Session 2014

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

PHYSIQUE – CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3 heures 30

Coefficient : 6

L'usage de la calculatrice électronique est autorisé

Ce sujet comporte 3 exercices présentés
sur 9 pages numérotées de 1 à 9, y compris celle-ci.

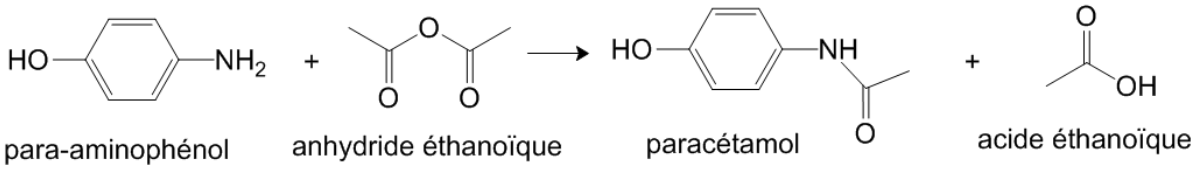
OBLIGATOIRE

Exercice I : Synthèse du paracétamol (9 points)

*Le paracétamol ou **par**a-**acét**yl-**am**ino-phén**ol** est un antipyrétique, entre autres, synthétisé pour la première fois par Harmon Northrop Morse en 1878. Jusque-là les antipyrétiques étaient obtenus à partir de préparations réalisées avec des écorces de Cinchona ou de Saule. Le paracétamol découvert par Morse ne fut commercialisé qu'une cinquantaine d'années plus tard sous le nom de paracétamol.*

Remarque : Le genre Cinchona rassemble en vérité une vingtaine d'espèces d'arbres ou d'arbustes, tous originaires d'Amérique du Sud.

La synthèse du paracétamol peut être réalisée au laboratoire à partir du para-aminophénol et de l'anhydride éthanoïque. L'équation de la réaction de la synthèse est la suivante :



para-aminophénol — anhydride éthanoïque — paracétamol — acide éthanoïque

Les différentes phases d'un protocole de synthèse sont décrites ci-après :

- ***Phase n°1 :***

Dans un erlenmeyer de 150 mL, introduire 2,7 g de para-aminophénol, 25 mL d'eau distillée, 2 mL d'acide éthanoïque pur prélevés à la pipette graduée, et un barreau aimanté.
Adapter sur l'erlenmeyer un réfrigérant à air et plonger pendant 10 minutes dans un bain-marie à 80°C placé sur un agitateur magnétique chauffant.

- ***Phase n°2 :***

Ramener la solution à température ambiante puis, sous la hotte, enlever le réfrigérant à air et ajouter lentement 3,5 mL d'anhydride éthanoïque au mélange précédent.
L'addition terminée, adapter le réfrigérant à air et placer à nouveau le mélange au bain-marie à 80°C pendant 10 minutes.

- ***Phase n°3 :***

Refroidir le mélange réactionnel dans un bain d'eau glacée et attendre la cristallisation complète.
Amorcer le cas échéant, la formation du paracétamol solide à l'aide d'un agitateur en verre.
Filtrer les cristaux sur Büchner (sous pression réduite).
Rincer le solide avec un minimum d'eau glacée, puis le récupérer dans un erlenmeyer.

- ***Phase n°4 :***

Dans l'erlenmeyer contenant le solide, introduire au maximum 20 mL d'eau distillée et chauffer le mélange placé sur un agitateur magnétique chauffant jusqu'à dissolution complète du solide.
Laisser refroidir lentement jusqu'à l'amorce de la cristallisation, puis la terminer dans un mélange eau-glace.
Filtrer sous pression réduite les cristaux obtenus et les récupérer dans une coupelle.
Sécher les cristaux dans une étuve à 80 °C, puis peser le solide obtenu.

- **Phase n°5 :**

Éluant : mélange $CHCl_3$ (chloroforme) et CH_3OH (méthanol) ; 60/40 en volume.
Échantillons :

1 mL d'éluant + une pointe de spatule de 4-aminophénol.
1 mL d'éluant + une pointe de spatule de paracétamol synthétisé et purifié.
1 mL d'éluant + une pointe de spatule de paracétamol du commerce.

Révélation sous UV (λ = 254 nm)

Données :

- *Électronégativité (échelle de Pauling) de quelques éléments chimiques :*

Numéro atomique	Nom	Symbole	Électronégativité (Pauling)
1	Hydrogène	H	2,20
6	Carbone	C	2,55
7	Azote	N	3,04
8	Oxygène	O	3,44

- *Données physico-chimiques*

Composé	Aspect à 25°C et sous 10^5 Pa	Risques	Solubilité dans l'eau	Temp. de fusion en °C	Temp. d'ébullition en °C	Masse molaire en $g.mol^{-1}$
Para-aminophénol	Solide blanc		8 $g.L^{-1}$ à 20°C 33 $g.L^{-1}$ à 60°C 85 $g.L^{-1}$ à 100°C Solubilité accrue en solution aqueuse d'acide éthanoïque	186	284	109
Anhydride éthanoïque	Liquide incolore de densité 1,08		Réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	- 73	136	102
Paracétamol	Solide blanc		10 $g.L^{-1}$ à 20°C 250 $g.L^{-1}$ à 100°C	168	388	151
Acide éthanoïque	Liquide incolore de densité 1,05		Très grande solubilité de 0 °C à 100 °C	17	118	60

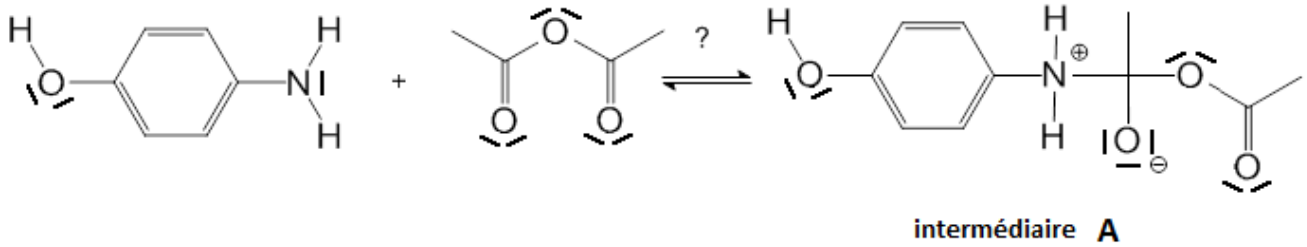
Questions :

1. Recopier, avec soin sur votre copie, les molécules de para-aminophénol et de paracétamol, et entourer les groupes caractéristiques sur ces deux molécules. Préciser les familles de composés qui leur sont associées.

2. Identifier, en justifiant votre réponse, les deux sites donneurs de doublets d'électrons présents sur la molécule de para-aminophénol.

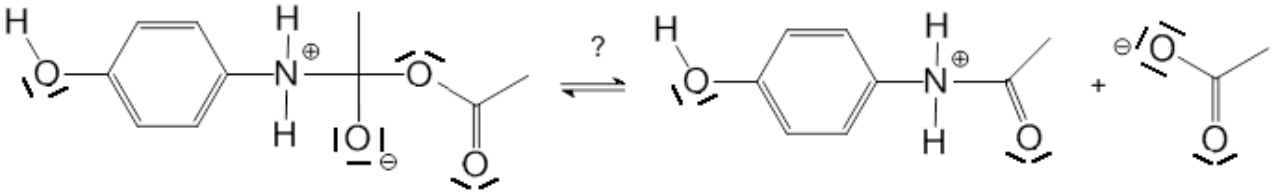
3. Le mécanisme simplifié de la réaction de synthèse du paracétamol peut être modélisé par les trois étapes représentées en page suivante :

Étape n°1

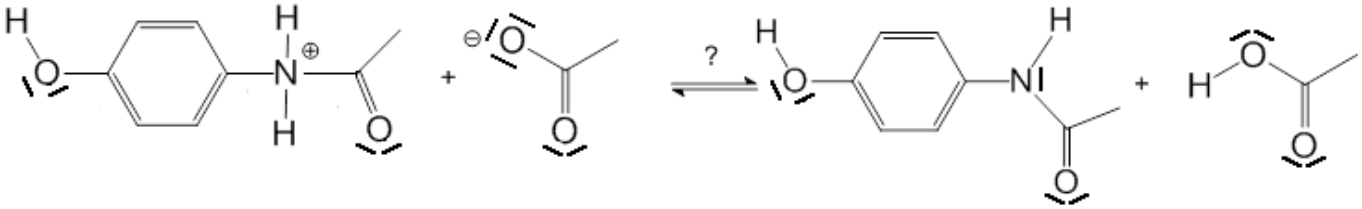


intermédiaire **A**

Étape n°2



Étape n°3



3.1 Reproduire sur votre copie, l'étape n°1 de ce mécanisme et représenter la (ou les) flèche(s) courbe(s) qui rend(ent) compte de l'obtention de l'intermédiaire **A**. Justifier votre schéma.

3.2 Indiquer la catégorie de chacune des réactions des trois étapes du mécanisme.

4. Un autre déplacement de doublets d'électrons pourrait intervenir dans l'étape 1 et produire un intermédiaire **B** différent de l'intermédiaire **A**.

4.1 Représenter ce déplacement de doublets d'électrons, en reproduisant sur votre copie cette première étape qui conduirait à l'intermédiaire **B**.

4.2 A partir de cet intermédiaire **B**, et en supposant deux étapes analogues aux étapes 2 et 3, donner la formule topologique du produit final **E** qui serait alors formé.

5. En réalité, seul le paracétamol est obtenu lors de la mise en œuvre de ce protocole de synthèse. Quelle propriété possède donc cette réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque ?

6. Analyse du protocole expérimental.

6.1 Donner un nom à chacune des cinq phases du protocole expérimental de synthèse mis en œuvre au laboratoire.

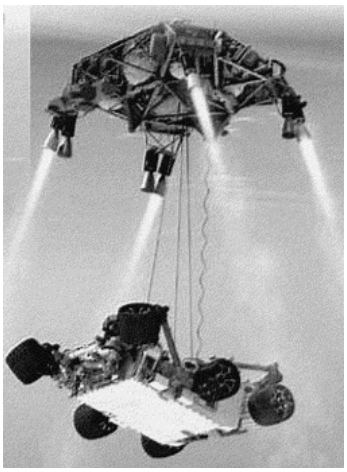
6.2 À l'aide de vos connaissances et des documents fournis, justifier le choix des techniques utilisées dans les phases 3 et 4 du protocole expérimental, en rédigeant un texte précis et concis.

6.3 Déterminer la masse maximale de paracétamol qui peut être obtenue à partir du protocole expérimental mis en œuvre. Expliciter votre démarche pour la déterminer.

Exercice II : La nouvelle façon de se poser sur Mars (6 points)

« Arrivé sur Mars le 6 août 2012, Curiosity, robot mobile (rover) de la NASA n'a pour le moment pas révolutionné notre connaissance de cette planète. Pourtant, l'agence spatiale américaine considère déjà la mission comme un immense succès. Pourquoi ? Parce qu'elle a réussi à faire atterrir sans encombre le plus gros rover de l'histoire de l'exploration martienne : longueur = 3 m ; largeur = 2,7 m ; hauteur = 2,2 m ; masse = 900 kg. Et qu'elle a ainsi démontré l'efficacité d'une nouvelle technique d'atterrissage automatique extraterrestre. Cette technique audacieuse a mis en œuvre une « grue volante » pour déposer tout en douceur le robot au bout de trois filins. […]
Faire atterrir une sonde sur Mars est un exercice périlleux, comme l'ont prouvé les échecs de plusieurs missions. La dernière en date fût Beagle 2, qui s'est écrasée au sol en 2003.
La principale difficulté vient du fait que l'atmosphère martienne est très ténue : moins de 1% de la pression de l'atmosphère terrestre. Résultat, l'utilisation d'un bouclier thermique, qui tire parti de la friction sur les couches atmosphériques, puis d'un parachute de très grande taille, comme on le fait pour le retour d'engins sur Terre, ne suffit pas pour freiner l'engin. Il faut faire appel à un autre dispositif pour le ralentir encore un peu plus et le poser sans danger. [...]
Dans la tête des ingénieurs de la NASA a émergé alors une [nouvelle] idée. Elle était inspirée par les hélicoptères de l'armée américaine baptisés « grue volante », capables de transporter et de déposer au sol des charges de plusieurs tonnes à l'extrémité d'un filin. Dans la version spatiale de cette grue volante, c'est un étage de descente propulsé par huit rétrofusées qui joue le rôle de l'hélicoptère ».

D'après *La recherche* n°471- Janvier 2013

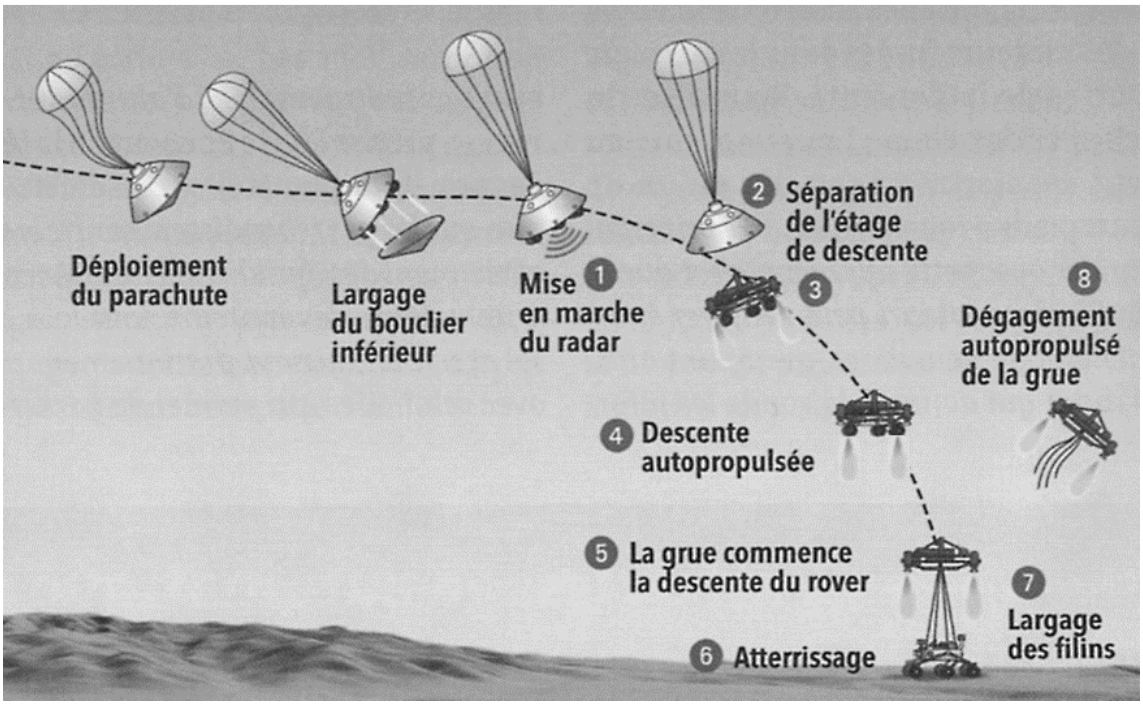


Les 3 parties de cet exercice sont indépendantes.

<u>Données</u> :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}0 \times 10^8$ m·s^{-1}
Champ de pesanteur au voisinage de la surface de Mars : $g = 3{,}7$ m·s^{-2}

Document 1 : Les principales étapes de l'atterrissage de Curiosity sur Mars.



Après sa descente sous un parachute, la capsule allume son radar pour contrôler sa vitesse et son altitude (1). À 2 kilomètres d'altitude et à une vitesse de 100 mètres par seconde, l'étage de descente, auquel est rattaché le rover, se sépare de la capsule (2) et allume ses 8 moteurs fusées (3) pour ralentir jusqu'à faire du « quasi-surplace » (4). À 20 mètres du sol, l'étage de descente a une vitesse de 75 centimètres par seconde seulement, il commence alors à descendre le robot au bout de trois filins de 7,50 mètres (5). L'engin dépose Curiosity en douceur (6). Les filins sont coupés, ainsi que le « cordon ombilical » qui permettait à l'ordinateur de bord du rover de contrôler la manœuvre (7). L'étage de descente augmente alors la poussée de ses moteurs pour aller s'écraser à 150 mètres du lieu d'atterrissage (8).

D'après *La recherche* n°471- Janvier 2013

1. La descente autopropulsée.

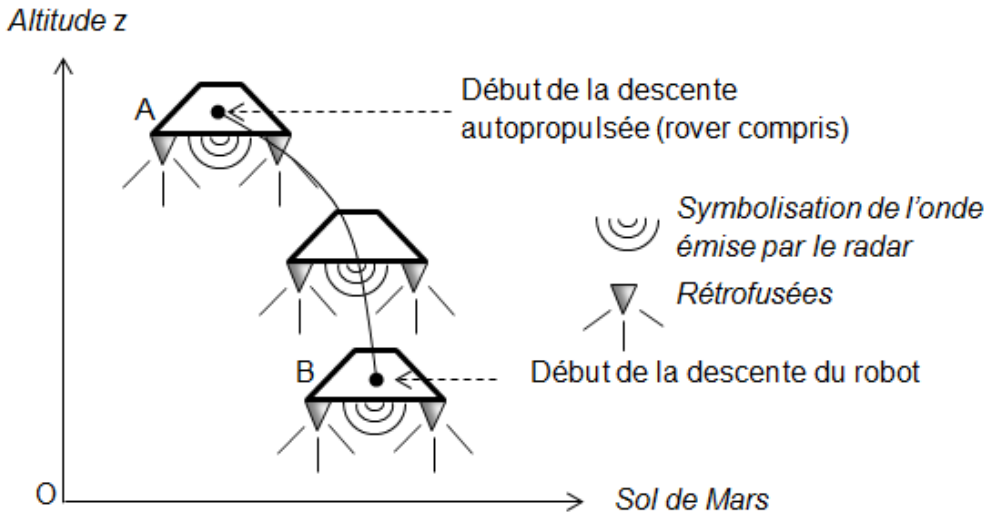


Figure 1

On admet que la masse m de l'étage de descente (rover compris) reste à peu près constante lors de la descente et vaut environ $2{,}0 \times 10^3$ kg, et que le champ de pesanteur martien $\vec{g}$ est uniforme durant cette phase.

1.1. Établir l'expression du travail du poids $W(\vec{P})$ de l'étage de descente, lors de son déplacement du point A au point B définis sur la figure 1 de la page précédente, en fonction de m, g, AB et de l'angle $\left(\vec{P}\,,\,\overrightarrow{AB}\right)$ noté θ.

1.2. En s'appuyant sur un schéma, établir l'expression du travail du poids $W(\vec{P})$ en fonction notamment des altitudes z_A et z_B, respectivement du point A et du point B.

1.3. Déterminer la valeur du travail du poids entre A et B et commenter son signe.

1.4. Évolution de l'énergie mécanique de l'étage de descente.

1.4.1. Déterminer la valeur de l'énergie mécanique E_m de l'étage de descente au point A et au point B.

1.4.2. L'énergie mécanique de l'étage de descente évolue-t-elle au cours du mouvement entre les points A et B ? Interpréter qualitativement ce résultat.

2. Les secondes les plus longues de la mission.

À partir des données du document 1 et en faisant différentes hypothèses, estimer la durée Δt de la phase de descente du robot entre le moment où la grue commence à le descendre et son atterrissage sur le sol martien.

Toute initiative prise pour résoudre cette question, ainsi que la qualité de la rédaction explicitant la démarche suivie seront valorisées.

3. Dégagement autopropulsé de l'étage de descente désolidarisé du rover.

Une fois le rover déposé, la poussée des moteurs augmente et propulse verticalement l'étage de descente jusqu'à une altitude de 50 m au-dessus du sol martien. L'étage s'incline alors d'un angle de 45° par rapport à l'horizontal et les moteurs se coupent.

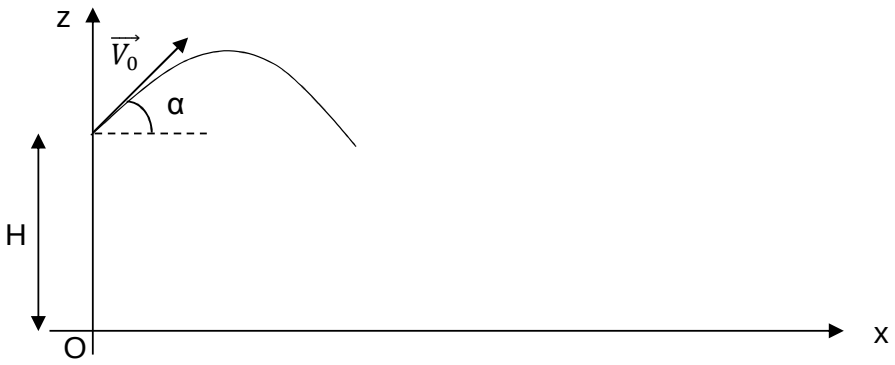
3.1. À partir du moment où les moteurs se coupent, l'étage de descente a un mouvement de chute libre. Justifier.

3.2. A l'aide des informations données sur l'équation de la trajectoire d'un mouvement de chute libre, déterminer la valeur de la vitesse initiale V_0 minimale permettant d'écarter l'étage de descente d'au moins 150 m du lieu d'atterrissage du rover.

Donnée :

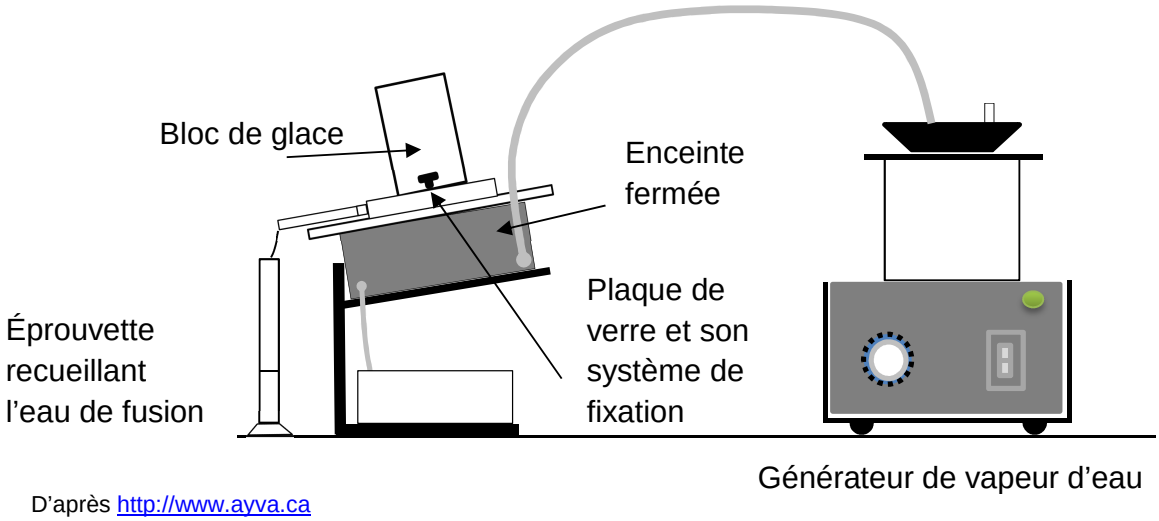
Dans un champ de pesanteur uniforme, l'équation de la trajectoire d'un mouvement de chute libre avec vitesse et altitude initiales s'écrit :

$$z(x) = -\frac{g\,x^2}{2\,V_0^2\cos^2\alpha} + x\tan\alpha + H$$



Exercice III : Détermination expérimentale d'une résistance thermique (5 points)

Pour déterminer expérimentalement la résistance thermique du verre, il est possible de mettre en œuvre le protocole schématisé ci-dessous.



D'après http://www.ayva.ca

On place, sur une enceinte fermée pouvant recevoir un courant de vapeur d'eau, une plaque de verre carrée de 12 cm de côté, et sur celle-ci un bloc de glace cylindrique de diamètre d = 8 cm. Le transfert thermique à travers la plaque de verre, soumise à un écart de température $\Delta\theta$ permet la fusion du bloc de glace plus rapidement qu'en le laissant à la température du laboratoire.

La plaque de verre utilisée a une épaisseur e = 4 mm.

L'objectif de cet exercice est de montrer comment ce dispositif permet d'évaluer la valeur de la résistance thermique d'un matériau.

Données :

La chaleur latente massique de fusion de l'eau, notée L_f correspond à l'énergie reçue par unité de masse d'eau lors du changement d'état solide – liquide à température et pression constantes.

$$L_f = 333{,}5\ J{\cdot}g^{-1}.$$

Pour atteindre l'objectif fixé, il est nécessaire de procéder à deux expériences.

Au cours de la première expérience, on laisse fondre un bloc de glace pendant une durée Δt = 5 min 30 s, à la température ambiante du laboratoire. Au bout de cette durée, on recueille une masse d'eau liquide m_1 = 5,5 g. Le diamètre d du bloc de glace conserve pratiquement son diamètre initial (d = 7,8 cm à la fin de l'expérience).

Au cours de la seconde expérience, le bloc de glace est placé sur le même support, pendant la même durée Δt = 5 min 30 s, mais cette fois le générateur de vapeur d'eau est mis en fonctionnement. La masse de glace fondue est alors m_2 = 124,4 g. La mesure du diamètre du bloc de glace est proche de celle obtenue lors de la première expérience : (d = 7,6 cm à la fin de l'expérience).

Remarque : la masse de glace fondue est mesurée grâce à la masse d'eau recueillie dans l'éprouvette.

Exploitation des mesures expérimentales

1. Montrer que la valeur de l'énergie thermique E_{th} transférée à travers la paroi de verre et due à la mise en route du générateur de vapeur au cours de la deuxième expérience, est de l'ordre de 40 kJ. Préciser le mode de ce transfert thermique mis en œuvre et proposer une interprétation au niveau microscopique.

2. On appelle flux thermique moyen à travers une paroi plane, la grandeur Φ définie par la relation :

$$\Phi = \frac{E_{th}}{\Delta t}$$

2.1. Exprimer l'unité du flux thermique Φ en fonction des unités du système international (mètre, kilogramme et seconde). Avec quelle unité exprime-t-on généralement, plus usuellement, le flux thermique ?

2.2. Calculer la valeur du flux thermique à travers la plaque de verre étudiée.

3. La résistance thermique R_{th} de la portion de verre comprise entre le bloc de glace et l'enceinte fermée est reliée au flux thermique moyen Φ à travers la plaque de verre, par la relation :

$$\Phi = \frac{\Delta\theta}{R_{th}}$$

Où $\Delta\theta$ représente l'écart de température entre les deux faces de la plaque de verre.

Déterminer la résistance thermique du verre.

4. La mesure de la résistance thermique du verre est réalisée 12 fois, dans les mêmes conditions expérimentales. Les valeurs obtenues, exprimées avec l'unité du système international, sont rassemblées dans le tableau suivant :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Résistance thermique	0,81	0,89	0,78	0,82	0,87	0,78	0,76	0,92	0,85	0,84	0,81	0,79

Soient $\overline{R_{th}}$ la moyenne des n mesures réalisées et $U(R_{th})$ l'incertitude de mesure correspondante, associée au niveau de confiance de 95%.

Par définition :

$$U(R_{th}) = t_{95} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

σ_{n-1} désigne l'écart-type expérimental, défini par :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{k=1}^{n}((R_{th})_k - \overline{R_{th}})^2}$$

t_{95} est appelé coefficient de Student. Pour n = 12 mesures et pour le niveau de confiance choisi de 95%, t_{95}= 2,20.

4.1. Écrire le résultat de la mesure expérimentale de R_{th} correspondant à un niveau de confiance de 95%.

4.2. Rédiger une phrase de conclusion traduisant la signification du résultat de la mesure de R_{th} donnée par la relation précédente.

5. Dans l'industrie du bâtiment, les matériaux ne sont pas caractérisés par leur résistance thermique R_{th} mais plutôt par leur résistance thermique surfacique R (ou résistance thermique par unité de surface). Déterminer la valeur de R du verre utilisé dans le dispositif expérimental.
Le constructeur indique une valeur plus élevée que celle obtenue expérimentalement. Proposer une interprétation pour expliquer cette différence.