Synthèse du polycarbonate de bisphénol A

Bac 2022 Nouvelle-Calédonie Jour 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

A.1 Identifier les groupes caractéristiques présents dans le bisphénol A et le phosgène.

Bisphénol A : chaque extrémité de la molécule porte un groupe $-\mathrm{OH}$, soit deux groupes hydroxyle.

Phosgène : l'atome de carbone est doublement lié à un atome d'oxygène, c'est un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$; il porte en plus deux atomes de chlore (groupes halogéno).

Bisphénol A : deux groupes hydroxyle. Phosgène : un groupe carbonyle (et deux atomes de chlore).

PIÈGE
Répondre par une famille (« alcool », « cétone ») alors que la question demande des groupes. Le phosgène n'est d'ailleurs pas une cétone : son carbone n'est lié à aucun autre atome de carbone.

A.2.1 Déterminer la valeur de l'avancement final dans l'expérience 1.

Données utiles $\mathrm{CO\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow COCl_2\,(g)}$; courbe de l'expérience 1 (annexe)

Le phosgène est le seul produit et son nombre stœchiométrique vaut 1 : à chaque instant $n(\mathrm{COCl_2}) = x$.

La courbe de l'expérience 1 atteint un palier à $n(\mathrm{COCl_2}) = 1{,}0$ mol.

$x_f = 1{,}0$ mol

MÉTHODE
L'avancement final se lit sur le palier de la courbe, quand la quantité de produit n'évolue plus, et pas au dernier point d'une courbe encore croissante.

A.2.2 Justifier que la synthèse du phosgène est une transformation totale, puis en déduire l'avancement final de la réaction lors de l'expérience 2.

Données utiles expérience 1 : 10 mol de CO et 1,0 mol de $\mathrm{Cl_2}$; expérience 2 : 1,0 mol de CO et 1,0 mol de $\mathrm{Cl_2}$; $x_f = 1{,}0$ mol pour l'expérience 1 (A.2.1)

Expérience 1 : les réactifs réagissent mole à mole, et $n_0(\mathrm{Cl_2}) = 1{,}0\ \mathrm{mol} < n_0(\mathrm{CO}) = 10\ \mathrm{mol}$. Le dichlore est le réactif limitant, donc $x_{max} = 1{,}0$ mol.

Comme $x_f = x_{max}$, le réactif limitant est entièrement consommé : la transformation est totale.

Expérience 2 : la transformation est la même, à la même température, elle est donc aussi totale. Le mélange est stœchiométrique : $x_{max} = n_0(\mathrm{CO}) = n_0(\mathrm{Cl_2}) = 1{,}0$ mol.

Transformation totale ($x_f = x_{max}$) ; pour l'expérience 2 : $x_f = 1{,}0$ mol

PIÈGE
Lire $x_f \approx 0{,}65$ mol au bout de la courbe de l'expérience 2. À 30 min la courbe monte encore : l'état final n'est pas atteint, il ne se lit pas sur le graphique.

A.2.3 Donner la définition du temps de demi-réaction d'une transformation chimique.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Écrire « la moitié du temps de la réaction » ou « la moitié de la durée totale » : c'est l'avancement qui est divisé par deux, pas la durée.

A.2.4 Déterminer graphiquement, sur l'annexe, la valeur du temps de demi-réaction pour l'expérience 2.

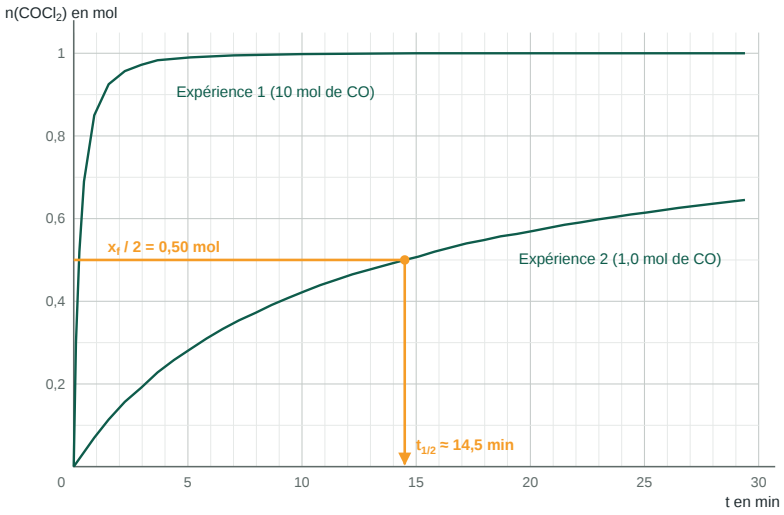
Données utiles $x_f = 1{,}0$ mol pour l'expérience 2 (A.2.2)

À $t_{1/2}$: $n(\mathrm{COCl_2}) = x = \dfrac{x_f}{2} = \dfrac{1{,}0}{2} = 0{,}50$ mol.

Sur l'annexe, on trace l'horizontale d'ordonnée 0,50 mol jusqu'à la courbe de l'expérience 2, puis on descend verticalement jusqu'à l'axe des temps.

$t_{1/2} \approx 14{,}5$ min (toute lecture entre 14 et 15 min convient)

PIÈGE
Prendre la moitié de la dernière valeur tracée (0,65 mol environ) : on trouverait 7 min. La moitié se calcule sur $x_f = 1{,}0$ mol, obtenu par le raisonnement de A.2.2.



A.2.4 · Annexe complétée : lecture du temps de demi-réaction de l'expérience 2

A.2.5 Comparer qualitativement le temps de demi-réaction de l'expérience 1 à celui de l'expérience 2 et justifier leur écart.

Dans l'expérience 1, la quantité de phosgène dépasse 0,50 mol en moins d'une minute : son temps de demi-réaction est très inférieur à celui de l'expérience 2.

Les deux expériences se font à la même température et dans le même volume, avec la même quantité de dichlore. Seule change la quantité de CO, dix fois plus grande dans l'expérience 1, donc sa concentration initiale.

La concentration d'un réactif est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

$t_{1/2}$ de l'expérience 1 est bien plus petit que celui de l'expérience 2, car la concentration initiale en CO y est dix fois plus grande.

COMPRENDRE
À l'échelle microscopique, plus les molécules de CO sont nombreuses dans l'enceinte, plus les chocs avec les molécules de $\mathrm{Cl_2}$ sont fréquents, donc plus il se forme de phosgène par unité de temps.

A.2.6 Calculer les vitesses volumiques de formation du phosgène à la date $t = 20$ minutes dans chaque expérience. Commenter ces valeurs.

Données utiles $V = 30$ L ; $C(\mathrm{COCl_2}) = \dfrac{n(\mathrm{COCl_2})}{V_{\text{mélange}}}$

Le volume V est constant, donc :

$$v_f = \frac{\mathrm{d}C(\mathrm{COCl_2})}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n(\mathrm{COCl_2})}{\mathrm{d}t}$$

où $\dfrac{\mathrm{d}n(\mathrm{COCl_2})}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date considérée.

Expérience 1 : à $t = 20$ min la tangente est horizontale, son coefficient directeur est nul, donc $v_{f,1} = 0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

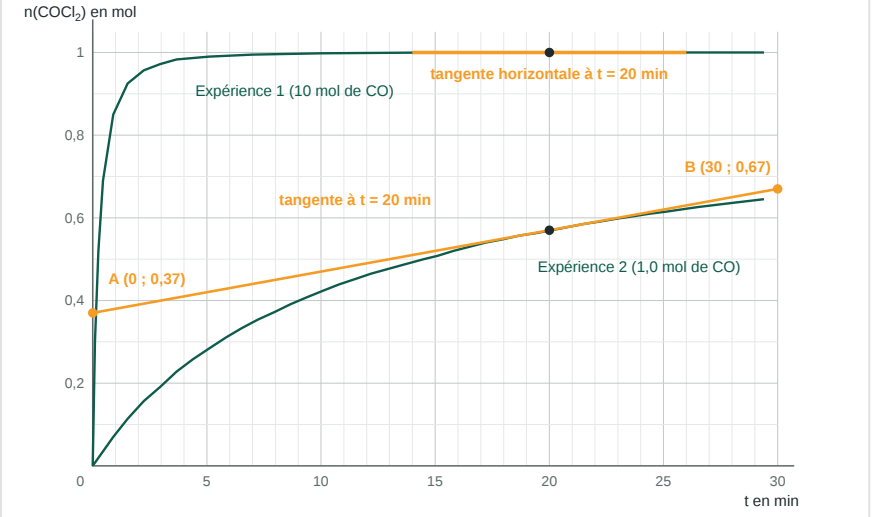
Expérience 2 : la tangente tracée à $t = 20$ min passe par A (0 ; 0,37 mol) et B (30 min ; 0,67 mol).

$$\frac{\mathrm{d}n(\mathrm{COCl_2})}{\mathrm{d}t} = \frac{0{,}67 - 0{,}37}{30 - 0} = 0{,}010\ \mathrm{mol \cdot min^{-1}}$$

$$v_{f,2} = \frac{0{,}010}{30} = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$$

Commentaire : dans l'expérience 1, la transformation est terminée à 20 min (le dichlore est épuisé), il ne se forme plus de phosgène. Dans l'expérience 2, plus lente, il reste des réactifs et le phosgène se forme encore.

$v_{f,1} = 0$ et $v_{f,2} \approx 3{,}3 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$



A.2.6 · Annexe : tangentes aux deux courbes à la date $t = 20$ min

PIÈGE

Oublier de diviser par $V = 30$ L : la pente seule est en $\mathrm{mol \cdot min^{-1}}$, ce n'est pas une vitesse volumique. Autre erreur : calculer $\dfrac{n(20)}{20}$, qui est une vitesse moyenne depuis $t = 0$.

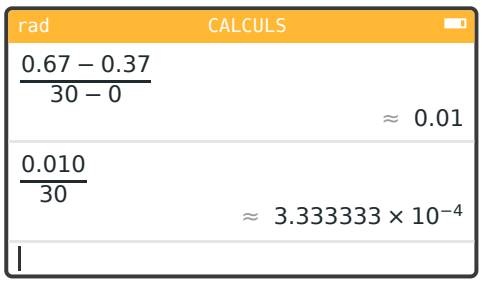
COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme V et les lectures graphiques. Selon le tracé de la tangente, une valeur entre $3{,}0 \times 10^{-4}$ et $3{,}7 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ reste acceptable.

MÉTHODE

Pour un coefficient directeur précis, choisir deux points de la tangente très éloignés l'un de l'autre, ici ses deux extrémités sur le graphique, et non deux points de la courbe.

À LA CALCULATRICE



A.2.7 Un mélange de 1,0 mol de CO et 1,0 mol de Cl_2 est introduit dans un réacteur à 200 °C. Proposer, justification à l'appui, une allure pour la courbe donnant l'évolution de la quantité de phosgène en fonction du temps, sur l'annexe.

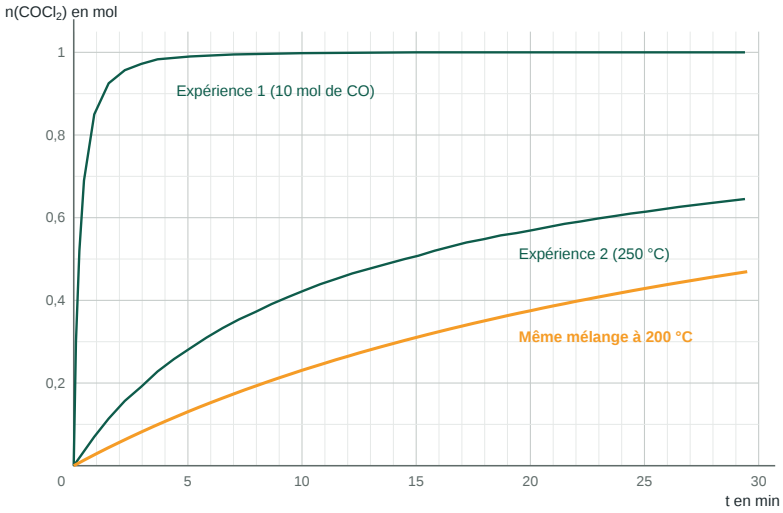
Le mélange initial est celui de l'expérience 2 ; seule la température change, 200 °C au lieu de 250 °C.

La température est un facteur cinétique : quand elle diminue, la transformation est plus lente. À chaque date, la quantité de phosgène formé est donc plus faible que dans l'expérience 2.

La courbe part de l'origine, croît moins vite et reste sous celle de l'expérience 2. La transformation étant totale, elle tend à long terme vers la même valeur, 1,0 mol.

Courbe croissante issue de l'origine, située sous celle de l'expérience 2 (tracé orange sur l'annexe).

PIÈGE
Tracer une courbe qui plafonne à une valeur plus basse en croyant que le froid diminue la quantité finale. La température agit ici sur la durée, pas sur l'état final, qui reste $x_f = 1{,}0$ mol.



A.2.7 · Annexe complétée : allure proposée à 200 °C (en orange)

A.3.1 Donner le nom de l'acétone en nomenclature systématique.

La chaîne carbonée compte trois atomes de carbone (propan-). Le groupe carbonyle est porté par le carbone central, lié à deux atomes de carbone : la molécule est une cétone (suffixe -one), en position 2.

L'acétone est la propan-2-one (ou propanone).

COMPRENDRE
L'indice 2 est facultatif : avec trois carbones, le carbonyle d'une cétone ne peut être qu'au milieu. En bout de chaîne, ce serait un aldéhyde, le propanal.

A.3.2 Identifier l'espèce chimique X formée avec le bisphénol A au cours de cette transformation.

Données utiles $2\,C_6H_5OH + C_3H_6O \longrightarrow C_{15}H_{16}O_2 + X$

Les éléments se conservent au cours de la transformation. L'acétone a pour formule brute C_3H_6O et le phénol C_6H_6O.

- Carbone : $2 \times 6 + 3 = 15$ à gauche, 15 dans le bisphénol A : X ne contient pas de carbone.
- Hydrogène : $2 \times 6 + 6 = 18$ à gauche, 16 dans le bisphénol A : X contient 2 atomes d'hydrogène.
- Oxygène : $2 \times 1 + 1 = 3$ à gauche, 2 dans le bisphénol A : X contient 1 atome d'oxygène.

X est l'eau, H_2O.

PIÈGE
Compter 5 atomes d'hydrogène dans le phénol en lisant C_6H_5OH trop vite : il y en a 6, en ajoutant celui du groupe hydroxyle.

A.3.3 Identifier les liaisons du bisphénol A responsables des bandes d'absorption à $3300\ \text{cm}^{-1}$ et $2950\ \text{cm}^{-1}$ sur son spectre infrarouge.

Données utiles table infrarouge : O–H lié, 3200 à 3400 cm^{-1}, forte et large ; C–H, 2800 à 3300 cm^{-1}, moyenne et fine

Bande à $3300\ \text{cm}^{-1}$: elle est forte et large, dans l'intervalle 3200 à 3400 cm^{-1}. Elle correspond aux liaisons O–H (liées) des deux groupes hydroxyle.

Bande à $2950\ \text{cm}^{-1}$: elle est fine, d'intensité moyenne, dans l'intervalle 2800 à 3300 cm^{-1}. Elle correspond aux liaisons C–H.

$3300\ \text{cm}^{-1}$: liaisons O–H ; $2950\ \text{cm}^{-1}$: liaisons C–H.

PIÈGE
Proposer N–H ou un O–H d'acide carboxylique parce que le nombre d'onde convient : le bisphénol A ne contient ni azote ni groupe carboxyle.

MÉTHODE
Une attribution se justifie par deux critères : le nombre d'onde, mais aussi la forme de la bande. Ici $3300\ \text{cm}^{-1}$ appartient aussi à l'intervalle C–H ; c'est la largeur de la bande qui désigne O–H.

B.1 Déterminer le nombre moyen n de motifs dans une macromolécule.

Données utiles $M = 30 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{motif}} = 254\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

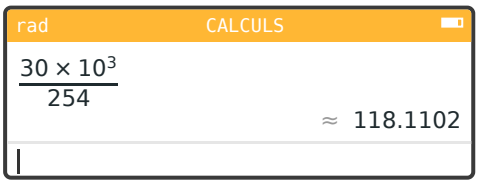
Une macromolécule est la répétition de n motifs : $M = n \times M_{\text{motif}}$, donc

$$n = \frac{M}{M_{\text{motif}}} = \frac{30 \times 10^3}{254} = 1{,}2 \times 10^2$$

$n \approx 1{,}2 \times 10^2$: une chaîne compte en moyenne environ 120 motifs.

COMPRENDRE
M n'est donnée qu'avec deux chiffres significatifs : écrire 118 motifs afficherait une précision que la donnée n'a pas. C'est de plus une moyenne sur des chaînes de longueurs différentes.

À LA CALCULATRICE



B.2.1 Déterminer la quantité de matière de dioxyde de carbone consommé si l'intégralité de l'urée était préparée par la voie indiquée.

Données utiles $CO_2\,(g) + 2\,NH_3\,(g) \longrightarrow N_2H_4CO\,(s) + H_2O\,(g)$; $m(\text{urée}) = 120 \times 10^9$ kg par an ; $M_H = 1{,}0$; $M_C = 12{,}0$; $M_N = 14{,}0$; $M_O = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après l'équation, une mole d'urée formée consomme une mole de dioxyde de carbone : $n(CO_2) = n(\text{urée}) = \dfrac{m(\text{urée})}{M(\text{urée})}$.

$$M(\text{urée}) = 2 \times 14{,}0 + 4 \times 1{,}0 + 12{,}0 + 16{,}0 = 60{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(\text{urée}) = 120 \times 10^9\ \text{kg} = 120 \times 10^{12}\ \text{g}$$

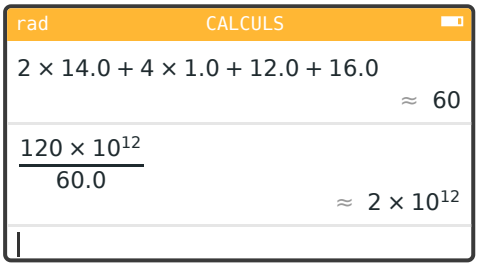
$$n(CO_2) = \frac{120 \times 10^{12}}{60{,}0} = 2{,}0 \times 10^{12}\ \text{mol}$$

$\boxed{n(CO_2) \approx 2{,}0 \times 10^{12}\ \text{mol par an}}$

PIÈGE

Laisser la masse en kilogrammes avec une masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: le résultat serait mille fois trop petit. Un milliard vaut 10^9, et $1\ \text{kg} = 10^3$ g.

À LA CALCULATRICE



B.2.2 Un véhicule neuf émet en moyenne 112 g de CO_2 par km et roule 13 000 km par an. Déterminer le nombre de véhicules dont l'émission de CO_2 serait compensée par la synthèse de l'urée pendant un an. Commenter le résultat.

Données utiles $n(CO_2) = 2{,}0 \times 10^{12}$ mol (B.2.1) ; $M_C = 12{,}0$; $M_O = 16{,}0$ g · mol^{-1}

Masse de CO_2 émise par un véhicule en un an : $m_1 = 112 \times 13\,000 = 1{,}456 \times 10^6$ g.

Masse de CO_2 consommée par la synthèse de l'urée en un an, avec $M(CO_2) = 12{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 44{,}0$ g · mol^{-1} :

$$m(CO_2) = n(CO_2) \times M(CO_2) = 2{,}0 \times 10^{12} \times 44{,}0 = 8{,}8 \times 10^{13} \text{ g}$$

Nombre de véhicules :

$$N = \frac{m(CO_2)}{m_1} = \frac{8{,}8 \times 10^{13}}{1{,}456 \times 10^6} = 6{,}0 \times 10^7$$

Commentaire : 60 millions de véhicules, c'est l'ordre de grandeur du parc automobile d'un grand pays, mais une faible part du parc mondial, qui dépasse le milliard de véhicules. Cette voie valorise du CO_2 sans compenser, à elle seule, les émissions du transport routier.

$N \approx 6{,}0 \times 10^7$, soit environ 60 millions de véhicules.

MÉTHODE

Pour comparer deux quantités de CO_2, les exprimer dans la même grandeur et la même unité (ici des grammes par an), puis faire le rapport.

À LA CALCULATRICE

