

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

PEINTURES, ENCRE, ET ADHÉSIFS

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 h 00

Coefficient : 3

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte : 9 pages numérotées de 1/9 à 9/9.*

**Document à rendre avec la copie :
Annexe page 9/9**

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.

Chimie générale et minérale

Exercice 1: Étude de l'élément Fer (14 points)

Données :

Numéro atomique du fer : $Z(\text{Fe}) = 26$
 Rayons atomiques : $r(\text{Fe}^{2+}) = 76 \text{ pm}$; $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$
 Masses atomiques molaires : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$;
 Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Données relatives aux produits de solubilité :
 $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$; $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37$ à 25°C

La plupart des pigments minéraux sont à base d'oxydes de fer. La production des oxydes de fer est supérieure à celle de tous les autres pigments minéraux réunis. Ces pigments sont répartis en diverses tonalités : jaunes ($\text{FeO}(\text{OH})$), orangés, rouges (Fe_2O_3), bruns et noirs (Fe_3O_4). La plupart de ces pigments sont synthétiques et fabriqués à partir de l'élément Fer.

Le fer est le premier métal industriel avec une production mondiale de 770 millions de tonnes par an.

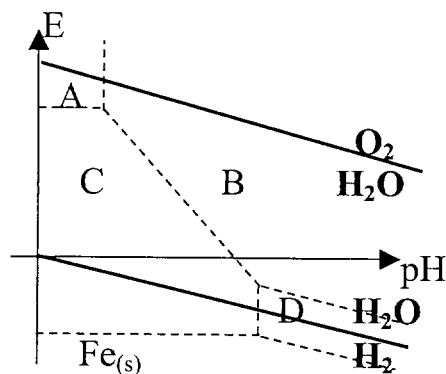
1. Donner la configuration électronique de Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} dans leur état fondamental. Citer la famille d'éléments à laquelle appartient le fer dans la classification périodique.
2. Comparer les rayons ioniques des deux ions fer, l'ion fer II Fe^{2+} et l'ion fer III Fe^{3+} , en justifiant.
3. A l'état naturel, le fer se trouve principalement sous forme d'oxydes FeO , $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Donner le degré d'oxydation du fer dans chacun de ces oxydes. Expliquer le cas particulier de Fe_3O_4 .
4. L'oxyde de fer (FeO) cristallise sous une forme de type NaCl. Les ions oxyde O^{2-} sont en disposition cubique à faces centrées et les ions fer II Fe^{2+} dans tous les sites octaédriques.
 - 4.1. Dessiner la maille correspondante.
 - 4.2. Déterminer le nombre de motifs (z) présents dans une maille.
 - 4.3. Déterminer la masse volumique ρ (FeO) de cet oxyde.
5. Le document donné en annexe, figure1, à rendre avec la copie, représente le diagramme potentiel E-pH à 25°C de l'élément fer pour une concentration de tracé de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en espèce dissoute. Les espèces chimiques prises en compte lors de la construction de ce diagramme sont : le métal fer $\text{Fe}_{(s)}$, l'ion fer II $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, l'ion fer III $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et les hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ solides.
 - 5.1. Attribuer les différents domaines A, B, C, D et E, aux espèces chimiques considérées.
 - 5.2. Écrire les équations bilans des équilibres de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
 - 5.3. Montrer que le pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ est $\text{pH} = 7,45$. Calculer le pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.
 - 5.4. D'après le diagramme, les ions fer III $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ en solution peuvent-ils coexister avec de la limaille de fer $\text{Fe}_{(s)}$? Justifier la réponse. Donner la réaction chimique éventuelle.

6. Dans la figure ci-dessous, on a superposé le diagramme potentiel E-pH de l'élément fer et celui de l'eau H_2O .

6.1. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples de l'eau.

6.2. Écrire les équations de Nernst relatives à ces deux couples.

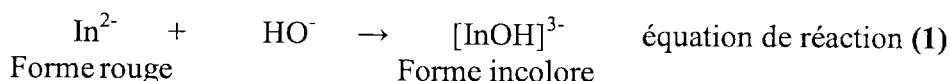
6.3. Déduire de l'analyse de cette figure que le métal fer $Fe_{(s)}$ peut être attaqué par l'eau en milieu acide. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique.



Diagrammes E-pH du fer et de l'eau

Exercice 2 : Étude cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique (10 points)

La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique pouvant exister sous plusieurs formes de couleurs différentes selon le domaine de pH. La réaction entre la forme basique de la phénolphtaléine (In^{2-}) et les ions hydroxyde (HO^-) est une réaction lente :



On étudie la cinétique de cette réaction par des mesures colorimétriques.

Mode opératoire :

La cuve du spectromètre UV-visible contient une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute ensuite une goutte de solution de phénolphtaléine (In^{2-}) à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure l'absorbance A de la solution toutes les 30 secondes. On sélectionne une longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$.

temps (en secondes)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Absorbance	2,02	1,69	1,42	1,19	1,01	0,84	0,70	0,59	0,51

1. Calculer le pH de la solution de phénolphtaléine dans la cuve du spectromètre UV-visible à l'instant initial $t = 0$.

2. En notant les ordres partiels de la réaction **a** pour l'indicateur coloré (In^{2-}) et **b** pour les ions hydroxydes (HO^-), écrire la loi de vitesse relative à la réaction (1). La constante de vitesse de la réaction sera notée k .

1. Calculer le pH de la solution de phénolphtaléine dans la cuve du spectromètre UV-visible à l'instant initial $t = 0$.

2. En notant les ordres partiels de la réaction **a** pour l'indicateur coloré (In^{2-}) et **b** pour les ions hydroxydes (HO^-), écrire la loi de vitesse relative à la réaction (1). La constante de vitesse de la réaction sera notée k .

3. Loi de vitesse simplifiée.

La concentration en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ peut être considérée comme constante au cours de la réaction.

3.1. En déduire la nouvelle expression de la loi de vitesse :

$$v = k'[\text{In}^{2-}]^a \quad \text{loi de vitesse (2)}$$

Exprimer k' en fonction de k , $[\text{HO}^-]$ et **b**.

3.2. Écrire la loi de Beer-Lambert relative à l'expérience.

3.3. En déduire l'expression de la concentration en phénolphtaléine $[\text{In}^{2-}]$ en fonction de l'absorbance A de la solution.

4. On suppose que l'ordre partiel de la réaction par rapport à la phénolphtaléine **a** est égal à 1.

4.1. En intégrant la loi de vitesse (2), montrer que la concentration en phénolphtaléine $[\text{In}^{2-}]$ s'exprime selon la relation suivante :

$$\ln [\text{In}^{2-}] = -k'.t + \ln [\text{In}^{2-}]_0 \quad \text{relation (3)}$$

$[\text{In}^{2-}]_0$ est la concentration en phénolphtaléine à l'instant $t = 0$ s.

4.2. En déduire l'expression de l'absorbance A en fonction du temps.

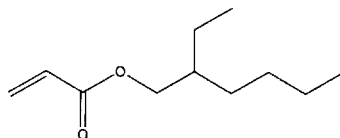
4.3. Tracer la courbe $\ln A$ en fonction du temps (en utilisant la figure 2, en annexe à rendre avec la copie) et vérifier que l'ordre partiel par rapport à l'indicateur coloré est bien égal à 1.

4.4. En déduire la valeur de la constante de vitesse k' .

Chimie organique et macromoléculaire

Exercice 1 : Synthèse de l'acrylate de 2-éthylhexyle (6 points)

L'acrylate de 2-éthylhexyle est le monomère permettant la synthèse de résines polyacrylates utilisées dans la fabrication des adhésifs sensibles à la pression (rubans adhésifs...). Ces polyacrylates ont des températures de transition vitreuse (T_g) très basses ce qui les rend idéaux pour la fabrication de ce type d'adhésif. Le monomère est fabriqué à partir de l'acide acrylique et du 2-éthylhexan-1-ol.



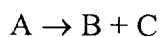
Acrylate de 2-éthylhexyle

1. Étude de l'acide acrylique :

1.1. Donner la formule semi-développée de l'acide acrylique dont le nom en nomenclature officielle est l'acide prop-2-énoïque.

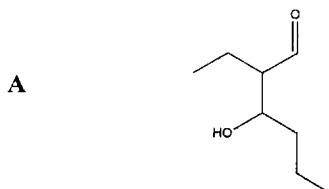
1.2. Nommer les deux fonctions chimiques présentes dans ce composé.

2. Le 2-éthylhexan-1-ol (**D**) est synthétisé à la suite de deux réactions :



puis l'hydrogénation de B ou de C donne D.

Le produit **A** est formé par aldolisation du butanal :



Ce composé subit une réaction de déshydratation avec perte d'une molécule d'eau pour donner un mélange de deux isomères de chaîne **B** et **C** dont l'un est fortement majoritaire. **B** et **C** diffèrent par la position de la double liaison ainsi formée sur le squelette carboné.

2.1. Donner la formule développée de **B** et **C**, en précisant le composé majoritaire et expliquer sa formation préférentielle. Citer la règle utilisée.

Le composé majoritaire subit alors une hydrogénation catalytique sur platine Pt pour aboutir au 2-éthylhexan-1-ol (**D**).

2.2. Écrire l'équation bilan de cette étape.

3. Dans une dernière étape, le 2-éthylhexan-1-ol réagit avec l'acide acrylique.

3.1. Quel est le nom de cette réaction ?

3.2. Écrire l'équation bilan de la réaction.

Exercice 2 : chimie macromoléculaire (6 points)

Un polyamide est fabriqué à partir de l'hexaméthylènediamine et de l'acide adipique. Ce polymère est semi-cristallin. Il est mis en oeuvre par injection, et on obtient un objet de masse volumique $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$.

Données :

Hexaméthylène diamine : $2\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

Acide adipique : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

Taux de cristallinité X_C :

$$X_C = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \cdot \frac{\rho_c}{\rho}$$

- ρ = masse volumique du polymère
- ρ_a = masse volumique d'un polymère de même type 100% amorphe
- ρ_c = masse volumique d'un polymère de même type 100% cristallin

1. Écrire la réaction de synthèse du polymère à partir des monomères.
2. Nommer le polymère obtenu.
3. Nommer le type de réaction de polymérisation mis en oeuvre.
4. Définir un polymère semi-cristallin.
5. Calculer le taux de cristallinité X_C du polyamide sachant que la masse volumique d'un polyamide de même type 100% cristallin est $\rho_c = 1,24 \text{ g/cm}^3$ et celle d'un polyamide de même type 100% amorphe est $\rho_a = 1,09 \text{ g/cm}^3$.
6. Au cours d'une autre fabrication, on obtient des pièces dont le taux de cristallinité est $X_C = 0,40$.
 - 6.1. Comment peut-on expliquer la différence de cristallinité entre les deux fabrications ?
 - 6.2. Calculer la masse volumique de ce nouveau polymère.

Physique

Exercice 1 : Principe de la cocotte-minute ou auto-cuiseur (12 points)

Données Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Masse molaire moléculaire de l'eau : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.
 $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$ $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$
 $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Dans une pièce dont la température vaut 20°C , on introduit un litre d'eau (de masse $m = 1 \text{ kg}$) dans une cocotte-minute de volume total égal à 8 litres.

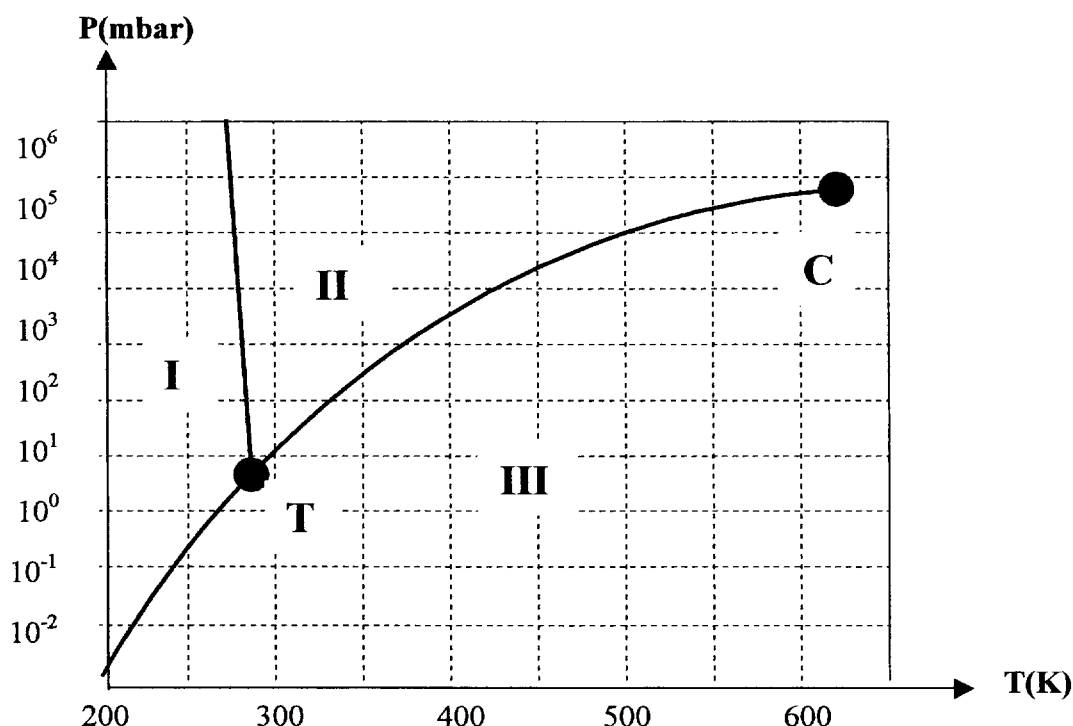
L'air enfermé dans la cocotte-minute est considéré sec et ne contenant aucune trace d'eau, on admet que la pression de la vapeur d'eau est initialement nulle.

La pression de vapeur saturante P_{sat} de l'eau enfermée dans la cocotte-minute est donnée par la formule de Duperray :

$$P_{\text{sat}} = P_0 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^4 \quad \text{pour une température } t \text{ exprimée en } ^{\circ}\text{C} \text{ et comprise entre } 100^{\circ} \text{C} \text{ et } 200^{\circ} \text{C}$$

avec $P_0 = 1 \text{ bar}$.

Le diagramme $P(T)$ de l'eau pure est donné ci-dessous :



1. Préciser les phases présentes dans les différents domaines du diagramme, repérés par les chiffres I, II et III. Que représentent les points T et C dans ce diagramme ?

La cocotte-minute est fermée. L'air enfermé, sous pression atmosphérique, est considéré comme un gaz parfait. Il occupe un volume $V_{\text{air}} = 7 \text{ L}$.

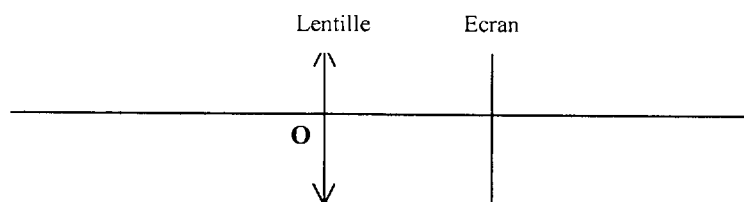
- Calculer le nombre de moles de gaz (air) introduit dans la cocotte-minute à la température de la pièce (20°C).

La cocotte-minute est maintenant placée sur le feu.

- Calculer la température d'ébullition de l'eau pour une pression de vapeur saturante de 1 bar.
- La cocotte-minute est équipée d'une soupape différentielle qui s'ouvre lorsque la pression dans la cocotte-minute est de 1 bar plus élevée qu'à l'extérieur. Pour quelle pression (air + vapeur d'eau) dans la cocotte-minute, la soupape se déclenche-t-elle ?
- Calculer la température atteinte par l'eau bouillante lorsque la soupape se déclenche.
- La température ayant augmenté dans la cocotte-minute, calculer la pression de l'air (gaz parfait) dans la cocotte-minute lorsque la soupape se déclenche. En déduire la pression de la vapeur d'eau (P_{vap}) dans ce cas.
- La vapeur d'eau étant assimilée à un gaz parfait, calculer le nombre de moles d'eau ainsi vaporisée ($n_{\text{eau vap}}$) à la température à laquelle la soupape se déclenche. On admettra que la vapeur d'eau occupe dans ce cas le même volume que l'air dans la cocotte-minute. En déduire la masse d'eau vaporisée. Comparer ce résultat par rapport à la masse d'eau introduite dans la cocotte-minute.

Exercice 2 : L'œil (12 points)

L'œil humain est un organe complexe qui peut être facilement modélisé par un système optique. Il est constitué d'un cristallin modélisé par une lentille et d'une rétine modélisée par un écran selon le schéma ci-dessous :



La lentille est convergente et de vergence variable pour rendre compte de l'accommodation.

La distance entre le cristallin et la rétine est fixe et égale à 17 millimètres. Un œil sans défaut est capable de voir sans accommoder (« œil au repos ») un objet situé à l'infini. L'accommodation est le phénomène qui permet au cristallin de se déformer et ainsi de **diminuer** sa distance focale ($\overline{OF'}$) pour pouvoir observer avec netteté des objets moins éloignés.

Pour qu'un individu puisse observer un objet avec netteté, l'image de cet objet doit se former sur la rétine.

1. L'œil sans défaut :

- 1.1. Donner la position ($\overline{OF'}$) du foyer principal image (F') du cristallin dans le cas d'un objet situé à l'infini.
- 1.2. En déduire la vergence C_1 de l'œil normal au repos, en précisant l'unité.
- 1.3. Déterminer la vergence C_2 du cristallin lorsque l'œil observe avec netteté un objet situé à 25 cm en avant du cristallin, cette position correspondant au punctum proximum.

2. L'œil myope :

Un œil myope est dit « trop profond », le foyer F' du cristallin est situé **au repos** entre le cristallin et la rétine ce qui correspond à la valeur maximale de la distance focale. La distance entre le cristallin et la rétine est toujours de 17 mm.

- 2.1. Quel type de problème sur la vision ce défaut entraîne-t-il ? Parle-t-on d'œil trop convergent ou trop divergent ?
- 2.2. En déduire le type de verres correcteurs à utiliser.

Un individu myope possède un punctum remotum situé à 2 mètres de son cristallin, ceci correspond à la position de l'objet le plus éloigné qu'il est capable de voir avec netteté.

- 2.3. Donner la position du foyer F' de cet individu lors de sa vision au repos.
- 2.4. Quelle est la vergence C des verres correcteurs de cet individu pour qu'il puisse voir un objet situé à l'infini au repos ? On considèrera que le cristallin est accolé au verre correcteur et on rappelle que la vergence d'un système optique constitué de deux lentilles accolées est égale à la somme des vergences de chaque lentille.

Annexe à rendre avec la copie

figure 1

Diagramme potentiel E-pH de l'élément fer pour une concentration de trace de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

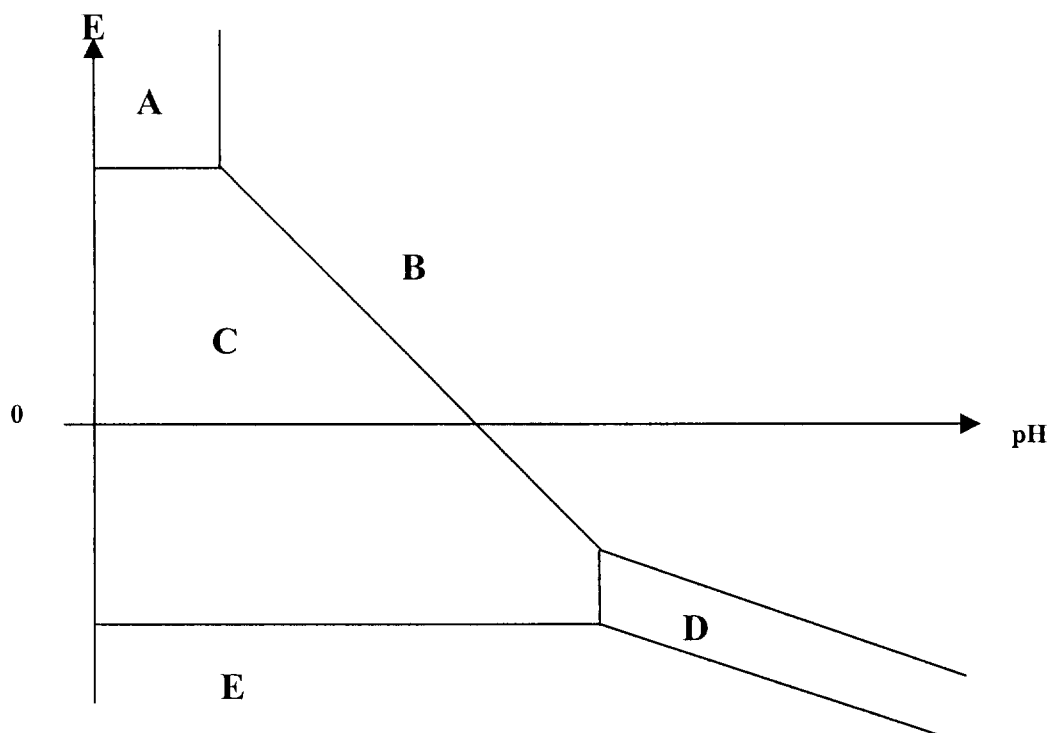


figure 2

Cinétique

