09/2008 Polynésie Exercice 3 : de Marcellin Berthelot à Yves Chauvin (4 points)

En 1862, Marcellin Berthelot, qui a étudié la réaction d'estérification, écrit dans les annales de chimie et physique « Trois phénomènes essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool ».*
Par ailleurs, on peut lire sur l'Institut Français du Pétrole : « En 2005, Yves Chauvin obtient le prix Nobel de chimie pour l'étude de la réaction de métathèse (changer de place) sur les doubles liaisons carbone-carbone. Grâce au développement de catalyseurs, on produit de nouveaux médicaments, polymères et surtout on économise de nombreuses étapes dans les processus de synthèses organiques. La métathèse s'intègre dans une chimie verte »
**phénomènes : caractéristiques.*

1. Les activités du chimiste.

1.1. Citer au moins un « phénomène » sur les trois « phénomènes essentiels » cités par Berthelot.

1.2. Quel nom donne-t-on à la réaction d'un ester et de l'eau ?

1.3. Quel est l'intérêt d'un catalyseur ?

2. Une estérification historique par Berthelot

Marcellin Berthelot a utilisé un mélange équimolaire d'acide acétique (acide éthanoïque) et d'éthanol. Par titrage de l'acide, il a obtenu les résultats suivants à 20 °C.

Durée en jours	15	22	70	128	154	277	368
Pourcentage de l'acide initial estérifié	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

L'un des produits de réaction a pour formule semi développée $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_3$

2.1. Reproduire sur votre copie la formule semi-développée du produit, entourer le groupe caractéristique et donner le nom de ce groupe.

2.2. Nommer le produit obtenu.

2.3. Écrire l'équation de la réaction d'estérification et sa constante d'équilibre K.

2.4. La quantité initiale d'acide acétique est de 1,00 mol.

2.4.1. Dresser le tableau d'avancement du système.

2.4.2. Déterminer l'avancement final.

2.4.3. Calculer le rendement de la transformation.

2.4.4. Actuellement on obtient, comme valeur finale, 0,67 mol d'ester. Comment interpréter la différence avec l'expérience historique ?

3. La métathèse par Chauvin.

3.1. Dans le texte, on cite les doubles liaisons carbone-carbone. Quel est le nom de la famille qui contient de telles liaisons ?

3.2. La catalyse utilisée peut être homogène ou hétérogène. Expliquer les deux termes homogène et hétérogène.

3.3. En production industrielle pétrochimique, l'eau formée par la réaction de métathèse est évacuée en continu. Quel est l'intérêt de cette élimination ?

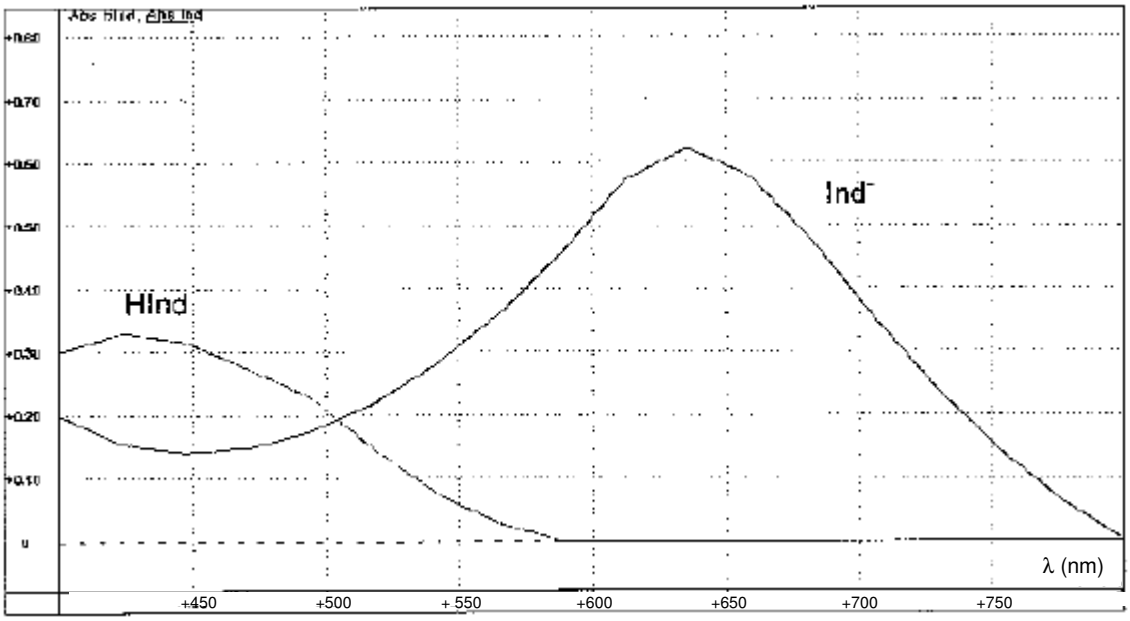
3.4. Proposer un facteur cinétique qui peut augmenter la vitesse de réaction de métathèse.

Polynésie 09/2008 **EXERCICE 2 : le bleu de bromothymol (3 points)**

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré obtenu par synthèse. Il permet la mesure de pH des eaux de piscine ou d'aquarium. C'est un couple acide / base, noté HInd / Ind $^-$, la forme acide est jaune, la forme basique bleue. La teinte sensible est verte. Son pK_a est 6,8.

1. Étude spectrophotométrique

Les courbes ci-dessous représentent l'absorbance de l'espèce HInd et celle de l'espèce Ind^- en fonction de la longueur d'onde λ.



1.1. Pour quelle longueur d'onde λ_1 l'absorbance de la forme HInd est-elle maximale ? Justifier la teinte jaune de la forme acide.

1.2. Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance ? Quelle est la relation entre l'absorbance d'une espèce chimique en solution et sa concentration molaire ?

1.3. L'appareil est réglé sur λ = 600 nm. Quel est l'intérêt de ce réglage ?

2. Zone de virage.

2.1. Écrire l'équation de la réaction du bleu de bromothymol avec l'eau. Utiliser les notations HInd et Ind^-.

2.2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a.

2.3. La zone de virage de l'indicateur coloré correspond à l'intervalle de pH :

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

2.3.1. Tracer le diagramme de prédominance du bleu de bromothymol en fonction du pH. Indiquer, sur ce même tracé, les trois couleurs du bleu de bromothymol.

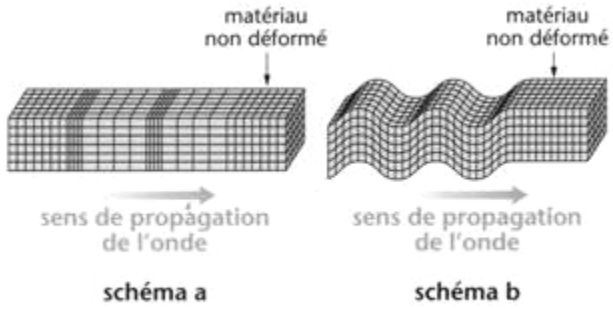
2.3.2. Exprimer le pH en fonction de pK_a, [HInd] et $[Ind^-]$. Calculer le pH pour $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 100$. En déduire la teinte du bleu de bromothymol.

Polynésie 09/2008 Exercice 1 : du système à sa modélisation (9 points)

La physique valide des modèles par l'expérience. Mais les modèles ont leurs limites. Nous allons étudier cinq systèmes et leurs modèles. Les situations étudiées sont indépendantes.

I. Modélisation des ondes sismiques.

1. *Les séismes sont provoqués par les mouvements de plaques. Ils s'accompagnent de la propagation d'ondes à partir du foyer (lieu du séisme). Les ondes de fond se propagent à l'intérieur du globe, elles sont constituées des ondes primaires P, les plus rapides, et d'ondes secondaires S. Les ondes P sont des ondes de compression - dilatation (schéma a), les S des ondes de cisaillement vertical (schéma b).*

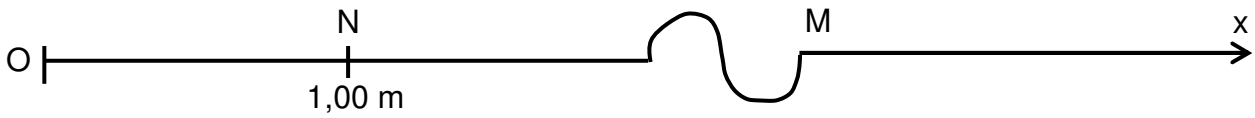


(Nathan Term S 2006)

1.1. À quels types d'ondes mécaniques les ondes P et S correspondent-elles ? Justifier.

1.2. À partir du texte, quelle grandeur peut-on utiliser pour comparer la propagation des deux ondes ?

2. *On modélise la propagation des ondes S par la propagation d'une onde sur une corde tendue. Le séisme est matérialisé par une perturbation à la source O à $t_0 = 0$ s. L'allure de la corde à la date $t_1 = 0{,}20$ s est schématisée ci-dessous :*



2.1. Calculer la célérité de l'onde.

2.2. Une modification de l'amplitude de la perturbation modifie-t-elle la célérité de l'onde ? Une modification de la tension de la corde modifie-t-elle la célérité de l'onde ? Justifier.

2.3. Calculer le retard τ de la perturbation en un point N situé à 1,00 m de la source, par rapport à la source O.

2.4. Représenter l'allure du déplacement du point N de la corde sur un axe temporel.

3. *On modélise toujours la propagation des ondes S par la propagation d'une onde sur une corde tendue, mais le séisme est matérialisé par un vibreur de fréquence f = 100 Hz.*
Déterminer la période et la longueur d'onde.

II. Modélisation de la décroissance radioactive.

L'étude expérimentale porte sur le radon 220 noyau radioactif émetteur α. À l'aide d'un compteur de radioactivité naturelle, on effectue une acquisition toutes les 5 s pendant 10 min. Chaque acquisition a une durée de 1 s. On obtient la courbe, ***en annexe****, représentant le nombre de désintégrations détectées en fonction du temps.*
On donne $^{220}_{86}\text{Rn}$ *;* $^{216}_{84}\text{Po}$

2.1. Donner la composition du noyau du radon 220.

2.2. Écrire l'équation de désintégration du radon 220 en polonium 216.

2.3. Tracer la courbe moyenne sur l'enregistrement de l'annexe, **à rendre avec la copie.**
Déterminer graphiquement la demi-vie $t_{1/2}$ du radon 220. La méthode utilisée doit être clairement explicitée sur le graphique.

2.4. Déterminer graphiquement la constante de temps τ.
En déduire la constante radioactive λ.

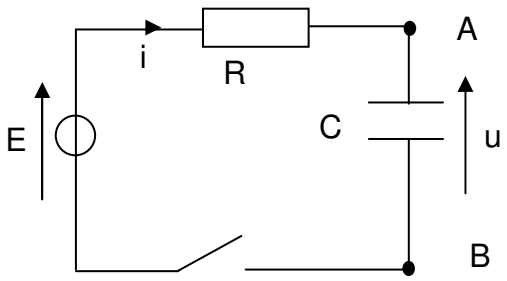
2.5. Le logiciel modélise le phénomène par la fonction $n(t) = 450.e^{-0,012.t}$ avec t en s.
En déduire la valeur de la constante radioactive λ.

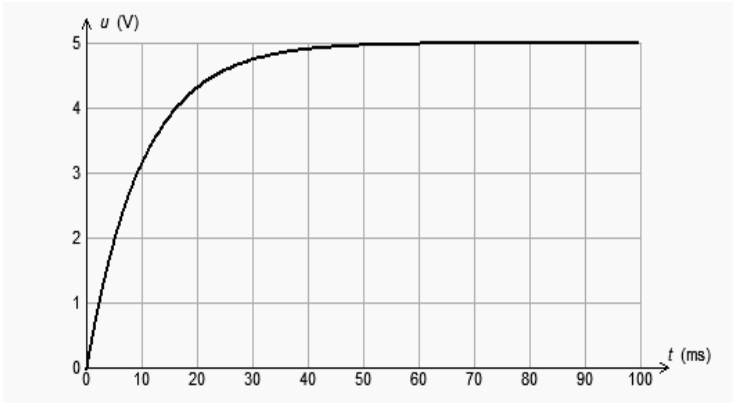
2.6. Montrer que l'on a la relation $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$ et vérifier l'accord de sa valeur numérique avec les résultats précédents.

2.7. Donner la définition de l'activité et son unité.

III. Modélisation de la charge d'un condensateur.

On charge un condensateur, initialement déchargé, sous une tension continue E. On réalise l'acquisition par ordinateur de la tension u aux bornes du condensateur.





Données : C = 10 µF ; R = 1,0 kΩ.

3.1. Donner la relation entre la charge du condensateur $q(t) = q_A(t)$ et l'intensité du courant i(t).

3.2. Donner la relation entre q(t), la tension u(t) aux bornes du condensateur et sa capacité C.

3.3. Montrer que la tension u(t) vérifie l'équation différentielle suivante :

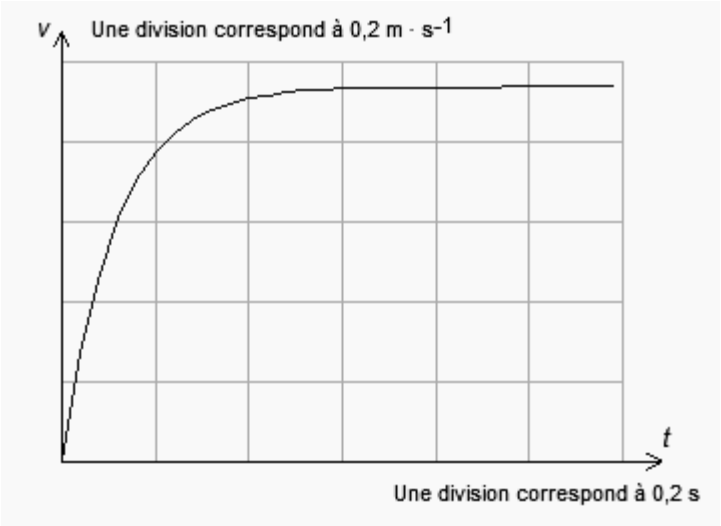
$$E = R.C.\frac{du}{dt} + u$$

3.4. La solution proposée par le logiciel de modélisation est : $u = 5{,}0.(1 - e^{-100.t})$ avec t en s.
À quoi correspondent les valeurs numériques 5,0 et 100 ?

3.5. Déterminer graphiquement la constante de temps τ sur la courbe fournie **en annexe**. Calculer sa valeur théorique et conclure.

IV. Modélisation d'une chute avec frottement.

On étudie la chute d'une bille en acier dans un fluide. On se place dans le référentiel du laboratoire et on prend un axe vertical Oz dirigé vers le bas. L'acquisition de la vidéo permet au logiciel de déterminer l'évolution des valeurs de la vitesse de la bille en fonction du temps.



Bille : Rayon : R = 1,00 cm
Volume : V = 4,20 cm^3
Masse : m = 32,6 g

Fluide : Viscosité : $\eta = 1{,}50\ N.s.m^{-2}$
Masse volumique : $\rho = 1{,}30.10^3\ kg.m^{-3}$

Accélération de pesanteur : $g = 9{,}81\ m.s^{-2}$

(Simulateur Microméga Hatier)

On prend comme modèle pour la force de frottement $\vec{f} = -k\vec{v}$ *avec* k = 6.π.R.η *et v vitesse de la bille. La poussée d'Archimède a pour expression* $\vec{F} = -\rho V\vec{g}$.

4.1. Représenter, sur un schéma, les forces extérieures appliquées à la bille en chute verticale dans le fluide.

4.2. En appliquant la deuxième loi de Newton, montrer que l'expression de l'équation différentielle régissant l'évolution de v est de la forme $a - b.v = \frac{dv}{dt}$
avec $a = 8{,}2\ m.s^{-2}$ et $b = 8{,}7\ s^{-1}$

4.3. Déterminer la vitesse limite à l'aide du graphique de la page précédente.
Calculer la vitesse limite à l'aide de l'équation différentielle et conclure.

V. Modélisation et longitude.

« Le système GALILEO sera constitué de satellites en orbite autour de la Terre. Ils envoient des ondes électromagnétiques vers la Terre, ce qui permet de déterminer la longitude, la latitude et l'altitude. Avec ce système de radionavigation, chacun pourra connaître sa position à un instant donné. Le modèle de calcul repose sur une triangulation avec au moins 4 satellites et une synchronisation sur les horloges atomiques embarquées sur les satellites (horloges au césium ou rubidium avec une précision de 10^{-12} *s). Célérité de la lumière* $c = 3{,}00.10^{8}\ m.s^{-1}$ *»*

D'après le site futura-sciences.com

5.1. Avec un modèle d'orbite circulaire, la vitesse du satellite situé à l'altitude $h = 2{,}00.10^{4}$ km s'exprime par la relation $v = \sqrt{\frac{G.M_T}{(R_T+h)}}$ avec :

$G = 6{,}67.10^{-11}$ SI : constante de gravitation ;
$R_T = 6380$ km : rayon de la Terre ;
$M_T = 5{,}98.10^{24}$ kg : masse de la Terre.

Calculer la vitesse du satellite, en déduire sa période.

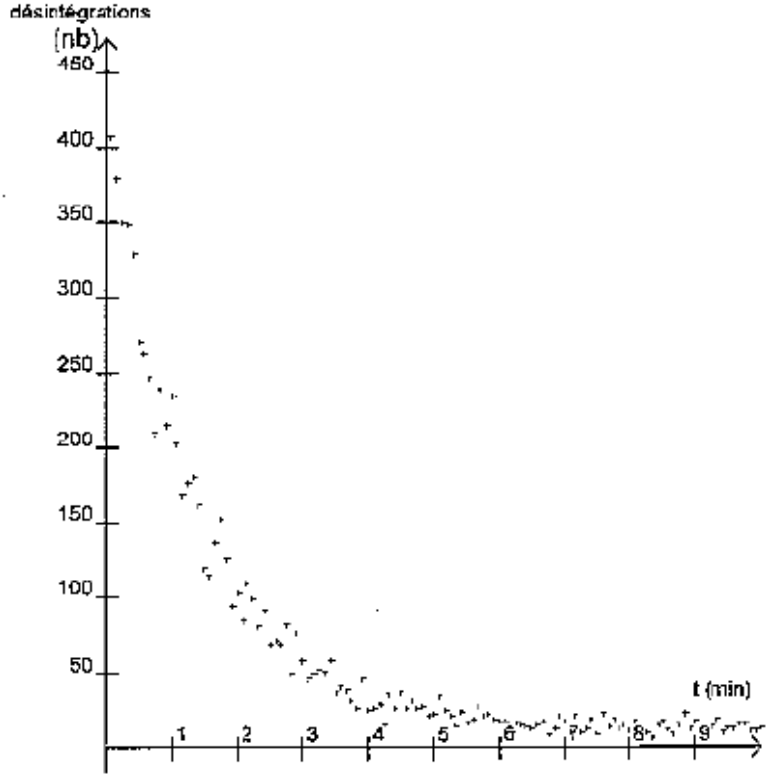
5.2. Déterminer la durée t minimale mise par les ondes envoyées par le satellite pour arriver au récepteur situé au sol.

5.3. Le système GALILEO prévoit un écart sur la position d'un centimètre. Quel sera l'écart Δt sur la durée t ? La « précision » des horloges est-elle suffisante ?

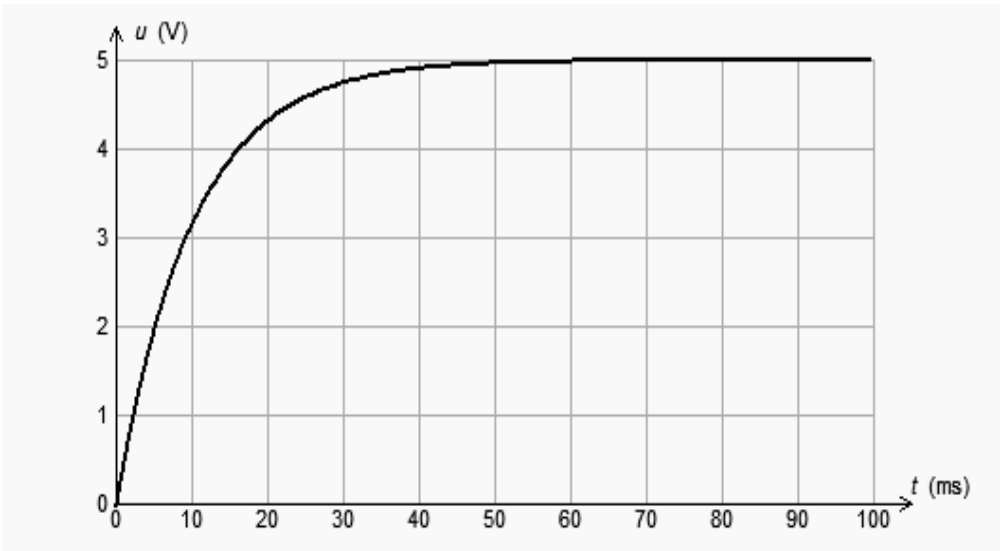
5.4. Les horloges atomiques au césium fonctionnent sur une transition atomique de fréquence ν =9 192 631 770 Hz, calculer l'énergie du photon correspondant.
La constante de Planck a pour valeur $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s

ANNEXE
(à rendre avec la copie)

Courbe de décroissance radioactive du Radon 220



Charge du condensateur



Polynésie 09/2008 EXERCICE 3 : Le nylon (4 points) Spécialité

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux Etats-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263 °C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le Nylon-6,6 est produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.
Le polymère a pour formule $OH - [- CO - (CH_2)_4 - CO - NH - (CH_2)_6 - NH-]_n - H$.

Au laboratoire, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un bécher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5% en masse dans le dichlorométhane. Le long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

Données physico-chimiques

Espèces chimiques	*Solubilité dans l'eau*	*Densité*	*Sécurité*
Dichlorure d'hexanedioyle	*Insoluble*	*1,1*	*Corrosif*
Hexane-1,6-diamine	*Soluble*	*0,9*	*Corrosif*
Dichlorométhane	*Insoluble*	*1,3*	*Inflammable*

Masses molaires en g.mol^{-1} : C = 12 ; H = 1 ; N = 14 ; O = 16
Zone de virage de la phénolphtaléine pH 8,2-10 : couleur acide incolore ; couleur basique rose.

1. Polymère - monomère.

1.1. Recopier la formule du Nylon-6,6 et entourer le groupe amide.

1.2. Donner la formule semi-développée du monomère hexane-1,6-diamine.

1.3. Dans le texte on lit *« avec élimination de petites molécules ».*
Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque) ?

1.4. Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n très grand). Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie.

1.4.1. Rappeler le principe de la chromatographie.

1.4.2. Le motif du polymère étant $-[-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]-$, calculer sa masse molaire.

1.4.3. On obtient une masse molaire égale à $1{,}2.10^5$ g.mol^{-1} pour le Nylon-6,6, calculer dans ces conditions le degré n de polymérisation.

2. Synthèse du nylon.

2.1. À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.

2.2. Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.

2.3. Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?

2.4. Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?

2.5. La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?

2.6. Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?

3. Recyclage et rendement.

« Le procédé d'ammonolyse développé par Dupont permet de traiter des mélanges de polyamide 6,6 et de polyamide 6. Le cœur du procédé repose sur la dépolymérisation …
Le Nylon® réagit avec un excès d'ammoniaque entre 300 et 350 °C, à des pressions comprises entre 35 et 175 bar en présence d'un catalyseur au phosphate. Les produits obtenus correspondent à un mélange de monomères et d'eau. Le rendement en monomère atteint 18% avec le nylon.
Les moquettes ou tapis de sol automobiles récupérés sont triés manuellement afin de conserver uniquement ceux ayant du polyamide et du polypropylène. L'unité de production de l'Ontario devrait traiter 1000 tonnes par an »

D'après le site : ademe.fr

3.1. Quel est le réactif utilisé par l'ammonolyse ?

3.2. Pourquoi utilise-t-on un catalyseur ?

3.3. Quel est l'intérêt de l'évacuation de l'eau ?

3.4. Quelle masse annuelle de monomère l'unité de l'Ontario va-t-elle produire ?