BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2019

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : **3 h 30** – COEFFICIENT : **6**

obligatoire

L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 8 pages numérotées de 1 à 8 y compris celle-ci.

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

EXERCICE I - LE KÉTOPROFÈNE (4 points)



D'après un site commercial.

Le kétoprofène fait partie de la famille des médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens, comme l'ibuprofène. Il est utilisé à faible dose dans le traitement de la fièvre et de douleurs, et comme anti-inflammatoire à des doses plus élevées.
Le but de cet exercice est d'étudier la molécule de kétoprofène puis de vérifier la valeur de sa masse dans un comprimé de Toprec® par un titrage.

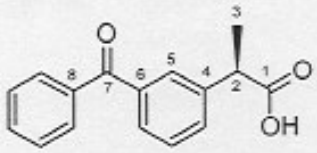
Données :

- masse molaire du kétoprofène : $M = 254\ g \cdot mol^{-1}$;
- le kétoprofène est soluble dans l'éthanol et très peu soluble dans l'eau ;
- l'eau et l'éthanol sont des solvants miscibles entre eux ;
- extrait de la notice du Toprec® :

> - Composition : kétoprofène 25 mg par comprimé.
> - Excipients : amidon de blé, lactose.
> - Ce médicament est utilisé en traitement de courte durée de la fièvre et/ou des douleurs telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures, règles douloureuses.
> - Posologie : 1 comprimé à prendre avec un peu d'eau, à renouveler si nécessaire, sans dépasser 3 comprimés par jour.

1. Étude de la structure du kétoprofène

L'un des énantiomères du kétoprofène est représenté ci-dessous :



1.1. Justifier que la molécule de kétoprofène représentée ci-dessus est chirale.

1.2. Représenter sur votre copie l'autre énantiomère du kétoprofène.

1.3. Entourer, sur la représentation de la molécule précédente, les groupes caractéristiques présents et nommer les familles chimiques correspondantes.

1.4. Dans un spectre RMN, quelle est la multiplicité attendue pour les groupes de protons équivalents portés par les atomes de carbone 2 et 3 ?

1.5. Dans le médicament, les deux énantiomères du kétoprofène sont présents dans les mêmes proportions, comment appelle-t-on ce type de mélange ?

2. Analyse d'un comprimé comportant du kétoprofène

Pour cette partie, on notera le kétoprofène R-CO_2H. On cherche à déterminer la masse m_K de kétoprofène contenue dans un comprimé.

Protocole

- écraser 5 comprimés de Toprec® dans un mortier ;
- ajouter environ 60 mL d'éthanol, on observe la présence de particules non solubles dans l'éthanol correspondant aux excipients ;
- filtrer pour écarter les excipients non dissous ;
- rincer trois fois le papier filtre avec 10 mL d'éthanol ;
- introduire le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'éthanol, on obtient la solution S ;
- prélever 20,0 mL de solution S et ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (rouge de crésol) ;
- titrer par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration molaire $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

2.1. Expliquer l'intérêt de rincer le papier filtre avec de l'éthanol.

2.2. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.

2.3. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

2.4. Indiquer à quelle condition un indicateur coloré est adapté au suivi d'un titrage acido-basique.

2.5. Une série de titrages suivant le protocole ci-dessus permet d'obtenir un volume équivalent $V_E = (9{,}8 \pm 0{,}1)$ mL.

On considère que la principale source d'incertitude réside dans la détermination du volume équivalent. On admettra alors que l'incertitude sur la masse de kétoprofène, m_K dans un comprimé peut s'écrire :

$$\frac{U(m_K)}{m_K} = \frac{U(V_E)}{V_E}.$$

Déterminer un encadrement de la masse m_K de kétoprofène présente dans un comprimé de Toprec® et vérifier si les mesures sont compatibles avec les informations de la notice du médicament.

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 nécessite d'être correctement présentée.

EXERCICE II - POSITIONNEMENT PAR SATELLITE (11 points)

Les balises ARGOS® sont des dispositifs utilisés pour différentes mesures océaniques (pression, température, salinité, etc.) ou pour des relevés de positions sur le globe terrestre, par exemple dans le suivi migratoire des animaux. La détection de ces balises à la surface de la Terre et des océans est réalisée au moyen de satellites.

L'objectif de cet exercice est d'étudier le mouvement d'un satellite en orbite, la localisation d'une balise ARGOS® par le satellite et l'envoi de ce satellite dans l'espace.

Données :

- intensité de la pesanteur terrestre au niveau du sol : $g = 9{,}8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$;
- constante d'attraction gravitationnelle : $G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$;
- masse de la Terre : $M_T = 5{,}97 \times 10^{24}$ kg ;
- rayon de la Terre : $R = 6\,371$ km ;
- la valeur de la célérité, notée c, des ondes électromagnétiques dans le vide et dans l'air est supposée connue du candidat.

1. Étude du mouvement du satellite dédié au repérage des balises ARGOS®

Le satellite de masse notée m_S se situe sur une orbite polaire, supposée circulaire. Il survole les pôles Nord et Sud de la Terre et tourne autour de la Terre à une altitude $h = 850$ km. Il peut recevoir les ondes émises par les balises ARGOS® flottant à la surface des océans.
Dans cette partie, le mouvement du satellite est étudié dans le référentiel géocentrique supposé galiléen. Le référentiel géocentrique a pour origine le centre de la Terre et ses axes pointent vers des étoiles fixes.

1.1. Exprimer la force $\overrightarrow{F_{T/S}}$ exercée par la Terre sur le satellite en fonction notamment du vecteur unitaire $\vec{n}$ dirigé du satellite vers le centre de la Terre.

1.2. On considère que le satellite est animé d'un mouvement circulaire uniforme. Montrer, en utilisant la 2ème loi de Newton, que la vitesse v du satellite est donnée par la relation :

$$v = \sqrt{\frac{G \times M_T}{R + h}}$$

1.3. En déduire la valeur de cette vitesse en $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.4. Calculer la valeur de la période de révolution T du satellite autour de la Terre.

2. Détermination de la position des balises au sol

Les balises ARGOS® émettent une onde électromagnétique périodique dont la fréquence est connue précisément et vaut $f_E = 401{,}6500$ MHz.

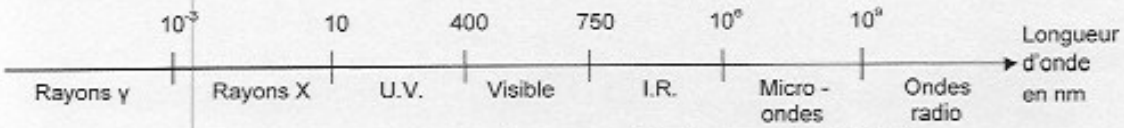


Figure 1. Domaines du spectre électromagnétique (sans souci d'échelle).

2.1. Déterminer le domaine du spectre électromagnétique auquel appartient l'onde émise par une balise.

L'onde émise par la balise ARGOS® est reçue par le satellite et analysée pour en extraire la fréquence.

Le graphique ci-dessous reproduit les valeurs simulées de la fréquence de l'onde reçue par le satellite au cours du temps. L'acquisition de l'onde débute à t_0 = 12 h 56 min 12 s.

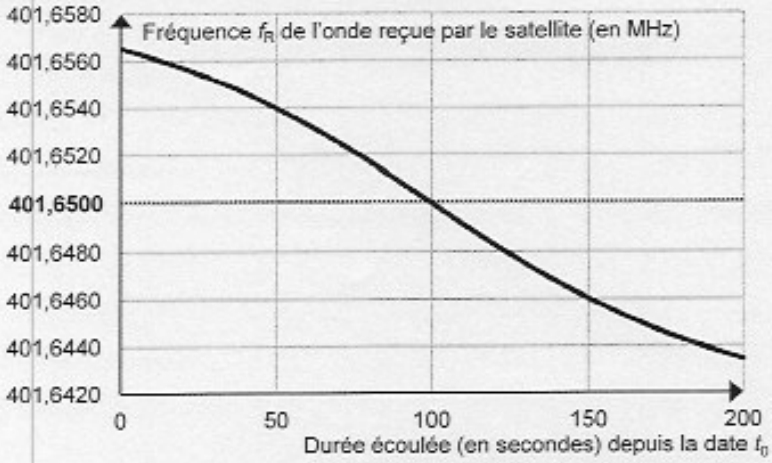


Figure 2. Graphique représentant la fréquence de l'onde reçue par le satellite au cours du temps.

Cette variation de la fréquence est imputable à l'effet Doppler dont on donne l'expression générale :

$$f_R = f_E \times \left(1 + \frac{v \cos\theta}{c}\right)$$

On note f_E la fréquence de l'onde émise par la balise, f_R la fréquence de l'onde reçue par le satellite et θ l'angle entre la direction de la vitesse du satellite et la droite de visée reliant le satellite et la balise (voir figure 3).
On considère pour simplifier qu'au cours de son mouvement, le satellite passera à la verticale de la balise.
On ne prend pas en compte le mouvement de la balise ARGOS® dans le référentiel géocentrique.

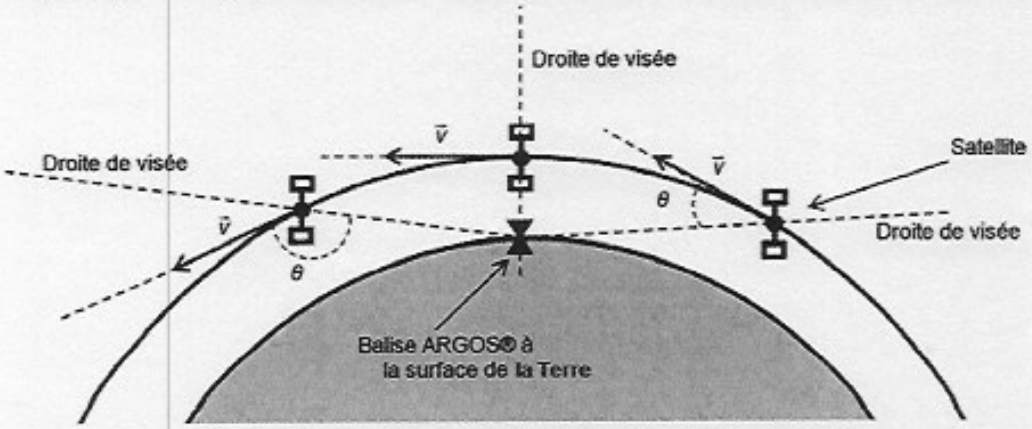


Figure 3. Schéma simplifié représentant l'angle θ suivant trois positions successives du satellite et de la balise.

2.2. Indiquer si à 12 h 56 min 12 s, le satellite s'approche ou s'éloigne de la balise. Justifier.

2.3. Déterminer l'heure à laquelle le satellite s'est approché au plus près de la balise. Justifier.

2.4. Expliquer comment cette méthode permet de déterminer la position des balises à la surface du globe terrestre.

3. Envoi du satellite dans l'espace

Pour rejoindre l'espace, les satellites sont placés dans des fusées. Durant la première minute du décollage, seul le premier étage et quelques-uns des propulseurs d'appoint sont allumés. Dans les premiers instants, les actions de l'air sur le lanceur sont supposées négligeables. L'étude est conduite durant la première seconde juste après le décollage dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

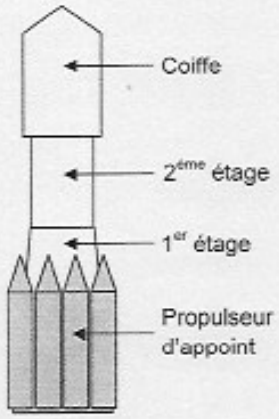


Figure 4. Schéma de la constitution de la fusée.

Caractéristiques de la fusée :

- masse totale au décollage : 228×10^3 kg ;
- propulseur du premier étage :
  - poussée durant la première seconde : $F_1 = 890 \times 10^3$ N ;
  - durée de la combustion : 265 s ;
  - masse de carburant totalement consommé pendant cette durée : 100×10^3 kg ;
- propulseurs d'appoint :
  - nombre : 9 ;
  - poussée, durant la première seconde, de chaque propulseur : $F_p = 493 \times 10^3$ N ;
  - durée de combustion : 64 s ;
  - masse de carburant totalement consommé pendant cette durée par chaque propulseur : $11{,}7 \times 10^3$ kg.

d'après spaceflight101.net

La poussée est une force qui agit sur la fusée. C'est la force de réaction des gaz éjectés lors de la combustion du carburant. Au décollage, cette force est verticale et orientée vers le haut. La force de poussée du propulseur du premier étage et la force de poussée de chaque propulseur d'appoint sont constantes. On suppose que durant la première seconde juste après le décollage, la masse de la fusée est constante en négligeant la masse des gaz éjectés.

3.1. Dresser un bilan qualitatif des forces qui s'exercent sur la fusée et ses propulseurs dans les premiers instants juste après le décollage de la fusée. Les représenter sur un schéma sans souci d'échelle.

3.2. Étude du décollage

3.2.1. Montrer que la fusée ne pourrait pas décoller en utilisant uniquement le propulseur du premier étage.

3.2.2. Déterminer le nombre minimum de propulseurs d'appoint qu'il faut alors utiliser en plus du propulseur du premier étage pour permettre à la fusée de décoller.

3.3. Pour le décollage, le premier étage et six des neufs propulseurs d'appoint sont activés.

3.3.1. À l'aide de la deuxième loi de Newton, déterminer la valeur de l'accélération de la fusée. Commenter.

3.3.2. Estimer la masse de carburant consommé pendant la première seconde de décollage.

3.3.3. L'hypothèse concernant la masse de la fusée est-elle valable ? Justifier.

EXERCICE III - AUTOUR DU NITRATE D'AMMONIUM (5 points)

Le nitrate d'ammonium est un solide ionique de formule NH_4NO_3. Il est utilisé en grande quantité comme engrais mais il a aussi des applications courantes, on le trouve par exemple dans les poches de froid instantané utilisées pour soulager les douleurs musculaires.

L'objectif de cet exercice est d'étudier des solutions aqueuses d'acide nitrique et d'ammoniac, les deux réactifs permettant la synthèse du nitrate d'ammonium, puis de s'intéresser au rendement de cette synthèse.

Données :

- la conductivité σ (en $S.m^{-1}$) d'une solution est donnée par la relation : $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ avec λ_i la conductivité molaire ionique de chacune des espèces ioniques présentes en solution et C_i leur concentration molaire ;
- conductivités molaires ioniques à 25 °C :
  $\lambda(NH_4^+) = 7{,}35\ mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}63\ mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 34{,}98\ mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$;
- masses molaires : $M(HNO_3) = 63{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$; $M(NH_4NO_3) = 80{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$;
- pK_a du couple NH_4^+/NH_3 : 9,2 à 25 °C.

1. Préparation d'une solution d'acide nitrique nécessaire à la synthèse du nitrate d'ammonium

Pour réaliser la synthèse du nitrate d'ammonium, on utilise une solution aqueuse d'acide nitrique ($H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$) de concentration molaire égale à $1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$ que l'on souhaite préparer à partir d'une solution d'acide concentré.
L'étiquette d'une solution S_1 d'acide nitrique concentré indique que le pourcentage massique en acide nitrique dans la solution est de 58 %, c'est-à-dire que 100 g de solution contiennent 58 g d'acide nitrique.
Afin de déterminer la masse volumique de la solution S_1, on mesure la masse de 25,0 mL de solution contenue dans une fiole jaugée et on obtient une masse de 33,76 g.

1.1. Déterminer la valeur de la masse volumique notée ρ_1 de la solution S_1.

1.2. Déterminer le volume de 100 g de solution S_1.

1.3. En déduire que la valeur de la concentration molaire en acide nitrique dans la solution S_1 est d'environ $12\ mol{\cdot}L^{-1}$.

1.4. La concentration molaire de la solution S_1 étant trop élevée, notamment pour des raisons de sécurité, on dilue celle-ci pour obtenir 200,0 mL de solution S_2 d'acide nitrique de concentration molaire égale à $1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$.

Déterminer le volume V_1 de solution S_1 d'acide nitrique à prélever pour réaliser cette dilution.

1.5. Dans la liste suivante, choisir les éléments de verrerie appropriés pour réaliser cette dilution. Justifier.
Liste de matériel : pipette jaugée de 20,0 mL, pipette graduée de 20 mL, éprouvette graduée de 200 mL, éprouvette graduée de 20 mL, fiole jaugée de 200,0 mL, fiole jaugée de 20,0 mL.

1.6. La solution S_2 est diluée d'un facteur 100 et la valeur mesurée du pH de la solution-fille S_3 est de 2,0. Déterminer si l'acide nitrique est un acide faible ou un acide fort.

2. Titrage de la solution d'ammoniac

On souhaite vérifier la concentration molaire d'ammoniac NH_3 dans une solution S_4. Pour cela, on réalise un titrage de la solution S_4 par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$) de concentration molaire égale à $1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$.
Une prise d'essai de volume $V = 20{,}0$ mL de la solution S_4 est versée dans un bécher de 500 mL et complétée d'environ 400 mL d'eau distillée. Le titrage est suivi par mesure de la conductivité de la solution.

Les résultats obtenus sont reproduits dans le graphique ci-après :

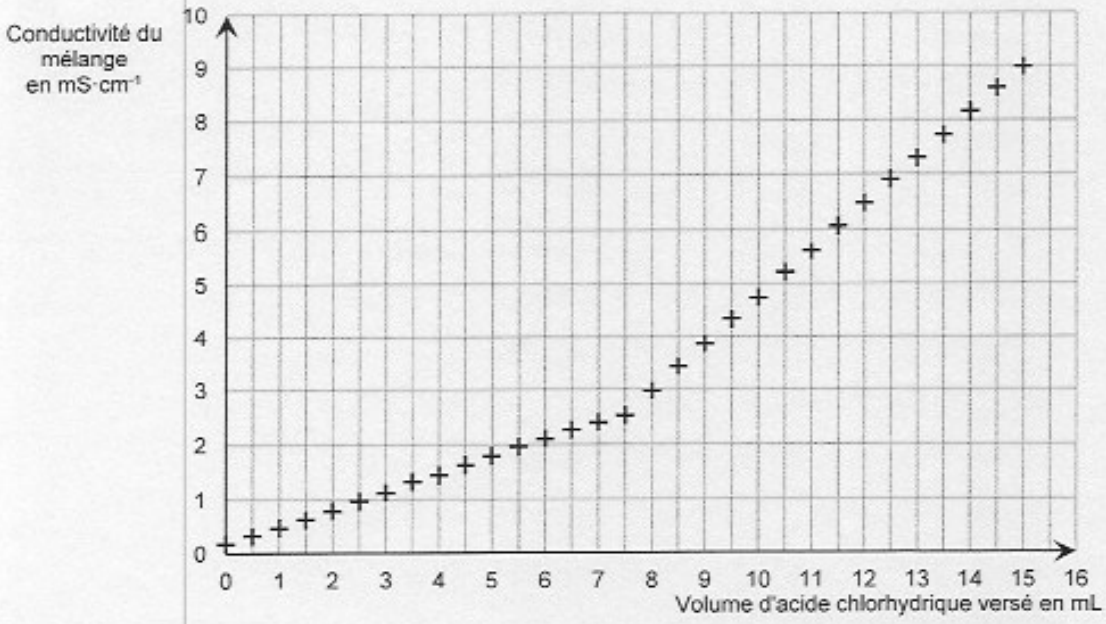


Figure 2. Courbe du titrage de la solution d'ammoniac S_4 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à 1,0 mol·L^{-1} suivi par conductimétrie.

2.1. Écrire l'équation de la réaction-support du titrage.

2.2. Justifier qualitativement le changement de pente observé dans le graphique de la figure 2.

2.3. Montrer que la valeur de la concentration molaire de la solution S_4 d'ammoniac est de 0,38 mol·L^{-1}.

3. Synthèse du nitrate d'ammonium

Dans un bécher de 200 mL, on réalise la synthèse du nitrate d'ammonium en mélangeant 25,0 mL de la solution S_2 d'acide nitrique et 25,0 mL de la solution S_4 d'ammoniac. On obtient expérimentalement une masse de nitrate d'ammonium de 0,88 g.

L'équation de la réaction chimique de synthèse du nitrate d'ammonium est :

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow NH_4NO_3(s) + H_2O(l)$$

3.1. Calculer le rendement de la synthèse sachant que la réaction est totale.

3.2. Proposer une raison possible sur l'état du solide obtenu en fin de réaction qui expliquerait la valeur de la masse de nitrate d'ammonium mesurée trop élevée. En déduire une solution pour y remédier.