

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**PEINTURES ENCRES, ET ADHÉSIFS****PHYSIQUE - CHIMIE**

Durée : 3 h 00

Coefficient : 3

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte : 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7.*

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

CALCULATRICE AUTORISÉE

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.

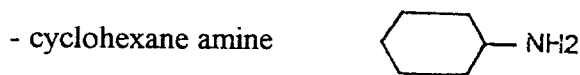
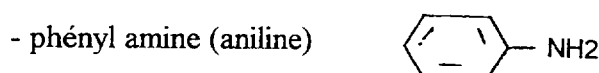
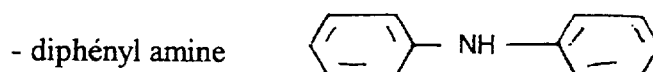
PARTIE A : CHIMIE ORGANIQUE ET CHIMIE DES POLYMERES (20 points)**I - POLYMERES**

Que représente la température de transition vitreuse T_v d'un polymère, et quel est l'intérêt de sa connaissance ?

Citer et indiquer le principe des techniques analytiques permettant sa détermination.

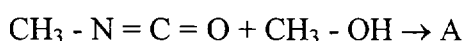
1) Donner la formule de l'enchaînement caractéristique des polyesters saturés. Comment et à partir de quels monomères peut-on synthétiser les résines glycérophtaliques ?

2) On considère les trois amines suivantes :



Classer ces amines dans l'ordre de basicité croissante et justifier la réponse donnée.

3) On envisage la réaction du méthyl isocyanate sur le méthanol :



Écrire la formule semi-développée du produit A obtenu.

Existe-t-il des réactions parasites de cette réaction ? Si oui lesquelles ?

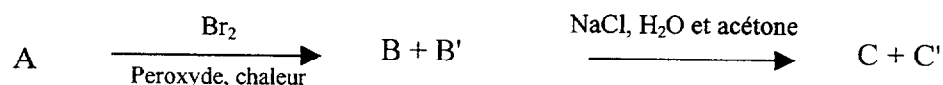
II - CHIMIE ORGANIQUE

On se propose d'étudier un ensemble de réactions dont le réactif de départ est le butane A de formule brute C_4H_{10} .

1) Donner le nom de la famille organique à laquelle appartient le butane.

Donner une représentation, en projection de Newman du conformère le plus stable à température ambiante. Justifier.

2) On considère la séquence réactionnelle suivante :



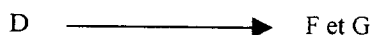
Identifier les composés **B**, **B'**, **C** et **C'** (**C** et **C'** appartenant à la famille des alcools) sachant que **B** et **B'** sont isomères de position (**B'** est majoritaire).

3) Après isolement du composé **B** minoritaire, on le place en présence d'une base forte pour donner le produit **D**, le **but-1-ène**, qui est lui-même soumis à l'action du Méta-Chloro-Per-Benzoic-Acide (MCPBA) un *peracide* très réactif pour donner **E**. La solution finale ne présente pas d'activité optique.



A quelle classe de réaction appartient la transformation **D** donne **E** ?

4) **D** subit un traitement au chromate de potassium à chaud, concentré en milieu basique pour donner 2 produits, **F** et **G** ; **F** est le composé organique présentant la plus longue chaîne carbonée



Donner les formules de **F** et **G**.

5) On procède au mélange de **C** et **F** en milieu légèrement acide pour conduire au produit **H**. Donner la formule du composé **H**.

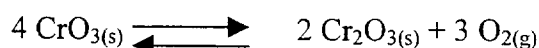
6) A quelle famille organique appartient-il ?

7) Écrire l'équation bilan de formation de **H**.

PARTIE B : CHIMIE INORGANIQUE (20 POINTS)**Thème : Quelques aspects de la chimie du chrome****I - LE CHROME ET SES OXYDES**Données : $\Delta_f H^\circ$ est supposée indépendante de la température.

Formule	Cr	CrO ₃	Cr ₂ O ₃	Al	Al ₂ O ₃	O ₂
Etat	solide	solide	solide	solide	solide	gaz
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-590	-1140	0	1700	0

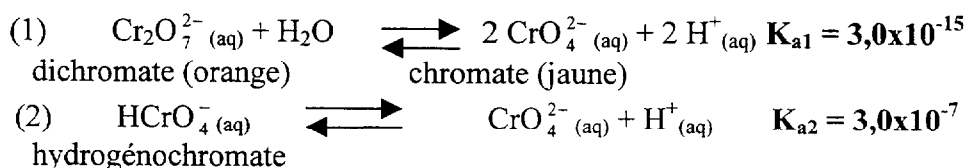
1) le trioxyde de chrome (VI) est utilisé dans la synthèse des rubis artificiels.
On considère la réaction suivante :

Calculer l'enthalpie standard ($\Delta_r H^\circ$) de cette réaction.

2) La réduction de l'oxyde de chrome (III) par l'aluminium métal (aluminothermie) est l'étape clef de la métallurgie du chrome.

On précise qu'à l'état solide, les espèces Al, Al₂O₃, Cr et Cr₂O₃ sont totalement non miscibles.

Écrire l'équation bilan de la réduction de Cr₂O₃, oxyde de chrome (III) par l'aluminium.

II - LE CHROME ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSEDonnées : Constantes d'équilibre en solution aqueuse (à 298 K)Numéros atomiques : O : Z = 8 ; Cr : Z = 24**1) Aspect structural**

1.1) Donner la configuration électronique de l'atome de chrome (Cr) dans son état fondamental et de l'ion Cr³⁺.

1.2) Donner la représentation de Lewis de l'ion chromate CrO₄²⁻ (on n'envisagera que des liaisons Cr-O ou Cr=O) puis sa géométrie (VSEPR). En déduire la représentation de Lewis de l'ion Cr₂O₇²⁻.

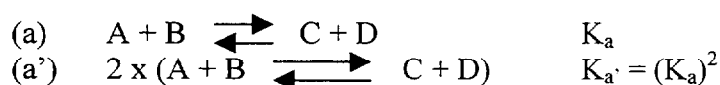
2) Les ions du chrome (VI)

2.1) A partir de l'équation (2) page 3/7, montrer qu'une solution aqueuse de CrO_4^{2-} présente un caractère basique.

2.2) Montrer que les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peuvent aussi donner en solution dans l'eau, des ions hydrogénochromate selon un équilibre (2').

2.3) Montrer que l'équilibre (2') ainsi défini, peut être défini comme une combinaison linéaire des équilibres (1) et (2). Donner l'expression de la constante K_{a2} de l'équilibre (2'). Calculer sa valeur. La position de cet équilibre dépend-elle du pH, de la dilution ?

Indications :



3) Propriétés oxydoréductrices

On prendra $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$ à 298 K.

On donne sur l'annexe page 5/7 (à rendre avec la copie), le diagramme potentiel-pH du chrome, à 25°C, la concentration des espèces dissoutes est de 1,0 mol.L⁻¹ et les espèces présentes sont : $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , Cr^{2+} , Cr^{3+} .

On rappelle que pour les couples d'oxydoréduction de l'eau, le potentiel exprimé en Volt varie en fonction du pH selon les lois :

$$\begin{array}{ll} \text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O} & E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \\ \text{H}^+/\text{H}_{2(g)} & E = -0,06 \text{ pH} \end{array}$$

3.1) Compléter le diagramme fourni en indiquant les espèces chromées présentes dans les autres domaines.

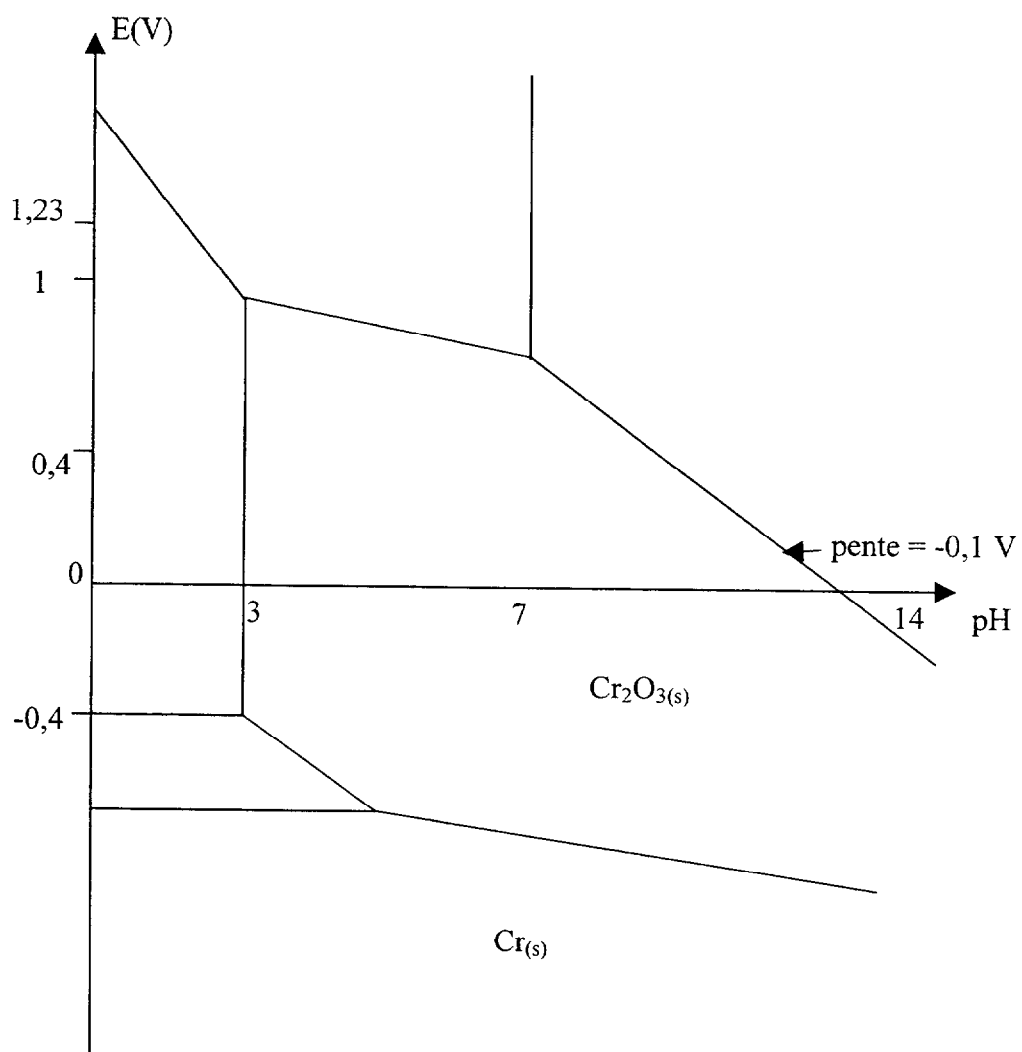
3.2) Représenter sur la même figure, le diagramme potentiel-pH de l'eau (aucune des droites du diagramme du chrome n'a une pente de -0,06 V). On précisera le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

3.3) Parmi les six espèces figurant dans le diagramme du chrome, quelles sont celles qui sont stables dans l'eau en fonction du pH ? Quelles sont celles qui sont instables quel que soit le pH ?

3.4) On constate expérimentalement que le chrome métal n'est apparemment pas attaqué par l'eau dans un vaste domaine de pH (entre pH = 3 et pH = 14). Quel nom porte ce phénomène ? Quelle en est la cause probable ?

ANNEXE

(à rendre avec la copie)



PARTIE C : PHYSIQUE (20 points)**EXERCICE 1 : Étude simplifiée d'un viscosimètre capillaire. (10 points)**

(la question 3 peut-être traitée à partir du résultat de la question 2)

On rappelle la loi de Poiseuille pour un fluide newtonien en écoulement laminaire et en régime permanent dans une conduite cylindrique.

$$Q_v = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L} \text{ avec : } Q_v : \text{débit volumique (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

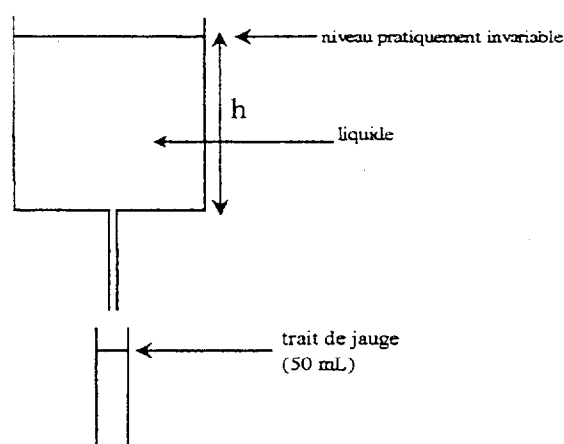
ΔP = perte de charge régulière (Pa)

R = rayon de la conduite (m)

η = viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

L = longueur de la conduite (m)

On étudie un viscosimètre capillaire dont le principe est expliqué ci-dessous :



L'appareil est constitué d'un large récipient fixé sur un support et contenant le liquide à étudier. Ce récipient présente, à sa base, un orifice permettant l'écoulement du liquide à travers un tube très fin appelé "capillaire" de sorte que le régime soit laminaire. Une éprouvette graduée permettant de recueillir 50 mL de liquide est placée sous le capillaire.

Le récipient supérieur contenant plusieurs litres de liquide, nous pourrions considérer que la hauteur h du liquide dans le récipient reste quasiment constante par rapport aux 50 mL qui s'écoule.

1) Pourquoi peut-on dire que le régime est permanent ?

2) Soit 2 fluides newtoniens (1) et (2) de masses volumiques ρ_1 et ρ_2 et de viscosités η_1 et η_2 . On choisit pour le fluide (1) une hauteur h_1 et pour le fluide (2) une hauteur h_2 telles que $\rho_1 h_1 = \rho_2 h_2$. Soit t_1 et t_2 les durées de remplissage de l'éprouvette graduée pour chaque

fluide, montrer que $\frac{t_1}{\eta_1} = \frac{t_2}{\eta_2}$.

3) Application

a) On a mesuré pour de l'eau $t_1 = 120$ s et pour de l'acétone $t_2 = 37$ s. On connaît à 20°C les viscosités de ces deux liquides : pour l'eau $\eta_1 = 1,0$ mPa.s et pour l'acétone $\eta_2 = 0,31$ mPa.s.

Pour un liquide de viscosité inconnue, on mesure $t_3 = 700$ s. En déduire η_3 .
Quelle précaution particulière doit-on prendre lors de la mesure ?

b) Dans le cas de l'eau, calculer Q_v (on n'utilisera pas la loi de Poiseuille)

c) En déduire la vitesse moyenne u dans le capillaire.

d) En déduire le nombre de Reynolds. Le régime est-il laminaire ?

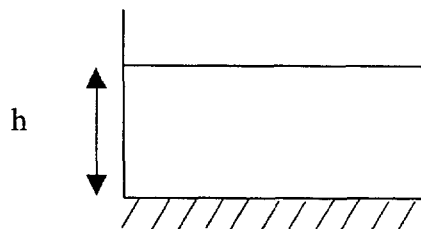
données : masse volumique de l'eau : $\rho = 1000$ kg.m⁻³
Diamètre du capillaire : $D = 0,5$ mm

EXERCICE 2 : OPTIQUE (10 points)

1) Au fond d'une cuve à eau est placé un miroir plan réfléchissant. La hauteur de l'eau est notée h . Un rayon lumineux frappe la surface de l'eau avec une incidence i .

a) Représenter la marche du rayon lumineux.

b) Calculer la distance séparant le point d'incidence I et le point d'émergence E.



2) Au-dessus de la couche d'eau, on place une plaque de verre d'épaisseur h' .

a) Représenter la nouvelle marche du rayon lumineux.

b) Calculer la nouvelle distance séparant le point d'incidence du point d'émergence.

Données numériques : $h = 20\text{cm}$; $h' = 5\text{cm}$; $i = 30^\circ$
 $n_{\text{eau}} = 1,33$; $n_{\text{verre}} = 1,50$