

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**  
**QUALITÉ DANS LES INDUSTRIES ALIMENTAIRES**  
**ET LES BIO-INDUSTRIES**

**U.22 – SCIENCES PHYSIQUES**

**SESSION 2021**

Durée : 2 heures  
Coefficient : 3

**Matériel autorisé :**

L'usage de calculatrice avec mode examen actif est autorisé.  
L'usage de calculatrice sans mémoire, « type collègue » est autorisé.  
(Circulaire n°2015-178 du 1<sup>er</sup> octobre 2015).

**Document à rendre avec la copie :**

Annexe page 13/13

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet se compose de 13 pages, numérotées de 1/13 à 13/13.

BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries	Session 2021
U.22 : Sciences physiques	Code : QAPHY PF Page : 1/13

## Les antalgiques

Les anti-douleurs dominent le classement des médicaments les plus consommés par les Français. Les antibiotiques et les psychotropes figurent en bonne place du palmarès.

Un Français absorbe 48 boîtes de médicaments, par an ! L'Hexagone enregistre toujours une grosse consommation de spécialités pharmaceutiques, même si les chiffres de l'année 2013 se sont légèrement infléchis par rapport à l'année précédente, selon le rapport de l'ANSM (Agence Nationale de Sécurité du Médicament).

Dans le classement des substances actives les plus vendues, le paracétamol tient la pole position avec plus de 500 millions de boîtes, suivi d'autres antalgiques (ibuprofène, codéine, aspirine, tramadol). Le premier antibiotique se tient à la 5<sup>ème</sup> place (amoxicilline) et dans le top 30 figurent naturellement les psychotropes, dont la consommation est deux fois plus élevée en France que dans les pays voisins.

## Partie A - L'aspirine (6 points)

L'acide acétylsalicylique, plus connu sous son nom commercial « aspirine », est une substance possédant des propriétés antalgiques et anti-inflammatoires.

### 1- Détermination de la masse d'acide acétylsalicylique dans un comprimé

Pour déterminer la masse d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé, on réalise le suivi pH-métrique du dosage de l'acide acétylsalicylique par l'hydroxyde de sodium.

Pour cela, on dissout un comprimé dans un volume de 250,0 mL d'eau distillée.

On dose ensuite un volume de 10,0 mL de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient la courbe donnée en **annexe page 13/13 (à rendre avec la copie)**.

**A.1.** Écrire l'équation de la réaction entre l'acide acétylsalicylique (considéré comme un monoacide faible de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ) et l'ion hydroxyde.

**Données** :  $\text{pK}_a (\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4/\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-) = 3,5$

$\text{pK}_e (\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$

**A.2.** Définir l'équivalence.

**A.3.** Déterminer les coordonnées du point d'équivalence en nommant la méthode utilisée. On laissera apparents les traits de construction sur l'**annexe page 13/13 (à rendre avec la copie)**.

**A.4.** En justifiant votre réponse, déterminer l'indicateur coloré de la liste ci-dessous qui aurait pu être utilisé pour effectuer ce dosage.

Zones de pH correspondant aux virages de quelques indicateurs colorés :

Phénolphtaléine	:	incolore	8,2 - 9,9	rose
Bleu de bromothymol	:	jaune	6,0 - 8,0	bleu
Hélianthine	:	rouge	3,1 - 4,4	jaune

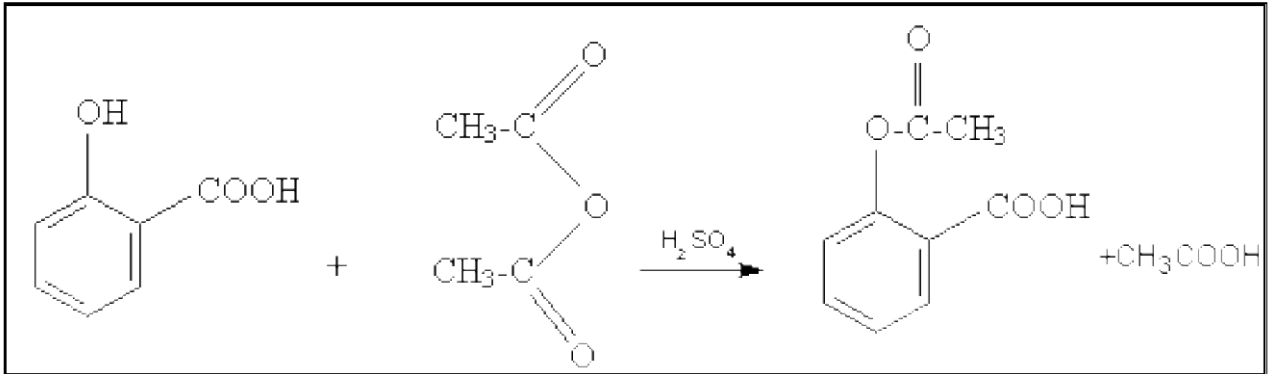
**A.5.** Détailler le calcul de la concentration molaire en acide acétylsalicylique dans la solution puis de la masse d'acide acétylsalicylique présente dans les 250 mL de solution.

**Donnée** : masse molaire de l'acide acétylsalicylique,  $M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**A.6.** La dose journalière admissible d'acide acétylsalicylique est de 60 mg/kg. Calculer la quantité maximale de comprimés que peut consommer un homme de 75 kg.

## 2- Formation de l'acide acétylsalicylique

L'acide acétylsalicylique peut être obtenu à partir de l'acide salicylique selon la réaction modélisée par l'équation ci-dessous.



**A.7.** Parmi les quatre propositions suivantes, recopier sur la copie celle qui correspond au type de la réaction ci-dessus :

substitution électrophile - hydrolyse - estérification - alkylation

## Partie B - Synthèse du paracétamol (8,5 points)

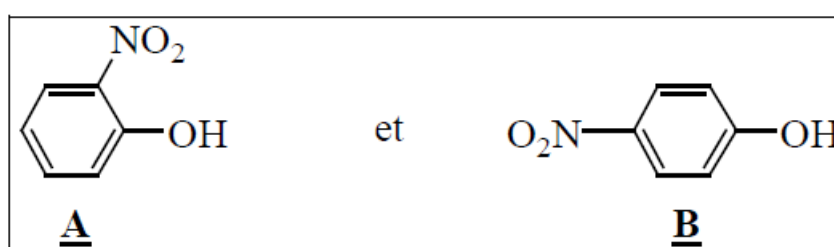
Industriellement, le composé de départ utilisé dans la synthèse du paracétamol est le phénol. Le paracétamol est le principe actif d'une famille de médicaments : le plus connu étant le Doliprane®.

Le nom « paracétamol » vient de la contraction de **para-acétylaminophénol**.

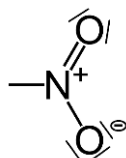
Le paracétamol peut être synthétisé à partir du phénol en trois étapes via le para-aminophénol (ou 4-aminophénol).

### 1- Synthèse du para-aminophénol

**B.1.** La première étape est la nitration du phénol. On obtient alors deux isomères de position :



**B.1.a)** La structure de *Lewis* du groupement -NO<sub>2</sub> est :



Justifier que ce groupement a un effet mésomère accepteur (- M) et un effet inductif attracteur (- I). On pourra s'aider de schémas.

**B.1.b)** Seul l'isomère **B** est utile pour la suite de la synthèse du paracétamol.

On sépare alors les deux isomères **A** et **B** par entraînement à la vapeur d'eau.

En s'appuyant sur la possibilité de faire des liaisons hydrogène intra et inter moléculaires, justifier le fait que **B** soit mieux entraîné que **A** par la vapeur d'eau.

**B.2.** Dans la deuxième étape, **B** est transformé en para-aminophénol (le préfixe amino représente le groupement -NH<sub>2</sub>).

À quel grand type de réaction appartient cette transformation ?

(On précise que dans l'industrie, on utilise du fer pour cette transformation et le fer métallique est transformé en fer II).

## 2- Synthèse du paracétamol à partir du para-aminophénol au laboratoire

On obtient le paracétamol par acylation du para-aminophénol en milieu aqueux.

### Protocole de synthèse du paracétamol donné à des élèves de BTS

- Dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, introduire une masse  $m = 10,0 \text{ g}$  de para-aminophénol.
- Sous vive agitation, introduire 15 mL d'eau, puis 6 mL d'anhydride éthanóique ( $\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$  (appelé aussi anhydride acétique).
- Chauffer à reflux environ 20 min.
- Transférer dans un bécher refroidi dans la glace.
- Filtrer sur büchner et laver avec un minimum d'eau glacée ; réaliser un test de lavage. Essorer, sécher sur papier filtre.
- Sécher à l'étuve ( $100^\circ\text{C}$ ) le paracétamol brut humide obtenu.
- Peser le paracétamol brut sec. (On notera  $m_{\text{brut}}$  cette masse).
- Recristalliser (dans l'eau) le paracétamol brut sec.
- Sécher puis peser le paracétamol recristallisé sec.
- Réaliser une C.C.M. (l'éluant étant : mélange toluène/éther).

**B.3.** Généralement, quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

**B.4.** Comment vérifier, grâce à une CCM (chromatographie sur couche mince), la pureté du paracétamol obtenu ? On pourra s'aider de schémas.

**B.5.** Rendement de la synthèse en paracétamol brut.

**B.5.a)** Sachant que l'anhydride éthanóique est en excès et que la synthèse se déroule mole à mole, calculer la masse maximale de paracétamol que l'on peut recueillir par la mise en œuvre de ce protocole.

**B.5.b)** Un élève a obtenu une masse de paracétamol brut de  $m_{\text{brut}} = 12,1 \text{ g}$ .

Calculer le rendement en paracétamol brut.

**Données :** masses molaires

-  $M(\text{para-aminophénol}) = 109 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

-  $M(\text{paracétamol}) = 153 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 3- Étude expérimentale de la trompe à eau

L'étape de filtration sur Büchner fait intervenir un dispositif permettant de réduire la pression ; au laboratoire, on utilise la trompe à eau.

Dans un article (*L'écoulement dans une trompe à eau vérifie-t-il, l'équation de Bernoulli ?* par Xavier Chavanne, BUP n° 841, p.96, 02/2002), l'écoulement dans le convergent d'une trompe à eau est étudié expérimentalement en mesurant la chute de pression en fonction du débit de l'eau du robinet. D'après cette étude, pour des chutes de pression entre 200 et 700 hPa (20000 et 70000 Pa), le comportement est à 5 % près celui prévu par l'équation de Bernoulli.

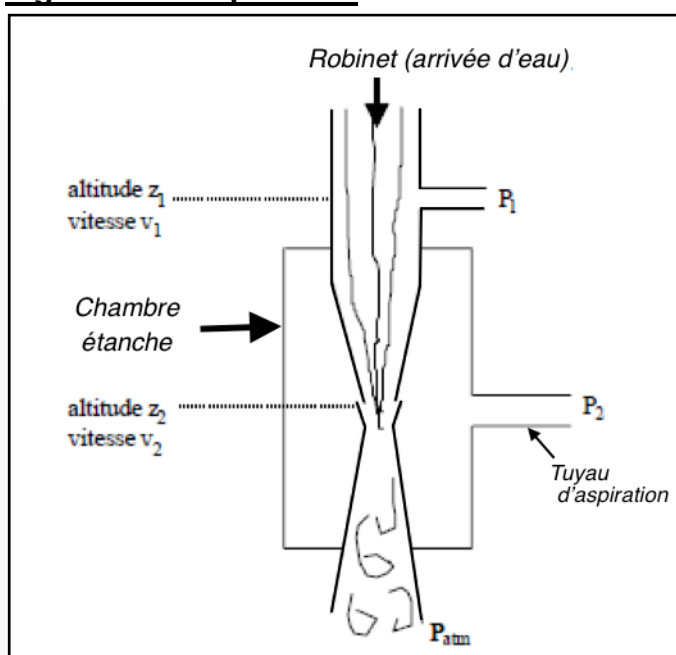
La trompe à eau utilisée pour l'étude est en plastique (**figure 1**) :

- pour la partie la plus large, à l'altitude  $z_1$ , le rayon est de  $R_1 = 6$  mm ; l'aire de sa section est notée  $S_1$  ;
- pour la partie la plus étroite à l'altitude  $z_2$ , le rayon est de  $R_2 = 1,25$  mm ; l'aire de sa section est notée  $S_2$ .

Elle se compose d'un convergent, branché sur une arrivée d'eau courante (robinet), puis d'un divergent au bout duquel sort le jet (turbulent) à la pression atmosphérique  $P_{atm}$ . Entre les deux est située une chambre étanche où se crée la dépression et d'où sort le tuyau d'aspiration. Dans la chambre, la pression est uniforme et égale à celle de l'eau à la sortie du convergent.

L'étude qui suit concerne seulement l'écoulement dans le convergent.

**Figure 1 : trompe à eau**



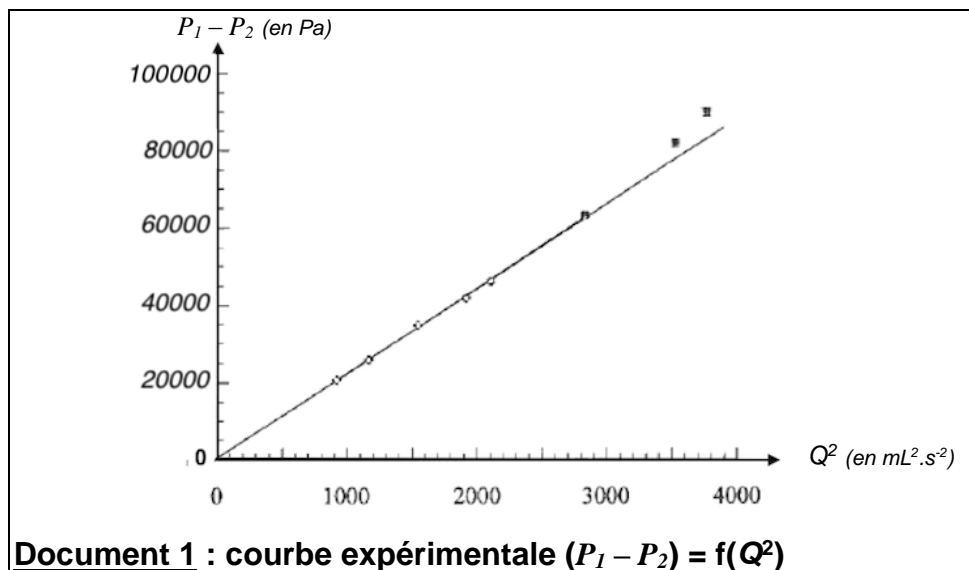
Dans le dispositif, nous mesurons la pression dans le convergent (pression  $P_1$ ) grâce à une dérivation qui a été rajoutée en amont de la trompe (sur le tuyau qui raccorde la trompe au robinet d'eau). La seconde mesure de pression  $P_2$  (pression dans la chambre) s'effectue par le tuyau d'aspiration.

Au fur et à mesure que le robinet est ouvert (et donc que le débit augmente) la pression en amont ( $P_1$ ) augmente et celle de la chambre ( $P_2$ ) diminue.

Pour les mesures effectuées, le débit volumique  $Q$  varie de 30 à 65 mL.s<sup>-1</sup>.

Les points de mesure sont portés sur le graphique (**document 1**), il montre les variations de  $(P_1 - P_2)$  en fonction du carré du débit volumique ( $Q^2$ ). Avec les points obtenus pour une différence de pression inférieure à 70 000 Pa on peut tracer une droite d'ajustement d'équation :

$$(P_1 - P_2) = 22,1 \cdot Q^2 \quad \text{avec } P_1 \text{ et } P_2 \text{ en Pa et } Q \text{ en mL}\cdot\text{s}^{-1}$$



**Données :**

- surface d'un disque de rayon  $R$  :  $S = \pi \cdot R^2$  ;
- masse volumique de l'eau :  $\rho = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ;
- conversion :  $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$  ;
- intensité de la pesanteur terrestre :  $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .

**B.6.** Pour un fluide parfait incompressible en régime permanent, pour deux points  $A_1$  et  $A_2$  situés sur une même ligne de courant, on a, d'après le théorème de Bernoulli :

$$\frac{\rho}{2} (v_2^2 - v_1^2) + \rho g (z_2 - z_1) + (P_2 - P_1) = 0$$

Donner le sens physique des différentes grandeurs et préciser leur unité.

**B.7.** À partir de la conservation du débit volumique  $Q$  (que l'on nomme parfois « équation de continuité »), donner l'expression de  $v_1$ , vitesse de l'eau au point d'altitude  $z_1$ , en fonction de  $Q$  et de  $S_1$ .

Donner également l'expression de  $v_2$ , vitesse de l'eau au point d'altitude  $z_2$ , en fonction de  $Q$  et de  $S_2$ .

En déduire que :  $v_2 = \frac{Q}{\pi \cdot (R_2)^2}$  et que  $v_1 = \frac{Q}{\pi \cdot (R_1)^2}$



**B.8.** Dans le cas de la trompe à eau, la variation de pression de pesanteur  $\rho g(z_2 - z_1)$  est négligeable devant la variation de pression cinétique  $\frac{\rho}{2}(v_2^2 - v_1^2)$ .

**B.8.a)** Montrer que :

$$(P_1 - P_2) = \frac{\rho}{2} \frac{Q^2}{\pi^2} \left( \frac{1}{(R_2)^4} - \frac{1}{(R_1)^4} \right)$$

En déduire que la différence de pression  $(P_1 - P_2)$  est proportionnelle à  $Q^2$ .

Le coefficient de proportionnalité issu de cette étude théorique vaut :

$$k_{théo} = 2,07 \cdot 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^2.$$

**B.8.b)** Expérimentalement, la relation de proportionnalité entre  $(P_1 - P_2)$  et  $Q^2$  est (**document 1**) :

$$(P_1 - P_2) = 22,1 \cdot Q^2 \quad \text{avec } P_1 \text{ et } P_2 \text{ en Pa et } Q \text{ en mL} \cdot \text{s}^{-1}$$

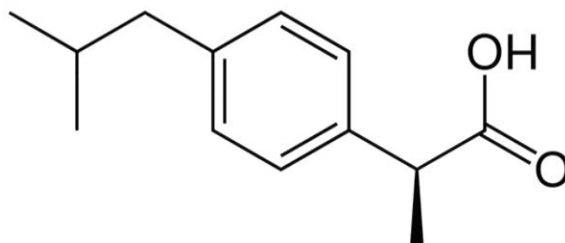
Donner l'unité du coefficient de proportionnalité entre  $(P_1 - P_2)$  et  $Q^2$  issus de l'étude expérimentale. On le notera  $k_{exp}$ .

Le convertir en  $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^2$ , le comparer à  $k_{théo}$  et conclure.

## Partie C - L'ibuprofène (5,5 points)

Le nom « ibuprofène » est formé à partir des lettres anglaises données à la molécule par une nomenclature ancienne, *iso-butyl-propanoic-phenolic acid*. C'est le nom commun international de l'acide alpha-méthyl-4-(2-méthylpropyl) benzène-thanoïque.

La formule de la molécule d'ibuprofène est présentée ci-dessous :



### 1. Étude de la molécule d'ibuprofène et spectroscopies

**C.1.** Dessiner la molécule d'ibuprofène sur votre copie et identifier le carbone asymétrique. En utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prélog, déterminer sa configuration absolue.

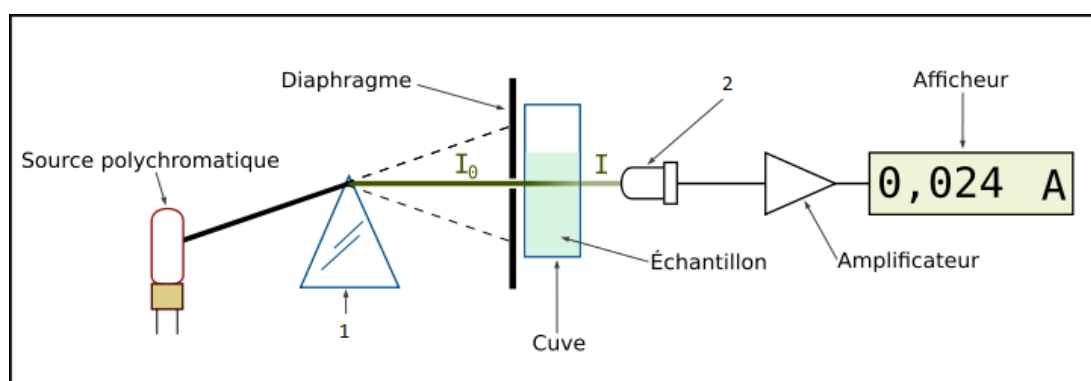
**Données** : numéros atomiques, Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(O) = 8.

**C.2.** En spectroscopie RMN, déterminer la multiplicité (ou nombre de pics) du signal de l'hydrogène du groupe carboxyle.

**C.3.** Possédant un cycle aromatique dans la molécule, l'ibuprofène présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda = 280$  nm. Il pourrait donc être dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible.

Le **document 2** présente un schéma d'un spectrophotomètre à prisme.

Nommer les éléments 1 et 2 et indiquer leur rôle.



**Document 2** : principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV/Visible

## 2. Détermination du pouvoir rotatoire spécifique de la molécule d'ibuprofène

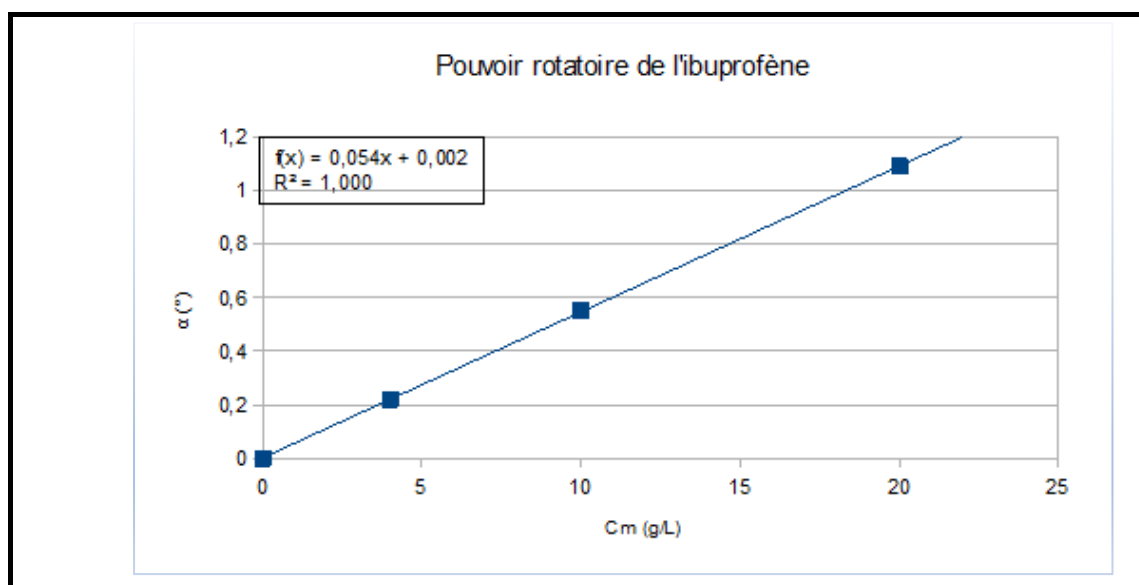
Afin de déterminer avec précision le pouvoir rotatoire spécifique de la molécule d'ibuprofène :

- à partir d'une solution mère de concentration massique en ibuprofène précisément connue ( $C_{\text{mère}} = 100,0 \text{ g.L}^{-1}$ ), on prépare quatre solutions de concentrations différentes (dans des fioles de volume  $V_f = 250,0 \text{ mL}$ ). Le solvant utilisé est l'éthanol ;
- on mesure le pouvoir rotatoire (en  $^\circ$ ) de chacune de ces solutions dans un tube de longueur  $l = 10 \text{ cm}$ , à la température de  $20^\circ\text{C}$  (mesures réalisées en lumière monochromatique avec la raie D du sodium) ;
- on consigne les résultats dans le tableau ci-dessous et on trace le graphique (**document 3**).

Solution n°	1	2	3	4
Volume de solution mère d'ibuprofène (mL)	0	10	25	50
Volume d'éthanol (mL)	250	240	225	200
Concentration massique de la solution, $C_m$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	0	4,00	10,0	20,0
Pouvoir rotatoire $\alpha$ mesuré ( $^\circ$ )	0	0,22	0,55	1,09

C.4. Rédiger un rapport d'analyse permettant de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire spécifique de l'ibuprofène à  $20^\circ\text{C}$ .

Pour cela, on expliquera la démarche expérimentale (notamment en détaillant le calcul de la concentration de la solution n°4), et on explicitera le raisonnement menant à la valeur du pouvoir rotatoire spécifique en s'appuyant sur la loi de Biot (**document 4**).



**Document 3** : courbe expérimentale  $\alpha = f(C_m)$

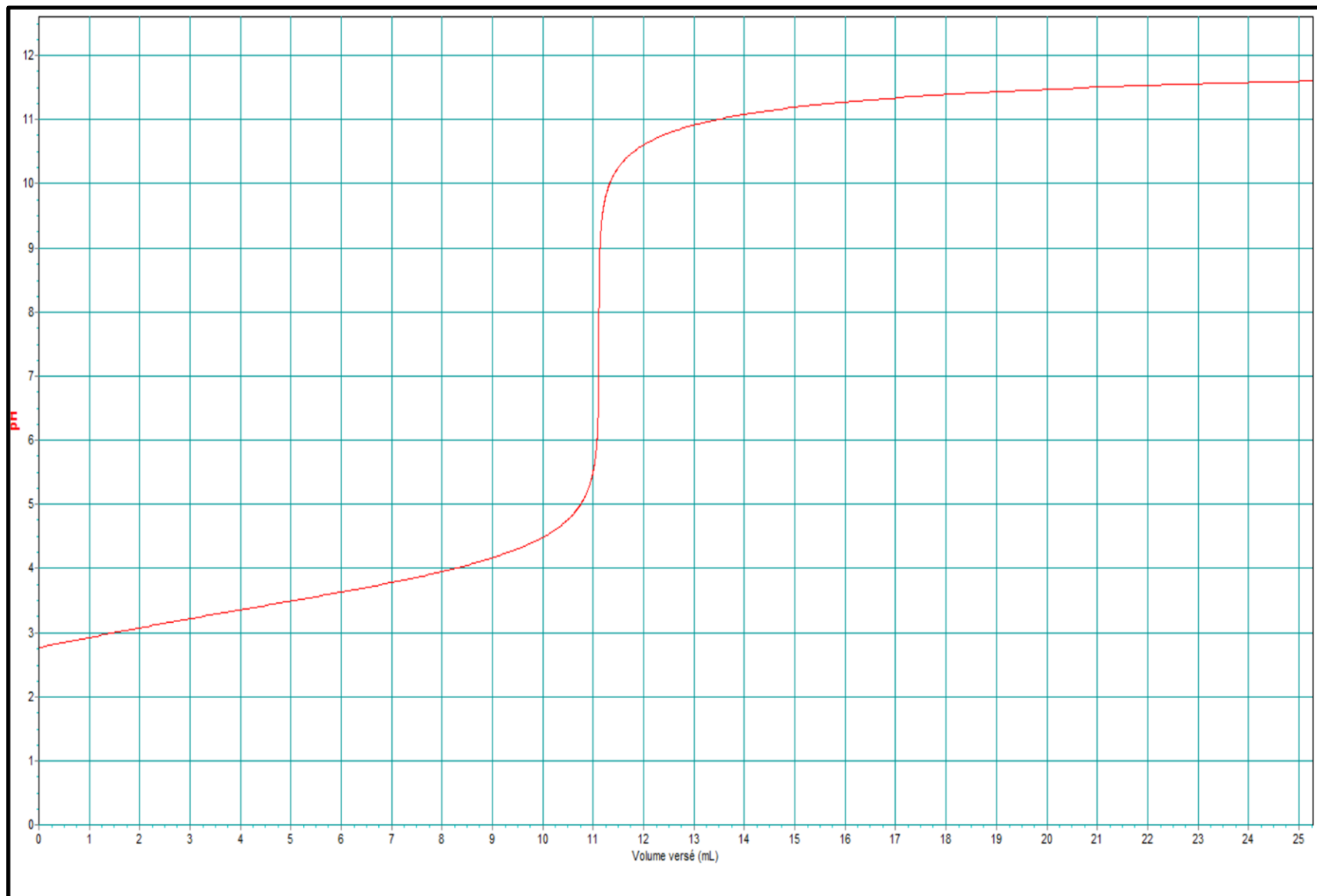
Loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot C_m$$

avec  $C_m$  en g/L,  $[\alpha]_D^{20}$  en  $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$  et  $l$  en dm

$[\alpha]_D^{20}$  est le pouvoir rotatoire spécifique à 20°C, mesuré avec la raie D du sodium

**Document 4 : loi de Biot**



**Annexe (à rendre avec la copie) :**

**Dosage d'une solution d'acide acétylsalicylique par une solution d'hydroxyde de sodium**

BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries	Session 2021
U.22 : Sciences physiques	Code : QAPHY PF Page : 13/13