

PHYSIQUE

Partie A : Viscosimètre à chute verticale

données (à pression atmosphérique et température normales) :

- masse volumique de l'acier : $\rho_1 = 7,86 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- masse volumique de la glycérine : $\rho_2 = 1,26 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
- rayon de la bille : $r = 5,0 \text{ mm}$

Une bille en acier, sphérique, de rayon r , est maintenue immergée dans une solution de glycérine à l'aide d'un électroaimant. A l'instant $t = 0 \text{ s}$, on lâche la bille qui tombe ensuite verticalement.

On étudie le mouvement dans le référentiel terrestre, supposé galiléen sur la durée de la chute. Les positions du centre d'inertie de la bille seront repérées sur un axe Ox , orienté vers le bas par un vecteur unitaire $\vec{i}$ et ayant pour origine O , position initiale du centre d'inertie de la bille.

Pour cette expérience, l'expression de la valeur de la force de frottement est donnée par la formule de Stokes : $f = 6.\pi.\eta.r.v$ avec η : viscosité du fluide

r : rayon de la bille (en m)

v : vitesse du fluide à l'instant t (en m.s^{-1})

1. Bilan des forces

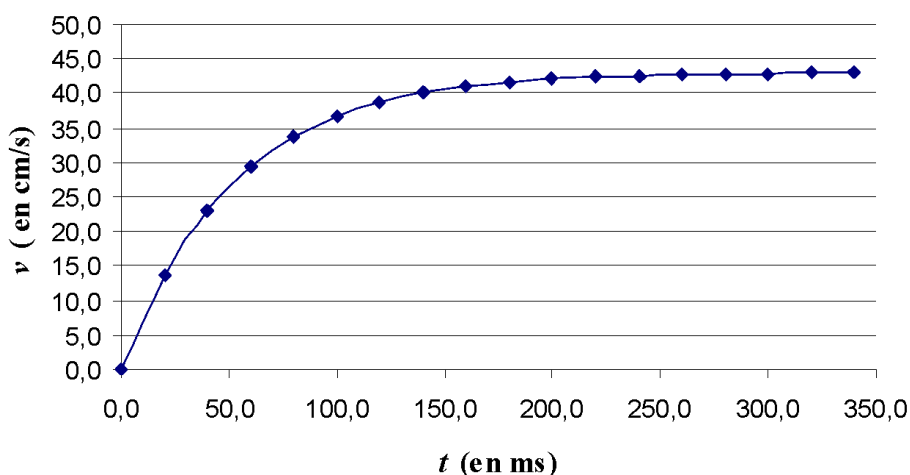
- 1.1. Qu'est-ce qu'un référentiel galiléen ?
- 1.2. Retrouver, par analyse dimensionnelle, l'unité SI de la viscosité du fluide.
- 1.3. Faire le bilan des forces qui s'appliquent sur la bille.
- 1.4. Donner l'expression vectorielle, utilisant les notations de l'énoncé, de chacune de ces forces.
- 1.5. Représenter ces forces sur un schéma (sans échelle mais en étant cohérent avec la réalité physique).

2. Equation différentielle du mouvement

- 2.1. Montrer que l'équation différentielle régissant le mouvement est du type: $dv/dt = A + B.v$ où A et B sont des constantes. Donner les expressions littérales de ces constantes.
- 2.2. Vérifier que $A = 8,24 \text{ m.s}^{-2}$.

3. Exploitation d'une chronophotographie

Une chronophotographie du mouvement de chute de la bille a permis de tracer l'évolution de la vitesse en fonction du temps (document 1).



document 1

Une modélisation ultérieure donne l'évolution de la vitesse de la forme : $v(t) = v_1 \times (1 - \exp(-t/\tau))$

$$v(t) = v_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

- 3.1. Comment mesurer la vitesse instantanée d'un mobile à partir d'une chronophotographie ?
- 3.2. Définir v_1 et τ . Donner leurs unités. Déterminer graphiquement les valeurs de ces deux grandeurs.
- 3.3. Exprimer v_1 et τ en fonction de A et B, constantes défini au 2) a).
- 3.4. A partir de la mesure de v_1 (et des données de l'énoncé), calculer la viscosité de la glycérine. Des tables donnent la viscosité de la glycérine égale à : $\eta_{\text{théorique}} = 0,830 \text{ Pa.s}$. Comparer ces deux valeurs. L'unité proposée correspond-elle à l'unité SI déterminée précédemment ?
- 3.5. Déterminer graphiquement la date t_1 où la vitesse devient constante ? Quelle est alors la position $x(t_1)$ de la bille ? Le régime transitoire est-il facilement observable ?
- 3.6. Proposer un protocole pour mesurer la viscosité d'un liquide à partir d'une seule mesure de vitesse.

4. Etude énergétique

Soit un point C tel que $x_C = 15,0 \text{ cm}$.

- 4.1. Déterminer l'expression puis la valeur du travail de chacune des forces appliquées à la bille, autres que la force de frottement, lors du déplacement de O en C.
- 4.2. En supposant que la vitesse de la bille en C est $V_C = 4,3 \times 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$, calculer le travail de la force de frottement.

Partie B : Des isotopes du phosphore

données :

- une unité de masse atomique : $1 \text{ u} = 1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- un électronvolt : $1 \text{ eV} = 1,602\,18 \times 10^{-19} \text{ J}$
- célérité de la lumière : $c = 2,997\,92 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- $m(\text{proton}) = 1,00728 \text{ u}$; $m(\text{neutron}) = 1,00866 \text{ u}$; $m(\text{électron}) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u}$
- masses des noyaux de différents atomes :

$$m({}^{30}_{15}\text{P}) = 29,970\,06 \text{ u} ; m({}^{32}_{15}\text{P}) = 31,965\,68 \text{ u}$$

- Energie de liaison par nucléon du phosphore 31 : $E_l/A = 8,48 \text{ MeV/nucléon}$
- Portion de la classification périodique des éléments :

${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	-------------------	--------------------

Découverte de la radioactivité artificielle

En 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie ont synthétisé du phosphore $^{30}_{15}\text{P}$ en bombardant de l'aluminium 27 avec des particules alpha.

Le phosphore 30 se désintègre par émission bêta en silicium 30, un isotope stable.

La découverte de la radioactivité artificielle combinée avec l'avènement des accélérateurs de particules à partir de 1930 et des réacteurs nucléaires à partir de 1942 ouvrait de nouvelles portes pour synthétiser de nouveaux éléments, tous radioactifs, n'existant pas dans la nature, d'où l'appellation de radioéléments artificiels.

Equations des réactions nucléaires

- 1.1. Rappeler la composition du noyau de phosphore 30.
- 1.2. Qu'appelle-t-on particule alpha?
- 1.3. Définir le terme isotope.
- 1.4. Enoncer les lois de conservation qui régissent une réaction nucléaire.
- 1.5. Ecrire l'équation de la réaction nucléaire permettant la formation du phosphore 30 sachant qu'une petite particule est émise. Identifier cette particule.
- 1.6. Ecrire l'équation de la désintégration radioactive du phosphore 30. Quel est le type de radioactivité bêta ? Quel est le nom de particule émise?

Stabilité du phosphore 30

- 2.1. Donner la définition de l'unité de masse atomique.
- 2.2. Donner la définition de l'énergie de liaison E_l d'un noyau.
- 2.3. Quelle relation lie l'énergie de liaison E_l et le défaut de masse Δm du noyau ?
- 2.4. Calculer, en kg, le défaut de masse Δm d'un noyau de phosphore 30.
- 2.5. Calculer, en joule puis en MeV, l'énergie de liaison de ce noyau. En déduire l'énergie de liaison par nucléon.
- 2.6. Comparer cette valeur à celle de l'énergie de liaison par nucléon du phosphore 31. Conclure.

II) Le phosphore 32 en médecine

Le phosphore 32, isotope radioactif artificiel (produit généralement dans un réacteur nucléaire par un flux de neutrons sur une cible) est utilisé en médecine nucléaire. Le phosphore 32 émet un rayonnement β^- dont l'énergie est de 1,71 MeV. Son pouvoir de pénétration est très faible et il n'agit que sur 1 à 2 mm. Sa demi-vie est $t_{1/2} = 14,28$ jours.

Il se présente sous forme d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium qui s'injecte par voie veineuse pour traiter la polyglobulie primitive (maladie de Vaquez). Il se fixe effectivement sur les globules rouges car il suit le métabolisme du fer, abondant dans ces globules et son rayonnement détruit les hématies en excès.

1. Ecrire l'équation de la désintégration radioactive du phosphore 32.
2. Donner la définition de la demi-vie $t_{1/2}$.
3. Sachant que la variation du nombre de noyaux $\Delta N(t)$ pendant un intervalle de temps Δt est proportionnelle au nombre de noyaux $N(t)$.
 - 3.1. Montrer que le nombre de noyaux $N(t)$ est donné par la relation : $N(t) = N_0 \times \exp(-\lambda \times t)$ avec λ : constante radioactive du radionucléide.
 - 3.2. En déduire l'unité SI de la constante radioactive.
 - 3.3. Retrouver la relation entre λ et $t_{1/2}$? En déduire la valeur de λ .
4. Donner la définition de l'activité $A(t)$ d'un échantillon radioactif. Quelle est son unité SI ?
5. Lors d'un traitement, un patient reçoit par voie intraveineuse une solution de phosphate de sodium contenant une masse $m_0 = 10,0$ ng de phosphore 32.
 - 5.1. Calculer la quantité initiale N_0 de noyaux et l'activité initiale A_0 de cet échantillon.
 - 5.2. Déterminer l'instant t_1 où l'activité sera divisée par 10 ?

5.3. En réalité, à l'instant t_1 , l'activité est beaucoup plus faible. Pourquoi ?

CHIMIE : A propos du phosphore

données :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}) : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{P}) = 31,0$; $M(\text{K}) = 39,1$.
- A 25°C , $pK_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0,0$; $pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14,0$
Valeurs de pK_A des trois couples de l'acide phosphorique : 2,1 ; 7,2 et 12,4.
- $pK_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 26,0$; $pK_s(\text{CaHPO}_4) = 7,0$.

Partie A : Etude structurale

1. Les atomes d'azote ($Z = 7$) et de phosphore ($Z = 15$)appartiennent à la même colonne de la classification périodique des éléments.
 - 1.1. Quelles sont les configurations électroniques de ces deux atomes dans leur état fondamental ?
 - 1.2. Donner les représentations de Lewis de ces deux atomes.
 - 1.3. Combiné à l'élément chlore, l'azote donne du trichlorure d'azote. Donner la géométrie de cette molécule.
2. L'acide phosphoreux a pour formule brute : H_3PO_3 .
 - 2.1. Donner sa représentation de Lewis.
 - 2.2. En déduire s'il s'agit d'un monoacide, d'un diacide ou d'un triacide.
 - 2.3. Quel est le nombre d'oxydation du phosphore dans cette molécule?
3. Le phosphore, en tant que corps pur, existe sous plusieurs formes allotropiques.
 - 3.1. Définir le terme "allotropique".
 - 3.2. Citer au moins deux formes allotropiques du phosphore.

Partie B : Dosage de l'acide orthophosphorique : H_3PO_4 dans une boisson

L'acide phosphorique est un additif utilisé pour acidifier certaines boissons (par exemple celles qui contiennent du cola). Son nom de code est alors E338. La valeur limite de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ ne peut pas être dépassée.

Protocole expérimental :

● Préparation de la boisson

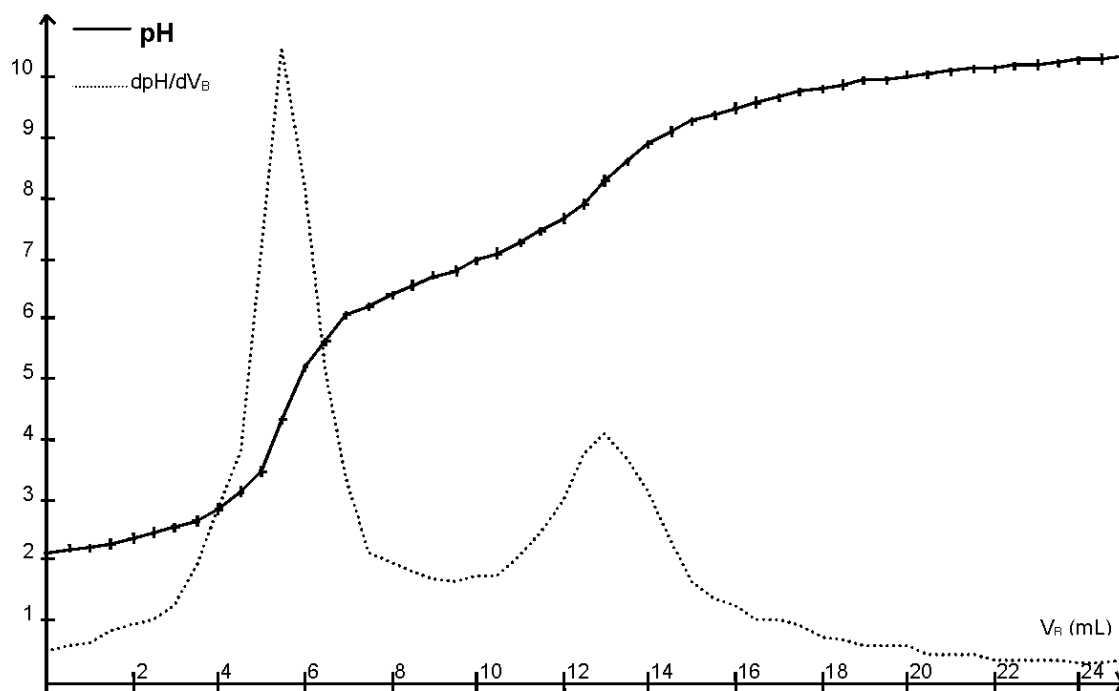
Pour être sûr de ne doser que l'acide phosphorique et non le dioxyde de carbone CO_2 introduit sous pression en grande quantité dans ces boissons gazeuses, il faut au préalable éliminer ce dernier. On utilise pour cela le fait que sa solubilité diminue quand la température augmente.

- Introduire dans un ballon 100 mL de boisson puis chauffer à reflux pendant 10 min.
- Laisser ensuite le liquide refroidir à l'air puis passer le ballon sous l'eau du robinet.
- Dosage de l'acide phosphorique dans la boisson
 - On dose un volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de boisson décarboniquée par de la soude de concentration $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - On trace la courbe de variation du pH puis la courbe dérivée dpH/dV_B . Ces deux courbes apparaissent sur le document B_1. Seules les deux premières acidités de l'acide phosphorique sont dosées.

Exploitation

1. Faire le schéma du montage à reflux.
2. Quel est le rôle du montage à reflux? Quel est celui du réfrigérant?
3. Déterminer les coordonnées des 2 points d'équivalence visibles E_1 et E_2 .
4. Ecrire les équations correspondant à ces deux dosages.
5. Peut-on retrouver sur la courbe de dosage les valeurs des pK_A des couples de l'acide phosphorique ? Commenter. Comparer aux valeurs théoriques.

6. En travaillant sur la première équivalence E_1 , calculer la concentration C_A de l'acide phosphorique. Vérifier que la valeur limite de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ n'est pas dépassée.
7. Peut-on, si la boisson est incolore, doser l'acide phosphorique en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré ? donnée : zone de virage : $8,2 - 10,0$.
8. Dosage des ions hydrogénophosphate.
 - 8.1. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénophosphate et les ions hydroxyde.
 - 8.2. Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Conclure.
 - 8.3. Ces résultats sont-ils en accord avec les observations expérimentales ?



document B-1

Partie C : Solubilité des ions phosphate

Le phosphore est un élément vital pour les plantes et est donc présent dans de nombreux engrais. La fluoroapatite, minéral naturel peut être considéré comme un complexe de phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et de fluorure de calcium.

1. Calculer la solubilité s du phosphate tricalcique.
2. Pourquoi ne peut-on pas épandre du minéral broyé pour fertiliser son jardin ?
3. Calculer la solubilité s' de l'hydrogénophosphate de calcium.
4. Le pH a-t-il une influence sur la solubilité du phosphate de calcium ?
5. L'action de l'acide sulfurique sur les apatites naturelles broyées (phosphate tricalcique) conduit à un mélange de dihydrogénophosphate de calcium et de sulfate de calcium, appelé superphosphate simple et utilisé comme engrais. Ecrire l'équation de la préparation d'un superphosphate simple.

Partie D : Le phosphore en chimie organique

I) Utilisation du tribromure de phosphore

Le butan-2-ol réagit avec le tribromure de phosphore pour donner un composé A et de l'acide phosphoreux (H_3PO_3). Le solvant utilisé a pour formule $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$.

1. Donner la formule semi-développée du butan-2-ol. Quelle est la fonction correspondant à ce réactif ?
2. Donner le nom du solvant utilisé et celui de la fonction correspondant à ce solvant.
3. Nommer A.
4. Dessiner, en représentation de Cram, les différents stéréoisomères de A.

II) Synthèse d'un fébrifuge : l'acétanilide

données :

	densité	Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
anhydride éthanoïque (a.e.)	1,08	102
aniline (an.)	1,02	93
Acétanilide (ac.)	-	135

L'acétanilide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}_3$) fut un des premiers fébrifuges (médicament faisant tomber la fièvre) synthétisé par l'industrie chimique à partir d'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) et de vinaigre.

Pour améliorer le rendement de la synthèse, on remplace l'acide acétique par un dérivé d'acide (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide).

1. Préparation d'un chlorure d'acyle

Le pentachlorure de phosphore réagit sur l'acide éthanoïque pour donner un composé B, de l'oxychlorure de phosphore (POCl_3) et du chlorure d'hydrogène.

Ecrire l'équation de la réaction. Quel est le composé B?

2. Synthèse de l'acétanilide

Au lycée, on synthétise l'acétanilide suivant le protocole suivant :

- Dans un ballon propre et sec , introduire $V_1 = 15 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque comme solvant, $V_2 = 15,0 \text{ mL}$ d'anhydride éthanoïque, $V_3 = 10,0 \text{ mL}$ d'aniline et quelques grains de pierre ponce.
- Adapter sur le ballon rodé un réfrigérant à reflux. Chauffer le contenu du ballon au bain-marie à 80°C pendant environ 20 minutes.
- Retirer le ballon du bain-marie et verser immédiatement par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement **en faisant attention aux vapeurs chaudes et acides**.
- Lorsque l'ébullition est calmée, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter à température ambiante jusqu'à l'apparition de cristaux.
- Lorsque les premiers cristaux apparaissent, rajouter 50 mL d'eau glacée et refroidir le ballon dans la glace jusqu'à cristallisation complète.
- Effectuer une filtration sous vide en rinçant à l'eau distillée froide.
- Verser le précipité obtenu dans un verre de montre préalablement pesé.
- Sécher à l'étuve à 90°C .
- La masse de produit obtenu est : $m = 11,6 \text{ g}$

2.1. Mécanisme réactionnel

2.1.1. Rappeler la formule de l'anhydride éthanoïque.

2.1.2. Ecrire l'équation de la réaction.

- 2.1.3. Ecrire la formule topologique de l'acétanilide. Entourer le (ou les) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s). En donner le nom.
- 2.1.4. Définir les termes : site électrophile et site nucléophile. Préciser la position de ces sites sur les réactifs.
- 2.1.5. Proposer un mécanisme réactionnel traduisant la formation de l'acétanilide.

2.2. Quel est le rôle de la pierre ponce?

2.3. Rendement de la synthèse.

- 2.3.1. Quel est le réactif limitant ?
- 2.3.2. Pourquoi a-t-on ajouté les 10 premiers mL d'eau distillée sans attendre le refroidissement du milieu réactionnel ?
- 2.3.3. Calculer le rendement de cette synthèse.