

CALCULATRICE AUTORISEE

Durée : 3h30min
(Tiers-temps : 4h40 min)

Les portables, montre connectée ... seront placés dans le sac ou cartable

Le sac sera déposé aux extrémités de la salle

Aucun échange de matériel au cours de l'épreuve
(calculatrice, gomme, effaceur, ...)

Cette feuille A3 servira de brouillon

CONTENU :

	Titre	Points	Enoncé pages	Annexe pages
I	Propriétés des alcools	8	2	6-7-8
II	L'écholocation des chauves-souris	7	3-4	8
III	Non-Spécialistes : Contrôle de qualité en agroalimentaire	5	5	9
III	Spécialistes : Surveillance de la qualité d'une eau : titrage d'un pesticide, l'acifluorfen	5	Sur feuille indépendante	

Toute démarche même partielle pourra être valorisée.

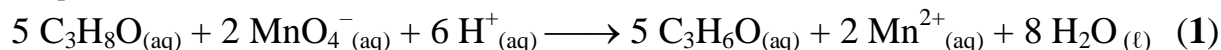
I. Propriétés des alcools (8 points)

- Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

1. Cinétique d'oxydation d'un alcool

- Dans cette partie de l'exercice, on étudie l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate MnO_4^- (aq). Cette réaction aboutit lentement à la formation de la propanone.

L'équation (1) associée à la réaction s'écrit :



- La transformation associée sera considérée comme totale (l'avancement final est égale à x_{max}).

➤ Préparation du mélange réactionnel

- A la température de 20° C, on introduit dans un erlenmeyer 50,0 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide sulfurique en excès.
- On place l'erlenmeyer sous agitation magnétique.
- A l'instant $t = 0$, on ajoute 0,78 g de propan-2-ol au contenu de l'erlenmeyer.

➤ Étude de l'évolution de l'avancement

- Afin de représenter la courbe qui traduit l'évolution de l'avancement x de la réaction au cours du temps, on prélève à une date t , un petit volume du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher et on ajoute de l'eau glacée. On détermine ensuite, par dosage, la concentration molaire des ions permanganate contenus dans ce prélèvement pour pouvoir déterminer l'avancement x de la réaction étudiée. On renouvelle l'opération à différentes dates et on obtient la courbe fournie **en annexe page 6**.

➤ Données :

- Propan-2-ol : Masse molaire : $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Couples oxydant/réducteur qui interviennent : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (aq) et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} / \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (aq).

1.1. Donner les formules semi-développées du propan-2-ol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) et de la propanone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Donner leur formule topologique. Encadrer la fonction caractéristique de chaque molécule en la nommant.

1.2. Pourquoi a-t-on versé dans chaque prélèvement de l'eau glacée ?

1.3. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction et montrer que l'équation d'oxydation de l'alcool est bien : $5\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \quad (1)$

1.4. Calculer les quantités de matière initiales n_1 des ions MnO_4^- (aq) et n_2 du propan-2-ol. Quel est le réactif limitant ? Utiliser éventuellement le tableau d'avancement **donné page 7**.

1.5. Montrer que la valeur de x_{max} est égale à 2,6 mmol (on rappelle que la réaction est totale).

1.6. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ puis déterminer graphiquement sa valeur sur la courbe fournie **en annexe page 6**.

1.7. On réalise la réaction à une température 40°C. Représenter sur **l'annexe page 6** l'allure de l'avancement x en fonction du temps.

2. Les dangers de l'alcool

➤ Document 1

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH).

www.sfa-ispa.ch

Alcool pur : éthanol C_2H_6O $\xrightarrow{\text{Enzyme ADH}}$ éthanal C_2H_4O $\xrightarrow{\text{dégradation ultérieure}}$ Synthèse du cholestérol

- On se propose d'étudier la structure des molécules d'éthanol et d'éthanal par spectroscopie.
- 2.1. Montrer par un calcul de longueur d'onde que le spectre est bien réalisé en infrarouges.
- 2.2. En utilisant les données spectroscopiques du **document 4 page 7**, associer le spectre infrarouge IR1 de **la page 6** et le spectre infrarouge IR2 de **la page 7** à la molécule correspondante en justifiant.
- 2.3. En utilisant **le document 5 page 8**, associer chaque signal aux groupes d'atomes d'hydrogène de la molécule d'éthanol. Justifier les grandeurs h_1 , h_2 et h_3 de la courbe d'intégration pour chaque signal.

II. L'écholocation des chauve-souris (7 points)

- Connaissant la hauteur et la durée des cris d'une chauve-souris, la longueur de ses ailes et la taille de ses oreilles, on peut deviner dans quel habitat elle recherche de préférence ses proies.
 - **Les cris** - Pourquoi la chauve-souris recourt-elle aux ultrasons, plutôt qu'à des sons « ordinaires » ? La physique l'explique. Plus un son est grave, plus sa longueur d'onde est grande. Elle peut devenir si grande qu'un objet de taille réduite ne sera même pas touché par l'onde, et ne renverra donc pas d'écho, bien que situé dans le champ sonore. L'onde passe au-dessus ou au-dessous de l'objet, sans le toucher. Ainsi, pour qu'une proie soit détectable, elle doit avoir une dimension voisine du double de la longueur d'onde des ultrasons émis.
 - **Des marteaux-piqueurs volants** - Plus un son est aigu, plus sa portée est réduite. Une manière de contourner cette difficulté est de crier fort, et c'est exactement ce que font les chauves-souris ! Le record s'élève à plus de 100 décibels - davantage qu'un marteau-piqueur ! Nous pouvons donc nous réjouir de ne pas percevoir les cris des chauves-souris...
 - **Détection des distances** - Pour estimer la distance à un objet (obstacle fixe, proie...), les organes sensoriels de la chauve-souris enregistrent le retard de l'écho par rapport à l'émission du signal. Elles émettent des sons très brefs, de l'ordre de quelques millisecondes, afin que l'écho ne soit pas « noyé » dans le bruit ambiant.
 - **Détection de la vitesse** - La chauve-souris perçoit sa vitesse relative par rapport à un objet grâce au décalage de fréquence du signal réfléchi dû à l'effet Doppler. Les battements d'aile d'une proie produisent un décalage des fréquences par effet Doppler oscillant qui se superposent au décalage général engendré par les obstacles fixes environnants. Chez certaines espèces, pour faciliter la détection de ces oscillations, il existe un système de compensation : ces espèces modifient la fréquence d'émission pour que la fréquence du signal réfléchi par les obstacles fixes soit ramenée à une fréquence de référence, celle qui est émise lorsque la chauve-souris est immobile, et pour laquelle la sensibilité est maximale.

- **Données** : Vitesse du son (ou des ultrasons) dans l'air : $v_{\text{son}} = 340 \text{ m.s}^{-1}$. Célérité de la lumière : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Intensité sonore de référence $I_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$; $L = 10 \times \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$;

Séquelles irréversibles du tympan si l'intensité sonore $I > 10^{-3} \text{ W.m}^{-2}$

Si $y = \log(x)$ alors $x = 10^y$; $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$; $\log(a/b) = \log(a) - \log(b)$

1. Propriétés des ondes ultrasonores

- 1.1. Qu'appelle-t-on « cris ultrasonores » ? Est-ce une onde longitudinale ou transversale ?
- 1.2. À partir du **doc.6 en annexe page 8**, déterminer la fréquence du signal émis par les chauves-souris. Faire apparaître sur le document votre mesure pour déterminer T.
- 1.3. Calculer la longueur d'onde correspondante, puis en déduire la dimension d'une proie pour qu'elle soit détectable.

2. Intensité sonore

- 2.1. Déterminer l'intensité sonore produite par les cris d'une chauve-souris. Conclure.

3. Calcul de distance

- 3.1. Schématiser les ondes émises et reçues par une chauve-souris qui se rapproche d'un obstacle fixe. Puis, expliquer comment la chauve-souris peut ainsi estimer les distances.
- 3.2. En utilisant le **doc.7 en annexe page 8**, calculer la distance séparant la chauve-souris du mur.

4. Effet Doppler oscillant

- 4.1. Donner un exemple d'utilisation de l'effet Doppler dans le domaine des ondes électromagnétiques.
- 4.2. Lorsque la chauve-souris se rapproche d'un mur, l'écho perçu a-t-il une fréquence plus grande, identique ou plus faible que celle du signal émis ? Justifier sans calcul.

5. Effet Doppler

- On propose deux relations pour l'expression de la fréquence perçue f_R par une chauve-souris se dirigeant vers un mur à la vitesse de $v = 18 \text{ km.h}^{-1}$. On note f_0 la fréquence du signal émis.

$$\textcircled{1} f_R = \left(\frac{v_{\text{son}} - v}{v_{\text{son}} + v} \right) \times f_0$$

$$\textcircled{2} f_R = \left(\frac{v_{\text{son}} + v}{v_{\text{son}} - v} \right) \times f_0$$

$$\textcircled{3} v = v_{\text{son}} \times \frac{\Delta f}{2f_0}$$

- 5.1. Laquelle des relations $\textcircled{1}$ ou $\textcircled{2}$ est utilisable dans le cas décrit ? Justifier.
- 5.2. Calculer la fréquence de l'écho reçu lorsque le signal émis a pour fréquence 62 kHz.
- 5.3. En utilisant une des expressions précédentes, calculer la vitesse d'une proie par rapport à la chauve-souris, lorsque celle-ci perçoit un décalage de fréquence $\Delta f = 880 \text{ Hz}$ pour un ultrason émis à la fréquence $f_0 = 93 \text{ kHz}$.
- 5.4. Combien de temps va mettre la chauve-souris pour rattraper sa proie, supposée située à 8,5 m en ligne droite ?

III. Non-Spécialistes seulement : Contrôle de qualité en agroalimentaire (5 points)

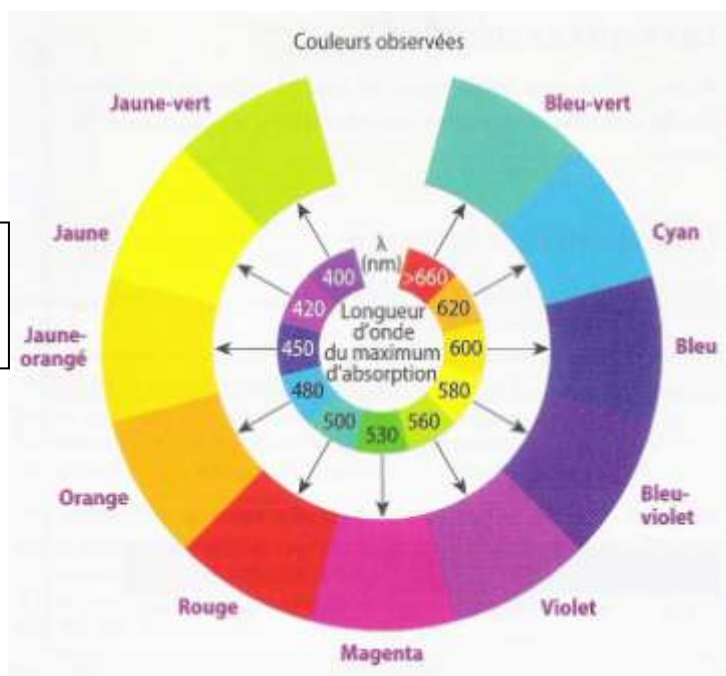
- Un macaron est coloré au rouge Ponceau. On désire savoir si le fabricant respecte la législation en vigueur sur l'utilisation des colorants.
- Le macaron de masse $m = 15$ g est lyophilisé puis réduit en poudre dans un mortier. Après solvatation (dissolution dans l'eau) et filtration sur Büchner, on obtient 25 mL de filtrat. On considère que la totalité du rouge Ponceau est récupérée dans cette solution aqueuse.

1. Questions préliminaires

- 1.1. D'après son nom le colorant semble rouge. Cette affirmation est-elle en accord avec **le document 8 page 9** ? Justifier.

Au centre : longueur d'onde du maximum d'absorption

A l'extérieur : couleur observée



- 1.2. A l'aide **des documents 8, 9 et 10 page 9**, les colorants alimentaires sont généralement désignés par la lettre E, suivie d'un nombre. Sous quelle dénomination a-t-on référencé le rouge Ponceau. Justifier

2. Loi de Beer-Lambert

- 2.1. Ecrire une expression littérale de la loi de Beer-Lambert et nommer chaque grandeur.

- Après avoir fabriqué une gamme de solutions étalons contenant ce colorant, on mesure leur absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 510$ nm

C_m (mg/L)	0	10	20	30	40
A	0	0,41	0,82	1,23	1,64

- On remplit avec le filtrat une cuve de largeur $\ell = 1,0$ cm et on mesure son absorbance : $A = 0,94$ avec $\lambda = 510$ nm

- 2.2. La courbe $A = f(C_m)$ est une droite linéaire. Déterminer le coefficient directeur de cette droite. Le tracé de la droite n'est pas demandé.

- 2.3. En déduire la concentration massique C'_m en rouge Ponceau du filtrat.

- 2.4. Calculer la concentration molaire C' en rouge Ponceau du filtrat.

Donnée : masse molaire du rouge Ponceau : $M = 604$ g/mol.

- 2.5. Calculer le coefficient d'absorption molaire ϵ_λ du rouge Ponceau. Préciser l'unité du résultat.

3. Conclusion

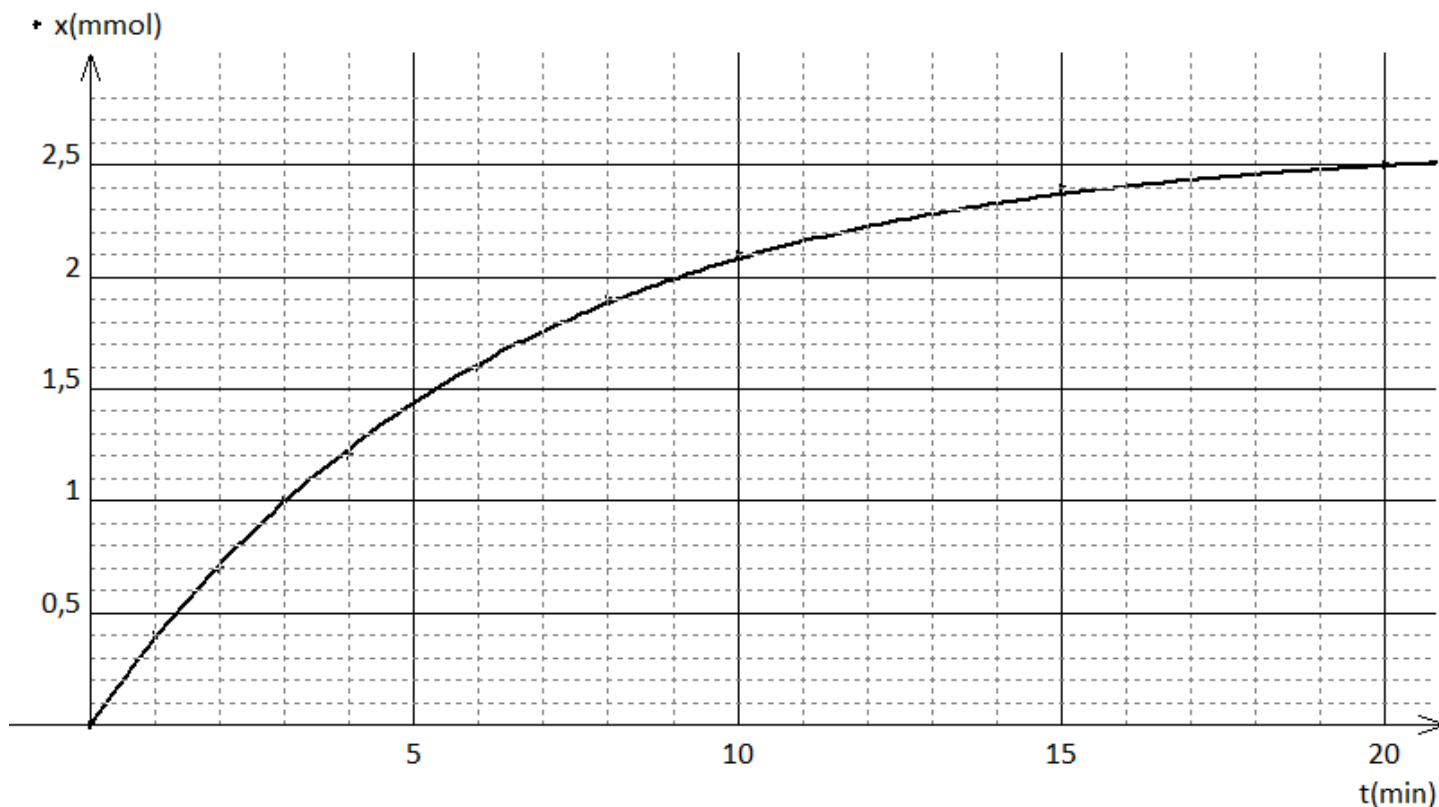
- La législation impose de ne pas dépasser 50 mg de rouge Ponceau par kilogramme d'aliment.

- 3.1. Préciser si la législation est respectée pour le rouge Ponceau dans le cas du macaron.

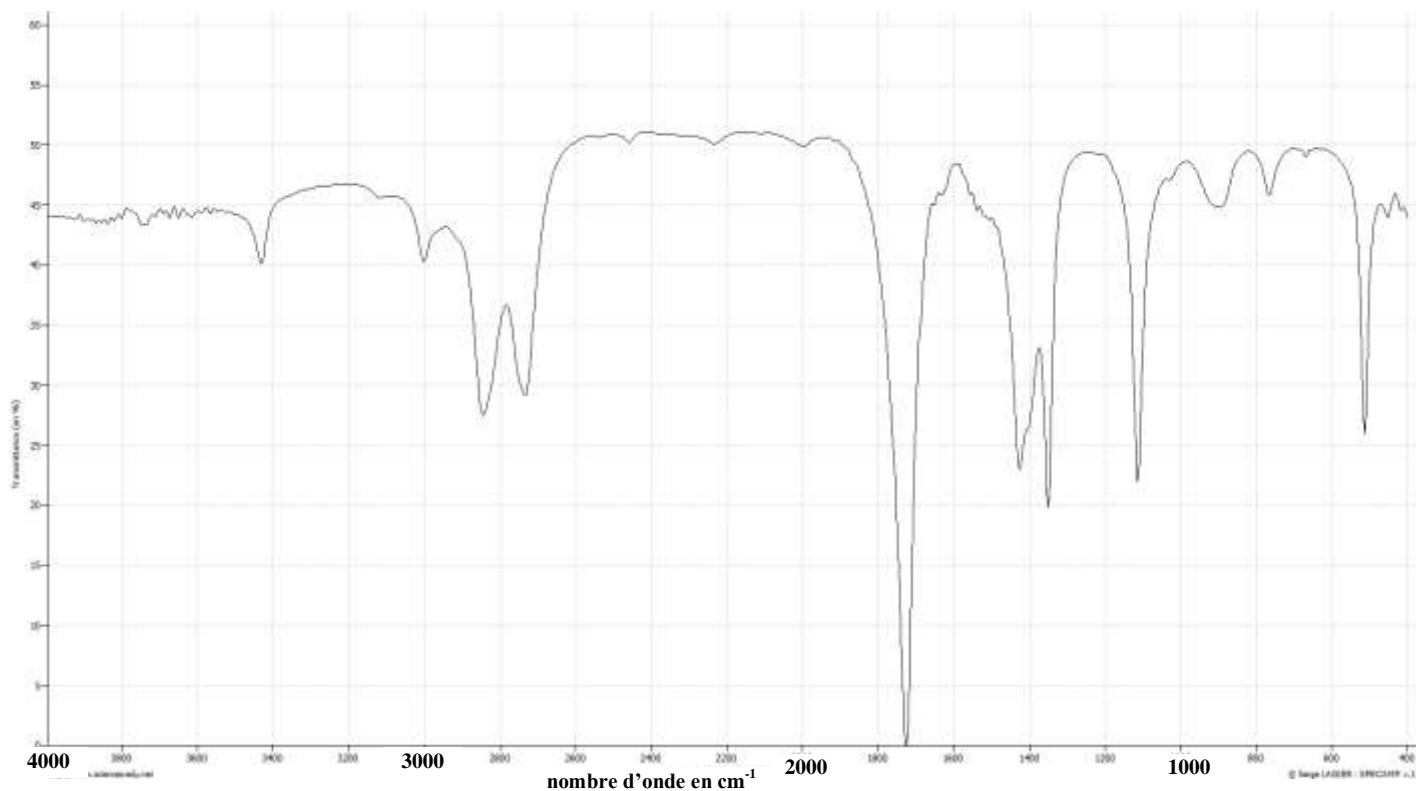
Tout début de raisonnement sera valorisé.

ANNEXE

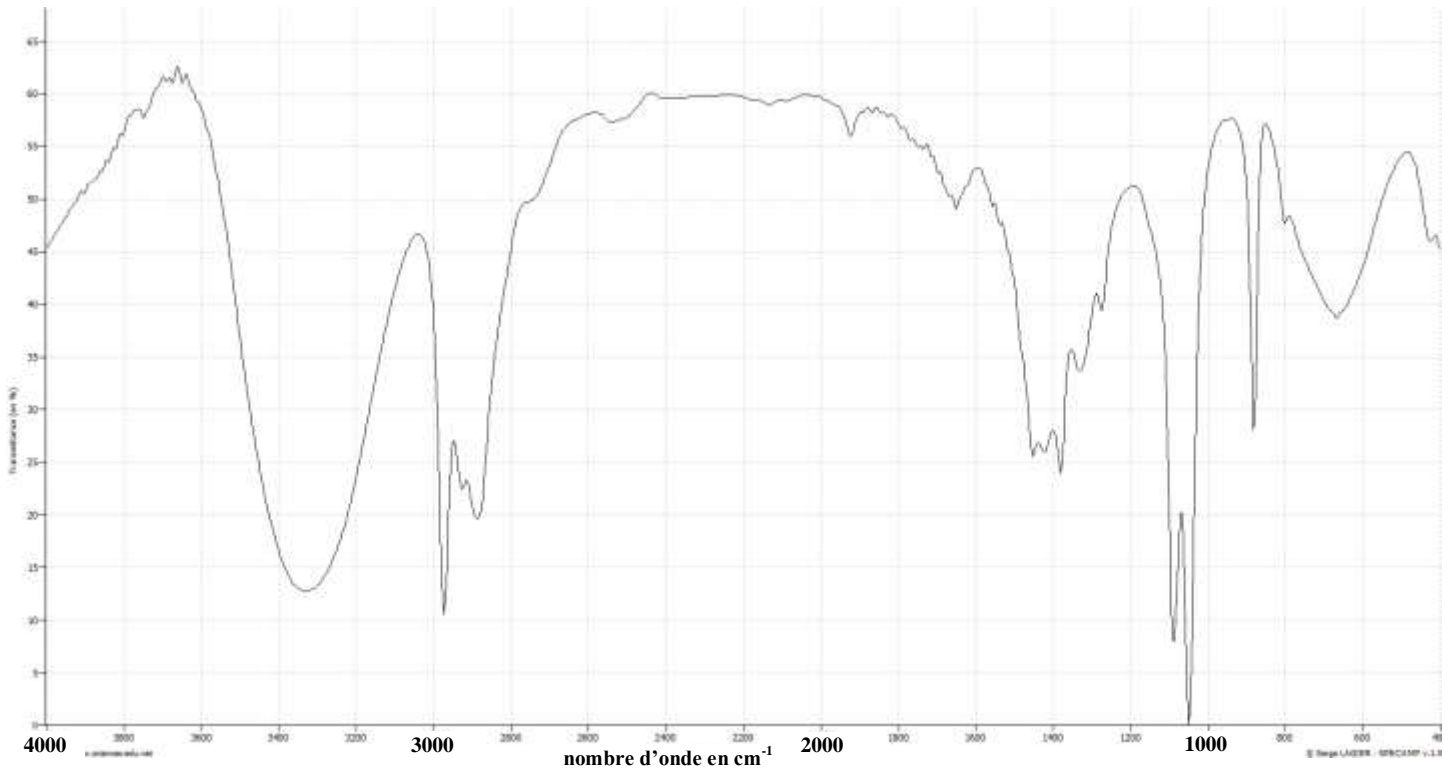
➤ **Document 1** : Courbe représentant l'évolution de l'avancement x de la réaction d'oxydation en fonction du temps



➤ **Document 2** : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1



➤ **Document 3** : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2



<http://www.sciences-edu.net>

➤ **Document 4** : Table de données pour la spectroscopie IR

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
-O-H _{libre}	3 580 à 3 650	F ; fine
-O-H _{lié}	3 200 à 3 400	F ; large
N - H	3 100 à 3 500	M
$\text{>C}_{\text{tr}}\text{-H}$ <i>alcène</i>	3 000 à 3 100	M
$\text{-C}_{\text{tét}}\text{-H}$	2 800 à 3 000	F
$\text{>C}_{\text{tr}}\text{-H}$ <i>aldéhyde</i>	2 750 à 2 900	M
-O-H _{acide} carboxylique	2 500 à 3200	F ; large

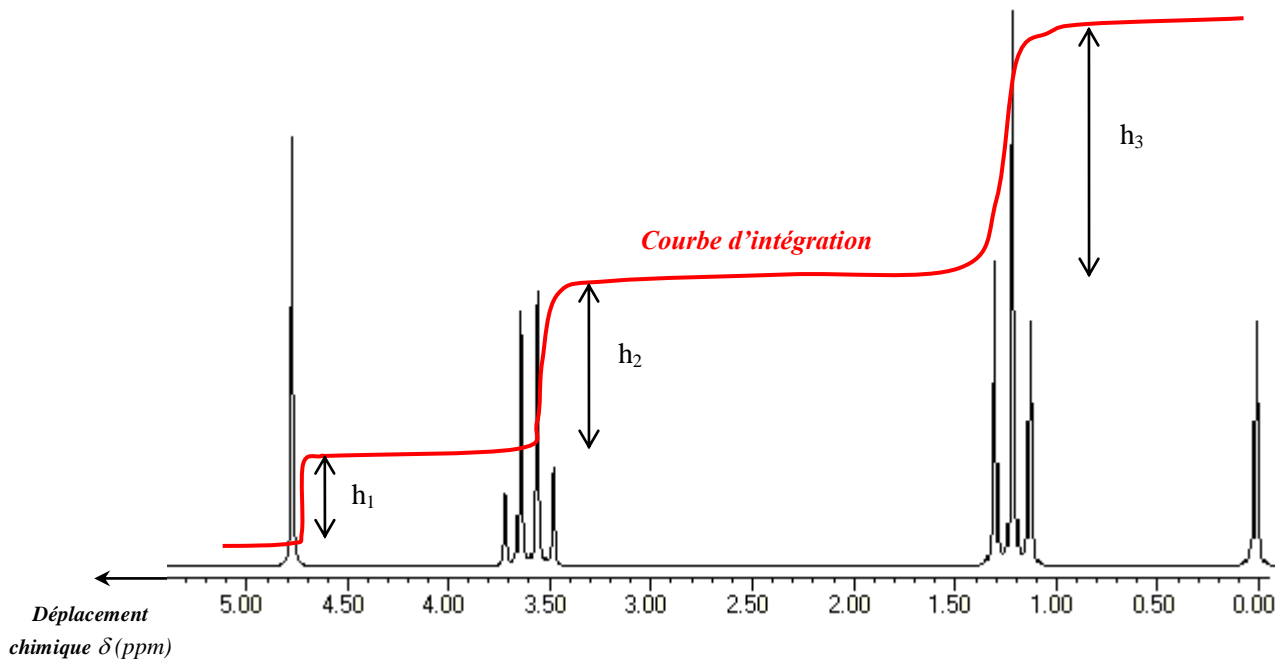
Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
>C=O ester	1 700 à 1 740	F
>C=O aldéhyde ; cétone	1 650 à 1 750	F
>C=O acide	1 680 à 1 710	F
>C=C<	1 625 à 1 685	M
$\text{-C}_{\text{tét}}\text{-H}$	1 415 à 1 470	F
C _{tét} - O	1 050 à 1 450	F
C _{tét} - C _{tét}	1 000 à 1 250	F

Tableau d'avancement

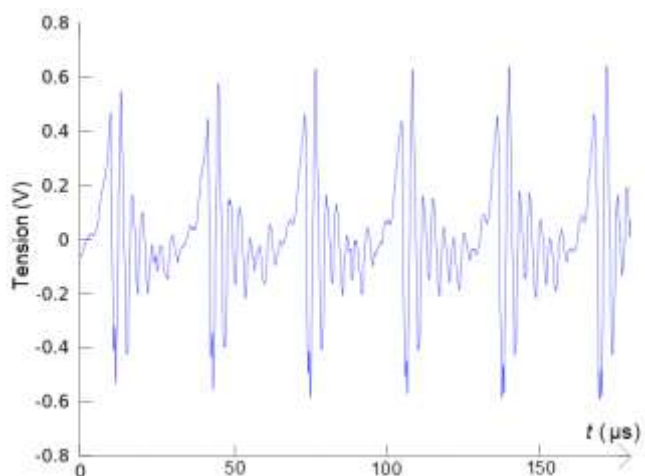
équation-bilan		$5\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$					
Etat initial	$x = 0$						
en cours	x						
Etat final	$x = x_{\text{max}}$						

ANNEXE

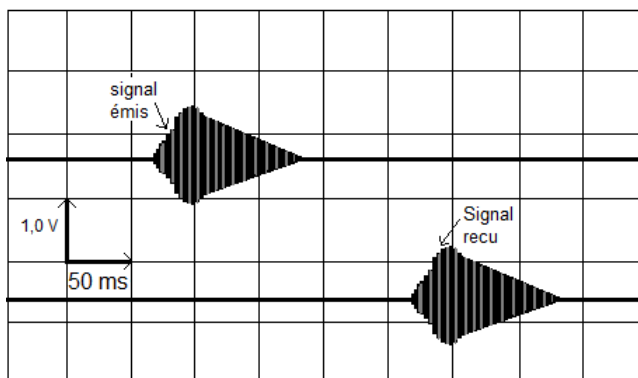
➤ **Document 5** : Spectre de RMN de l'éthanol



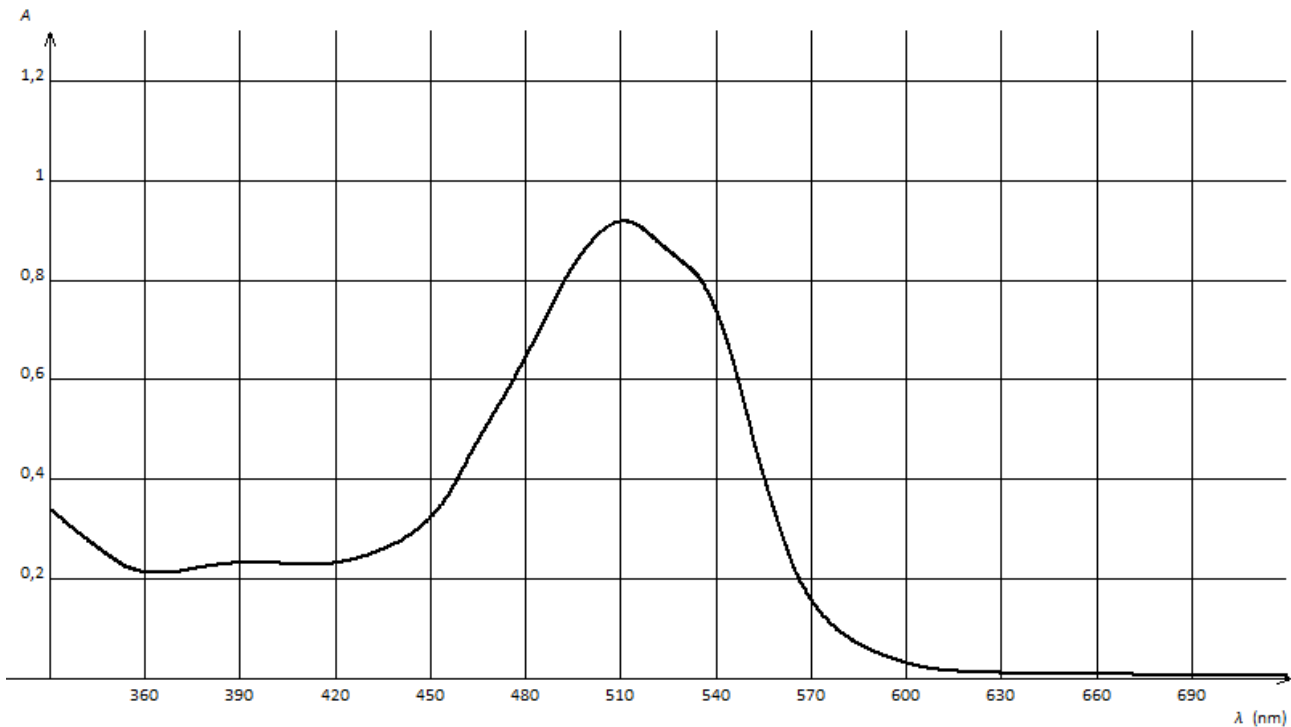
Document 6 : Signal émis par les chauves-souris.



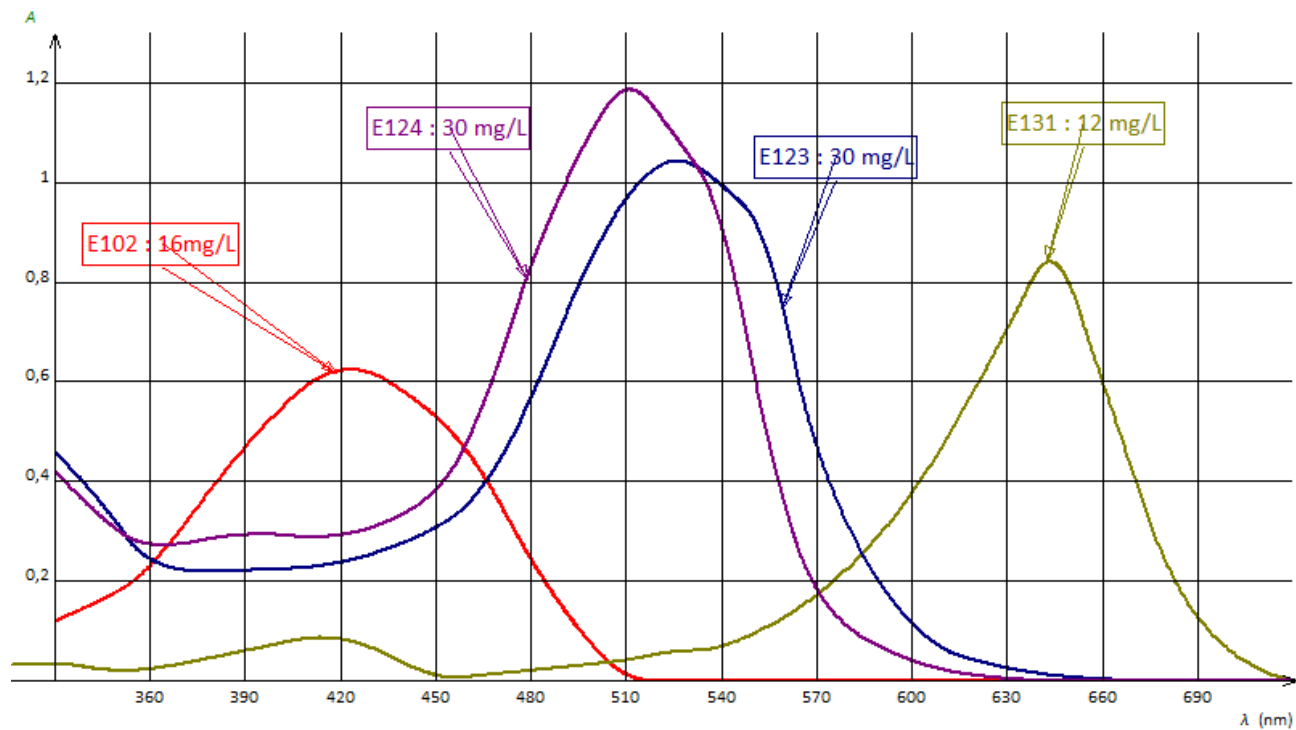
Document 7 : Signaux émis et reçu par la chauve-souris après réflexion sur un mur.



➤ **Document 8** : Spectre d'absorption de la solution obtenue



➤ **Document 9** : Spectre d'absorption de différents colorants.



➤ **Document 10** : Colorants rouges

Colorant	Réglementation française	DJA *	Précisions
E124	autorisé	0,7	mentionner au consommateur « peut avoir des effets indésirables sur l'activité et l'attention des enfants » 50 mg par kg d'aliment au maximum
E123	interdit		
E102	autorisé	7,5	mentionner au consommateur « peut avoir des effets indésirables sur l'activité et l'attention des enfants »
E131	autorisé	2,5	

DJA* : Dose journalière autorisée (en mg/kg de masse corporelle)