

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2011

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 8

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Ce sujet ne nécessite pas de papier millimétré

Ce sujet comporte deux exercices de CHIMIE et un exercice de PHYSIQUE présentés sur 11 pages numérotées de 1 à 11, y compris celle-ci.

Les pages d'annexes (pages 9, 10 et 11) SONT À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elles n'ont pas été complétées.

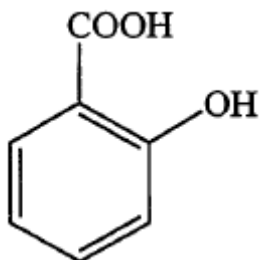
Le candidat doit traiter les trois exercices qui sont indépendants les uns des autres.

EXERCICE I. QUELQUES PROPRIETES DE L'ACIDE SALICYLIQUE (6 points)

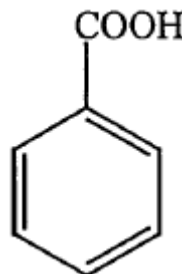
Les deux parties sont indépendantes

Données

- formules développées de deux acides



Acide salicylique



Acide benzoïque

- L'acide salicylique est utilisé dans la synthèse de l'aspirine.
- L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire.
- Conductivités molaires ioniques à 25°C
- $\lambda_1 = \lambda$ (ion oxonium) = $35,0 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_2 = \lambda$ (ion salicylate) = $3,62 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- pK_a (acide salicylique / ion salicylate) = 3,00
- pK_a (acide benzoïque / ion benzoate) = 4,20

On se propose de comparer à partir de mesures conductimétriques les acidités de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque.

1. Étude théorique

1.1. On dispose d'un volume V d'une solution aqueuse d'un acide HA de concentration C .
La transformation mettant en jeu la réaction de l'acide HA avec l'eau n'est pas totale.

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction de HA avec l'eau.

1.1.2. Dresser le tableau d'avancement du système en utilisant les variables V et C , l'avancement x et l'avancement à l'équilibre x_{eq} .

Exprimer les concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre en fonction de C et de la concentration en ions oxonium à l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$. En déduire l'expression du quotient de réaction $Q_{r,\text{eq}}$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et C .

1.2. L'étude de la solution à l'équilibre est effectuée par conductimétrie.

Exprimer la conductivité σ de la solution de HA à l'équilibre en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et des conductivités molaires ioniques λ des ions présents.

2. Étude expérimentale

2.1. Préparation d'une solution titrée

On dispose du matériel suivant :

- Bechers de 50 mL, 100 mL et 250 mL
- Éprouvettes graduées de 10 mL, 20 mL, 50 mL et 100 mL
- Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 250 mL
- Pipette graduée de 10 mL à $\pm 0,1$ mL
- Pipette jaugée de 10 mL à $\pm 0,05$ mL
- Pipeteur

On veut préparer une solution S de l'acide HA de concentration $C = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution mère S_0 de concentration $C_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comment procède-t-on? Dessiner et nommer la verrerie utilisée.

2.2. Mesures de conductivité

On a effectué un ensemble de mesures de conductivité σ pour des solutions d'acide salicylique et d'acide benzoïque de diverses concentrations à une température de 25°C.

*Le tableau (**annexe à rendre avec la copie**) donne les valeurs moyennes des résultats des mesures et une partie de leur exploitation.*

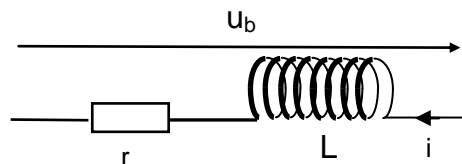
- 2.2.1.** Compléter les valeurs manquantes du tableau. Présenter les calculs sous forme littérale avant d'effectuer les applications numériques.
- 2.2.2.** A partir des valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$, comparer le comportement, à concentration égale, de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque en solution dans l'eau.
- 2.2.3.** Donner la définition de la constante d'acidité K_A . Expliquer comment les résultats de cette étude expérimentale permettent de retrouver les valeurs respectives des $\text{p}K_A$ des deux acides.

EXERCICE II. RÉSISTANCE D'UNE BOBINE RÉELLE (6 points)

Dans tout l'exercice, on tiendra compte de la précision des données afin d'exprimer les résultats numériques en accord avec cette précision.

Un étudiant, curieux, veut vérifier la valeur de la résistance r d'une bobine réelle d'inductance 250 mH , modélisée sous forme d'un dipôle (r, L) en série. La tension en fonction du temps dans le cas général d'un courant électrique d'intensité $i(t)$ aux bornes d'une telle bobine est donnée par la relation :

$$u_b = r \cdot i + L \cdot \frac{di}{dt}$$



Il dispose de tout le matériel souhaitable et procède à plusieurs essais.

A – En régime permanent

Pour mesurer la valeur de r , l'étudiant réalise un circuit comportant un générateur de tension continue de valeur $E = 6,0\text{ V}$ de résistance interne négligeable, un ampèremètre numérique, un voltmètre numérique, des fils de connexion et la bobine à étudier.

1. Compléter le schéma du circuit en indiquant les positions de l'ampèremètre et du voltmètre (**annexe à rendre avec la copie**). Faire figurer la tension $U_g = E$ (tension aux bornes du générateur) ainsi que la tension $U_b =$ (tension aux bornes de la bobine). On négligera la tension aux bornes de l'ampèremètre.
2. Les mesures des appareils donnent $U_b = 5,95\text{ V}$ et $I_b = 410\text{ mA}$. En déduire la valeur r_1 de la résistance de la bobine dans ce cas particulier. Justifiez votre démarche.

B – En régime transitoire

L'étudiant modifie le montage précédent auquel il ajoute une résistance $R' = 10,0\ \Omega$ en série.

Il remplace les appareils de mesure par un système d'acquisition informatisé qui lui donne les variations de $i(t)$ obtenues à la fermeture de l'interrupteur. La tension du générateur reste fixe et égale à $6,00\text{ V}$.

3. Quel est alors le phénomène observé dans le circuit ?
4. Sur le schéma du circuit modifié (**annexe à rendre avec la copie**), indiquer comment brancher le système d'acquisition (voie d'entrée et voie de référence) afin d'obtenir une tension proportionnelle à l'intensité du courant dans le circuit. Justifier votre réponse.
5. Déterminer la valeur de la constante de temps τ à partir du document obtenu par le système d'acquisition. Détailler clairement la méthode utilisée sur le graphe donné en **annexe à rendre avec la copie**.

6.

- 6.1. La valeur de τ de ce circuit est égale au rapport $\frac{L}{R}$ où R représente la résistance électrique totale du circuit. Donner l'expression littérale de τ en fonction des paramètres du circuit et vérifier par une analyse dimensionnelle que τ est homogène à un temps.

6.2. La bobine ayant une inductance $L = 250 \text{ mH}$, déduire la valeur r_2 de sa résistance.

7. On considère que l'intensité $i(t)$ atteint la valeur limite $I_\infty = 240 \text{ mA}$ au bout d'une durée 5 fois supérieure à τ .

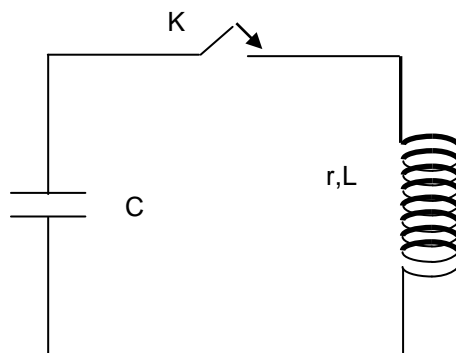
7.1. Quel est alors le régime de fonctionnement de la bobine ?

7.2. Exprimer r , résistance de la bobine en fonction de E , I_∞ et R' . Calculer sa valeur r_3 .

8. Les trois valeurs r obtenues dans les parties A et B sont-elles cohérentes entre elles ?

C – En régime oscillatoire

Cette bobine est branchée aux bornes d'un condensateur de capacité $C = 4 \mu\text{F}$, préalablement chargé par un circuit annexe non représenté, selon le schéma ci-dessous :



9.

9.1. Rappeler l'expression littérale de la période propre T_0 d'un oscillateur LC.

9.2. Calculer la valeur de cette période T_0 .

10.

10.1. On branche un oscilloscope aux bornes du condensateur et on observe sur l'écran des oscillations pseudo-périodiques de pseudo-période T .
Interpréter l'amortissement des oscillations.

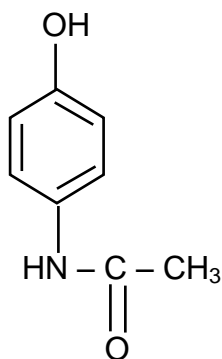
10.2. On constate, avec une base de temps de 2 millisecondes par division, que 2 pseudo-périodes occupent entre 6,2 et 6,4 divisions.
Donner un encadrement de la pseudo-période T ainsi mesurée.

10.3. Comparer ce résultat à T_0 .

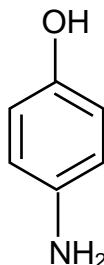
EXERCICE III. SYNTHÈSE DU PARACÉTAMOL (4 points)

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire, mais ne présente pas les contre-indications de l'aspirine. On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.

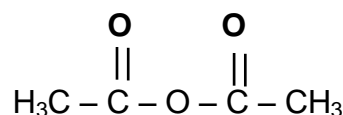
Données



Paracétamol



Para-aminophénol



Anhydride éthanoïque

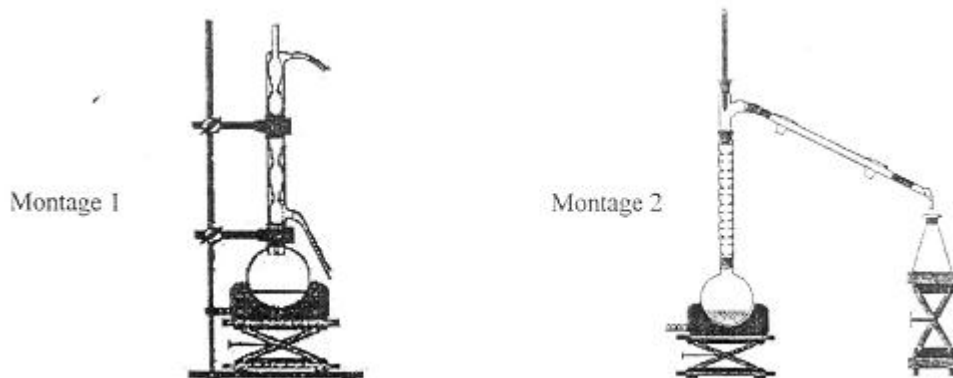
- Para-aminophénol :
 - $M(\text{para-aminophénol}) = 109 \text{ g.mol}^{-1}$
 - $T_{\text{fus}} = 187 \text{ }^\circ\text{C}$
 - solubilités dans l'eau :
 - 0,8 g dans 100 g à 20 °C
 - 8,5 g dans 100 g à 100 °C
- Paracétamol :
 - $M(\text{paracétamol}) = 151 \text{ g.mol}^{-1}$
 - $T_{\text{fus}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$
 - solubilités dans l'eau :
 - 1 g dans 100 g à 20 °C
 - 25 g dans 100 g à 100 °C
- Anhydride éthanoïque :
 - $M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$
 - $T_{\text{fus}} = -73 \text{ }^\circ\text{C}$
 - masse volumique: $1,082 \text{ g.mL}^{-1}$

1. Synthèse du produit brut

Mode opératoire

- Dans un ballon à trois cols (ou tricol), muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 10,0 g de para-aminophénol.
- Sous vive agitation, introduire rapidement 30 mL d'eau puis un peu plus lentement 12,0 mL d'anhydride éthanoïque.
- Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes.
- Refroidir puis transvaser dans un bécher.
- Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite.
- Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée.
- Essorer et sécher sur papier filtre.
- Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_p = 10,8 \text{ g}$.

1.1. Lequel des deux montages suivants est un montage à reflux ? Comment se nomme l'autre montage ?



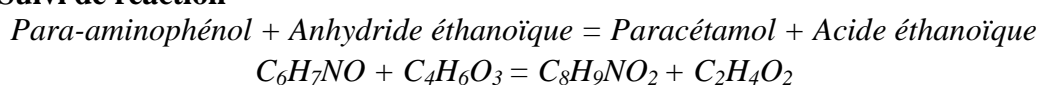
1.2. À partir des données physico-chimiques :

1.2.1. Justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol).

1.2.2. Justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

1.3. Légender le schéma de l'ensemble de filtration sous vide représenté en **Annexe**.

1.4. Suivi de réaction



1.4.1. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :

$$- n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$- \text{et } n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

1.4.2. Compléter alors le tableau descriptif de la réaction en **Annexe**.

1.4.3. En utilisant ce tableau, préciser quel est le réactif limitant. Justifier.

1.4.4. A partir de ce tableau, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.

1.5. Calcul du rendement de la synthèse

1.5.1. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.

1.5.2. En déduire le rendement η de cette synthèse.

2. Purification du paracétamol

À partir du produit brut sec P , on réalise deux parts P_1 et P_2 de masse identique. On souhaite recristalliser la part P_2 .

2.1. Décrire le protocole permettant de réaliser cette recristallisation dans l'eau ?

2.2. Après avoir recristallisé cette part P_2 , on la place à l'étuve à 80°C et on obtient une masse $m_{P_2} = 4,2 \text{ g}$.

2.2.1. Calculer le nouveau rendement η' de cette synthèse, après cette purification.

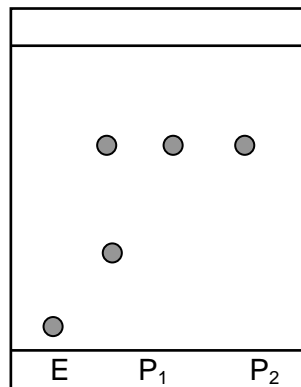
2.2.2. Comparer η' et η .

2.2.3. Quel est le vrai rendement en paracétamol ? Justifier votre réponse.

3. Analyse par chromatographie sur couche mince des produits obtenus

Mode opératoire

- Sur une plaque de silice sensible aux UV on effectue les dépôts suivants :
 - paraminophénol (E) en solution dans l'éthanol ;
 - paracétamol brut (P1) en solution dans l'éthanol ;
 - paracétamol purifié (P2) en solution dans l'éthanol ;
 - paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (P3) en solution dans l'éthanol ;
- L'éluant est un mélange organique complexe.
- Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant :



3.1. Interpréter le chromatogramme ci-dessus.

3.2. Peut-on utiliser la chromatographie sur couche mince pour vérifier la pureté du paracétamol?

ANNEXES À RENDRE AVEC LA COPIE

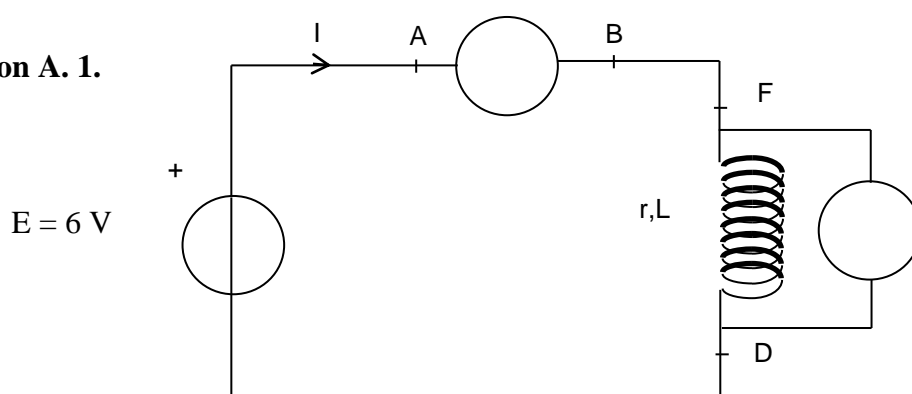
ANNEXE DE L'EXERCICE I

Question 2.2.1. Mesures de conductivité

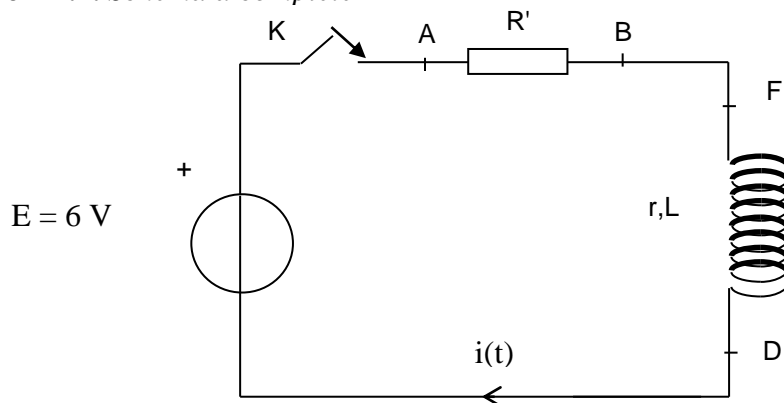
	C (mol.L ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	$[H_3O^+]_{eq}$ (mol.L ⁻¹)	$Q_{r,eq}$	$-\log(Q_{r,eq})$
Ac. salicylique	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-4}$	$9,60 \times 10^{-4}$	3,01
Ac. salicylique	$5,00 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-2}$			
Ac. salicylique	$10,0 \times 10^{-3}$	$10,12 \times 10^{-2}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^{-4}$	3,03
Ac. benzoïque	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,86 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-5}$	4,19
Ac. benzoïque	$5,00 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$5,31 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-5}$	4,20
Ac. benzoïque	$10,0 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-2}$	$7,47 \times 10^{-4}$	$6,03 \times 10^{-5}$	4,22

ANNEXE DE L'EXERCICE II

Question A. 1.



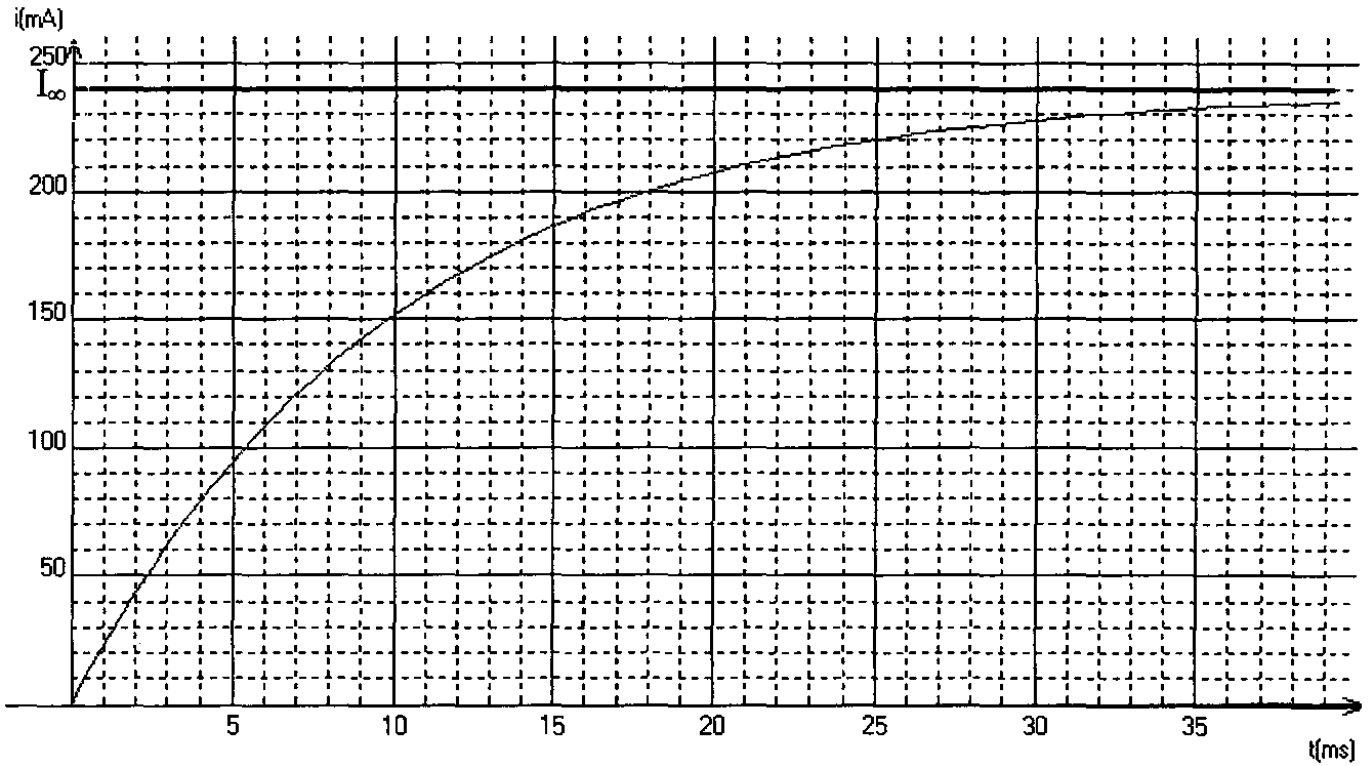
Question B.4. Schéma à compléter



ANNEXES À RENDRE AVEC LA COPIE

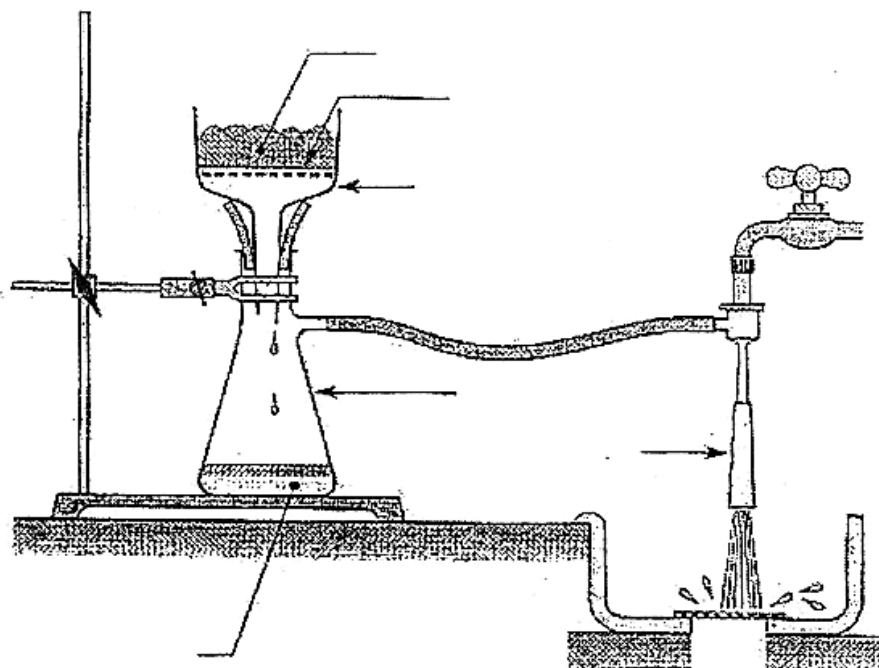
ANNEXE DE L'EXERCICE II

Question B. 5. Résultat de l'acquisition donné par le système informatisé : $i(t)$ en mA, t en ms



ANNEXE DE L'EXERCICE III

Question 1. 3.



ANNEXES À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE III

Question 1. 4. 2.

	$\text{Para-aminophénol} + \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	$+ \text{Anhydride éthanoïque} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	$= \text{Paracétamol} + \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	$+ \text{Acide éthanoïque} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
<i>État initial</i> (valeurs en mol)	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$		
<i>État intermédiaire</i> (en fonction de x)				
<i>État final</i> (en fonction de x_{\max})				
<i>État final</i> (valeurs en mol)				