

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

Série : Sciences et Technologies de Laboratoire

**Spécialité : Sciences Physiques et Chimiques en
Laboratoire**

SESSION 2013

**Sous-épreuve écrite de sciences physiques et
chimiques en laboratoire**

Coefficient de la sous-épreuve : 4

Ce sujet est prévu pour être traité en deux heures.

Ce sujet sera traité par les candidats
se présentant pour la première fois aux épreuves terminales
du baccalauréat.

**Les sujets de CBSV et de sciences physiques et chimiques en
laboratoire seront traités sur des copies séparées.**

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Ce sujet comporte **10** pages.

La page **10** est à rendre avec la copie.

LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDES AU SERVICE DE LA CHIMIE VERTE

Parmi les 12 critères de base définissant la "chimie verte" (green chemistry), énoncés en 1998 par deux chimistes, Paul Anastas et John C. Warner, on trouve :

- *produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets ;*
- *lorsque c'est possible, supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives (utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques, de liquides ioniques) ;*
- *économiser l'énergie.*

Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : chauffage par micro-ondes, réaction par voie photochimique, sonochimique, etc.

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte.

A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés.

Les réactions mises en œuvre industriellement sont plus ou moins longues et complexes. On choisit d'étudier la réaction d'estérification.

PARTIE 1

Comment fonctionne le four à micro-ondes ?

PARTIE 2

L'estérification au four à micro-ondes, quels avantages ?

PARTIE 3

Le micro-ondes Synthos 3000



Le sujet comporte 3 parties indépendantes que le candidat peut traiter dans l'ordre de son choix.

Les documents sont réunis après l'énoncé.

PARTIE 1 – COMMENT FONCTIONNE LE FOUR A MICRO-ONDES ?

A- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.

Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents 1, 2 et 3.

1. A quoi est dû l'échauffement des produits dans le four à micro-ondes ?

« Les fours à micro-ondes utilisent tous la même fréquence de 2,45 GHz. »

2. Quelles informations liées à la définition d'une fréquence permettent de retrouver cette valeur ?
3. Vérifier, par le calcul, qu'il s'agit bien de micro-ondes.
4. Quel argument justifie l'utilisation par les industriels de cette fréquence ?

B - MICRO-ONDES, QUELLES PRECAUTIONS PRENDRE ?

On tolère un certain niveau de fuite pour les micro-ondes générées par le four. Il existe des normes concernant le niveau de « fuite » des fours.

Ces fuites sont mesurées par un capteur de surface S égale à $12 \text{ cm}^2 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, fournissant des résultats exprimés en dBm.

1. A l'aide des informations ci-dessous, compléter le tableau **du document réponse (à rendre avec la copie)** correspondant à des mesures effectuées sur un four correctement isolé contenant un objet à chauffer :

- Les relations entre la puissance exprimée en mW notée P_{mW} et la puissance exprimée en dBm notée P_{dBm} sont :

$$P_{dBm} = 10 \times \log(P_{mW}) \quad \text{et} \quad P_{mW} = 10^{\frac{P_{dBm}}{10}}$$

- La densité de puissance est donnée par le rapport $\frac{P}{S}$,
 - o Ainsi une puissance de $P = 1,0 \text{ mW}$, répartie sur une surface de 12 cm^2 , correspond à une densité de puissance de $8,5 \times 10^2 \text{ mW/m}^2$.

2. Si le four fonctionne lorsqu'il est vide, la densité de puissance, à 20 cm de la porte, peut atteindre $2,7 \text{ W/m}^2$. Comparer cette valeur à celle d'un four contenant un objet.
3. Citer deux précautions d'usage à indiquer sur une notice d'utilisation d'un four à micro-ondes ?

PARTIE 2 – L'ESTERIFICATION AUX MICRO-ONDES, QUELS AVANTAGES ?

A – ETUDE DU MECANISME.

Analyse du mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification fourni dans le document 4.

1. Expliquer le mécanisme réactionnel de l'étape n°2 du document 4 en précisant la nature des sites concernés et le type de réaction.
2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré utilisé lors de la réaction.

B – COMPARAISON DES PROTOCOLES.

Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents 5, 6 et 7.

1. Concernant la synthèse par chauffage à reflux.
 - 1.1. Un réactif a été introduit en excès. Lequel ? Justifier.
 - 1.2. Calculer le rendement R_1 de la réaction d'estérification. Le comparer à celui obtenu à partir d'un mélange équimolaire. Conclure.
2. Concernant la synthèse par micro-ondes.
 - 2.1. Quel est l'écart entre les températures de réaction des deux protocoles ?
 - 2.2. En déduire que le temps de réaction dans le four micro-ondes est égal à 42 s.
 - 2.3. Les rendements obtenus lors de plusieurs essais de cette synthèse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rendement R_2	95	87	92	89	90	93	92	97	94	91

On rappelle différents éléments permettant de calculer l'incertitude sur la détermination du rendement.

Résultat pour une grandeur G : $G = \bar{g} \pm U_G$ avec \bar{g} la valeur moyenne de G et U_G son incertitude

Calcul de l'incertitude U_G : $U_G = t_{\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Valeur moyenne du rendement : $\bar{R}_2 = 92\%$

$t_{\%}$: coefficient de Student pour 10 mesures et un intervalle de confiance de 95% : $t_{\%} = 2,3$

$\sigma = 2,9$

n : nombre d'essais

Calculer à partir de ces données l'incertitude U_G sur le rendement R_2 pour un intervalle de confiance de 95%. Présenter votre résultat sous la forme d'un encadrement.

3. Consommation d'énergie.

- 3.1. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage à reflux sachant que la puissance électrique du chauffe-ballon est 250 W.
- 3.2. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage par micro-ondes sachant que la puissance électrique du four est 1000 W.

C- EN QUOI LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDES REpond-ELLE A CERTAINS DES CRITERES DE LA CHIMIE VERTE ?

Rédiger en quelques lignes votre réponse.

La notation tiendra compte des arguments avancés et de la qualité de la rédaction.

D- ÉTUDE DES SPECTRES INFRAROUGE DES REACTIFS ET PRODUIT.

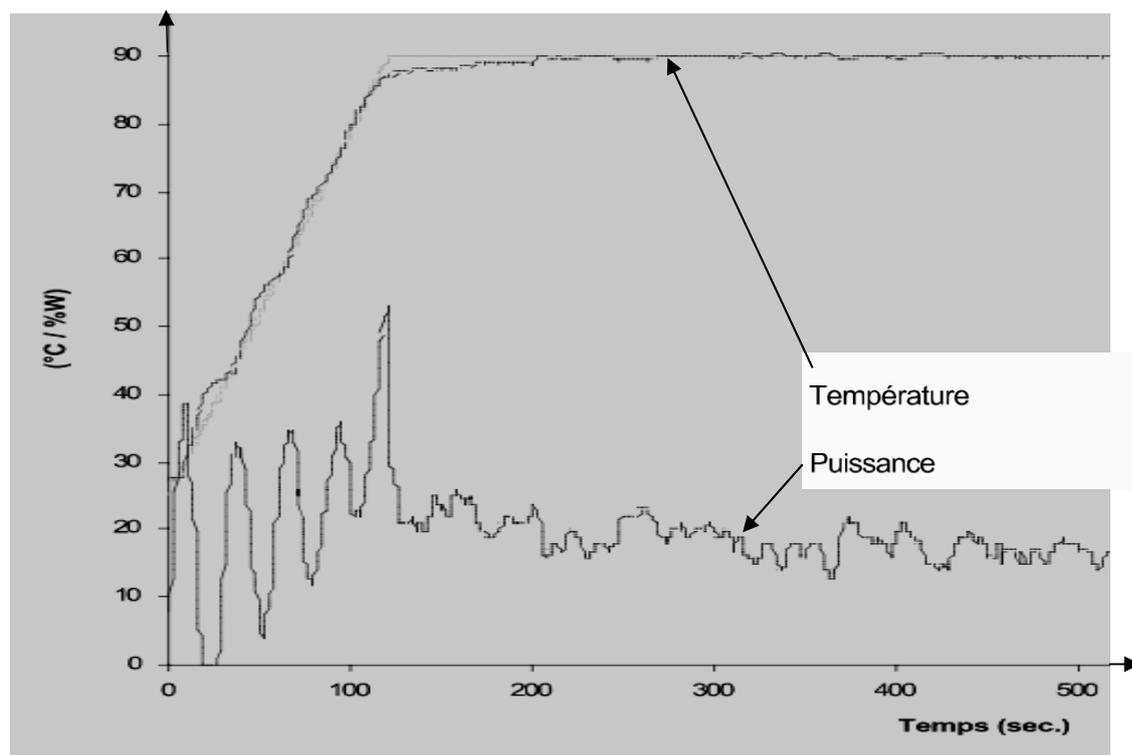
La table des nombres d'ondes des vibrations d'élongation et de déformation est donnée dans le **document 8**.

1. A partir de ce document, identifier **sur le document réponse (à rendre avec la copie)** les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol, de l'acide éthanóique et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.
2. Entourer la ou les vibration(s) ayant permis l'identification de la molécule et donner le nom de la liaison correspondante.

PARTIE 3 – LE MICRO-ONDES SYNTHOS 3000

Le four à micro-ondes Synthos 3000 permet de réaliser des synthèses avec contrôle de la température. Un détecteur infra-rouge mesure la température de la réaction et envoie l'information pour modifier la puissance générée. Un dispositif d'agitation permet l'homogénéisation de l'échantillon.

L'enregistrement de la variation de la puissance et de la température à partir de la mise en route est donné ci-dessous.

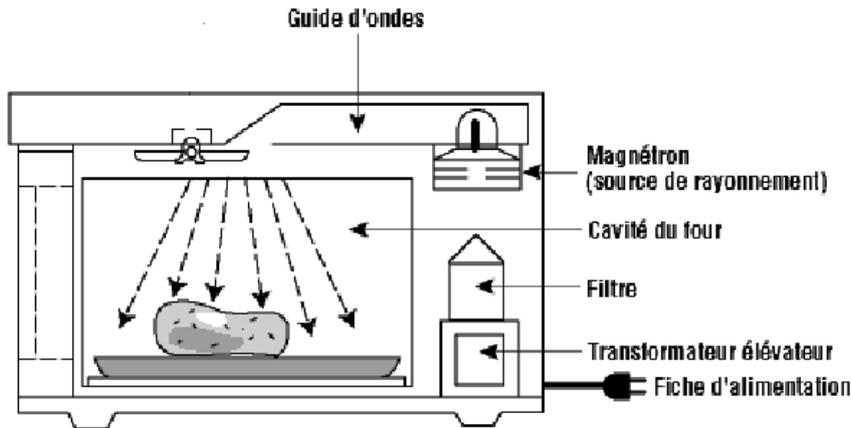


A partir de cet enregistrement :

1. Indiquer la grandeur réglée, la grandeur réglante et la valeur de consigne.
2. La température initiale du mélange est égale à 25°C. A quel instant le système a réalisé 95% de sa montée en température ?
3. Quelle caractéristique d'une réaction chimique peut faire varier la quantité d'énergie que l'on doit apporter pour chauffer le milieu réactionnel ?

DOCUMENT 1

Fonctionnement d'un micro-ondes :



L'énergie électrique apportée via la prise de courant alimente le magnétron. Celui-ci génère les micro-ondes. Les ondes produites sont ensuite guidées et pénètrent dans l'enceinte métallique où se trouve l'aliment à chauffer. Elles vont y pénétrer et atteindre les molécules d'eau qui s'y trouvent. Sous l'action des micro-ondes, les molécules d'eau vont se mettre à changer d'orientation à la même fréquence de 2 450 000 000 fois par seconde. La mise en mouvement des molécules d'eau va produire de la chaleur qui va chauffer ou cuire les aliments.

DOCUMENT 2

Bandes de fréquences :

Les équipements ISM (industriel, scientifique, et médical), comme les radars, les fours à micro-ondes font appel à des bandes de fréquences, dites bandes ISM, bandes attribuées sans licence.

En Europe, les bandes de fréquences ISM sont définies ci-dessous :

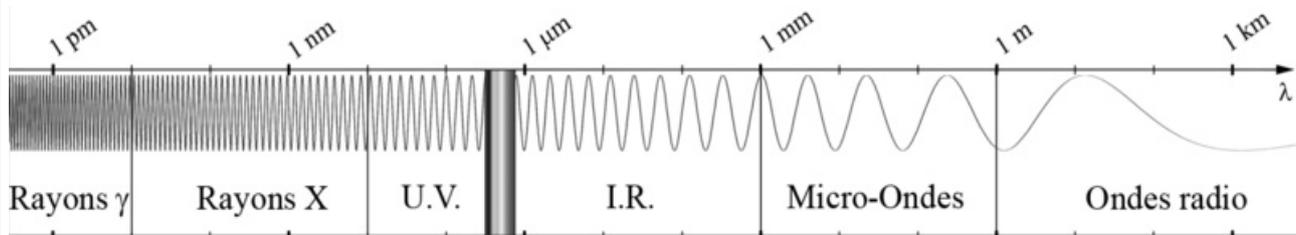
26,957 - 27,283 MHz
40,660 - 40,700 MHz
433,05 - 434,79 MHz
2,4 - 2,5 GHz
5,725 - 5,875 GHz
24 - 24,25 GHz

1 MHz = 10^6 Hz
1 GHz = 10^9 Hz

Ces bandes peuvent être utilisées sans demande d'autorisation auprès des autorités pour des applications industrielles, scientifiques, médicales, domestiques ou similaires, à l'exception des applications de radiocommunication.

DOCUMENT 3

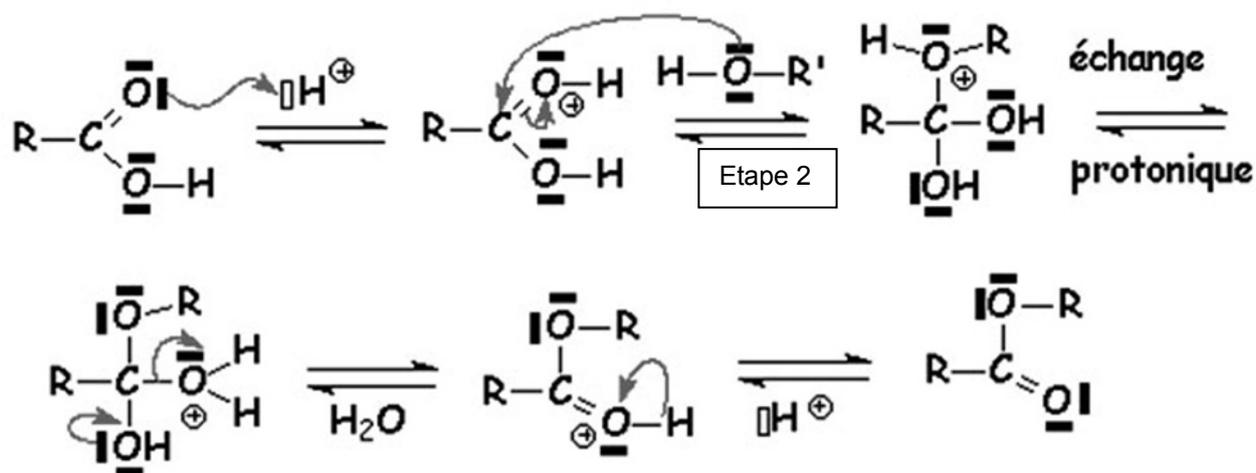
Spectre des ondes électromagnétiques :



Donnée : La célérité des ondes électromagnétiques dans le vide et dans l'air est de $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

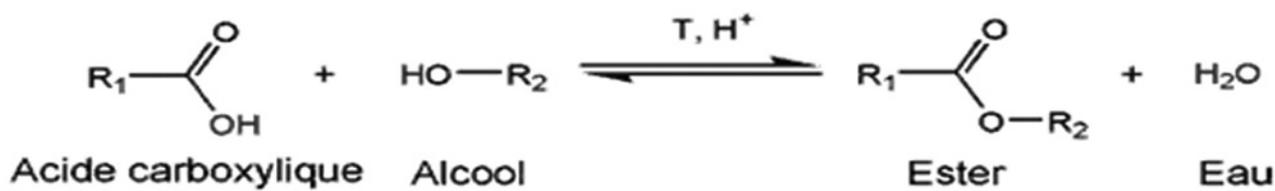
DOCUMENT 4

Un des mécanismes de la réaction d'estérification en présence d'acide sulfurique concentré est décrit ci-dessous :



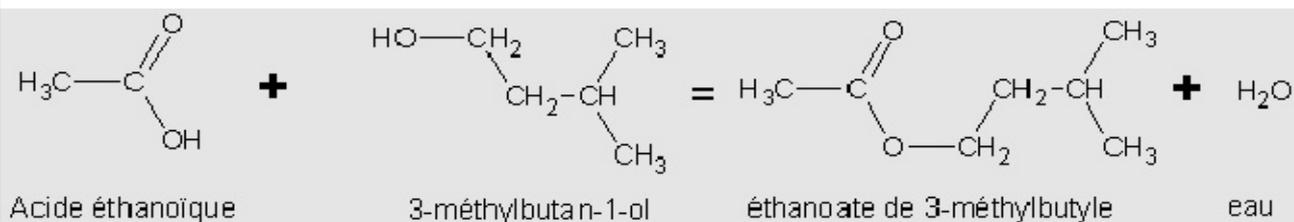
DOCUMENT 5

Une réaction d'estérification est une réaction lente, équilibrée et athermique:



L'étude concerne la synthèse d'un ester : l'éthanoate de 3-méthylbutyle (arôme de banane).

L'équation de la réaction est :



La synthèse assistée par micro-ondes est la meilleure voie pour les laboratoires de recherches car elle permet d'effectuer en quelques secondes (refroidissement inclus) des synthèses pouvant durer plusieurs heures dans un système de chauffage conventionnel.

En effet, chaque réaction chimique est régie par une cinétique. Plus la température de la synthèse est élevée, plus la synthèse s'effectue rapidement. **On montre qu'une augmentation de dix degrés permet de diviser par deux le temps de réaction.** Ainsi, le gain de temps peut alors être considérable. La contrainte limitant cette possibilité reste toutefois les températures d'ébullition des espèces chimiques concernées.

Parmi les techniques utilisées dans les laboratoires de synthèse, on retrouve le four à micro-ondes de synthèse.

Caractéristiques : chauffage et refroidissement très rapides ($10^\circ C$ par seconde) ;
plusieurs synthèses en simultanée possibles,
grande répétabilité.

DOCUMENT 6

Produits	Données physiques
3-méthylbutan-1-ol	M = 88 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 128 °C ρ = 0,81 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau
Acide éthanoïque	M = 60 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 118 °C ρ = 1,05 g.mL ⁻¹ Très soluble dans l'eau
Éthanoate de 3-méthylbutyle	M = 130 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 142 °C ρ = 0,87 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau

DOCUMENT 7**Préparation classique : le chauffage à reflux.**

Introduire dans le ballon :

- 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol.
- 20 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,35 mol.
- Quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre.
- 1 mL d'acide sulfurique concentré.

Adapter le réfrigérant et porter le mélange à l'ébullition douce à 120°C pendant 45 min.

Après le chauffage à reflux, les réactifs et les produits restent dans le milieu réactionnel. Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.

A la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester V (ester) = 15,5 mL.

Remarque : pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement est de 67 %.

Autre voie de préparation : le micro-ondes.

Introduire dans un récipient adapté :

- 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol.
- 8 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,14 mol.
- 1 mL d'acide sulfurique concentré.

Placer le récipient sur le bord du plateau tournant de sorte qu'il soit agité en permanence.

Sur la position de puissance maximale (1000 W), la température du milieu réactionnel atteint 180°C.

Le temps d'irradiation est fractionné en courtes périodes afin de limiter l'évaporation des réactifs et de l'ester.

Sortir le récipient avec des gants adaptés et laisser refroidir le mélange. Une forte odeur de banane devrait se dégager.

Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.

A la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester V (ester) = 19,5 mL correspondant à un rendement de 93%.

DOCUMENT 8

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde de vibrations de valence de quelques liaisons.

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool ou phénol libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool ou phénol lié	Valence	3200-3600	F (large)
C-H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C-H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C-H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O	Ester	Valence	1735-1750	F
C=O	Amide	Valence	1630-1700	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m

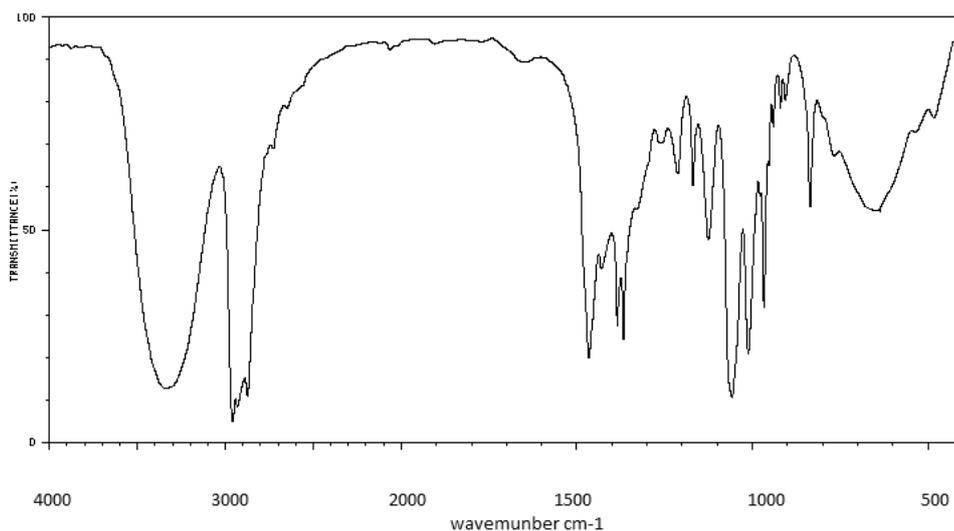
Document réponse à rendre avec la copie.

PARTIE 1 (B- MICRO-ONDE, QUELLES PRECAUTIONS PRENDRE ?). Question 1

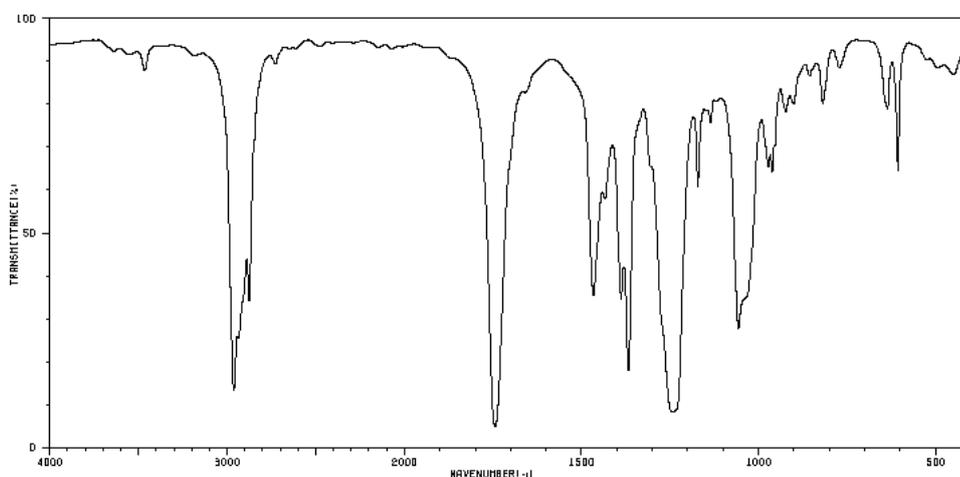
Distance (cm)	20	40	100
Puissance (dBm)		-15	-20
Puissance (mW)		$3,2 \times 10^{-2}$	
Densité de puissance (mW/m^2)	$1,7 \times 10^2$	27	

PARTIE 2 (C- ETUDE DE SPECTRE).

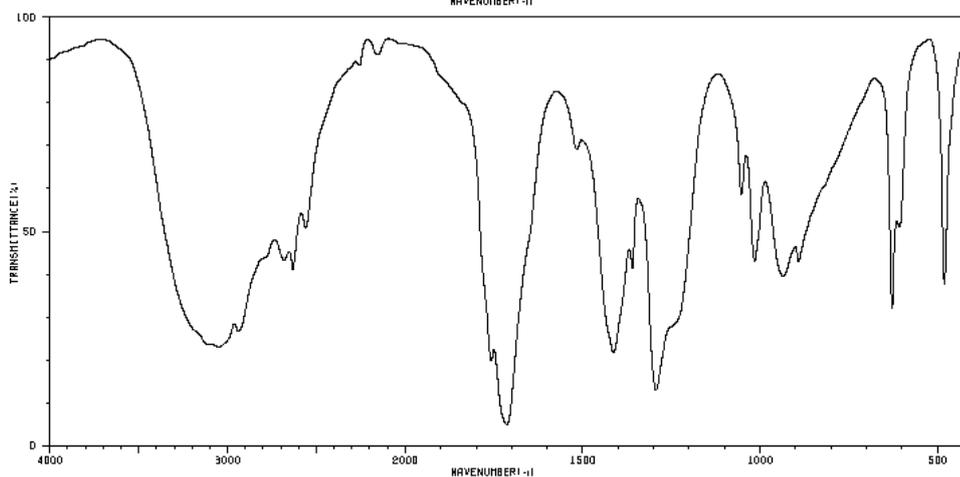
Wavenumber : nombre d'ondes en (cm^{-1})



Spectre A :



Spectre B :



Spectre C :
