



BACCALAURÉAT GÉNÉRAL
ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

PHYSIQUE-CHIMIE

- CORRIGÉ -

Publié le 13 octobre 2023



Métropole - Session 27 mars 2023 - Sujet 1

Consignes de l'épreuve

- Durée de l'épreuve : **3 heures 30**
- Le candidat doit traiter les trois exercices proposés.
- Le candidat est invité à faire figurer sur la copie toute trace de recherche, même incomplète ou non fructueuse, qu'il aura développée.
- La qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements seront prises en compte dans l'appréciation de la copie. Les traces de recherche, même incomplètes ou infructueuses, seront valorisées.
- L'annexe est à rendre avec la copie.
- L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue », est autorisé.

Contenus des exercices

Cliquer sur le numéro de la page pour accéder à l'exercice

	barème	mots clefs	Page
Exercice 1	11 points	Saturne, lunette astronomique, afocale, lentilles et rayons lumineux, grossissement, diffraction, force d'interaction gravitationnelle, période de révolution	3
Exercice 2	5 points	Arôme de banane, formule topologique, spectre, catalyseur, chauffage à reflux, réactif limitant, rendement, énergie, chimie verte	9
Exercice 3	4 points	Aspirine, formule semi-développée, pH, réaction acido-basique, forme prédominante d'une espèce, cercle chromatique, longueur d'onde, absorbance	14

EXERCICE 1 - À LA DÉCOUVERTE DE SATURNE (11 points)

La planète Saturne a été observée à travers une lunette astronomique pour la première fois par l'astronome Galilée en 1610. Il a pu entrevoir la planète, mais sa lunette ne lui a pas permis de distinguer clairement ce qui l'entourait (figure 1).

Ce n'est qu'en 1655, grâce à une lunette plus perfectionnée, que Christian Huygens comprend que ce qui entoure Saturne sont des anneaux dont l'aspect varie avec l'angle d'observation. La même année, il découvre également Titan, le plus gros satellite de Saturne (figures 2 et 3).



Figure 1. Saturne représentée par Galilée en 1610

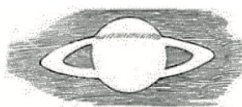


Figure 2. Un des premiers dessins de Saturne réalisé par Huygens en 1655



Figure 3. Positions respectives de Saturne et de Titan schématisées par Huygens en 1655

Source : *Systema Saturnium* de Huygens

Le but de cet exercice est d'étudier la lunette astronomique de Huygens afin de comparer ses observations de Saturne et de ses anneaux à celles de Galilée. La fin de l'exercice est consacrée à l'étude du mouvement du satellite Titan à partir des observations de Huygens.

Données :

- caractéristiques des lunettes astronomiques utilisées par Galilée et Huygens :

	Distance focale f'_1 de l'objectif	Distance focale f'_2 de l'oculaire	Diamètre a de l'objectif	Grossissement
Lunette de Galilée utilisée en 1610			29,0 mm	$G_{GAL} = 14$
Lunette de Huygens utilisée en 1655	329 cm	7,0 cm	51,0 mm	

- un observateur peut distinguer deux points différents d'un objet si l'angle sous lequel sont vus ces deux points, depuis le point d'observation, est supérieur ou égal à $3,0 \times 10^{-4} \text{ rad}$;
- approximation dans le cas de petits angles ($\theta \ll 1 \text{ rad}$) : $\tan(\theta) = \theta$;
- constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$;
- masse de Saturne : $M_S = 5,68 \times 10^{26} \text{ kg}$;
- masse de Titan : $M_T = 1,34 \times 10^{23} \text{ kg}$;
- distance moyenne entre la Terre et Saturne : $D_{T-S} = 1,42 \times 10^9 \text{ km}$;
- rayon de l'orbite de Titan autour de Saturne : $R = 1,22 \times 10^6 \text{ km}$.

1. Observation de Saturne par Huygens

La lunette de Huygens, considérée comme afocale, est modélisée par un système de deux lentilles minces convergentes notées L_1 et L_2 . La lentille L_1 représente l'objectif et la lentille L_2 l'oculaire. Leurs centres optiques respectifs sont notés O_1 et O_2 et leurs distances focales respectives sont notées f'_1 et f'_2 .

Sur la figure A1 de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, réalisée sans souci d'échelle, sont représentées les deux lentilles et la position du foyer image F'_1 de la lentille L_1 . La lunette est utilisée pour observer un

objet AB , supposé « à l'infini », dont l'image par l'objectif sera notée A_1B_1 . Deux rayons lumineux issus de B sont représentés sur le schéma.

Q1. Préciser le sens du terme « afocal ».

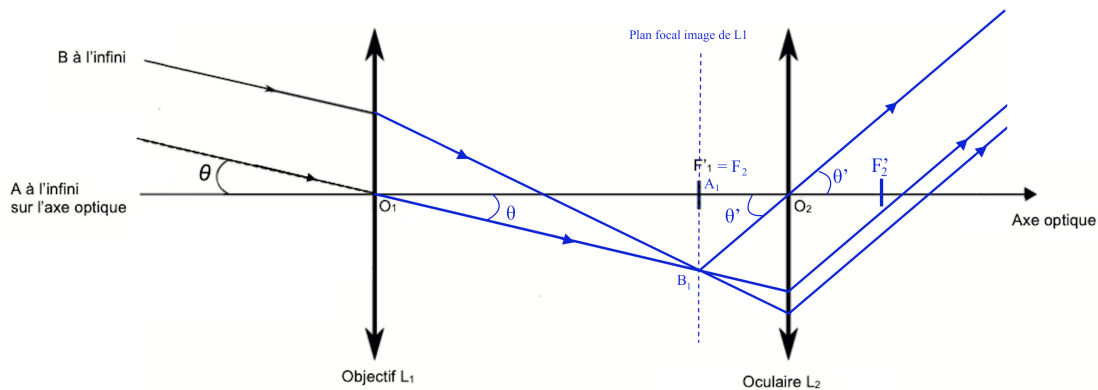
Une lunette astronomique est dite afocale lorsqu'elle fait d'un objet à l'infini une image à l'infini.

Q2. Placer, sur la figure A1 de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, les foyers objet F_2 et image F'_2 de la lentille L_2 dans le cas d'une lunette afocale.

Dans le cas d'une lunette afocale, le foyer image F'_1 est confondu avec le foyer objet F_2 de l'oculaire (la lentille L_2).

Q3. Construire, sur la figure A1 de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, la marche des deux rayons lumineux issus de B qui émergent de la lunette en faisant apparaître l'image intermédiaire A_1B_1 .

A_1B_1 doit se trouver dans le plan focal image de l'objectif (la lentille L_1).



La lunette de Huygens est constituée d'un tube long de 372 cm. Comme indiqué sur la figure 4, l'oculaire est placé à une extrémité du tube. L'objectif quant à lui est enfoncé de 36 cm par rapport à l'autre extrémité, afin de le protéger de la buée.

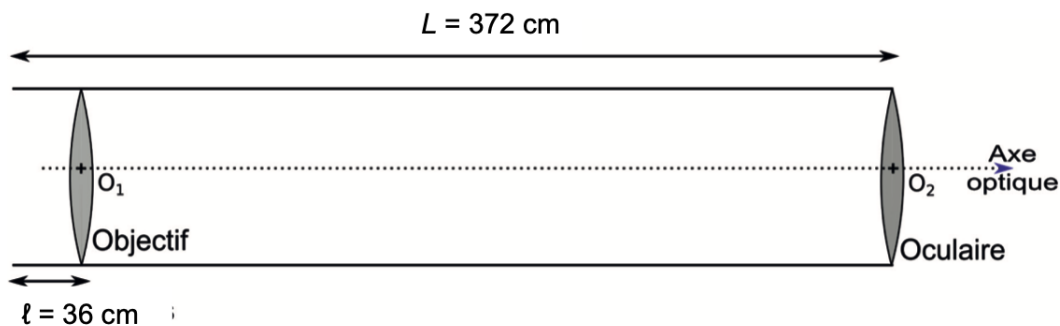


Figure 4. Représentation schématisée de la lunette de Huygens (échelle non respectée)

Q4. Vérifier, à partir des données, que la lunette d'Huygens peut être considérée comme « afocale ».

Pour une lunette afocale, F'_1 est confondu avec F_2 , par conséquent nous avons $O_1O_2 = O_1F'_1 + F_2O_2$. Vérifions que c'est bien le cas avec la lunette de Huygens.

D'après la figure 4, la distance entre les deux lentilles dans la lunette de Huygens est :

$$O_1O_2 = L - l = 372 - 36 = 336 \text{ cm}$$

D'autre part, d'après les données du tableau, nous avons :

$$O_1F'_1 + F_2O_2 = f'_1 + f'_2 = 329 + 7,0 = 336 \text{ cm}$$

Il s'ensuit que la lunette de Huygens est bien afocale.

L'angle θ , représenté sur la figure A1 de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, désigne l'angle sous lequel l'espace AB entre la surface de Saturne et son premier anneau est vu à l'œil nu depuis la Terre, lorsque les anneaux de Saturne sont vus de face (voir figure 5).

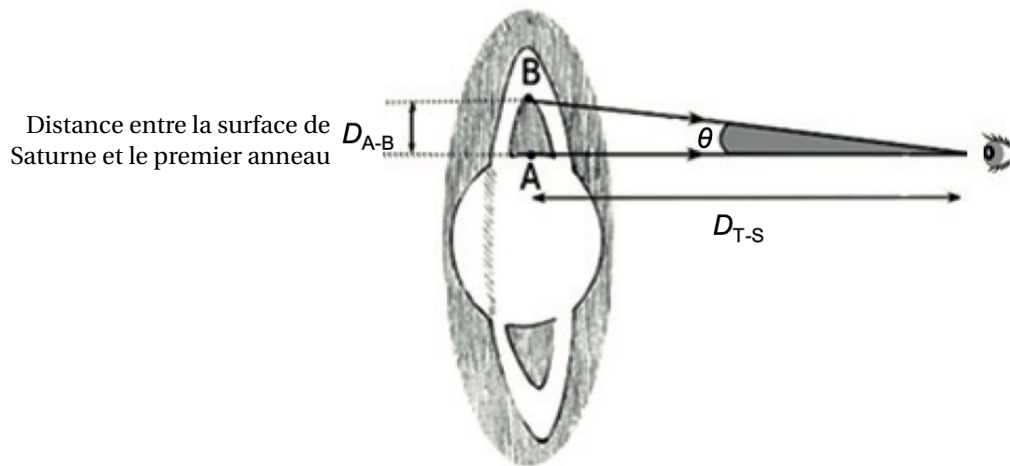


Figure 5. Angle sous lequel Saturne est vue par Huygens sans la lunette (échelle non respectée)

On note θ' l'angle sous lequel un observateur voit l'image $A'B'$ de l'espace AB, à travers la lunette astronomique.

Q5. Placer l'angle θ' sur la figure A1 de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.

Cf. annexe supra en Q3.

Q6. Donner l'expression du grossissement G_{Huy} de la lunette de Huygens en fonction des angles θ et θ' .

Par définition du grossissement $G_{Huy} = \frac{\theta'}{\theta}$.

Q7. Montrer que le grossissement G_{Huy} de la lunette de Huygens s'exprime en fonction des distances focales des lentilles L_1 et L_2 constituant la lunette :

$$G_{Huy} = \frac{f'_1}{f'_2}$$

Dans le triangle $O_1A_1B_1$ rectangle en A_1 on a : $\tan \theta = \theta = \frac{A_1B_1}{f'_1}$

Dans le triangle $O_2A_1B_1$ rectangle en A_1 on a : $\tan \theta' = \theta' = \frac{A_1B_1}{f'_2}$

$$\text{Il s'ensuit } G_{Huy} = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{\frac{A_1B_1}{f'_2}}{\frac{A_1B_1}{f'_1}} = \frac{A_1B_1}{f'_2} \times \frac{f'_1}{A_1B_1} = \frac{f'_1}{f'_2}$$

Q8. Calculer la valeur du grossissement G_{Huy} de la lunette utilisée par Huygens.

$$G_{Huy} = \frac{f'_1}{f'_2} = \frac{329}{7,0} = 47$$

Q9. Conclure sur la possibilité pour Huygens de distinguer la surface de Saturne de son premier anneau en utilisant la lunette. La distance entre la surface de Saturne et son premier anneau est égale à $D_{A-B} = 3,17 \times 10^4 \text{ km}$ (figure 5).

On sait qu'un observateur peut distinguer deux points différents d'un objet si l'angle sous lequel sont vus ces deux points, depuis le point d'observation, est supérieur ou égal à $3,0 \times 10^{-4} \text{ rad}$.

À l'oeil nu, l'objet est vu sous l'angle $\tan\theta = \theta$.

D'après la figure 5, on a $\theta = \frac{D_{AB}}{D_{TS}} = \frac{3,17 \times 10^4}{1,42 \times 10^9} \approx 2,23 \times 10^{-5} \text{ rad}$

Donc à travers la lunette, Saturne est vue sous l'angle :

$$\theta' = G_{Huy} \times \theta = 47 \times 2,23 \times 10^{-5} \approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ rad} \geq 3,0 \times 10^{-4} \text{ rad}$$

Par conséquent, on peut distinguer les points A et B à travers la lunette.

2. Prise en compte de la diffraction dans l'observation astronomique

L'observation des détails d'un objet avec une lunette astronomique est principalement limitée par le phénomène de diffraction. En effet, l'image donnée par l'objectif d'une source ponctuelle « à l'infini » n'est pas un point mais une figure de diffraction circulaire, appelée tache d'Airy, représentée en figure 6.

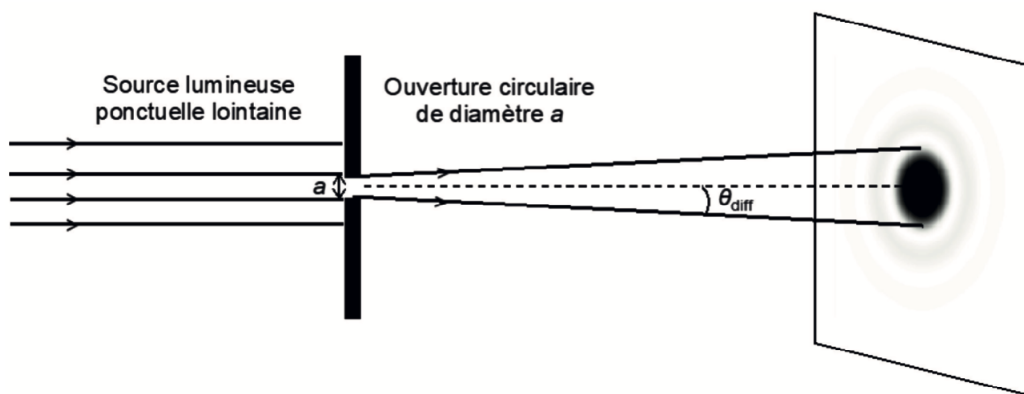


Figure 6. Figure de diffraction obtenue par une ouverture circulaire (échelle non respectée – image en négatif)

Dans le cas de la lunette astronomique, on admet que l'angle caractéristique de diffraction vérifie la relation :

$$\theta_{diff} = 1,22 \times \frac{\lambda}{a}$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau incident et a le diamètre de l'objectif.

Une lunette astronomique ne permet de distinguer deux points A et B que si l'écart angulaire θ entre les directions de ces deux points vus depuis la Terre est supérieur ou égal à l'angle caractéristique de diffraction, c'est-à-dire si la condition $\theta \geq \theta_{diff}$ est vérifiée. Si ce n'est pas le cas, les taches d'Airy associées aux deux points se superposent et les deux points ne peuvent être séparés visuellement.

Q10. Expliquer pourquoi on peut considérer que le phénomène de diffraction a empêché Galilée d'observer les anneaux de Saturne avec sa lunette astronomique contrairement à Huygens qui a pu les observer. Une approche quantitative est attendue.

On rappelle que la distance entre Saturne et la limite du premier anneau visible à l'époque est égale à $D_{A-B} = 3,17 \times 10^4 \text{ km}$ et on effectuera les calculs avec une valeur de la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$, pour laquelle l'œil humain est le plus sensible.

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.

• Pour Galilée $a = 29,0 \text{ mm}$ donc $\theta_{diff} = 1,22 \times \frac{550 \times 10^{-9}}{29,0 \times 10^{-3}} \approx 2,31 \times 10^{-5} \text{ rad}$.

Or, à la question précédente Q9, nous avons trouvé $\theta \approx 2,23 \times 10^{-5} \text{ rad}$, par conséquent on a $\theta \leq \theta_{diff}$.

Donc Galilée ne pouvait pas voir les anneaux de Saturne avec sa lunette astronomique.

• Pour Huygens $a = 51,0 \text{ mm}$ donc $\theta_{diff} = 1,22 \times \frac{550 \times 10^{-9}}{51,0 \times 10^{-3}} \approx 1,32 \times 10^{-5} \text{ rad}$,

par conséquent on a $\theta \geq \theta_{diff}$.

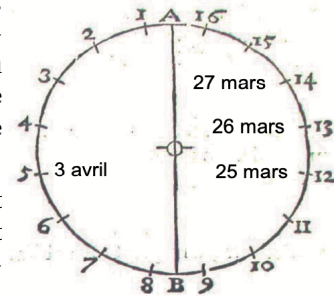
Donc Huygens est en mesure de distinguer les anneaux de Saturne.

3. Découverte de Titan par Huygens

Le 25 mars 1655, à 8 heures du soir, employant sa lunette, Huygens aperçoit près de Saturne, un point brillant qu'il soupçonne être un satellite de cette planète. Plus tard, ce satellite sera appelé Titan.

« Après le 25 mars 1655, à savoir le 10 avril, le satellite a été vu à la même position qu'il occupait à cette première date. De même, le 3 et le 19 avril de cette même année des positions identiques furent observées; de même encore le 13 et le 29 de ce mois. Tenant donc compte de ces résultats, j'ai dessiné une circonférence de cercle représentant l'orbite du satellite, avec Saturne au centre, et je l'ai divisée en 16 parties, comme le montre la figure suivante. Dans cette orbite j'ai fait circuler le satellite suivant l'ordre naturel des chiffres. [...]

Cherchant ensuite sur cette circonférence l'endroit où le satellite s'était trouvé dans notre première observation et corrigeant plusieurs fois cet endroit, [...] il m'a semblé enfin que tout le mouvement peut être représenté le plus commodément, si dans le cas de la première observation, celle du 25 mars 1655, le satellite est placé auprès du nombre 12. Par suite le satellite de Saturne était le 26 mars auprès du nombre 13, le 27 mars auprès du nombre 14, le 3 avril auprès du nombre 5 et ainsi de suite aux endroits de l'orbite qui correspondent assez bien avec les situations observées la première année. »



Source : d'après *Systema Saturnium*, Huygens

Q11. Justifier le choix de Huygens de diviser la trajectoire de Titan en 16 parties.

Huygens a divisé la trajectoire de Titan en 16 parties car Titan semble mettre 16 jours pour faire un tour complet autour de Saturne; il s'agit de la période de révolution de Titan autour de Saturne.

Le mouvement de Titan, noté T, est étudié dans le référentiel saturnocentrique, dont l'origine est placée au centre S de Saturne et dont les axes sont dirigés vers des étoiles lointaines. Il est considéré comme galiléen. On travaille dans le repère de Frenet $(T, \vec{u}_t, \vec{u}_n)$.

Dans *Systema Saturnium* Huygens précise que la valeur de la période de révolution T_{Huy} de Titan est de « 15 jours 23 heures 13 minutes ».

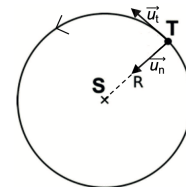


Figure 7. Schéma de la trajectoire de Titan dans le référentiel saturnocentrique

Q12. Donner l'expression vectorielle de la force d'interaction gravitationnelle exercée par Saturne sur le satellite Titan en fonction de G , M_S , M_T , R et de l'un des vecteurs unitaires.

$$\vec{F}_{S/T} = G \times \frac{M_S M_T}{R^2} \times \vec{u}_n$$

Q13. Le mouvement de Titan autour de S est supposé circulaire. Montrer qu'il est uniforme puis que l'expression de la vitesse du satellite s'écrit sous la forme :

$$v = \sqrt{\frac{G \cdot M_S}{R}}$$

En appliquant la seconde loi de Newton dans le référentiel saturnocentrique considéré galiléen, nous avons :

$$\begin{aligned}M_T \times \vec{a}_T &= \vec{\Sigma F}_{ext} \\M_T \times \vec{a}_T &= \vec{F}_{S/T} \\M_T \times \vec{a}_T &= G \times \frac{M_S M_T}{R^2} \times \vec{u}_n \\ \vec{a}_T &= G \times \frac{M_S}{R^2} \times \vec{u}_n\end{aligned}$$

Or, dans le repère de Frenet $\vec{a}_T = \frac{dv}{dt} \times \vec{u}_t + \frac{v^2}{R} \times \vec{u}_n$

Par identification des deux expressions de \vec{a}_T , on a :

$$\begin{aligned}\frac{dv}{dt} &= 0 \text{ donc la vitesse est constante et le mouvement est uniforme;} \\ \frac{v^2}{R} &= G \times \frac{M_S}{R^2} \Rightarrow v^2 = \frac{G \times M_S}{R} \\ \text{on a donc } v &= \sqrt{\frac{G \cdot M_S}{R}}\end{aligned}$$

Q14. En déduire l'expression de la période de révolution notée T_{Kep} de Titan. Calculer sa valeur. Commenter.

Le mouvement de Titan étant circulaire uniforme on a :

$$v = \frac{\text{distance}}{\text{temps}} = \frac{\text{périmètre du cercle}}{T_{Kep}} = \frac{2\pi R}{T_{Kep}}$$

On identifie les deux expressions de la vitesse :

$$\frac{2\pi R}{T_{Kep}} = \sqrt{\frac{G \cdot M_S}{R}}$$

$$\text{D'où } T_{Kep} = 2\pi R \sqrt{\frac{R}{G \cdot M_S}}$$

$$T_{Kep} = 2\pi \sqrt{\frac{R^3}{G \cdot M_S}} = 2\pi \sqrt{\frac{(1,22 \times 10^6 \times 10^3)^3}{6,67 \times 10^{-11} \times 5,68 \times 10^{26}}}$$

On trouve $T_{Kep} \approx 1,38 \times 10^6$ s, soit 15 jours 22 heures 6 minutes et 9 secondes. Cette valeur est très proche de la valeur trouvée par Huygens.

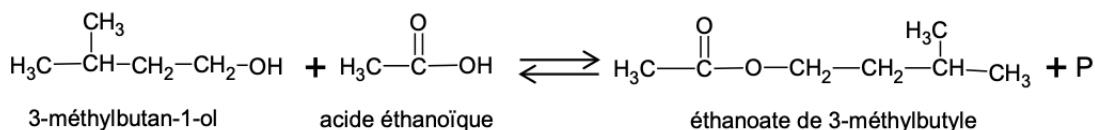
EXERCICE 2 - SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE (5 points)

L'arôme de banane est un mélange complexe de plusieurs espèces chimiques naturelles. Le principal constituant de cet arôme est l'éthanoate de 3-méthylbutyle aussi appelé acétate d'isoamyle : il est utilisé en parfumerie et comme additif alimentaire. L'objectif de cet exercice est de comparer plusieurs protocoles permettant de synthétiser au laboratoire cette espèce chimique, afin de déterminer quelle synthèse est la plus écoresponsable.



Flacon d'arôme alimentaire banane commercial

L'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est la suivante :



Données :

- table de données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1750
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

1. Identification des espèces mises en jeu dans la réaction

Q1. Représenter la formule topologique des réactifs et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Entourer les groupes caractéristiques et identifier les familles fonctionnelles correspondantes.

	formule topologique	familles fonctionnelles
3-méthylbutan-1-ol		alcool
acide éthanoïque		acide carboxylique
éthanoate de 3-méthylbutyle		ester

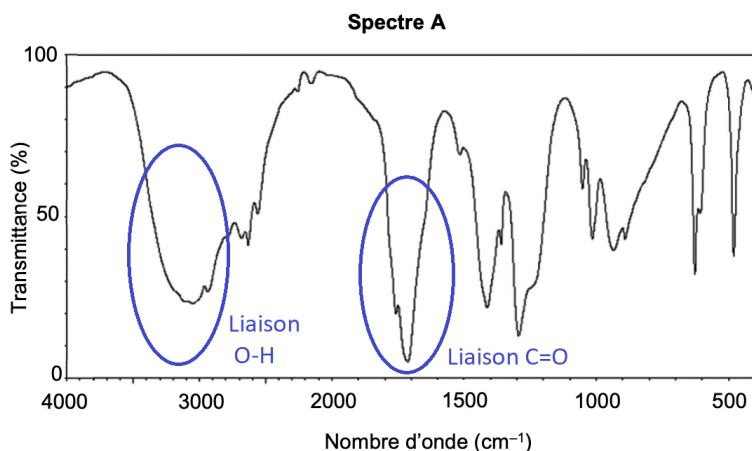
Q2. Justifier que le produit P obtenu lors de cette synthèse est de l'eau.

Par conservation des éléments chimiques,

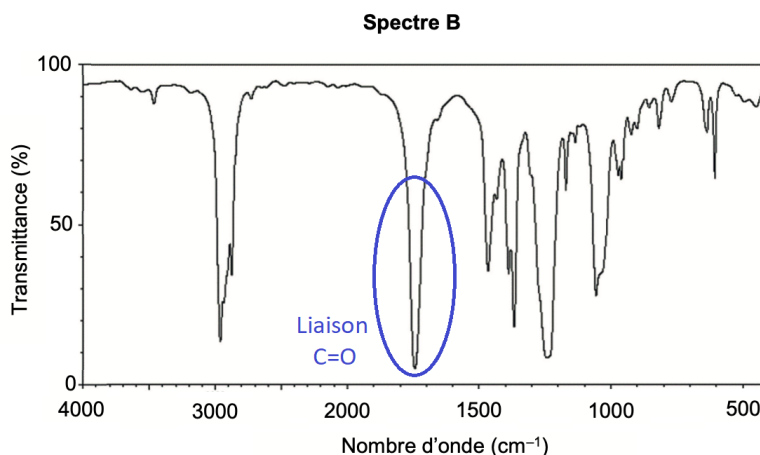
- dans les réactifs il y a en tout 7C, 3O et 16H;
 - dans les produits il y a en tout 7C, 2O et 14H;
- Il manque donc 2H et 1O dans les produits, soit H₂O.
Ainsi, la formule brute de la réaction est :



Q3. Attribuer, à l'aide des données et en justifiant, chacun des spectres A et B représentés ci-après soit à l'acide éthanóique, soit à l'éthanoate de 3-méthylbutyle.



Spectre A : on constate la présence d'une large et forte bande d'absorption vers 3200 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H. On constate également une forte et fine bande d'absorption vers 1750 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O. Cela correspond à l'acide éthanóique.



Source : <https://sdfs.db.aist.go.jp/>

Spectre B : on constate uniquement la présence d'une forte et fine bande d'absorption vers 1750 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O. Il s'agit de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

2. Comparaison de protocoles de synthèse

Données :

- l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est une espèce amphotère appartenant aux couples acide-base suivants : $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$ et $(CO_2(g), H_2O(l))/HCO_3^-(aq)$;

- données physico-chimiques à 20°C et données de sécurité :

Espèce chimique	Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	Densité	Solubilité dans l'eau salée	Pictogrammes de sécurité
3-méthylbutan-1-ol	88,2	0,81	Peu soluble	
Acide éthanoïque	60,0	1,05	Très soluble	
Éthanoate de 3-méthylbutyle	130,2	0,87	Très peu soluble	
Cyclohexane	84,2	0,78	Insoluble	

Dans la suite de l'exercice on compare trois protocoles de synthèse.

Protocole A : synthèse avec montage de chauffage à reflux

- Étape 1 : dans un ballon on introduit 22 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 15 mL d'acide éthanoïque pur et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré, ainsi que quelques grains de pierre ponce.
- Étape 2 : le mélange est chauffé à reflux pendant 45 minutes puis refroidi à la température ambiante.
- Étape 3 : la phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est alors séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue est $m_B = 19,7$ g.

Q4. Nommer les étapes 2 et 3 du protocole A.

Lors de l'étape 2, on chauffe à reflux les réactifs : il s'agit d'une transformation chimique.

Lors de l'étape 3, on lave et sèche de l'ester : il s'agit de l'extraction et la purification du produit.

L'acide sulfurique concentré est utilisé comme catalyseur dans ce protocole.

Q5. Préciser le sens du mot catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans modifier l'état final ni intervenir dans l'équation de la réaction.

Q6. Préciser l'utilité du montage de chauffage à reflux dans ce protocole.

Le chauffage à reflux sert à accélérer la réaction en modifiant la température tout en évitant les pertes de matière. En effet, les réactifs qui se sont évaporés vont être condensés et retomber dans le mélange réactionnel.

Lors du second lavage de l'étape 3 du protocole, on observe un dégagement gazeux.

Q7. À l'aide des données, proposer une explication à cette observation et justifier l'utilité de cette étape.

Les ions HCO_3^- rajoutés à l'étape 3 vont réagir en tant que base avec l'acide éthanoïque et former son acide conjugué ($CO_2(g)$, $H_2O(l)$), ce qui produit un dégagement gazeux.

Cette étape permet d'éliminer l'acide éthanoïque en excès.

Q8. Déterminer le réactif limitant utilisé dans le protocole A puis calculer le rendement de la synthèse réalisée en suivant ce protocole.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho_{eau} \times d \times V}{M}$$

$$\text{Donc } n_i(3\text{-méthylbutan-1-ol}) = \frac{1 \times 0,81 \times 22}{88,2} \approx 0,20 \text{ mol}$$

$$\text{et } n_i(\text{ac.éthanoïque}) = \frac{1 \times 1,05 \times 15}{60} \approx 0,26 \text{ mol}$$

Dans l'équation de réaction, les coefficients stoechiométriques sont égaux à 1.

D'autre part, $n_i(3\text{-méthylbutan-1-ol}) \leq n_i(\text{ac.éthanoïque})$;

il s'ensuit que c'est le 3-méthylbutan-1-ol qui est le réactif limitant.

Nous pouvons désormais calculer le rendement de la synthèse réalisée.

$$\text{rendement} = \frac{n_{\text{produit obtenu réellement}}}{n_{\text{produit obtenu si réaction totale}}}$$

$$n_{\text{produit obtenu réellement}} = \frac{m}{M} = \frac{19,7}{130,2} \approx 0,15 \text{ mol}$$

$$n_{\text{produit obtenu si réaction totale}} = n_{\text{réactif limitant}} \text{ car les coefficients stoechiométriques sont égaux à 1.}$$

Par conséquent nous avons :

$$\text{rendement} = \frac{0,15}{0,20} \approx 0,75 \text{ soit } 75\%.$$

Dans les protocoles B et C, les étapes 1 et 3 sont identiques à celles du protocole A mais l'étape 2 est modifiée comme indiqué ci-dessous :

	Protocole B	Protocole C
	Synthèse au four à micro-ondes	Synthèse avec un appareil de Dean-Stark
Modifications de l'étape 2	Chauffage avec une puissance de 800 W pendant 30 s.	Chauffage à l'aide de l'appareil de Dean-Stark permettant d'extraire l'eau au cours de sa formation, en présence de cyclohexane jouant le rôle de solvant.
Rendement	87 %	85 %

Le chauffe-ballon utilisé dans les protocoles A et C lors de l'étape 2 consomme une énergie de $4,1 \times 10^5 \text{ J}$.

Q9. Calculer l'énergie utilisée pour chauffer le mélange réactionnel dans le protocole B. Commenter.

L'énergie électrique utilisée dans le protocole B se calcule ainsi :

$$E = P \times \Delta t = 800 \times 30 = 2,4 \times 10^4 \text{ J}$$

Le protocole B consomme beaucoup moins d'énergie que les protocoles A et C; en outre, il possède un meilleur rendement.

L'objectif de la chimie verte est de réduire l'impact de la chimie sur la santé humaine et l'environnement. Il s'agit donc de rechercher des milieux réactionnels alternatifs et respectueux de l'environnement tout en s'efforçant, dans le même temps, d'augmenter les vitesses et d'abaisser les températures de réaction. Paul T. Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes de la chimie verte en 1991. Ces principes se divisent en deux groupes : "réduire le risque" et "réduire le plus possible l'empreinte environnementale".

D'après <https://www.sigmaaldrich.com/>

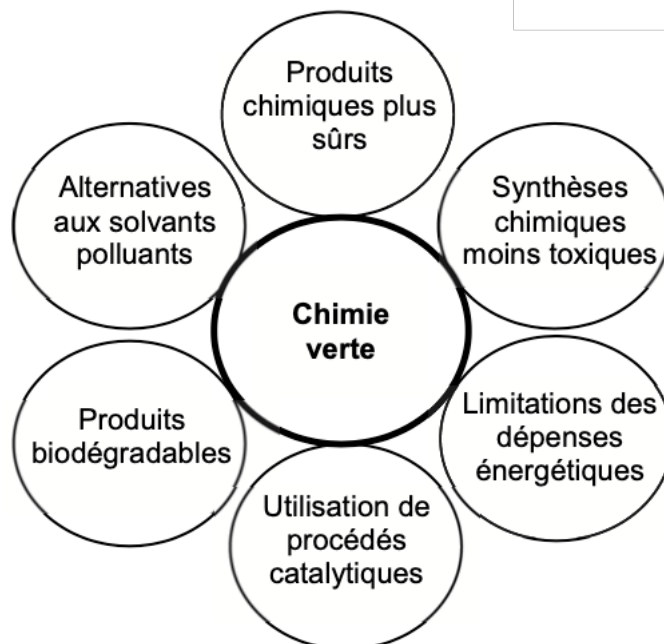


Figure 1. Schéma illustrant quelques principes directeurs de la chimie verte

Q10. À l'aide de la figure 1, identifier, en le justifiant, quel protocole répond le mieux aux principes directeurs de la chimie verte.

Le protocole B est celui qui répond le mieux aux principes de la chimie verte car il est moins coûteux en énergie que les deux autres, son rendement est meilleur et enfin il n'utilise pas de solvant nocif, inflammable et dangereux pour l'environnement comme le cyclohexane utilisé dans le protocole C.

EXERCICE 3 - UNE FORMULATION DE L'ASPIRINE (4 points)

L'aspirine est le nom commercial de l'acide acétylsalicylique. L'aspirine est utilisée depuis le début du XXe siècle comme principe actif analgésique (antidouleur) et antipyrétique (contre la fièvre). Il s'agit encore aujourd'hui d'un des médicaments les plus consommés au monde.

Cet exercice a pour objectif d'étudier un sachet de médicament contenant de l'acide acétylsalicylique.

Données :

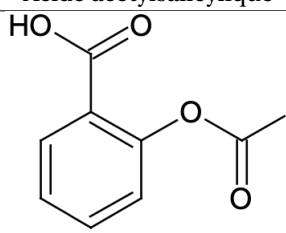
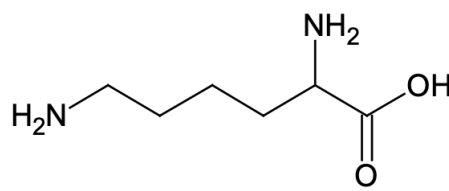
- extrait de la notice d'un sachet de médicament contenant de l'acide acétylsalicylique :

Utilisation : sachet dose de 1,0 g à dissoudre dans l'eau

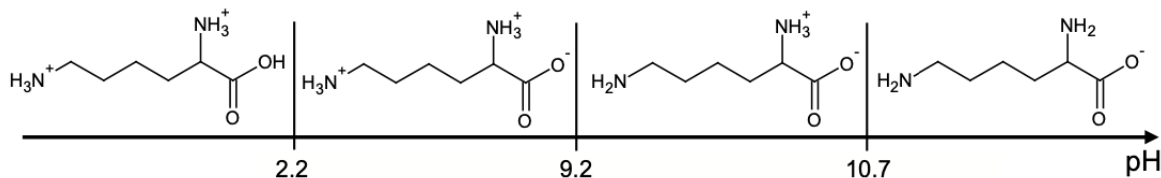
Principe actif : ion acétylsalicylate

Composition : 900 mg d'acétylsalicylate de DL-lysine équivalent à un apport de 500 mg en acide acétylsalicylique

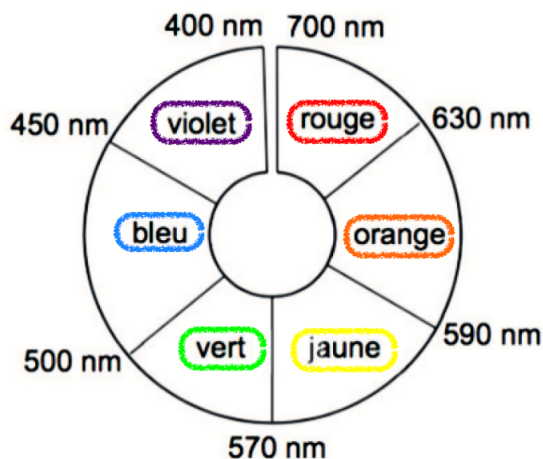
- en dissolvant un sachet de médicament dans 40 mL d'eau, on obtient une solution de pH = 5,0;
- couple acide-base (acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate) : $pK_A = 3,5$ à 25 °C;
- propriétés de quelques espèces chimiques :

	Acide acétylsalicylique	Protocole C
Formule topologique		
Formule brute	$C_9H_8O_4$	$C_6H_{14}N_2O_2$
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	180,2	146,2

- diagramme de prédominance (sans souci d'échelle) de la DL-Lysine



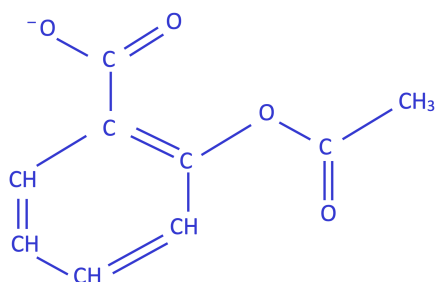
- cercle chromatique :



• pour décider si le résultat d'une mesure est en accord avec une valeur de référence, on utilise le quotient $\frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$ avec x , la valeur mesurée; x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$, l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

Le sachet de médicament étudié contient de l'aspirine sous la forme d'un composé ionique, l'acétylsalicylate de DL-lysine.

Q1. Représenter la formule semi-développée de l'ion acétylsalicylate.



Q2. La DL-lysine appartient à la famille des acides aminés. Proposer une explication.

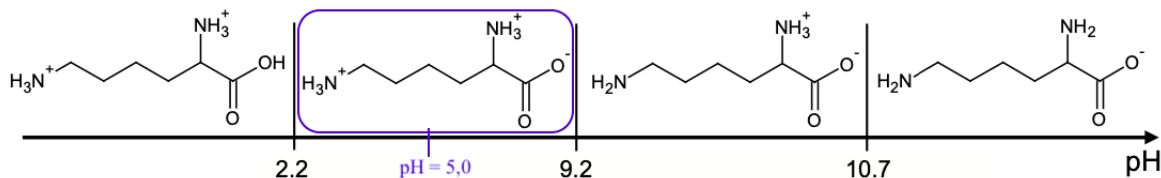
La DL-Lysine possède les groupes caractéristiques carboxyle et amine. Il s'ensuit qu'elle fait partie des acides aminés.



Q3. Indiquer la forme prédominante des espèces associées à l'acide acétylsalicylique et à la DL-lysine présentes dans la solution de médicament obtenue après dissolution du contenu du sachet dans l'eau.

Le pH de la solution est 5,0 et le pKa du couple acide-base (acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate) est 3,5.

Nous avons donc $\text{pH} > \text{pKa}$, il s'ensuit que l'ion acétylsalicylate prédomine dans la solution.



L'espèce prédominante de la DL-Lysine est donc celle entourée ci-dessus.

Q4. Justifier alors que le titrage acide-base de cette solution aqueuse de médicament par une solution d'acide fort ne permet pas de déterminer directement la quantité de matière de l'ion acétylsalicylate en solution.

À un pH de 5, la solution contient deux bases; l'acide fort réagira simultanément avec ces deux bases et on ne pourra donc pas déterminer la quantité de matière de l'ion acétylsalicylate seul.

On souhaite vérifier l'indication « équivalent à un apport de 500 mg en acide acétylsalicylique » figurant sur la notice du médicament. Pour cela, on réalise le protocole suivant :

- étape 1 : placer le contenu d'un sachet dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 250$ mL, ajouter 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée, homogénéiser le mélange et attendre 20 minutes, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée;
- étape 2 : prélever un volume $V_2 = 5,0$ mL de cette solution, l'introduire dans une fiole jaugée de volume $V_3 = 50,0$ mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution acidifiée de nitrate de fer ($Fe^{3+}(aq); 3NO_3^-(aq)$). On note S la solution obtenue, dans laquelle a été formée une espèce colorée, notée B.

Lors de la mise en œuvre de ce protocole, les transformations chimiques mises en jeu sont toutes modélisées par des réactions considérées comme totales. La figure 1 en représente les étapes simplifiées. Les nombres stœchiométriques associés aux espèces représentées sont tous égaux à 1 :

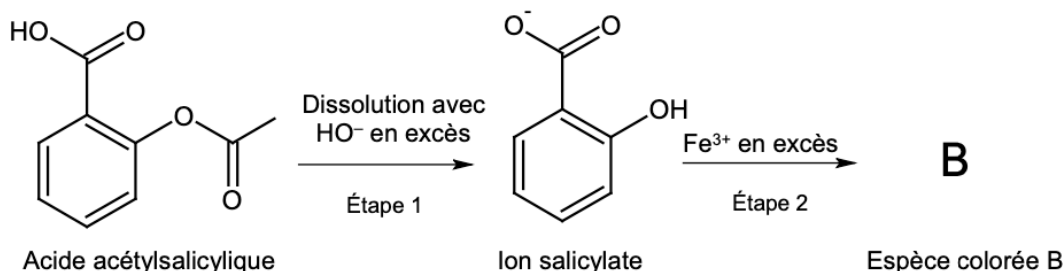


Figure 1 : étapes simplifiées de la synthèse de l'espèce colorée B

On souhaite réaliser le dosage spectrophotométrique par étalonnage de l'espèce colorée B obtenue à l'issue de l'étape 2. On admet que seule l'espèce B absorbe dans le domaine du visible.

Pour cela, on utilise une solution mère de l'espèce colorée B, à partir de laquelle on prépare par dilution 6 solutions étalons de concentrations connues. L'une de ces solutions étalons permet de réaliser le spectre d'absorption donné sur la figure 2. On mesure l'absorbance, à la longueur d'onde λ appropriée, de chaque solution étalon. Les résultats sont donnés en figure 3.

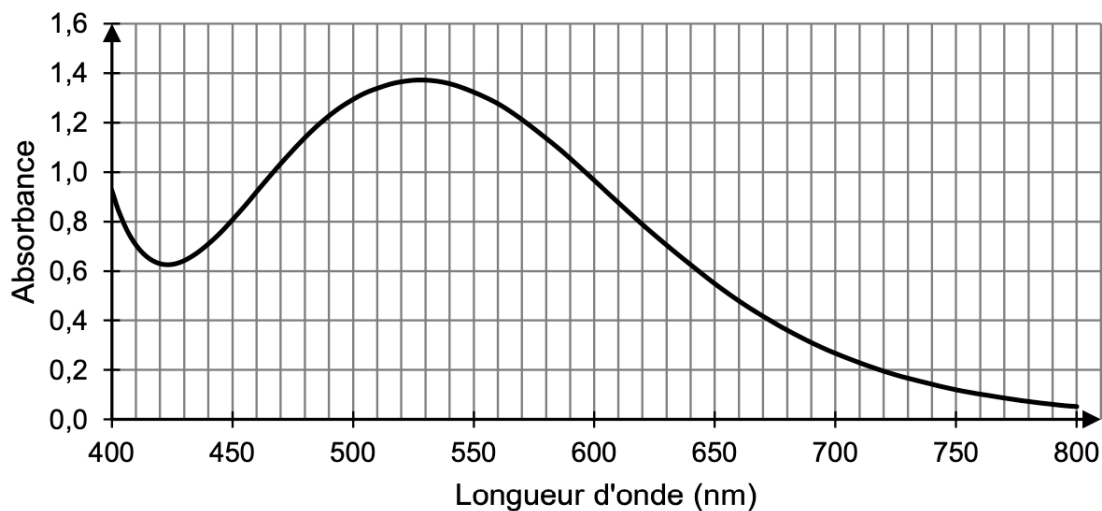


Figure 2. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de l'espèce colorée B à la concentration $1,74$ mmol.L⁻¹

Q5. Proposer une valeur de la longueur d'onde appropriée pour le dosage par étalonnage et en déduire la couleur de la solution contenant l'espèce B.

On choisit la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce colorée B, soit $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$.

Cela correspond à une absorption dans le vert, donc d'après le cercle chromatique, la solution est rouge.

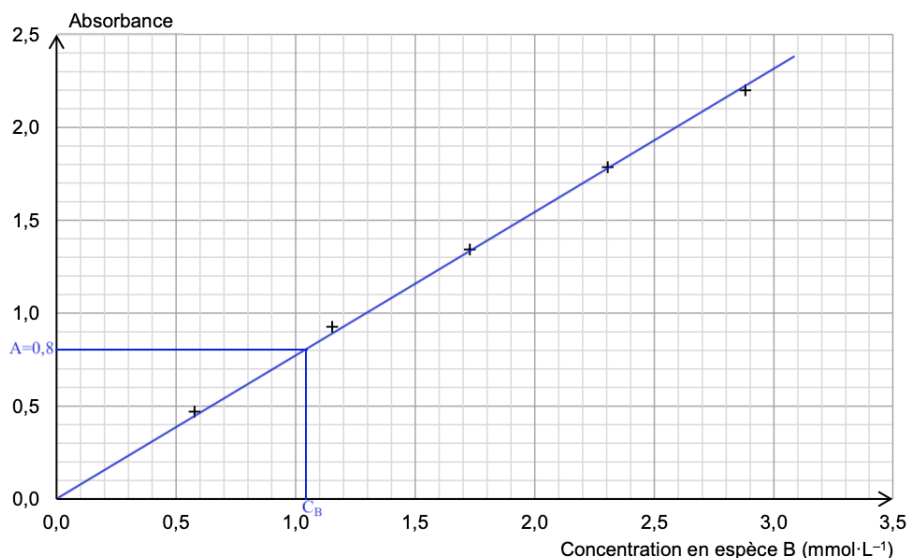


Figure 3. Absorbance en fonction de la concentration en espèce B

Q6. En considérant que l'incertitude-type associée à la détermination de la masse a pour valeur $u(m)=30$ mg, vérifier si la masse équivalente m_{exp} d'acide acétylsalicylique présente dans le sachet est en accord avec les informations présentes sur la notice.

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.

Par lecture graphique, on a $C_B \approx 1,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{Or } n_B = C_B \times V_B \approx 5,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Les coefficients stoechiométriques étant égaux à 1,

la quantité de matière en acétylsalicylate est de $5,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ dans les 5,0 mL prélevés entre l'étape 1 et l'étape 2.

Or le sachet a été dissout dans un volume de 250,0 mL.

On a donc dosé $\frac{1}{50}$ -ième du sachet.

Il s'ensuit que la quantité de matière en acétylsalicylate dans le sachet est de $50 \times 5,25 \times 10^{-5} \approx 2,63 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Cela correspond à la masse équivalente en acide acétylsalicylique suivante :

$$m_{exp} = n \times M = 2,63 \times 10^{-3} \times 180,2 = 0,473 \text{ g} \approx 473 \text{ mg}$$

$$\frac{|m_{exp} - m_{ref}|}{u(m)} = \frac{|473 - 500|}{30} \approx 0,90 < 2$$

Nous pouvons conclure que les résultats obtenus sont en accord avec la notice.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

