

# DST n°7 Spécialité Physique-Chimie -

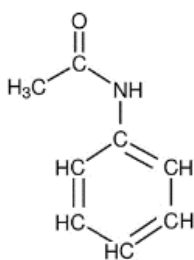
Durée de l'épreuve : 3h

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Le sujet comporte 3 exercices présentés sur 9 pages. Le candidat doit soigner la rédaction et la présentation.

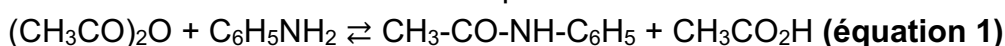
## Exercice 1 : L'acétanilide, médicament antipyrétique (6,5 pts) \_\_\_\_\_ 1h conseillée

L'acétanilide est un composé organique, solide, blanc, obtenu par l'action de l'anhydride éthanoïque  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  sur l'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , et utilisé en pharmacologie. Sa formule semi-développée est donnée **figure 1** ci-dessous.



**Figure 1 - Formule semi-développée de l'acétanilide**

Cette molécule est obtenue selon la réaction d'équation :



Le but de l'exercice est d'étudier trois protocoles expérimentaux afin de déterminer les conditions optimales d'obtention de l'acétanilide  $\text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ .

Pour simplifier, les différents composés sont notés par des lettres :

A = $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ anhydride éthanoïque	C = $\text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ acétanilide
B = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ aniline	D = $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ acide éthanoïque

### Données

- Masse volumique de l'anhydride éthanoïque :  $\rho_A = 1,08 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Masse molaire de l'anhydride éthanoïque :  $M_A = 102,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'aniline :  $\rho_B = 1,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Masse molaire de l'aniline :  $M_B = 93,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'acétanilide :  $M_C = 135,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Nombres d'onde et allure des bandes d'absorption de quelques liaisons :

Liaisons	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité bande(s)
O-H (alcool)	3200-3400	Forte et large
C=O (aldéhyde)	1720-1740	Forte et fine
C=O (cétone)	1705-1725	Forte et fine
C=O (amide)	1650-1700	Intense
C=O (ester)	1700-1740	Forte et fine
C-O (alcool-acide-ester)	1050-1450	Forte
N-H (amide)	3100-3500	Forte

## La molécule d'acétanilide

1. Représenter la formule topologique de l'acétanilide. Entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle à laquelle l'acétanilide appartient.
2. Montrer que le spectre infrarouge de l'acétanilide (**figure 2** ci-dessous) permet de confirmer que l'acétanilide appartient bien à cette famille fonctionnelle.

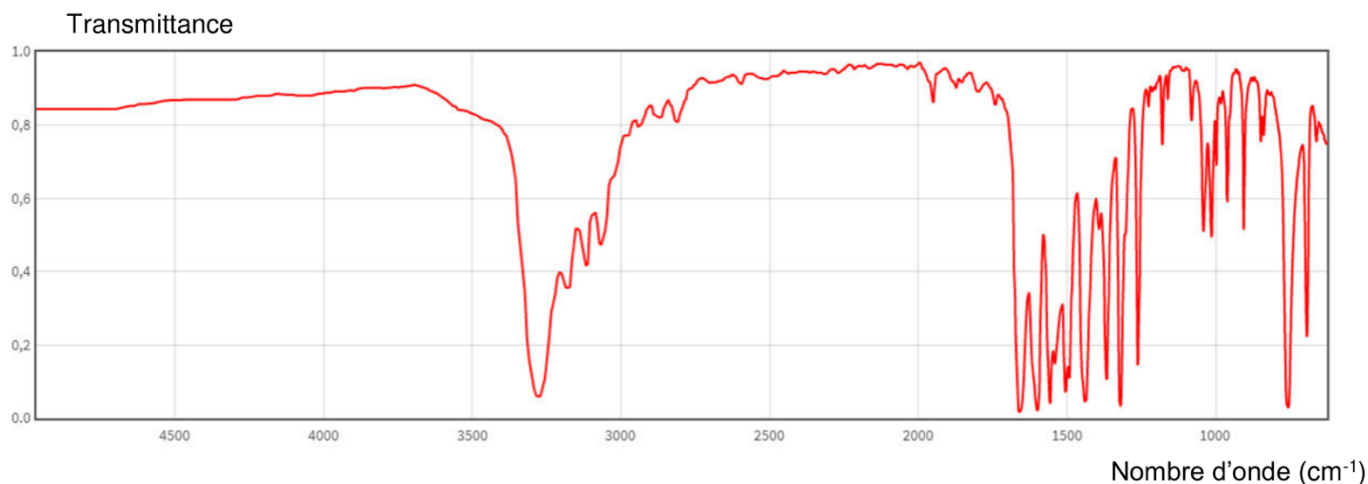


Figure 2 - Spectre infrarouge de l'acétanilide

## Protocoles expérimentaux

On met en œuvre trois protocoles expérimentaux différents, présentés **figure 3** ci-dessous, afin d'étudier les conditions optimales de synthèse de l'acétanilide.

Les réactifs sont introduits dans un ballon adapté aux montages des protocoles 1, 2 ou 3.

Après une vingtaine de minutes, le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée afin de faire précipiter le produit C obtenu.

On filtre ensuite le mélange, on le rince à l'eau distillée, puis les cristaux obtenus sont séchés à l'étuve. On pèse ensuite le produit C.

Numéro du protocole	1	2	3
Montage utilisé	Chauffage à reflux	Chauffage à reflux adapté d'un montage DEAN-STAR <sup>*</sup>	Chauffage à reflux
Volume du réactif <b>A</b> (mL) (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	15,0	15,0	30,0
Volume du réactif <b>B</b> (mL) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	14,5	14,5	14,5
Masse $m_C$ du produit <b>C</b> (g) CH <sub>3</sub> -CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,7	21,4	14,3
Rendement $r$		1,0	0,67

Figure 3 – Récapitulatif des différents protocoles

(\*) Un montage DEAN-STAR<sup>k</sup> est un montage qui permet d'éliminer un produit au cours de sa formation.

## Étude du protocole 1

3. Montrer que, dans le cas du protocole 1, les réactifs sont introduits dans le ballon en proportions stœchiométriques.

La constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation 1 a pour valeur  $K = 1,0$  à la température de l'expérience.

Par ailleurs, on admet que, dans les conditions de l'expérience, le quotient de réaction  $Q_R(x)$  s'écrit, pour un avancement  $x$  donné :

$$Q_R(x) = \frac{n(C) \times n(D)}{n(A) \times n(B)}$$

$n(X)$  désigne la quantité de matière (en mol) de l'espèce  $X$ .

4. Donner la valeur du quotient de réaction initial,  $Q_R(x = 0)$ , pour le protocole 1.
5. En déduire, en justifiant, le sens d'évolution spontanée de la réaction chimique d'équation 1.
6. Recopier et compléter le tableau d'avancement de la réaction de formation de l'acétanilide.

	Avancement $x$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$			
État initial	$x = 0$	$n(A)_i$	$n(B)_i$	0	0
État final	$x_f$				

7. Déterminer la masse maximale théorique  $m_{max}$  de produit C qui serait obtenue si la réaction était totale pour le protocole 1.
8. Exprimer le rendement  $r$  de la réaction pour le protocole 1 en fonction de  $m_C$  (voir figure 3) et de  $m_{max}$ . Calculer sa valeur.
9. Exprimer le quotient de réaction  $Q_R(x = x_f)$  à l'état final pour le protocole 1 en fonction de l'avancement final  $x_f$ .
10. Calculer la valeur de  $Q_R(x = x_f)$  et, à partir de cette valeur, indiquer si l'état d'équilibre est atteint.

## Les protocoles 2 et 3

11. En étudiant les variations du quotient de réaction et en s'aidant du critère d'évolution spontanée, expliquer qualitativement pourquoi la mise en œuvre des protocoles 2 et 3 permet d'optimiser le rendement.

## Bilan

12. Indiquer le protocole le plus intéressant parmi les trois en justifiant.

## Exercice 2 : Étude d'une lessive « multi-usages » (6,5 pts) 1h conseillée

Le carbonate de sodium, de formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , entre dans la composition de nombreuses lessives pour le nettoyage des sols et des murs. Il permet de « solubiliser » les corps gras, facilitant ainsi l'action des tensioactifs.

Les objectifs de cet exercice sont de :

- mener une étude des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate ;
- vérifier que le pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive « multi-usages » est bien compris entre 30 et 60 %, comme annoncé par le fabricant.

### 1. Étude des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate

Données :

- masse molaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :  $106,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- valeurs des  $\text{p}K_{\text{A}}$  à  $25^\circ\text{C}$  des couples acide-base associés à  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  :
  - $\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{\text{A}1} = 6,4$  ;
  - $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{\text{A}2} = 10,3$  ;
- diagramme de distribution en fonction du pH des différentes espèces acide-base des couples associés à  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  :

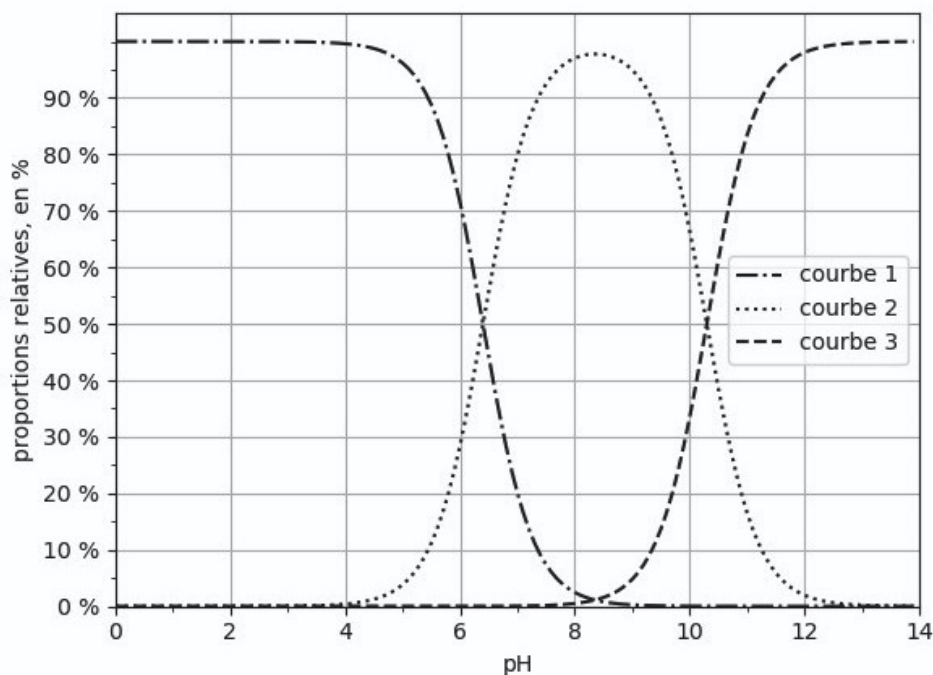


Figure 1. Diagramme de distribution des différentes espèces acide-base des couples associés à  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$

**Q1.** Représenter le diagramme de prédominance des espèces acide-base des couples associés à  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ .

**Q2.** Identifier, en justifiant, les espèces chimiques associées à chacune des courbes 1, 2 et 3 de la figure 1.

**Q3.** Expliquer, en justifiant, comment retrouver la valeur du  $\text{p}K_{\text{A}2}$  associée au couple  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  à l'aide de la figure 1.

**Q4.** Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation entre l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  et l'eau. Justifier le caractère basique des ions carbonate dans l'eau.

## 2. Détermination du pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive

Afin de déterminer le pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive « multiusages », on réalise le protocole expérimental suivant :

- peser une masse de 4,0 g de lessive et la dissoudre dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- diluer d'un facteur 10 la solution de lessive obtenue ;
- prélever un volume de 50,0 mL de solution de lessive diluée puis réaliser son titrage par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe du suivi pH-métrique de ce titrage ainsi que celle de la dérivée sont données en figure 2 ci-dessous.

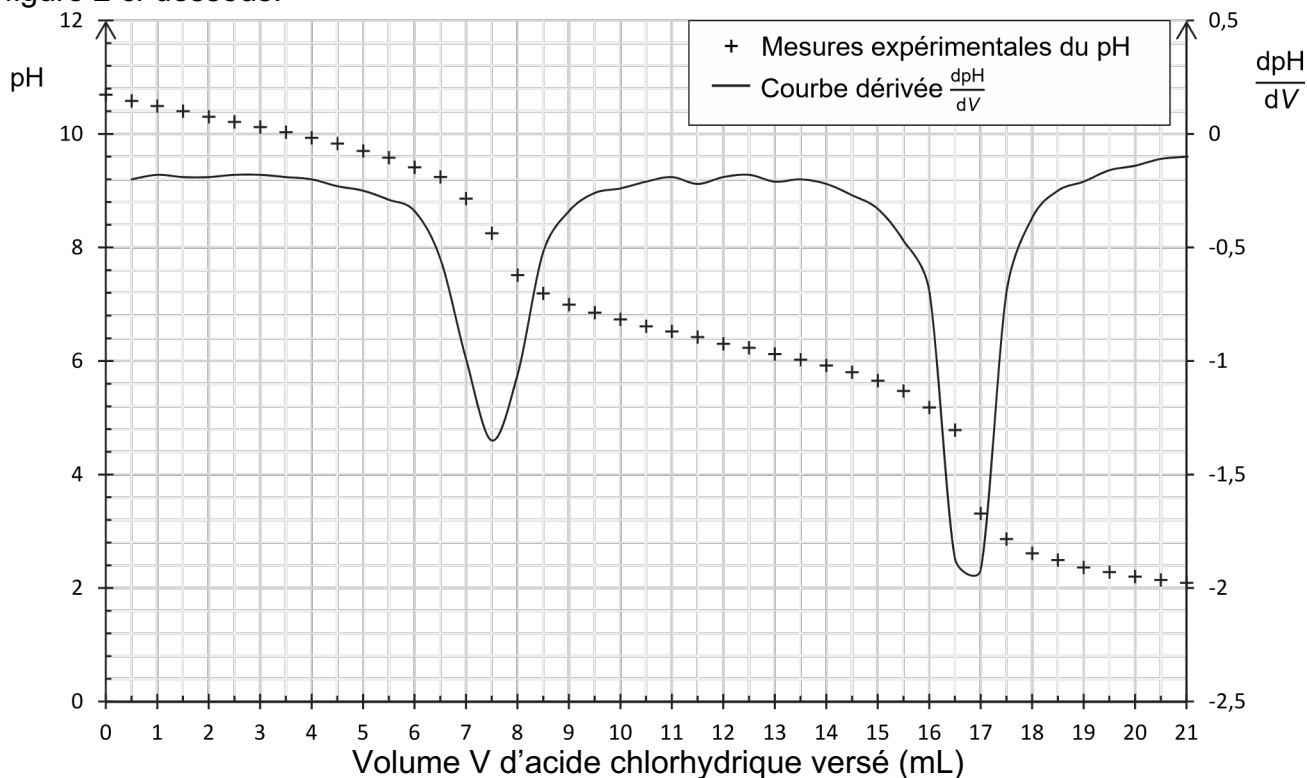


Figure 2. Courbes de suivi pH-métrique et dérivée  $\frac{dpH}{dV}$  du titrage de la solution de lessive diluée

**Q5.** Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental du titrage pH-métrique.

**Q6.** Préciser, en justifiant, la verrerie à utiliser pour préparer un volume de 100,0 mL de solution de lessive diluée 10 fois.

Dans la suite de l'exercice, on admet que les ions carbonate sont les seules espèces titrées jusqu'à la première équivalence.

**Q7.** Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre les ions carbonate et les ions oxonium, modélisant la transformation ayant lieu jusqu'à la première équivalence.

**Q8.** Déterminer le pourcentage en masse de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  présent dans la lessive « multiusages » étudiée. Commenter.

*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.*

**Q9.** Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés ci-après, choisir celui qui serait le mieux adapté au titrage précédent et indiquer le changement de couleur qui serait observé à l'équivalence. Justifier.

Indicateur coloré	teinte acide	zone de virage	teinte basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6 – 7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge

Les scarabées ont des carapaces constituées de nanostructures. Ces dernières, lorsqu'elles sont éclairées, créent des interférences lumineuses qui donnent à ces insectes des couleurs variées. Dans cet exercice, on se propose d'étudier ce phénomène.

La partie supérieure du squelette externe d'un scarabée est représentée sur la figure 1. Elle est constituée d'un empilement de couches transparentes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur chacune, ayant alternativement un fort indice optique et un faible indice optique comme le montre la figure 2.

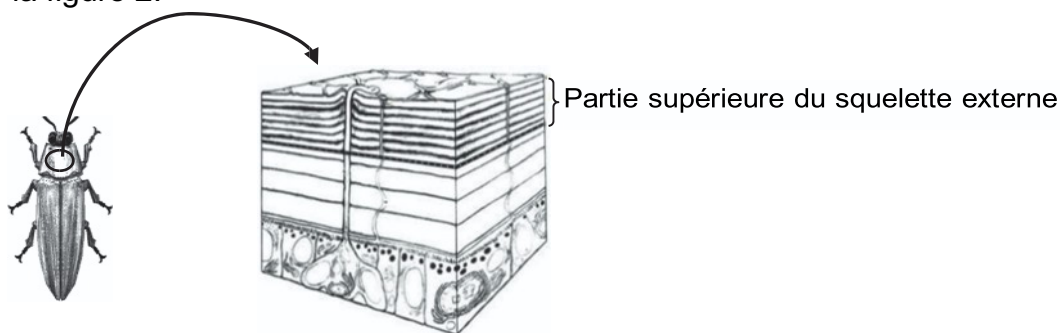


Figure 1. Schéma du squelette externe du scarabée

*D'après passion-entomologie.fr*

Quand le scarabée est éclairé en lumière blanche, chacune des radiations monochromatiques composant la lumière blanche se réfléchit à chaque interface entre deux couches de la partie supérieure du squelette. Les radiations réfléchies se superposent alors au niveau de l'œil de l'observateur, interfèrent entre elles et sont ainsi à l'origine de la couleur perçue du scarabée.

On simplifie l'étude de la façon suivante (voir figure 2) :

- on ne prend en compte que l'interférence entre les deux premiers rayons réfléchis 1 et 2 ;
- toutes les couches sont supposées de même épaisseur, notée  $e$ .

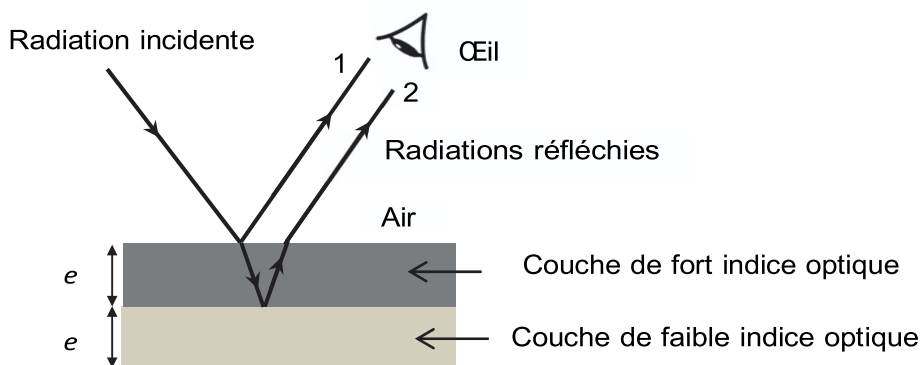


Figure 2. Schéma simplifié de la situation

**Données :**

- indice optique de la couche d'indice le plus fort :  $n_{\text{fort}} = 1,7$  ;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient  $\frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$  avec  $x$  la valeur mesurée,  $x_{\text{ref}}$  la valeur de référence et  $u(x)$  l'incertitude-type associée à la valeur mesurée  $x$  ;
- couleur observée associée à une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  :

Longueur d'onde $\lambda$ (en nm)	470	530	590	750
Couleur	bleu	vert	jaune	rouge

**Q1.** Rappeler la condition d'obtention d'interférences constructives entre deux ondes, issues d'une source monochromatique unique, ayant parcouru des chemins optiques différents. On note  $\delta$  la différence de chemin optique et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Dans cet exercice on admet que la lumière incidente se propage dans une direction perpendiculaire à la surface du squelette externe. Pour une onde monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , la différence de chemin optique  $\delta$  au niveau de l'œil de l'observateur entre les radiations réfléchies 1 et 2 est donnée par la relation suivante :

$$\delta = 2 \cdot n_{\text{fort}} \cdot e - \frac{\lambda}{2}$$

**Q2.** Montrer que les épaisseurs correspondant à des interférences constructives sont données par la relation suivante dans laquelle  $k$  est un nombre entier positif ou nul, appelé ordre d'interférence :

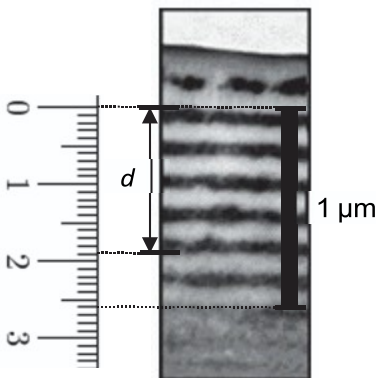
$$e = \left( k + \frac{1}{2} \right) \times \frac{\lambda}{2 \cdot n_{\text{fort}}}$$

Le scarabée est éclairé en lumière blanche. Dans la lumière réfléchie, les ondes lumineuses donnant lieu à des interférences constructives voient leur intensité renforcée. La lumière réfléchie apparaît donc colorée.

On ne considère, dans la suite de l'exercice, que l'ordre d'interférence nul :  $k = 0$ .

**Q3.** Déterminer l'épaisseur des couches de la carapace d'un scarabée pour lequel la longueur  $\lambda = 530 \text{ nm}$  correspond à des interférences constructives. Préciser la couleur apparente de ce scarabée.

On souhaite comparer l'épaisseur trouvée précédemment avec une mesure directe sur une photo, prise au microscope électronique, de la partie supérieure du squelette du scarabée.



La photographie ci-contre, prise au microscope électronique, montre l'alternance des couches de fort indice optique (en noir) et de faible indice optique (en gris clair) dans la partie supérieure du squelette d'un scarabée vert.

L'échelle de la photographie est indiquée grâce à la barre verticale noire située à droite : cette barre indique une longueur de  $1 \mu\text{m}$ .

Une règle, graduée en cm, est représentée à gauche de la photographie pour effectuer toute mesure utile.

Figure 3. Photographie prise au microscope électronique de la partie supérieure d'un scarabée vert  
D'après *Bioinspiration Biomimetics* (2013)

**Q4.** À partir de la figure 3, déterminer la valeur de l'épaisseur moyenne  $e$  d'une couche. Expliciter la méthode suivie pour obtenir la meilleure précision possible sur la mesure de  $e$ . La distance  $d$  indiquée sur la figure 3 peut servir d'aide à la mesure.

**Q5.** Indiquer une source d'incertitude possible dans la détermination de la mesure de l'épaisseur  $e$  effectuée à la question **Q4**.

On souhaite maintenant évaluer quantitativement la précision de cette mesure à l'aide d'une simulation numérique.

La valeur de la distance  $d$  estimée sur la photographie se situe dans un intervalle de valeurs exprimées en cm. Un programme écrit en langage Python permet de calculer l'épaisseur d'une couche pour 5 000 longueurs prises aléatoirement dans cet intervalle de valeurs.

Un extrait du programme est représenté ci-dessous, dans lequel la fonction `rd.uniform(a,b,Nsim)` permet de renvoyer  $N_{sim}$  valeurs aléatoires comprises entre les valeurs  $a$  et  $b$ .

```
1 import numpy as np
2 import numpy.random as rd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # Simulation de 5000 longueurs choisies aléatoirement dans les intervalles de mesure
6 Nsim = 5000
7 echelle = rd.uniform(2.6, 2.7, Nsim) # intervalle de mesure de la barre de l'échelle en cm
8 d_mes = rd.uniform(1.7, 1.9, Nsim) # intervalle de mesure de la distance d en cm
9
10 # Calcul de l'épaisseur e en nm
11 e = d_mes*1000/(9*echelle)
12
13 # Calcul de la moyenne (en nm) et de l'incertitude type (en nm) sur l'épaisseur e
14 e_moy = np.average(e)
15 u_e = np.std(e, ddof=1)
16
17 # Tracé graphique de l'histogramme et affichage des résultats
18 plt.hist(e,bins="rice", color="grey")
19 print("INCERTITUDE-TYPE : u(e) =", u_e," en nm")
20 print("VALEUR MOYENNE : e_moyen =", e_moy," en nm")
```

Figure 4. Extrait du programme Python

Le programme permet de calculer la valeur moyenne et l'incertitude-type  $u(e)$  sur une mesure de  $e$  puis d'afficher :

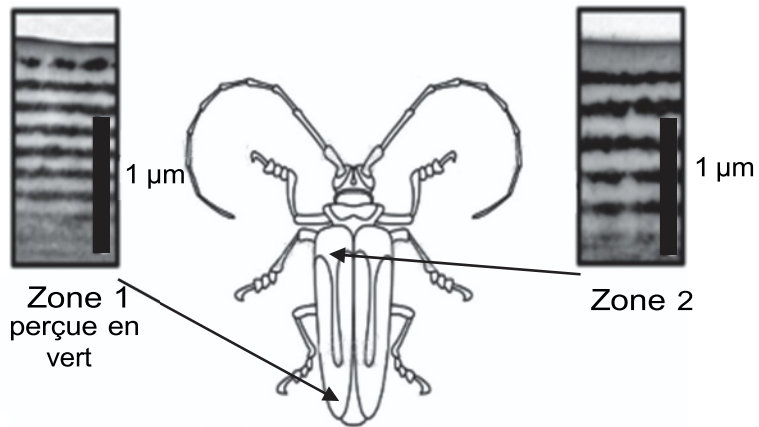
```
INCERTITUDE-TYPE : u(e) = 2.5574799015216696 en nm
VALEUR MOYENNE : e_moyen = 75.48793757378112 en nm
```

**Q6.** Recopier la ligne 8 du programme puis la compléter avec des valeurs appropriées exprimées en cm.

**Q7.** Justifier la présence du nombre 1 000 dans l'expression de la ligne 11 du programme de la figure 4.

**Q8.** En utilisant les résultats de la simulation numérique et en conservant un seul chiffre significatif pour l'incertitude-type, écrire le résultat de la mesure de l'épaisseur  $e_{moyen}$ . Discuter la compatibilité de la réponse à la question **Q3**, arbitrairement prise comme valeur de référence, avec le résultat de la simulation numérique.

Certains scarabées possèdent des carapaces bicolores. La figure 5 représente les photos prises au microscope électronique de la partie supérieure du squelette externe du scarabée pour deux zones d'épaisseurs et de couleurs différentes. La zone 1 est de couleur verte. Les deux photos sont à la même échelle.



L'échelle de la photographie est indiquée grâce à la barre verticale noire située à droite : cette barre indique une longueur de 1 µm.

Figure 5. Photos prises au microscope électronique de la partie supérieure d'un scarabée dans deux zones perçues de couleurs différentes  
*D'après Bioinspiration Biomimetics (2013)*

**Q9.** Estimer la longueur d'onde qui correspond à des interférences constructives dans la zone 2. Proposer une hypothèse pour la couleur perçue pour la zone 2 de ce scarabée.

*Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.*