



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel**

session 2011

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

PEINTURES, ENCRE, ET ADHÉSIFS

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 h 00

Coefficient : 3

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.

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

Documents à rendre avec la copie :

Annexe page 9/9

Chimie générale et minérale (22 points)

A : Étude de l'élément Cobalt (12 points)

Le cobalt est un élément chimique que l'on retrouve dans la formulation des peintures depuis longtemps. Il est principalement utilisé sous sa forme d'ion Co^{2+} dans les siccatifs servant à catalyser les réactions d'oxydation des huiles siccatives comme par exemple les liants glycérophtaliques. Ce sujet aborde quelques aspects de sa chimie.

Données :

| | |
|--|---|
| Numéro atomique du Cobalt : | $Z_{\text{Co}} = 27$ |
| Masse molaire du Cobalt : | $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Potentiel rédox standard du couple Ag^+/Ag : | $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ |
| Constante d'Avogadro : | $N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Produit ionique de l'eau : | $K_e = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |

1. Configuration électronique

Donner la configuration électronique du cobalt dans son état fondamental.

2. Cristallographie

Le cobalt cristallise dans le système hexagonal compact à température ambiante. Les paramètres de la maille sont $a = 251 \times 10^{-12} \text{ m}$ et $c = 410 \times 10^{-12} \text{ m}$.

2.1. Sachant que le volume d'une maille élémentaire hexagonale compact est donné par la relation

$$V = a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}, \text{ calculer le volume } V \text{ de la maille.}$$

2.2. Une maille hexagonale compacte élémentaire comporte deux atomes. Montrer que la masse volumique ρ_{Co} de l'élément cobalt vaut environ $\rho_{\text{Co}} = 8740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

3. Produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$

Pour déterminer certaines constantes d'équilibres, on réalise des mesures de force électromotrice sur des piles. On utilise une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Dans un bécher 1, on introduit 200 mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent Ag.

Dans un second bécher 2, on introduit 200 mL d'une solution de chlorure de cobalt ($\text{Co}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$) de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt Co.

On relie les deux béchers par un pont salin et l'on mesure une force électromotrice notée e aux bornes de la pile ainsi constituée. La mesure donne $e = 1,05 \text{ V}$ à 25°C .

3.1 Compléter le schéma de la pile ainsi constituée, sur **la figure 1 donnée en annexe, à rendre avec la copie.**

3.2 Détermination du potentiel rédox standard du couple Co^{2+}/Co :

L'expression générale de la formule de Nernst est la suivante :

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

- 3.2.1 Écrire les demi-équations électroniques relatives à chaque couple rédox intervenant dans la pile.
 3.2.2 Exprimer à l'aide de cette équation de Nernst le potentiel rédox de chacune des deux demi-piles.
 3.2.3 Sachant que l'expression de la force électromotrice de la pile est $e = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$ en déduire le potentiel redox standard $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$ du couple Co^{2+}/Co .
 3.2.4 Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

3.3 Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) : $\text{Co}(\text{OH})_2$.

On ajoute dans le bécher 2, contenant les ions cobalt (II) Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium NaOH. L'hydroxyde de cobalt (II) précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $e' = 1,18 \text{ V}$.

- 3.3.1 Déterminer la concentration en ions Co^{2+} dans le bécher 2 après précipitation.
 3.3.2 On mesure le pH après dissolution de la pastille d'hydroxyde de sodium. La mesure donne $\text{pH} = 9,3$. Calculer la concentration en ion hydroxyde HO^- et en déduire le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de cobalt (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$.

B Étude cinétique d'une réaction de saponification (10 points)

On utilise un suivi conductimétrique pour étudier la cinétique de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle. La réaction chimique (1) intervenant dans l'étude est considérée comme totale :



La réaction est du premier ordre par rapport à l'ester $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ et du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyde HO^- .

La concentration initiale à $t = 0 \text{ s}$ en ion hydroxyde $[\text{HO}^-]_0$ est de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, l'ester est ajouté en grand excès par rapport à l'ion hydroxyde HO^- .

La mesure de la conductance G de la solution s'effectue toutes les 15 secondes à partir du moment où l'on mélange les deux réactifs. La réaction s'effectue à 25°C .

Conductivité ionique molaire de quelques ions :

| Ion | H_3O^+ | HO^- | CH_3CO_2^- | Na^+ |
|--|------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| Conductivité ionique molaire λ_i ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) | 35,0 | 19,9 | 4,1 | 5,0 |

On néglige la contribution des ions oxonium H_3O^+ à la conductivité de la solution en raison de leur faible concentration.

On admet que le volume de la solution est suffisamment élevé pour pouvoir considérer la conductivité molaire ionique comme constante.

La conductance G d'une solution est proportionnelle à la conductivité σ de la solution :

$$G = K \times \sigma \quad K \text{ étant la constante de cellule}$$

1. Loi de vitesse

1.1. Donner l'expression de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution à un instant t en fonction des conductivités ioniques molaires λ_i et des concentrations de chaque espèce ionique présente dans la solution.

1.2. Expliquer pourquoi la conductance de la solution diminue au cours du temps.

1.3. Donner l'ordre global de la réaction chimique.

1.4. Donner l'expression de la loi de vitesse de la réaction chimique. On notera k la constante de vitesse de la réaction.

1.5. Pourquoi peut-on considérer que la concentration en ester reste constante au cours de la réaction ? Ré-écrire la loi de vitesse en notant k' la nouvelle constante de vitesse. Donner l'expression de k' .

2. Calcul de la constante de vitesse

2.1. En intégrant la loi de vitesse précédente, montrer que la concentration en ion hydroxyde suit la relation suivante :

$$\ln [\text{HO}^-] = -k't + \ln [\text{HO}^-]_0$$

2.2. Il existe une relation entre la conductance de la solution et la concentration en ion hydroxyde HO^- . Les valeurs de la conductance et de la concentration en ion hydroxyde aux différents instants de mesure sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| t (s) | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| G (mS) | 49,8 | 38,1 | 30,8 | 26,1 | 23,2 | 21,4 | 20,2 | 19,5 | 19 |
| $[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹) | 0,10 | 0,063 | 0,040 | 0,025 | 0,016 | 0,010 | 0,063 | 0,0041 | 0,0025 |

2.2.1. Compléter dans le tableau répété en **figure 2 de l'annexe** les valeurs de $\ln [\text{HO}^-]$ pour toutes les mesures de conductance G .

2.2.2. Tracer le graphe $\ln [\text{HO}^-] = f(t)$. On utilisera l'échelle 1cm pour 10 s et 2,5 cm pour une unité de $\ln [\text{HO}^-]$. Déterminer la pente de la droite obtenue et en déduire la valeur de la constante de vitesse k' .

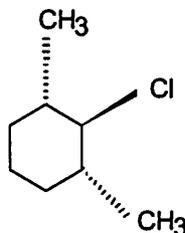
2.2.2. Sachant que la concentration initiale en acétate d'éthyle $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0$ est de 1 mol.L⁻¹, en déduire la valeur de la constante de vitesse k en précisant son unité.

Chimie organique et macromoléculaire (14 points)

A- Chimie organique (8 points)

1. Étude de la chiralité

On considère la molécule A représentée ci-dessous :



- 1.1 Donner la définition de la chiralité. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.
- 1.2 Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans cette molécule ? Recopier la molécule A et indiquer l'emplacement de ces atomes par un astérisque *.
- 1.3 Représenter les deux conformations « chaise » de la molécule A en perspective.
- 1.4 Des deux conformations proposées, quelle est la plus stable du point de vue énergétique ? Justifier la réponse.

2. Réactivité

En traitant la molécule A par le benzène en présence d'un catalyseur, on obtient le 1,3 diméthyl-2-phénylcyclohexane.

- 2.1 Écrire l'équation bilan de cette réaction.
- 2.2 À quelle famille de réaction appartient la réaction décrite dans la question précédente ? Quel nom porte-t-elle dans ce cas particulier ?
- 2.3 Donner un exemple de catalyseur possible pour cette réaction.

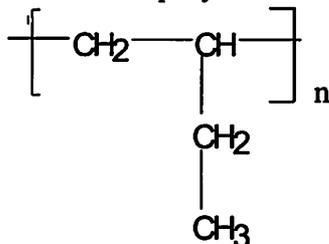
3. Régiosélectivité

La mononitration du 1,3-diméthyl-2-phénylcyclohexane conduit à deux isomères de position dont l'un est très majoritaire.

- 3.1 Indiquer les réactifs nécessaires à la nitration d'un cycle benzénique.
- 3.2 Donner les formules semi-développées des deux isomères obtenus en précisant celui obtenu majoritairement.
- 3.3 Justifier la régiosélectivité de la réaction.

B- Polymères (6 points)Données :

- Formule du polybut-1-ène :

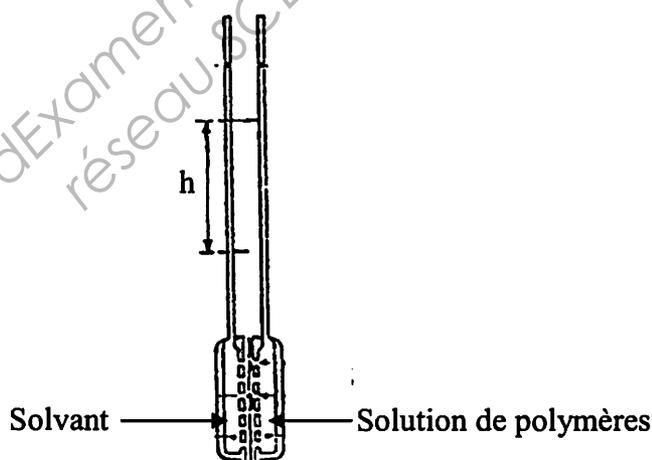


- $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le polybut-1-ène est une polyoléfine amorphe utilisée dans certains adhésifs mais également comme matière de base du chewing-gum. Le polymère obtenu industriellement est essentiellement isotactique.

1. Qu'appelle-t-on une polyoléfine ?
2. Qu'est ce qu'un polymère amorphe ? Quelle grandeur caractérise cette propriété ?
3. Représenter la structure isotactique du polymère.
4. On utilise un osmomètre pour déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n d'un polybut-1-ène. La mesure se fait dans un solvant à 30°C.

Schéma de principe d'un osmomètre :



La hauteur de colonne de solvant h dépend de la concentration C en polymère.

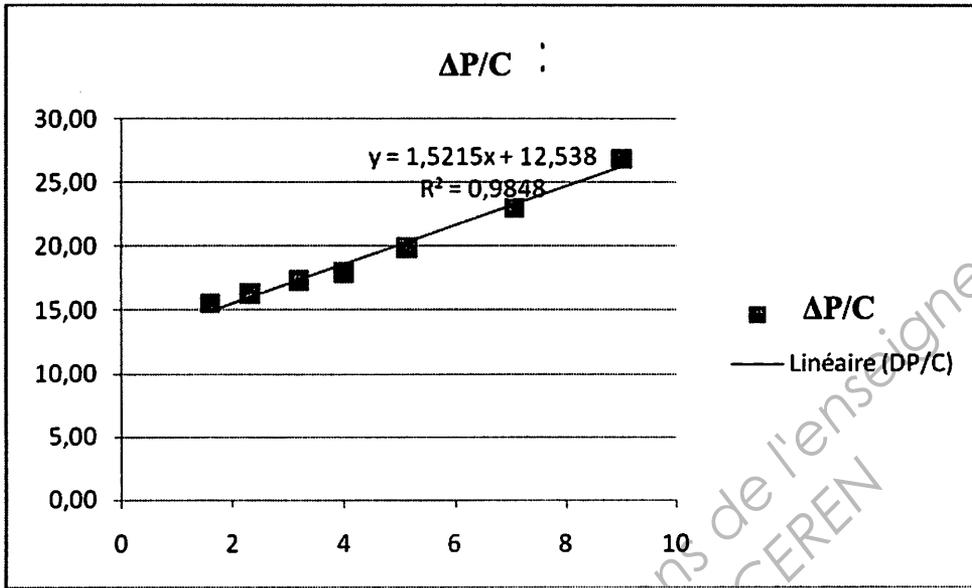
On montre qu'il existe une relation entre la pression osmotique ΔP , la concentration C de la solution et la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n (relation dans laquelle A et B sont des constantes et où T est la température en K) :

$$\frac{\Delta P}{C} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A \times C + B \times C^2 + \dots \right)$$

Les valeurs de hauteur de colonne h mesurées sont données dans le tableau ci-dessous, ainsi que le rapport $\Delta P/C$, en fonction de la concentration C :

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C(\text{kg.m}^{-3})$ | 1,6 | 2,32 | 3,2 | 4 | 5,12 | 7,06 | 9 |
| $h \text{ (m)}$ | $3,25 \times 10^{-3}$ | $4,95 \times 10^{-3}$ | $7,25 \times 10^{-3}$ | $9,4 \times 10^{-3}$ | $13,25 \times 10^{-3}$ | $21,2 \times 10^{-3}$ | $31,6 \times 10^{-3}$ |
| $\Delta P/C$ | 15,54 | 16,33 | 17,34 | 17,98 | 19,88 | 22,98 | 26,87 |

La courbe $\Delta P/C$ en fonction de C est donnée ci-dessous :



Exploiter le graphique ci-dessus pour déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n du polymère.

Base Nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
réseau SCEREN

Physique (24 points)

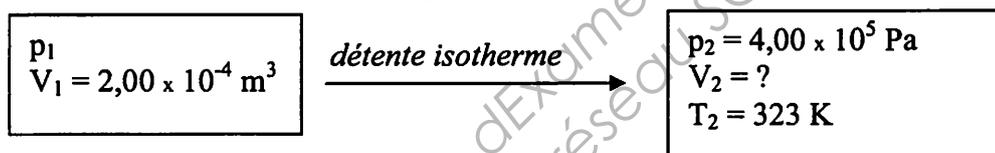
A. Étude d'un gaz propulseur d'une bombe aérosol (14 points)

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 Masse atomique molaire de l'azote : $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$
 Conversion : $1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3$

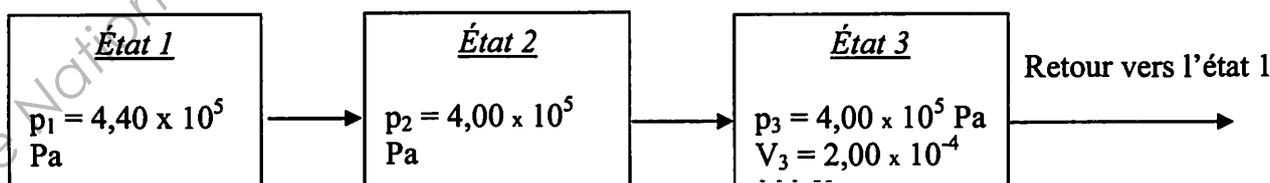
Une bombe aérosol de volume intérieur 300 mL, contient 100 mL de peinture et le reste du volume est occupé par le gaz propulseur, le diazote (N_2). La température à l'intérieur de la bombe est de 20°C et la pression du gaz propulseur est de $4,00 \times 10^5 \text{ Pa}$. Le gaz se comporte comme un gaz parfait.

- Donner l'équation d'état d'un gaz parfait en indiquant le nom et l'unité de chaque grandeur de cette équation.
- Calculer la quantité de matière de diazote $n(\text{N}_2)$ contenu dans cette bombe. En déduire la masse $m(\text{N}_2)$ correspondante de cette quantité de diazote.
- La température à l'intérieur de cette bombe aérosol est portée à 50°C . Calculer la nouvelle pression du diazote dans la bombe.
- À partir de la pression p_1 atteinte lorsque la température est égale à 50°C dans la bombe, on fait subir au gaz la transformation représentée par le schéma suivant :



Calculer le volume V_2 présent dans le récipient après la détente.

- Pour la suite de l'exercice, on prend une quantité de matière de diazote égale à $n(\text{N}_2) = 0,033 \text{ mol}$. On lui fait subir une succession de transformations qui lui permettent de décrire un cycle dont les étapes sont représentées par :



- Qualifier les transformations que subit le diazote N_2 en parcourant ce cycle.

- Sans respecter l'échelle, dans un repère $p = f(V)$, représenter l'allure du cycle décrit par le diazote N_2 au cours des différentes transformations.

5.3. Calculer le travail échangé entre le diazote N_2 et le milieu extérieur au cours de chaque transformation. En déduire le travail du cycle (W_{cycle}) et donner la nature du cycle (moteur ou récepteur).

5.4. Déterminer la variation de l'énergie interne du système (ΔU_{cycle}) au cours du cycle. Rappeler la relation qui traduit le premier principe de la thermodynamique et en déduire l'énergie thermique (chaleur) échangée par le diazote au cours du cycle (Q_{cycle}).

B - Écoulement permanent à travers un orifice (10 points)

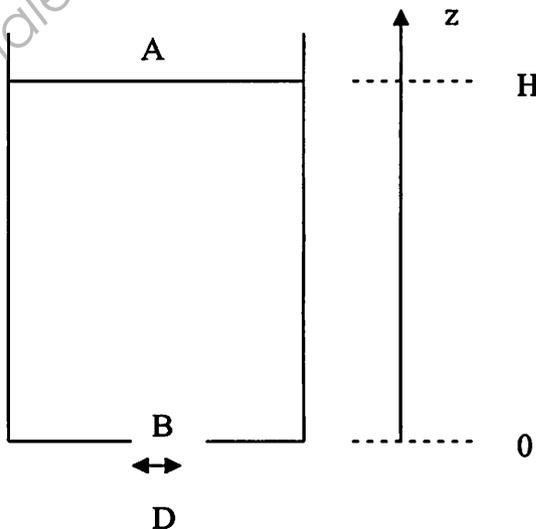
On utilise une cuve verticale représentée ci-dessous remplie d'eau ; on suppose que le niveau A dans la cuve est constant. Le fluide s'écoule par un trou de diamètre D situé dans le fond de la cuve. L'eau est considérée comme un fluide parfait incompressible.

Données

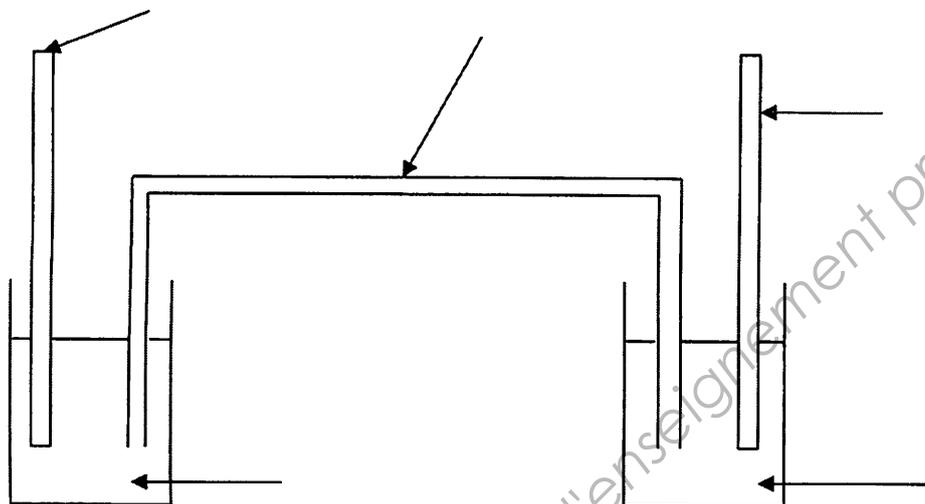
$$H = 0,85 \text{ m} ; D = 2,0 \text{ cm}$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3} ; g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$$

1. La relation de Bernoulli s'écrit $\rho \frac{v^2}{2} + \rho gz + p = c^{\text{ste}}$. Préciser la signification de chacun des termes.
2. La relation de Bernoulli peut aussi s'écrire $\frac{v^2}{2g} + z + \frac{p}{\rho g} = c^{\text{ste}}$. Appliquer cette expression de la relation entre les points A et B du fluide, et déterminer l'expression littérale de la vitesse v_B au niveau du trou de la cuve.
3. Calculer numériquement la vitesse v_B . En déduire le débit massique q_m au point B.
4. En fait, le débit massique réel est $0,92 \text{ kg.s}^{-1}$. Comparer avec la valeur déterminée dans la question précédente et donner une explication.
5. On explique en partie cette différence par une contraction de la veine liquide à la sortie de l'orifice. En déduire le diamètre D' de la veine liquide à la sortie de la cuve.



Annexe à rendre avec la copie

Figure 1 : La Pile**Figure 2** : Valeurs de la concentration en ions hydroxyde HO^-

| | | | | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| t (s) | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| G (mS) | 49,8 | 38,1 | 30,8 | 26,1 | 23,2 | 21,4 | 20,2 | 19,5 | 19 |
| $[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹) | 0,10 | 0,063 | 0,040 | 0,025 | 0,016 | 0,010 | 0,063 | 0,0041 | 0,0025 |
| ln $[\text{HO}^-]$ | | | | | | | | | |

Base Nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
réseau CEREN

ne i
écr
da

la
par
bar

Base Nationale des sujets d'examens de l'enseignement professionnel
réseau SCEREN

N°
.../...