

TS3 - Physique-Chimie
Devoir en classe n°9 - Durée : 2h
Samedi 20 mai 2017

EXERCICE I : SYNTHÈSE DE L'IBUPROFÈNE – 8 POINTS

L'ibuprofène est un analgésique et un anti-inflammatoire. La molécule a été découverte dans les années 1960 par la société Boots qui en a breveté sa synthèse.

Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé « vert », c'est-à-dire reposant sur les principes d'une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. Dans cette optique, la chimie verte propose un nouveau concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets produits.

On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son « utilisation atomique » notée UA. Lors d'une synthèse, on classe les atomes en deux catégories : ceux qui entrent dans la constitution de la molécule cible (l'ibuprofène dans ce cas) et ceux qui se retrouvent dans les sous-produits (déchets). L'utilisation atomique, encore appelée économie atomique, est le rapport de la masse molaire du produit recherché à la somme des masses molaires de tous les produits apparaissant dans l'équation équilibrée de la réaction.

Le pourcentage en masse obtenu est le pourcentage en masse des atomes de réactifs incorporés dans le produit désiré. Le reste constitue les déchets à traiter par recyclage ou destruction, d'où il résulte un impact environnemental et financier.

1. ÉTUDE ÉCONOMIQUE DES SYNTHÈSES DE L'IBUPROFÈNE

La synthèse de l'ibuprofène par le procédé Boots met en œuvre 6 réactions. Le tableau ci-dessous présente le bilan des atomes entrant dans la synthèse.

Masse molaire totale des réactifs de la synthèse	Masse molaire totale des atomes utilisés dans l'ibuprofène	Masse molaire totale des atomes non utilisés dans l'ibuprofène
$C_{20}H_{42}NO_{10}ClNa$ 514,5 g · mol ⁻¹	$C_{13}H_{18}O_2$ 206 g · mol ⁻¹	$C_7H_{24}NO_8ClNa$ 308,5 g · mol ⁻¹

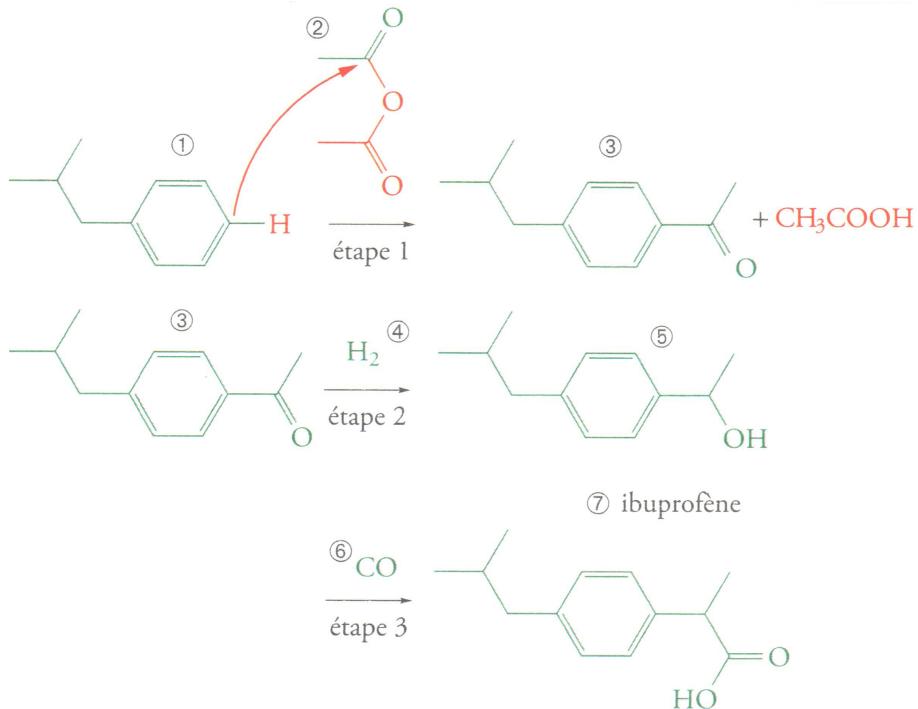
La synthèse de l'ibuprofène par le procédé BHC s'effectue en 3 étapes et fait appel à des réactions catalysées. Le sous-produit obtenu au cours de la première étape est l'acide éthanoïque. Il est séparé du mélange réactionnel et purifié. Le tableau ci-dessous présente le bilan des atomes entrant dans cette nouvelle synthèse.

Masse molaire totale des réactifs de la synthèse	Masse molaire totale des atomes utilisés dans l'ibuprofène	Masse molaire totale des atomes non utilisés dans l'ibuprofène
$C_{15}H_{22}O_4$ 266 g · mol ⁻¹	$C_{13}H_{18}O_2$ 206 g · mol ⁻¹	$C_2H_4O_2$ 60 g · mol ⁻¹

Pour les questions suivantes, on s'aidera des informations précédentes et du document figurant sur la page suivante présentant le procédé BHC de la synthèse de l'ibuprofène.

- 1.1. Dans l'étape 1, justifier le sens de la flèche pour expliquer le mécanisme réactionnel.
- 1.2. L'étape 2 est une hydrogénéation catalytique de la liaison C = O. S'agit-il d'une réaction de substitution, d'addition ou d'élimination ? Quels sont les avantages d'une telle réaction ?
- 1.3. L'étape 3 conduit à la formation de l'ibuprofène. Nommer le groupe caractéristique présent sur cette molécule.
- 1.4. Déterminer la valeur de l'utilisation atomique UA pour chacun des deux procédés Boots et BHC.
- 1.5. En quoi la synthèse BHC est-elle beaucoup plus efficace que la synthèse Boots ? Justifier et argumenter la réponse.

Procédé BHC de la synthèse de l'ibuprofène



2. DOSAGE pH-MÉTRIQUE DE L'IBUPROFÈNE

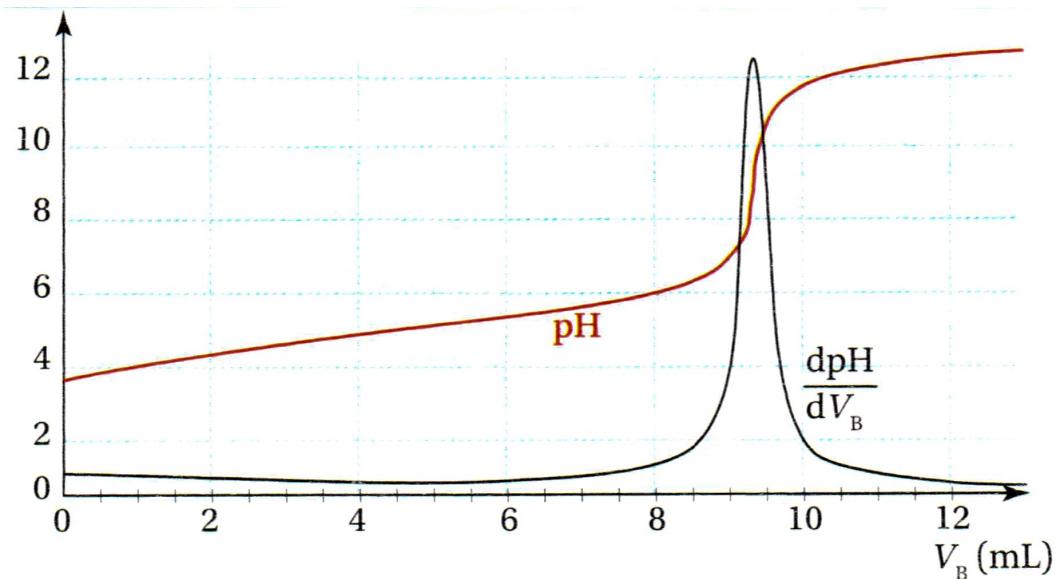
On souhaite vérifier la masse d'ibuprofène présente dans un comprimé.

Préparation de la solution aqueuse d'ibuprofène :

On broie puis on dissout un comprimé d'ibuprofène dans 30 mL d'éthanol. Les excipients y sont insolubles. On filtre alors sous vide le mélange. Le filtrat obtenu contenant l'ibuprofène dissous est dilué dans 70 mL d'eau. On obtient alors 100 mL d'une solution S d'ibuprofène dont on admet qu'elle a le même comportement qu'une solution aqueuse.

Réalisation du dosage pH-métrique de l'ibuprofène :

On dose l'ibuprofène contenu dans la solution S à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration en soluté apporté $c_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La mesure du pH permet de tracer les courbes $\text{pH} = f(V_B)$ et la courbe de la fonction dérivée.



2.1. À l'aide la formule de l'ibuprofène, expliquer pourquoi il est possible de doser la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium.

2.2. On note AH l'ibuprofène. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

2.3. À l'aide du graphique précédent, montrer que, aux erreurs de mesure près, le volume versé à l'équivalence est $V_{BE} = 9,3 \text{ mL}$.

2.4. Parmi les propositions ci-dessous, choisir, en la justifiant, l'expression littérale correcte pour déterminer la masse effective m d'ibuprofène dans le comprimé où M_i est la masse molaire de l'ibuprofène.

a. $m = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{M_i}$ b. $m = \frac{C_B \cdot M_i}{V_{BE}}$ c. $m = \frac{M_i \cdot V_{BE}}{c_B}$ d. $m = C_B \cdot V_{BE} \cdot M_i$

2.5. Calculer la masse effective m d'ibuprofène dans le comprimé.

2.6. Ce résultat est-il en accord avec l'indication portée sur la boîte : « La masse du comprimé d'« ibuprofène 100 mg » est de 300 mg ».

EXERCICE II : NUMÉRISER UN SON – 12 POINTS

Les données stockées sur un CD sont échantillonnées en 16 bits avec une fréquence d'échantillonnage de 44,1 kHz ; de même sur un DVD audio. Sur internet, où l'essentiel est que les fichiers soient peu volumineux et où la qualité du son est moins importante puisque celui-ci n'est pas écouté sur du bon matériel, on trouve des formats d'échantillonnage à 8 bits et/ou 22,05 kHz. La voix occupe un intervalle de fréquences beaucoup plus réduit : le téléphone ne nécessite donc pas de fréquences d'échantillonnage aussi élevées que 44,1 kHz. Dans la pratique, on se contente de 8 kHz et de 8 bits. De même, la radio numérique se contente de 22 kHz et 8 bits en modulation d'amplitude (AM) et de 32 kHz et 16 bits en modulation de fréquence (FM), ce qui permet davantage de programmes musicaux.

Évidemment, on pourrait utiliser plus de 16 bits et une fréquence d'échantillonnage plus grande que 48 kHz mais cela occuperait encore plus de mémoire et personne, même les professionnels, n'entendrait la différence...

Le MP3 ne correspond pas à une fréquence d'échantillonnage ou à un nombre de bits moins élevé : c'est un algorithme de compression. La musique est d'abord échantillonnée en qualité CD puis un algorithme enlève un certain nombre de données qui correspondent à des éléments que l'on n'entend pas sur un équipement audio multimédia classique. Mais sur un équipement de grande qualité, la différence entre la qualité CD et la qualité MP3 s'entend !

Lorsque l'on veut stocker une information sur un support numérique (CD, ordinateur...), il faut convertir le signal analogique (signal sonore, électrique, lumineux...) en signal numérique. On doit donc utiliser un dispositif de conversion analogique/numérique (Convertisseur Analogique Numérique ou CAN). La qualité de cet échantillonnage dépend essentiellement de deux paramètres : la fréquence d'échantillonnage et le nombre de bits du convertisseur.

1. CHOIX DE LA FRÉQUENCE D'ÉCHANTILLONNAGE

On enregistre, sur un ordinateur, un signal électrique sinusoïdal (analogique) de 50 Hz délivré par un GBF (Générateur Basses Fréquences) que l'on fait parvenir à une interface d'acquisition. Celle-ci contient un CAN qui va effectuer la conversion en signal numérique que l'ordinateur peut traiter et stocker. Comme on le sait, la première étape de la conversion consiste à échantillonner.

1.1. Définir la fréquence f du signal étudié. En déduire sa période T .

1.2. Définir la période d'échantillonnage T_e ainsi que la fréquence d'échantillonnage f_e correspondante.

Les courbes suivantes ont toutes été obtenues à partir du même signal (50 Hz) mais avec des fréquences d'échantillonnage différentes.

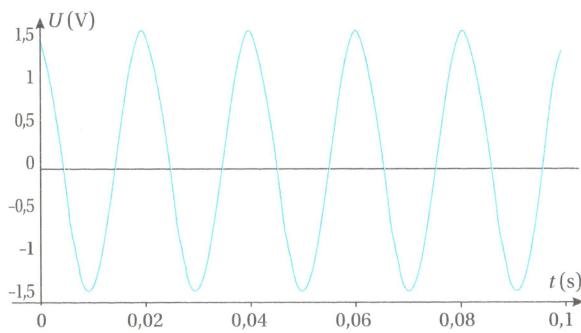


Figure 1

$T_e = 1 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : $0,1 \text{ s}$

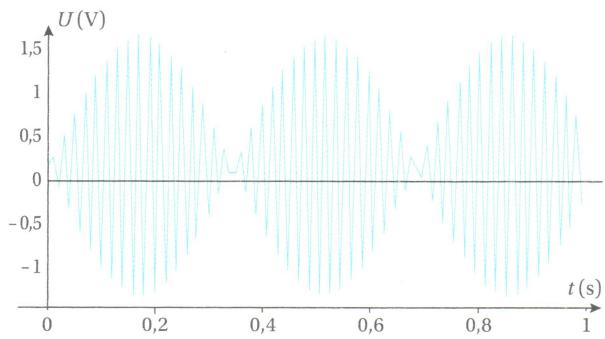


Figure 4

$T_e = 10 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : 1 s

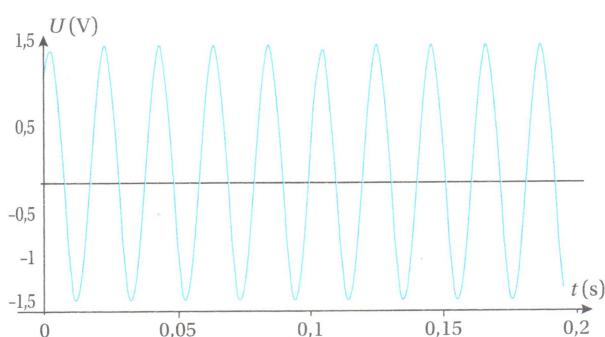


Figure 2

$T_e = 2 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : $0,2 \text{ s}$

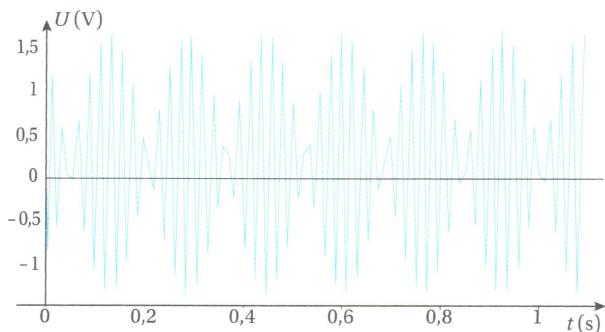


Figure 5

$T_e = 11 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : $1,1 \text{ s}$

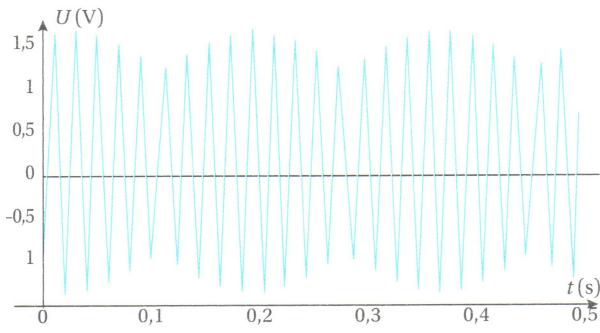


Figure 3

$T_e = 5 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : $0,5 \text{ s}$

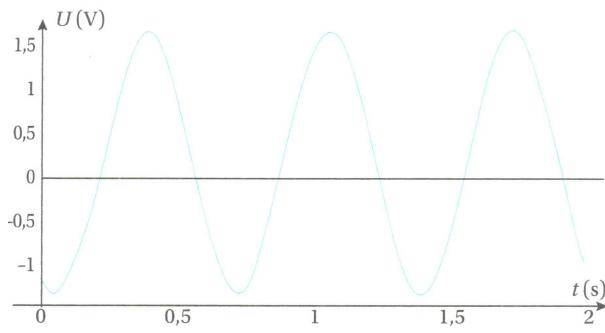


Figure 6

$T_e = 20 \text{ ms}$, $N = 100$ points, durée d'acquisition : 2 s

1.3. Quelle relation existe entre T_e , la durée totale d'acquisition Δt et le nombre N de points acquis ?

1.4. Au regard de la seule forme des signaux, lesquels retenez-vous ? Quels sont les deux graphiques qui permettent de mieux restituer le signal délivré par le GBF ? Justifier rapidement.

1.5. Déterminer le nombre d'échantillons prélevés pour une période du signal dans chacun des 6 cas. Conclure sur le choix du nombre de points par période et de la fréquence d'échantillonnage à choisir.

2. CONVERSION ANALOGIQUE-NUMÉRIQUE

On se propose de numériser la tension associée à un son. Cette tension analogique est visualisée sur l'écran d'un oscilloscope reproduit ci-dessous.

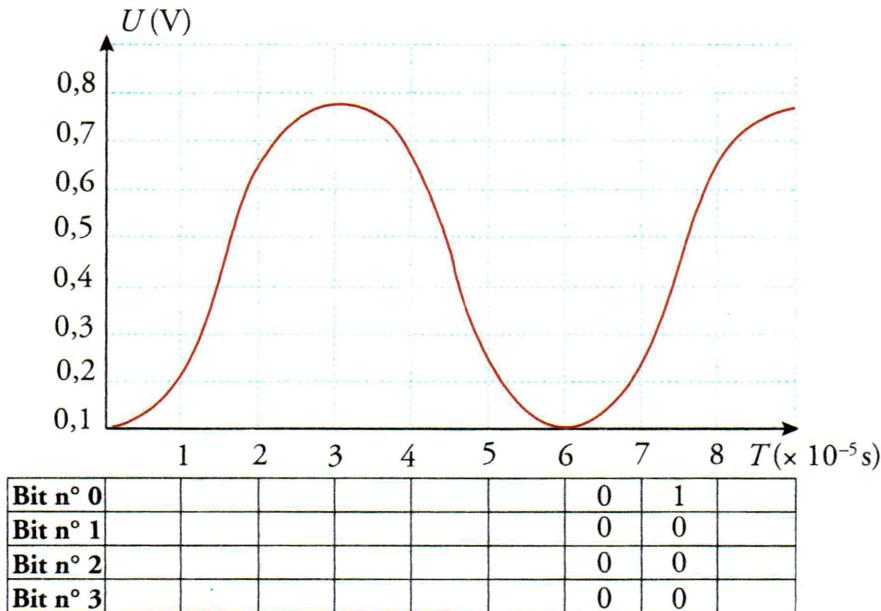


Figure 7 : Le CAN est un convertisseur 4 bits

La tension de référence est égale à 1,6 V (non inclus) et la fréquence d'échantillonnage est 100 kHz.

2.1. Quelle est la valeur de la période d'échantillonnage ?

2.2. Quelle est la valeur, en volt, du « pas » du convertisseur ?

2.3. CODAGE DU SIGNAL

Pour chaque échantillon, le convertisseur garde en mémoire la valeur de la tension qu'il capte au début de l'échantillonnage. Par exemple, dans l'intervalle $7 \cdot 10^{-5} \text{ s} < t < 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, la valeur de la tension mémorisée est 0,14 V (attention, la valeur 0 V n'est pas sur le graphique). Cette valeur correspond à (1,4 × pas) du convertisseur ; le convertisseur ne prend en compte que la partie entière du nombre de « pas » et renvoie la valeur 1 en base 2, soit $(1)_2 = 0001$.

2.3.1. Compléter le tableau de la **figure 7** donnant les valeurs binaires renvoyées par le convertisseur pour les 6 premiers échantillons.

2.3.2. Écrire sur une ligne la suite des valeurs « 0 » ou « 1 » enregistrées à la sortie du convertisseur sachant que pour chaque quartet, la première valeur enregistrée est celle correspondant au bit de plus grand poids (bit n°3).

3. CONVERSION D'UN FICHIER SON

On a enregistré un fichier « son 1 » de durée 3 s. Ensuite, ce fichier a été enregistré sous différents paramétrages présentés dans le tableau ci-dessous.

	Échantillonnage	Nombre de bits	Voies	Durée	Nom du fichier	Taille
1 ^{er} fichier	44 kHz	16	Stéréo	3 s	son1.wav	516 ko
2 ^e fichier	44 kHz	8	Stéréo	3 s	son2.wav	259 ko
3 ^e fichier	44 kHz	8	Mono	3 s	son3.wav	129 ko
4 ^e fichier	22 kHz	8	Mono	3 s	son4.wav	65 ko
5 ^e fichier	8 kHz	8	Mono	3 s	son5.wav	23 ko

3.1. ÉTUDE DE LA TAILLE DES FICHIERS

- 3.1.1.** Expliquer pourquoi le rapport des tailles des 1^{er}, 2^e, 3^e et 4^e fichiers est de 2 à chaque fois.
- 3.1.2.** Quel est le rapport des tailles des fichiers entre les 4^e et 5^e fichiers ? Quelle en est la raison ?

3.2. CALCUL THÉORIQUE DE L'ENCOMBREMENT DU PREMIER FICHIER SON

- 3.2.1.** Pour chaque échantillon du premier fichier, quel est le nombre d'octets utilisés ?
- 3.2.2.** Quel est le nombre d'échantillons enregistrés en une seconde ? En déduire le nombre d'octets par seconde. D'une façon générale, montrer que l'encombrement d'un enregistrement de durée totale Δt échantillonné à la fréquence f_e sur n bits est $\frac{f_e \cdot n \cdot \Delta t}{8}$.
- 3.2.3.** La taille finale de l'extrait dépend du nombre N de voies. En déduire la formule littérale générale permettant de trouver la taille d'un fichier son. Vérifier cette expression sur le premier fichier enregistré.
- 3.2.4.** La 9^e symphonie de Beethoven a une durée totale d'environ 70 minutes. Calculer la durée maximale d'enregistrement sur un CD dont la capacité est 750 Mo sachant que la musique est enregistrée en stéréo et échantillonnée à 44 kHz sur 16 bits. Commenter le résultat.