

|                                       |
|---------------------------------------|
| <b>BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR</b> |
|---------------------------------------|

**PEINTURES  
ENCRES, 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 : 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.*

## CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

### **Exercice 1 : Étude structurale du titane (10 points)**

Le titane est utilisé pour les propriétés physiques (mécaniques, optiques...) et chimiques de certains de ses dérivés notamment :

- Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui est le meilleur pigment blanc actuellement disponible.
- Le métal (Ti) est utilisé dans l'aéronautique.

#### **Données numériques :**

Titane :  $Z = 22$  ;  $M = 48 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Volume d'une sphère :  $V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$ ,  $R$  rayon de la sphère.

1. Donner, sans la justifier, la configuration électronique du titane dans son état fondamental. A quelle famille d'éléments appartient-il dans la classification périodique ?
2. A partir de la configuration électronique de  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , que l'on déduira de celle de l'élément Ti, préciser le degré d'oxydation sous lequel un ion titane est le plus stable. Justifier la réponse.
3. Le titane cristallise sous deux formes allotropiques  $\text{Ti}_\alpha$  et  $\text{Ti}_\beta$ . Le  $\text{Ti}_\alpha$  correspond à un empilement d'atomes de type hexagonal compact.
  - 3.1. Connaissant le paramètre de la maille  $a = 413,5 \times 10^{-12} \text{ m}$  et sachant que  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ , calculer le volume de cette maille. On rappelle que la surface d'un hexagone régulier de paramètre  $a$  est donnée par  $S_{\text{hexagone}} = a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$ .
  - 3.2. Une maille hexagonale compacte comporte 6 atomes. Calculer la masse volumique  $\rho(\text{Ti}_\alpha)$  du titane  $\alpha$  en considérant toute la maille hexagonale compacte.
  - 3.3 A partir de cette valeur de  $\rho(\text{Ti}_\alpha)$ , justifier l'utilisation du titane dans l'aéronautique. On comparera pour cela cette valeur à celle du fer  $\rho(\text{Fe}) = 7530 \text{ kg.m}^{-3}$

4 Le titane  $\beta$  est obtenu à  $880^\circ\text{C}$  à partir du titane  $\alpha$ . Il correspond à un mode d'empilement cubique à faces centrées de paramètre  $a = 413,5 \times 10^{-12} \text{ m}$ .

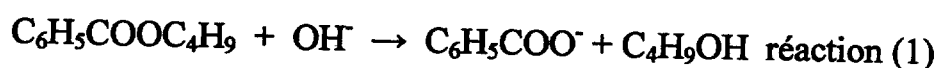
4.1. Représenter la maille cristalline du titane  $\beta$ .

4.2. Calculer le rayon de l'atome de titane dans cette structure.

4.3. En déduire la compacité de cette structure en assimilant les atomes à des sphères dures indéformables.

### **Exercice 2 : Saponification du benzoate de butyle (8 points)**

Le benzoate de butyle peut subir une réaction de saponification selon l'équation suivante :



La réaction est du premier ordre par rapport à l'ester et du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

On part des conditions initiales suivantes (date  $t = 0 \text{ s}$ ) :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9]_0 = [\text{OH}^-]_0 = C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

1. Quel est l'ordre global de la réaction ?
2. Quelle relation existe-t-il entre  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9]$  et  $[\text{OH}^-]$  à chaque instant  $t$  ?
3. Soit  $C$  la concentration en ions hydroxyde à un instant  $t$  et  $k$  la constante de vitesse de la réaction (1). Ecrire l'expression littérale de la loi de vitesse de la réaction de saponification en fonction de  $C$  et de  $k$ .
4. En intégrant l'équation différentielle obtenue à la question précédente, montrer que la concentration  $C$  s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k.t$$

A l'instant  $t_1 = 10 \text{ min}$ , on dose les ions hydroxyde restant dans la solution ; on utilise pour cela une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_a = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; il faut verser un volume  $V_a = 7,2 \text{ mL}$  de la solution d'acide pour doser un échantillon de volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$ .

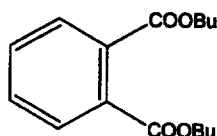
5. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer la concentration  $C_1$  en ion hydroxyde à la date  $t_1$ .
6. En déduire la constante de vitesse de la réaction (1).

# CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE

## I. Synthèse du DBP (13 points)

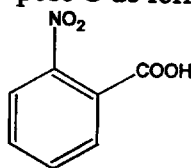
Le dibutylphthalate (DBP) était un plastifiant très utilisé dans l'industrie des plastiques. On le retrouve aussi dans les formulations de peintures et d'adhésifs. Il permet de diminuer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du mélange de matières premières pour augmenter la souplesse du film de peinture ou du joint de colle. Ce composé soupçonné d'être cancérigène est de moins en moins utilisé.

On souhaite réaliser la synthèse du DBP de formule:



La synthèse se fait à partir du benzène, grâce à l'enchaînement des réactions suivantes :

1. Le benzène subit une monoalkylation de Friedel et Kraft par le chlorométhane ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) en présence d'un catalyseur. On obtient un composé A.
  - 1.1 Écrire l'équation bilan de la réaction traduisant le passage du benzène au composé A.
  - 1.2 Donner la formule semi-développée et le nom du composé A.
  - 1.3 Proposer un catalyseur pour effectuer cette réaction d'alkylation.
2. Le composé A subit une nitration par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) en milieu acide sulfurique, on obtient 2 isomères B et B'.  
Donner la formule semi-développée des composés B et B'.
3. L'isomère ortho B est oxydé par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ) en milieu acide. On obtient le composé C de formule:



Le composé C est réduit par de la limaille de fer en milieu acide, le fer étant transformé en  $\text{Fe}^{2+}$ .

- 3.1 Donner les deux couples rédox mis en jeu lors de cette réaction.
- 3.2 Écrire les demi équations électroniques correspondantes.
- 3.3 Nommer le composé D obtenu.

4. Le composé D subit une réaction de Sandmeyer. Dans une première étape, D est soumis, en présence d'acide chlorhydrique, à l'action du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ). Cette première étape se fait à  $0^\circ\text{C}$  et permet d'obtenir un sel de diazonium E.

4.1 Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

4.2 Donner la formule semi-développée de E.

4.3 Dans une deuxième étape, le composé E subit une réaction de substitution en présence de cyanure de cuivre (I) ( $\text{CuCN}$ ) à  $50^\circ\text{C}$ .

Donner l'équation bilan de cette réaction.

5. F subit une réaction d'hydrolyse à chaud et en milieu acide pour aboutir à l'acide orthophtalique G.

5.1 Donner la formule semi-développée de l'acide orthophtalique.

5.2 Proposer une dernière étape (réactifs et conditions opératoires) pour passer de G au dibutylphthalate. Quel nom donne-t-on à ce type de réaction ?

## II. Synthèse d'un polyuréthane (5 points)

Hexaméthylène diisocyanate :  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$   $M = 168 \text{ g.mol}^{-1}$

Éthylène glycol :  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$   $M = 62 \text{ g.mol}^{-1}$

On fait réagir de l'hexaméthylène diisocyanate avec de l'éthylène glycol. Les réactifs sont en quantités stoechiométriques. On obtient à l'issue de la réaction 60 g d'un polymère contenant  $3 \cdot 10^{-4}$  moles de groupes OH.

1. Écrire la formule du polymère obtenu, en faisant apparaître son motif.
2. Préciser la nature des fonctions aux extrémités de chaîne.
3. Déterminer la masse moléculaire moyenne du polymère obtenu.
4. Calculer son degré de polymérisation.

# PHYSIQUE

## I - La loupe(13 points)

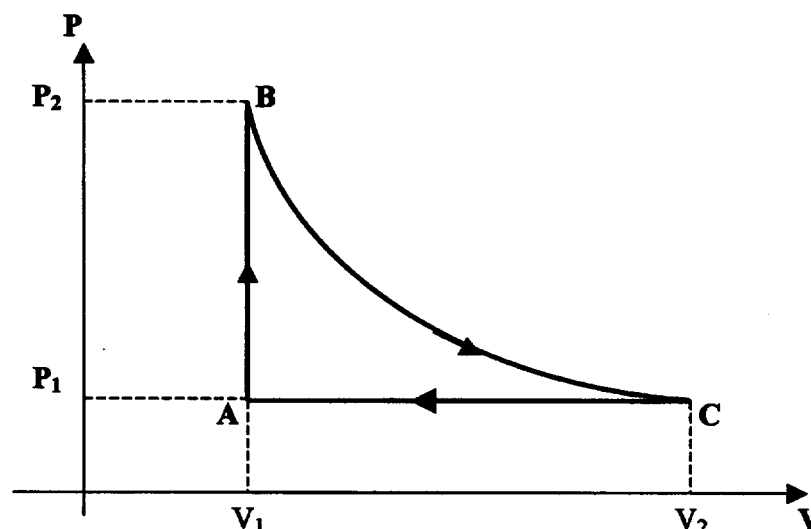
Une loupe est modélisée par une lentille mince convergente, de vergence 25 dioptries et de centre optique O. Elle est utilisée dans des conditions telles que l'image vue par l'observateur est agrandie et droite.

Les conditions de Gauss sont réalisées.

1. Rappeler ce que sont les conditions de Gauss.
2. Calculer la distance focale  $f'$  de la lentille.
3. Placer sur un schéma à l'échelle  $\frac{1}{2}$  les foyers principaux objet F et image F'. La lumière se propage de gauche à droite sur ce schéma.
4. On place un objet AB de 2 cm de haut à 3 cm en avant de la lentille. Le point A est sur l'axe optique et l'objet AB est perpendiculaire à cet axe.
  - 4.1. Construire l'image A'B' de l'objet AB.
  - 4.2. Déterminer graphiquement la position et la grandeur de l'image. On donnera pour cela les valeurs de  $\overline{A'B'}$  et  $\overline{OA'}$ .
  - 4.3. Peut-on recueillir cette image sur un écran ? Pourquoi ?
  - 4.4. Retrouver les valeurs de  $\overline{A'B'}$  et de  $\overline{OA'}$  à l'aide des formules de conjugaison.
  - 4.5. Calculer le grandissement  $\gamma$  du système.
5. Un œil placé en F' observe cette image sous l'angle  $\theta'$ .
  - 5.1. Calculer l'angle  $\theta'$  en radian.
  - 5.2. Sous quel angle  $\theta$ , exprimé en radian, l'œil placé à 25 cm de AB verrait-il cet objet sans la loupe ? L'angle  $\theta$  est faible, on utilisera l'approximation  $\tan \theta = \theta$ .
  - 5.3. Calculer le grossissement  $G = \frac{\theta'}{\theta}$  de la loupe.

## II Le cycle de Lenoir (11 points)

Le fonctionnement des premiers moteurs à combustion interne peut être décrit par un cycle de Lenoir. Dans ce modèle, la quantité de matière de carburant liquide est négligée et chaque mélange air – carburant ou mélange air - gaz brûlés est considéré comme un gaz parfait. Les différentes étapes du fonctionnement du moteur sont représentées dans le diagramme volume V- pression P figurant ci-après :



Il y a admission du mélange air – carburant dans le cylindre et ce mélange de volume  $V_1$  et température  $T_1$  se trouve initialement à la pression  $P_1$ . Son état est représenté par le point  $A(P_1, V_1, T_1)$  dans le diagramme.

- La combustion du carburant (phase d'explosion), provoque une augmentation brutale de la pression de la valeur  $P_1$  à la valeur  $P_2$  à volume constant et cela fournit un transfert thermique  $Q_1$  ; à la fin de la phase d'explosion, les gaz sont à la température  $T_2$ . Leur état est représenté par le point  $B(P_2, V_1, T_2)$  ;
- Les gaz se détendent ensuite de manière adiabatique jusqu'à l'état représenté par le point  $C(P_1, V_2, T_3)$  avec  $V_2 > V_1$  ;
- Le mélange se refroidit à la pression constante  $P_1$ , les gaz s'échappent du cylindre et sont remplacés par un nouveau mélange gazeux. Un nouveau cycle recommence.

Données concernant le gaz parfait :

- le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant (appelé coefficient  $\gamma$ ) est constant.
- La capacité thermique molaire à volume constant s'exprime par :  $C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ ,  $R$  est la constante des gaz parfaits

1. Comment qualifier les transformations AB et CA ?
2. Donner l'équation d'état des gaz parfaits en l'appliquant à une mole de gaz.
  - 3.1. Rappeler l'expression du premier principe de la thermodynamique.
  - 3.2. En déduire l'expression du travail échangé par une mole de gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique, en fonction de la variation de température et de la capacité thermique molaire à volume constant.
4. Montrer que le travail  $W$  échangé par une mole de gaz parfait au cours du cycle est de la forme :
5. Exprimer le transfert thermique  $Q_1$ , en fonction des constantes  $R$  et  $\gamma$  et des températures  $T_1$  et  $T_2$ .
6. Le rendement  $r$  de ce moteur est défini par l'expression  $r = -W/Q_1$ .  
Montrer que  $r$  peut s'écrire sous la forme :

$$r = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$$