. Application à la peinture et à l'impression couleur</p> <p>Acquis du collège : lumière blanche composée de lumières colorées, couleur d'un objet, synthèse additive, synthèse d'une espèce chimique</p> <p>Limites : L'appui sur des maladies et des anomalies n'implique pas une connaissance exhaustive de celles-ci. On n'aborde ni l'organisation détaillée de la rétine ni le fonctionnement des photorécepteurs. On signale simplement l'élaboration globale d'un message nerveux acheminé par le nerf optique. Il ne s'agit pas d'une étude exhaustive des techniques d'exploration du cerveau, des cas cliniques, des maladies et des anomalies de la vision. On n'étudie ni la localisation relative des aires V1 à V5, ni leurs spécialisations, ni les mécanismes précis de la mémoire ou du langage</p>	<p>Rechercher et exploiter des informations portant sur les pigments, les colorants et leur utilisation dans le domaine des arts Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la présence de différents colorants dans un mélange Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur la couleur d'espèces chimiques</p> <p>Distinguer synthèses soustractive et additive Exploiter un cercle chromatique. Interpréter la couleur d'un mélange obtenu à partir de matières colorées.</p>

Dosage par étalonnage

Notions et contenus	Capacités exigibles
Conductimétrie : conductance, conductivité, conductivité ionique molaire.	<ul style="list-style-type: none"> - Proposer un protocole pour identifier les paramètres d'influence sur la conductance - Utiliser un conductimètre pour mesurer la conductivité d'une solution. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour comparer qualitativement des conductivités ioniques molaires d'anions et de cations : confronter les classements expérimentaux obtenus à ceux issus des tables de données. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par comparaison à une gamme d'étalonnage.
Dosage rapide par confrontation à une échelle de teintes : bandelettes et pastilles commerciales.	<ul style="list-style-type: none"> - Mettre en œuvre un protocole de dosage rapide et comparer ses avantages et ses inconvénients en termes d'efficacité et de justesse.

Dosage par titrage

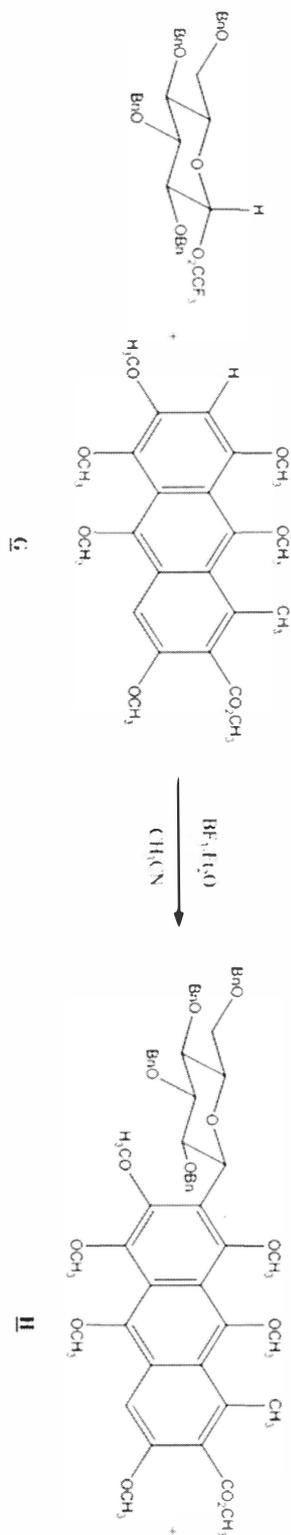
Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions support de titrage : précipitation (suivi par conductimétrie).	<ul style="list-style-type: none"> - Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en jeu une réaction de précipitation suivie par conductimétrie. - Interpréter qualitativement l'allure de la courbe de titrage par suivi conductimétrique en utilisant des tables de conductivités ioniques molaires et en déduire le volume à l'équivalence du titrage.
Titrage avec indicateurs colorés Indicateur coloré acido-basique ; zone de virage. Choix d'un indicateur pour un titrage donné. Indicateur coloré de précipitation.	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître expérimentalement et dans la description d'un protocole un indicateur coloré acido-basique. - Tracer le diagramme de prédominance des deux formes d'un indicateur coloré pour en déduire la zone de virage. - Justifier le choix d'un indicateur coloré pour un titrage donné à partir de la courbe de titrage pHmétrique et/ou des diagrammes de prédominance. - Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en œuvre un indicateur coloré. Repérer expérimentalement l'équivalence. Interpréter le comportement de l'indicateur dans le cas du titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr. - Réaliser et exploiter un titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr.

Analyse qualitative et structurale

Notions et contenus	Capacités exigibles
Analyse qualitative : tests de reconnaissance, témoin. Analyse structurale : spectroscopie UV-visible, IR, RMN.	<p>À l'aide de tables de données, de spectres ou de logiciels :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Proposer un protocole d'analyse qualitative pour valider une hypothèse émise sur la présence d'une espèce chimique. - Exploiter des spectres UV-visible pour caractériser une espèce chimique et choisir une longueur d'onde d'analyse quantitative. - Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR. - Relier un spectre de RMN à une molécule donnée.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Document-réponse N°1 à rendre avec la copie :



Sous produit

Document-réponse N°2 à rendre avec la copie :

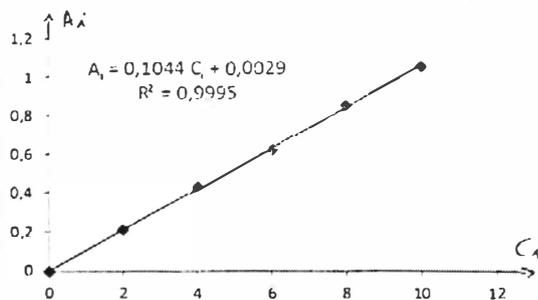
III - Questions

1. $C_i = C \times \frac{V_i}{V_F}$

Exemple - $C_2 = C \times \frac{V_2}{V_F} = 100 \times \frac{2,0}{50,0}$
 $= \underline{4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$

2.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_i (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
C_i (mgL ⁻¹)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A_i	0	0,21	0,43	0,62	0,85	1,04



3. $A_i = \epsilon \times l \times C_i$
 (avec ϵ en L.mol⁻¹.cm⁻¹ et C_i en mg.L⁻¹)

4. La solution n°0 contient de l'eau pour faire le zéro.

5. D'après le graphique $A_i = 0,1044 C_i + 0,0029$

$A_F = 0,67$ donc $\frac{0,67 - 0,0029}{0,1044} = C_F$

$C_F = \underline{6,389 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$

6. $C_{Fe^{3+}} = \underline{6,389 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$