

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

Série : Sciences et Technologies de Laboratoire

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

SESSION 2015

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

LUNDI 22 JUIN 2015

Coefficient de la sous-épreuve : 4

Ce sujet est prévu pour être traité en deux heures.

**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.

Le document réponse est **à rendre avec la copie.**

LA SONOCHIMIE



<http://www.imlab.com/fr/hielscher.htm>

PARTIE A : Intérêts de la sonochimie

PARTIE B : Maîtriser la température au cœur du réacteur sonochimique

PARTIE C : Choix du transducteur ultrasonore

Les documents sont réunis en fin d'énoncé.

La sonochimie est un domaine de la chimie qui étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques.

Lorsqu'une onde ultrasonore se propage dans un milieu liquide (solvant), elle peut générer des petites bulles de gaz ou de vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent avec le temps jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent. Cette implosion fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques.

PARTIE A : Intérêts de la sonochimie

1. La sélectivité

Selon les réactions chimiques, l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des résultats différents de ceux obtenus par les méthodes traditionnelles. Un des exemples typiques, présenté dans le **document 1**, met en jeu la réaction de l'acide nitrique avec les alcools.

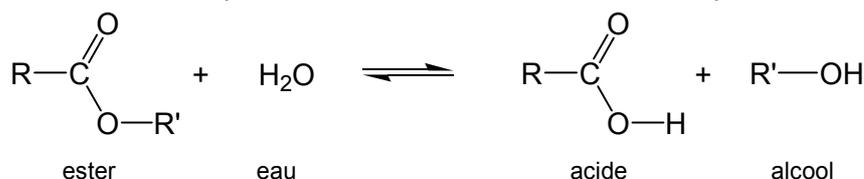
Expliquer à partir du **document 1** en quoi cette réaction sonochimique est sélective. Préciser s'il s'agit d'une régiosélectivité, d'une stéréosélectivité ou d'une chimiosélectivité en justifiant la réponse.

2. Rendement d'une réaction chimique

En laboratoire, pour tester l'efficacité de la sonochimie, on réalise l'hydrolyse d'une mole d'ester. On compare trois protocoles : deux traditionnels de chimie et un de sonochimie. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le **document 2**.

2.1. Étude du protocole 1 :

L'hydrolyse acide d'un ester conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction est lente à température ambiante, limitée et athermique.



2.1.1. Pour déterminer la quantité d'acide carboxylique obtenu, on effectue un titrage à froid à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction est : $\text{RCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Pour titrer, on prélève un volume $V = 5,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel. L'équivalence est obtenue pour un volume d'hydroxyde de sodium versé $V_{bE} = 16,2 \text{ mL}$. On négligera le volume d'hydroxyde de sodium nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique.

Déterminer la quantité de matière n d'acide carboxylique présent dans le volume $V = 5,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel.

2.1.2. En déduire que la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel est $n_{AC} = 0,32 \text{ mol}$.

2.1.3. L'incertitude sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange

réactionnel est donnée par la relation : $U_{n_{AC}} = n_{AC} \times \sqrt{\left(\frac{U_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_b}}{C_b}\right)^2}$

On donne les incertitudes relatives avec un intervalle de confiance à 95 % sur les mesures :

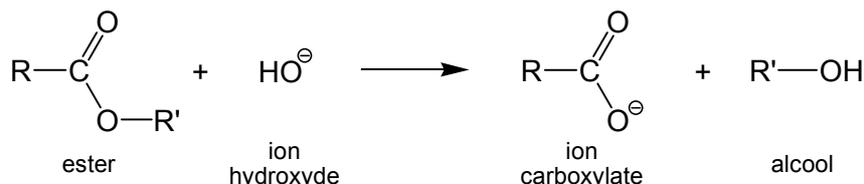
Incertitude due à l'utilisation de la pipette jaugée de 5,0 mL	Incertitude due à l'utilisation de la burette	Incertitude sur la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium
$\frac{U_V}{V} = 3 \times 10^{-3}$	$\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}} = 6 \times 10^{-3}$	$\frac{U_{C_b}}{C_b} = 3 \times 10^{-2}$

Calculer l'incertitude à 95% sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel. Exprimer la quantité de matière n_{AC} sous la forme d'un encadrement.

2.1.4. Indiquer si la valeur de la quantité de matière indiquée dans le tableau du **document 2** est compatible avec le résultat précédent.

2.2. Étude du protocole 2 :

Le rendement de cette réaction peut être amélioré en remplaçant l'eau par l'ion hydroxyde HO^- . On parle d'hydrolyse basique d'un ester : on obtient alors l'ion carboxylate au lieu de l'acide carboxylique.



La première étape du mécanisme est donnée dans le **document réponse**.

Identifier, sur le **document réponse**, le site nucléophile et le site électrophile intervenant dans cette étape. Expliquer la formation ou la rupture des liaisons en utilisant le formalisme des flèches courbes.

3. Traitement des déchets hospitaliers : élimination de l'ibuprofène

Différents déchets chimiques d'origine hospitalière peuvent être introduits dans le cycle de l'eau, ce qui peut être néfaste pour l'homme et les organismes aquatiques. Certains déchets sont nocifs même à faible concentration et présentent une faible biodégradabilité. C'est le cas de l'ibuprofène qui est utilisé comme anti-inflammatoire. Des études montrent que l'ibuprofène peut être éliminé efficacement par dégradation sonochimique.

Des expériences ont été réalisées avec une solution d'ibuprofène de concentration 21 mg.L^{-1} avec une onde acoustique de 300 kHz, à 25°C . Les **documents 3 et 4** montrent l'influence du pH ou de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique de l'ibuprofène.

À partir des **documents 3 et 4**, donner en justifiant, les conditions opératoires optimales pour la dégradation sonochimique d'une solution d'ibuprofène.

4. Conclusion

À partir des exemples étudiés et de vos connaissances, expliquer en quoi la sonochimie est une alternative à la chimie dite traditionnelle. Trois arguments sont attendus.

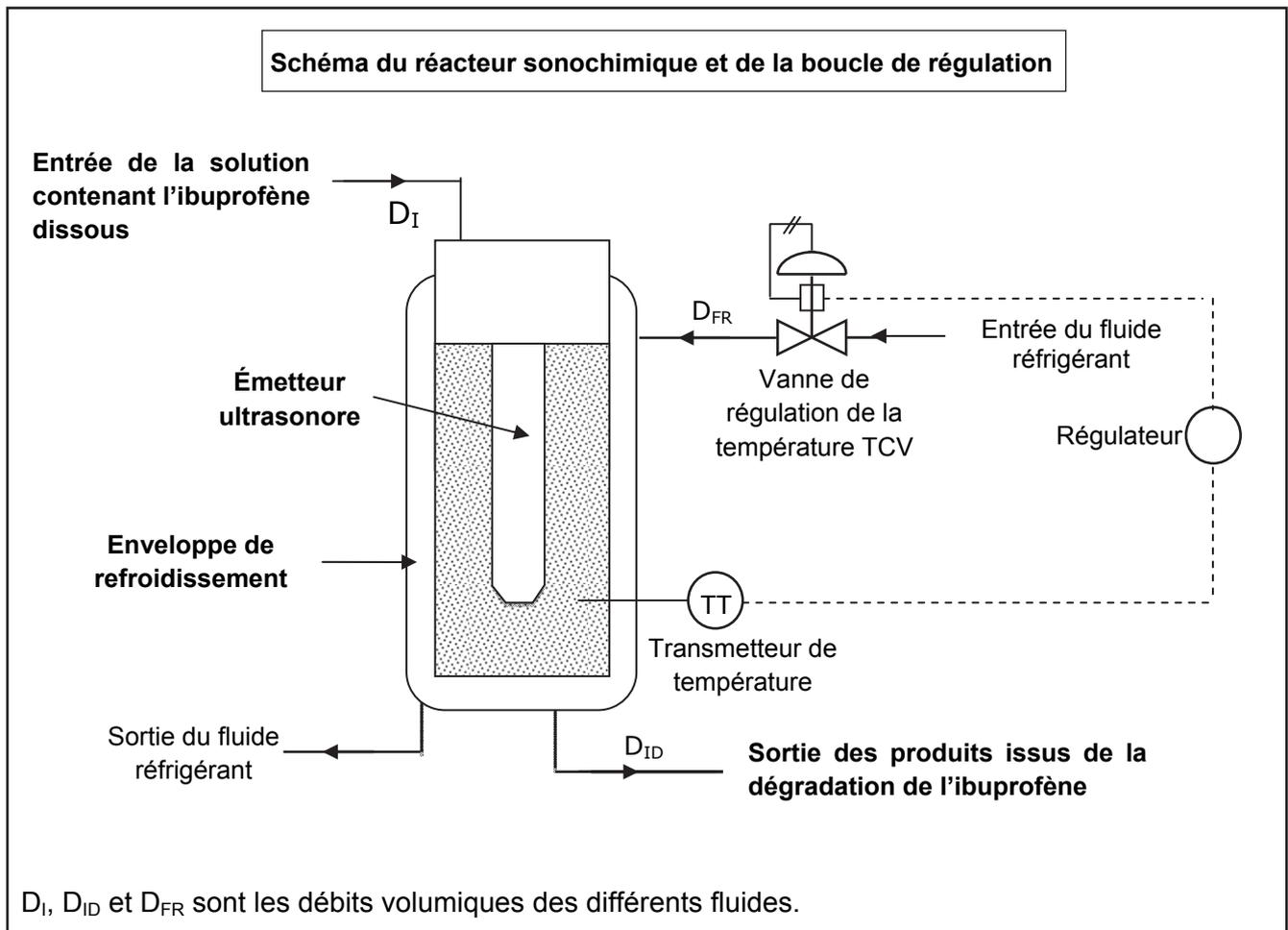
PARTIE B : Maîtriser la température au cœur du réacteur sonochimique

Au cours de la dégradation sonochimique de l'ibuprofène dans un réacteur, des températures élevées apparaissent très localement au cœur des bulles de cavitation. Il est donc impératif de contrôler et de maîtriser la température moyenne dans le réacteur pour que les réactions chimiques attendues s'effectuent normalement. On régule donc la température en modifiant, à l'aide de la vanne (TCV), le débit du fluide réfrigérant R410a qui est délivré par une machine frigorifique du type pompe à chaleur en mode rafraîchissant.

Un réacteur sonochimique simplifié peut être décrit de la façon suivante :

- un émetteur ultrasonore ;
- une enveloppe de refroidissement dans laquelle circule un fluide réfrigérant ;
- une entrée de la solution contenant l'ibuprofène dissous ;
- une sortie des produits issus de la dégradation de l'ibuprofène.

La dégradation sonochimique de l'ibuprofène s'effectue à 25 °C. La température au sein du réacteur est mesurée à l'aide d'une sonde et ne doit jamais dépasser 50 °C.



1. Étude théorique du procédé

- 1.1. Déterminer les grandeurs fonctionnelles réglée et réglante. Citer deux grandeurs perturbatrices de ce procédé de régulation de température.
- 1.2. Compléter le schéma du **document réponse** de la boucle de régulation de température avec les termes suivants : Mesure M, Consigne W, Signal de commande Y.

2. Étude pratique de la boucle de régulation de température

Afin d'évaluer la performance de la boucle de régulation, on envoie un échelon de consigne ΔW et on observe la réponse du système (**chronogrammes du document réponse**). Le cahier des charges précise que l'on souhaite avoir :

- une erreur de précision $E = \frac{\varepsilon}{\Delta W}$ inférieure à 5 %,
- un temps de réponse à 5 %, t_r , inférieur à 5 minutes,
- un dépassement D inférieur à 15 %.

- 2.1. Indiquer les trois qualités d'une boucle de régulation.
- 2.2. En s'aidant du **document 5**, vérifier, sur les chronogrammes du **document réponse**, si les paramètres de réglage du régulateur répondent au cahier des charges. Indiquer clairement les constructions graphiques.

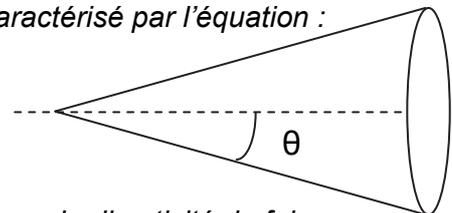
PARTIE C : Choix du type de transducteur ultrasonore

En raison du phénomène de diffraction, le transducteur ultrasonore circulaire génère un faisceau qui présente une certaine ouverture angulaire.

L'onde ultrasonore se propage depuis la source dans un cône caractérisé par l'équation :

$$\sin \theta = \frac{1,2 \times \lambda}{d} \text{ avec } \theta \text{ la moitié de l'angle du cône (en } ^\circ \text{)}$$

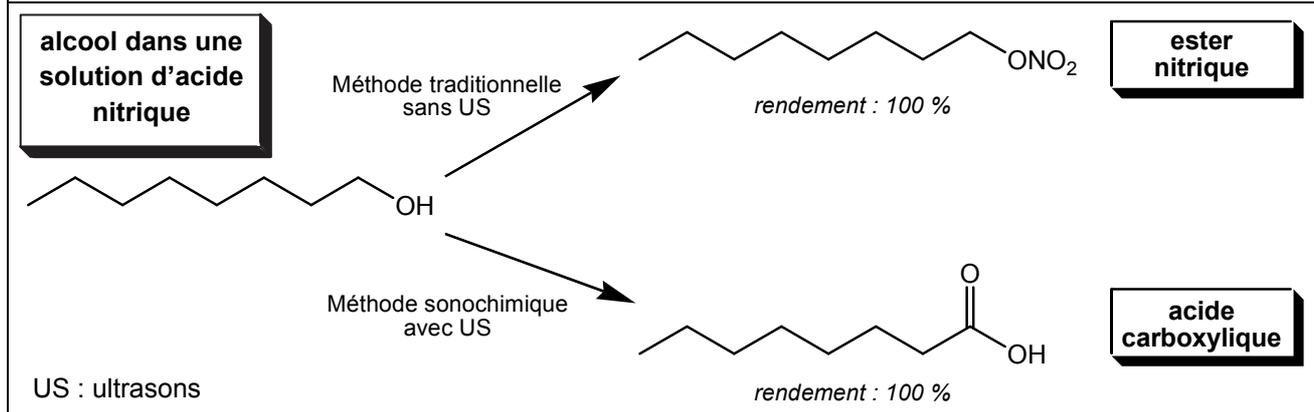
λ la longueur d'onde (en m)
 d le diamètre de la source (en m).



La géométrie des transducteurs a donc une importance majeure sur la directivité du faisceau.

1. Pour obtenir un faisceau très directif, indiquer, en le justifiant, s'il faut choisir :
 - un diamètre du transducteur petit ou grand,
 - une fréquence des ondes ultrasonores basse ou élevée.
2. Les **documents 6 et 7** présentent le principe du diagramme de directivité et ceux obtenus pour deux transducteurs différents notés A et B.
Déterminer graphiquement pour chacun des émetteurs le niveau d'émission pour un angle de 30°. Comparer la directivité des deux émetteurs.
3. Le **document 8** présente deux bacs à ultrasons différents. Associer à chaque émetteur de la question 2 (transducteur A ou B) le type de bac adapté. Justifier la réponse.

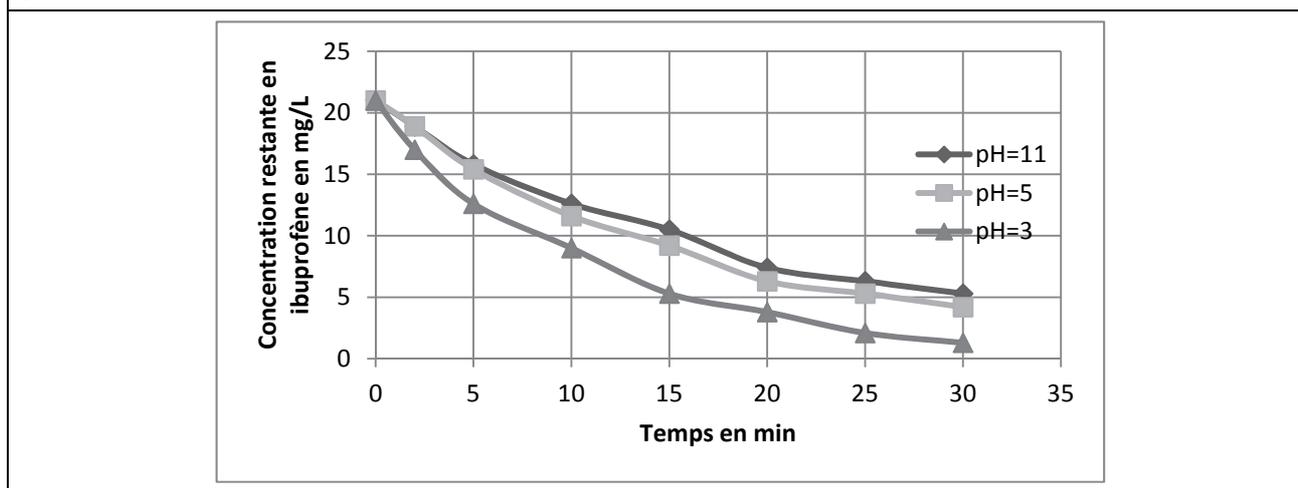
Document 1 : Action de l'acide nitrique sur un alcool



Document 2 : Différents protocoles d'hydrolyse d'un ester

Protocole 1 : hydrolyse acide	Protocole 2 : hydrolyse basique	Protocole 3 : hydrolyse sonochimique
$V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur)	$V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 100$ mL de solution d'hydroxyde de sodium à 6 mol.L^{-1} $V_3 = 60$ mL d'éthanol (solvant)	$V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau
Chauffage à reflux 1h30	Chauffage à reflux 1h30	Température ambiante 60 minutes dans un réacteur sonochimique.
Quantité d'acide carboxylique obtenu pour 1 mol d'ester ayant réagi (après purification)		
0,33 mol	0,75 mol	0,94 mol

Document 3 : Influence du pH sur la dégradation sonochimique de l'ibuprofène pour une puissance ultrasonore de 80 W

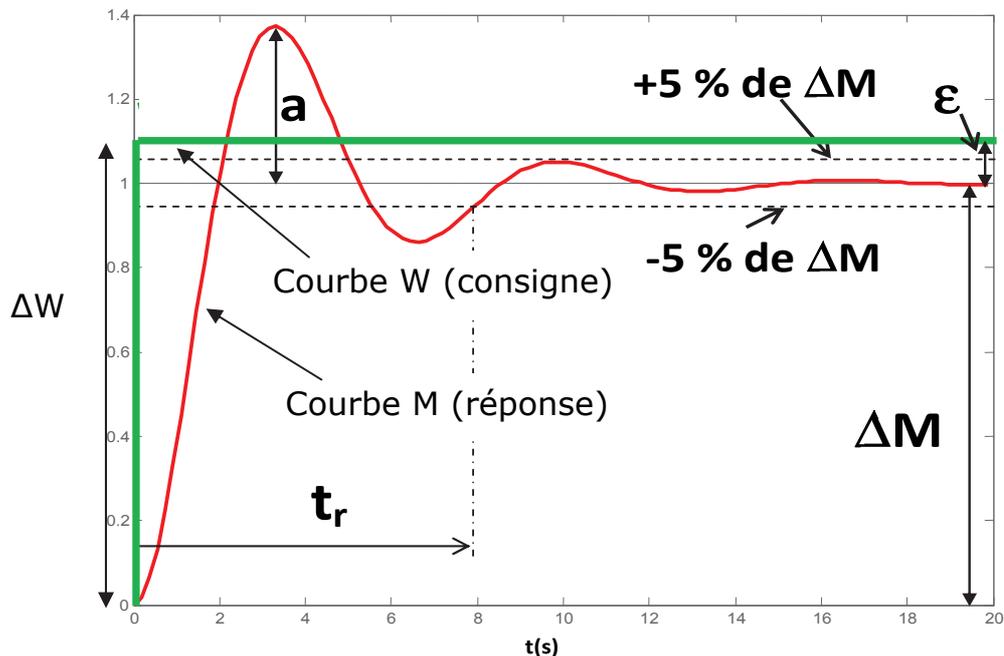


Document 4 : Influence de la puissance ultrasonore sur la vitesse de dégradation de l'ibuprofène pour pH = 5

Puissance ultrasonore (W)	0	20	40	60	80
Vitesse initiale de dégradation de l'ibuprofène ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0	1,2	2,5	3,5	6,0

Document 5 : Critères de performance d'une boucle de régulation

La réponse à un échelon de consigne ΔW permet de déterminer les critères de performance de la boucle de régulation :



La précision s'évalue en mesurant l'écart $\varepsilon = M - W$ quand le système s'est stabilisé après l'échelon de consigne. C'est l'écart statique.

On considère que le système réglé est précis si $\varepsilon = 0$.

La rapidité s'évalue en mesurant le temps de réponse à 5 % en boucle fermée (t_r). Pour le déterminer, on trace les deux asymptotes à $\pm 5\%$ de ΔM (c'est à dire 95 % et 105 %). Le temps de réponse t_r est la durée séparant l'échelon de consigne et l'instant où la valeur de M reste toujours comprise entre ces deux asymptotes sans en ressortir.

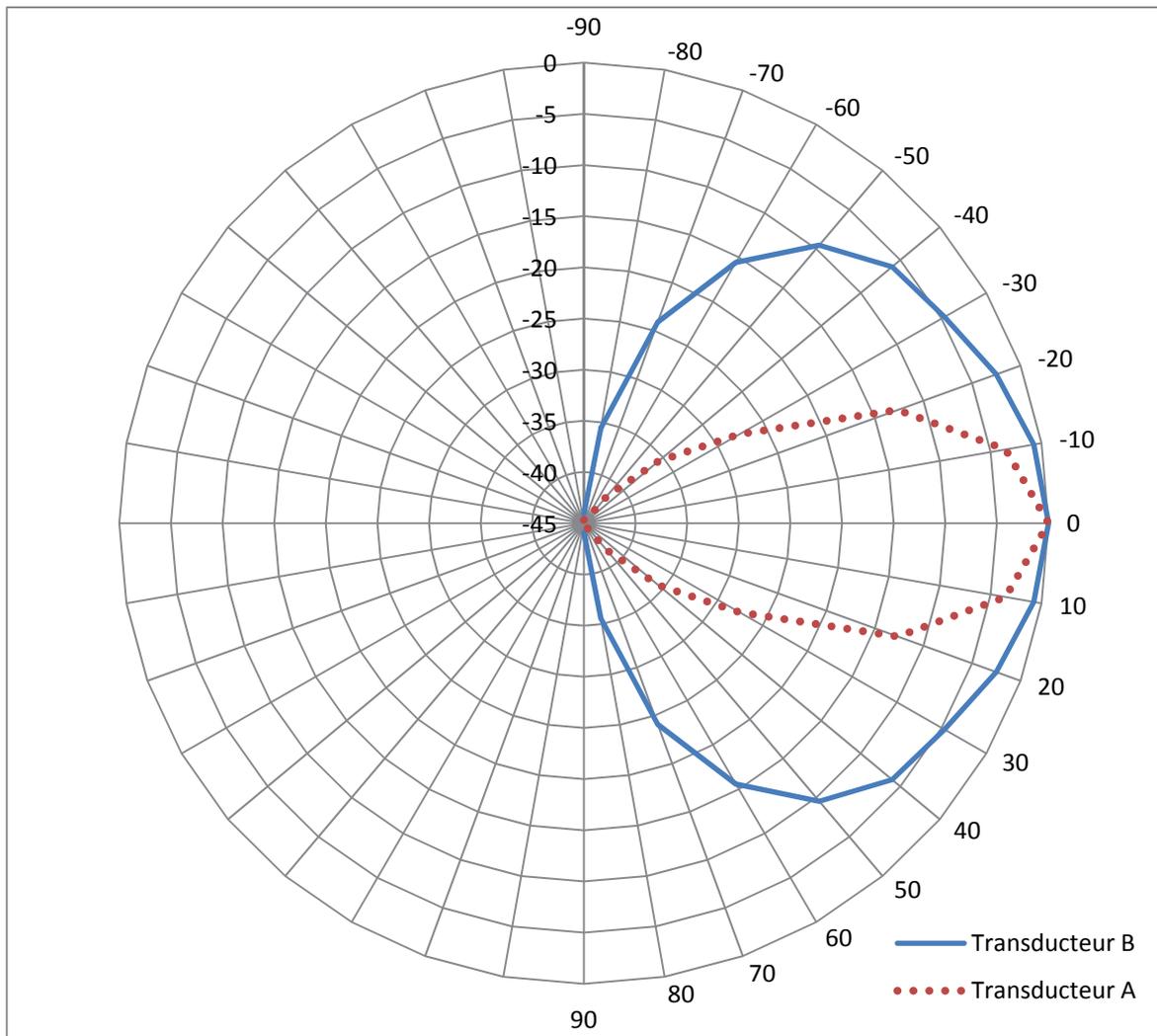
L'amortissement est caractérisé par la valeur relative du dépassement : $D = \frac{a}{\Delta M}$. En général, le système est considéré comme bien amorti lorsque D est inférieur à 15 %.

Document 6 : Principe du diagramme de directivité

La directivité d'un émetteur est son aptitude à émettre des ultrasons suivant une ou plusieurs directions. L'axe de l'émetteur est l'axe défini par l'angle $\alpha = 0^\circ$, la cellule émettrice pointant vers la graduation 0° . On déplace un récepteur d'ultrasons le long d'un cercle centré sur l'émetteur. Chaque position du récepteur est repérée par un angle α .

Le diagramme de directivité représente le niveau d'émission L, exprimé en dB, en fonction de l'angle α . Une valeur négative de L traduit qu'un émetteur émet moins puissamment les ultrasons dans la direction d'angle α que dans la direction de référence (0°).

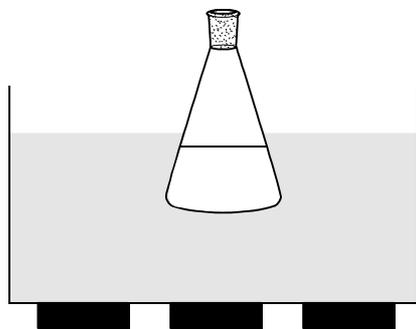
Document 7: Diagramme de directivité de deux émetteurs



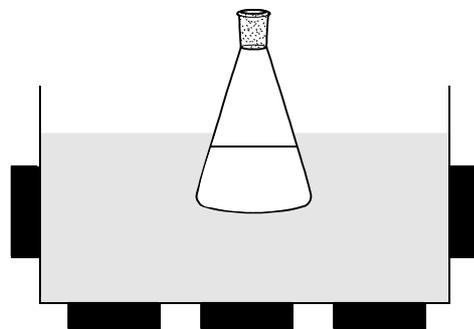
Le niveau d'émission est exprimé en dB (échelle de -45 dB à 0 dB).

Les angles sont exprimés en degrés (échelle de -90° à +90°).

Document 8 : Exemples de bacs à ultrasons



Bac à ultrasons usuel

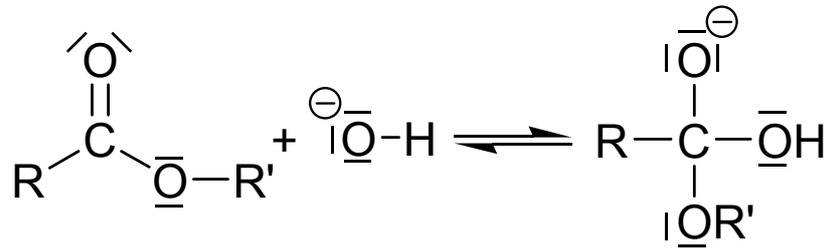


Bac à ultrasons à faisceaux orthogonaux

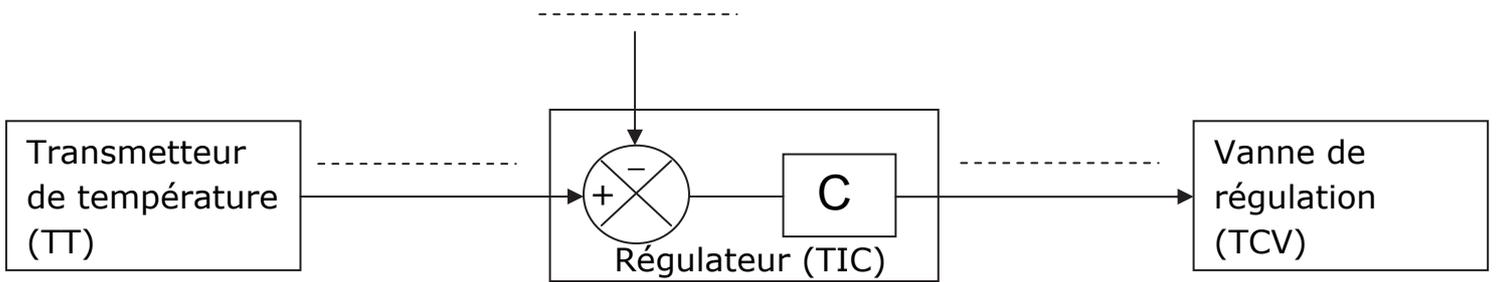
■ : Emetteur ultrasonore

DOCUMENT REPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE

Partie A : Question 2.2. : protocole 2, première étape du mécanisme réactionnel



Partie B : Question 1.2. : schéma de la boucle de régulation



Partie B : Question 2.2.

