

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2024

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

Sciences physiques et chimiques en laboratoire

Jeudi 12 septembre 2024

Durée de l'épreuve : **3 heures**

*L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue », est autorisé.*

Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce sujet comporte 14 pages numérotées de 1/14 à 14/14.

Les pages 13 et 14 sont à rendre avec la copie.

AUTOUR DU NYLON

Le nylon est un polyamide obtenu par polycondensation d'un diacide carboxylique et d'une diamine. Il a été synthétisé pour la première fois en 1935 par le chimiste américain Wallace Hume Carothers. Rendu populaire en 1940 avec la sortie des bas nylon, il est aujourd'hui très utilisé pour la fabrication de vêtements, mais également dans d'autres domaines comme celui de l'automobile ou de la pêche.



Wallace Hume Carothers
Source : www.sciencehistory.org

Nous nous intéressons dans ce sujet au nylon-6,6.

Partie	Titre	Parties du programme abordées	Barème
Partie A	Étude d'une nouvelle voie d'obtention du nylon	<ul style="list-style-type: none">• Synthèses chimiques	8 points
Partie B	Régulation de température lors de la polymérisation	<ul style="list-style-type: none">• Boucle de régulation• Transferts thermiques• Capteur	5 points
Partie C	Contrôle du diamètre des fibres de nylon	<ul style="list-style-type: none">• Diffraction des ondes	7 points

PARTIE A – Étude d'une nouvelle voie d'obtention du nylon (8 points)

Une nouvelle voie de synthèse du nylon-6,6 a été découverte en 1996. Ce procédé repose sur la synthèse d'un précurseur du polymère, noté AME-6,6.

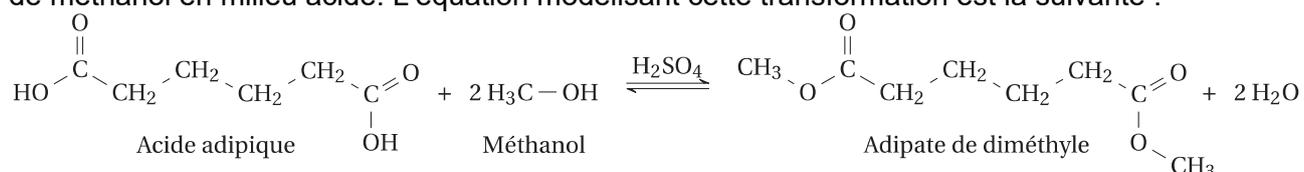
Nous étudions les deux premières étapes de cette synthèse : la préparation de l'adipate de diméthyle (étape 1) puis la synthèse de l'AME-6,6 (étape 2).

Document 1 : données

Espèce chimique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Pictogrammes de sécurité
Acide adipique	146,15	1,36	338	
Méthanol	32,04	0,79	65	
Adipate de diméthyle	174,14	1,06	227	
Acide sulfurique	98,08	1,83	335	

Étude de l'étape 1 : obtention de l'adipate de diméthyle

L'adipate de diméthyle est préparé par estérification. L'acide adipique est mis à réagir avec un excès de méthanol en milieu acide. L'équation modélisant cette transformation est la suivante :



Mode opératoire

Le montage utilisé lors de cette estérification est préalablement séché. Dans un ballon de 250 mL sont introduits :

- 14,62 g d'acide adipique (pur) ;
- 80 mL de méthanol ;
- 4 mL d'acide sulfurique, H₂SO₄(ℓ), concentré.

Le mélange est porté à reflux pendant 15 heures à basse température (θ ≈ 50 °C). Après refroidissement à température ambiante, le méthanol restant est évaporé sous pression réduite. Le mélange restant est de couleur brune et d'aspect huileux. Après purification, nous obtenons une masse m_a de valeur 8,03 g d'adipate de diméthyle.

A.1. Indiquer la signification des pictogrammes de sécurité de l'acide adipique.

A.2. Sur le **document-réponse** à rendre avec la copie :

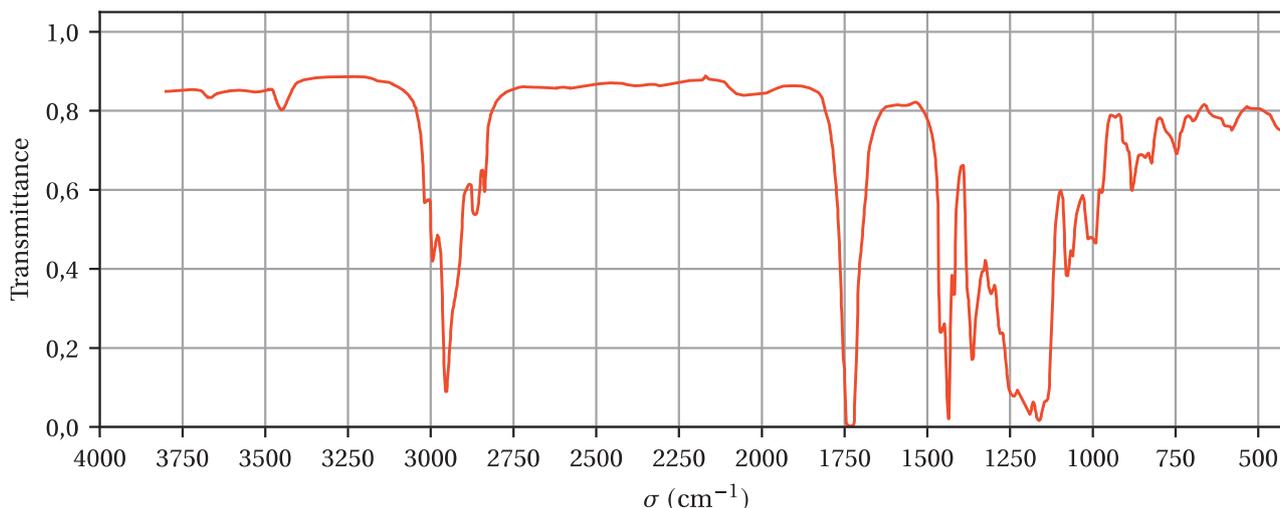
- Nommer les trois montages donnés.
- Légender **uniquement** le montage utilisé pour cette synthèse.
- Indiquer l'entrée et la sortie de l'eau au niveau du réfrigérant.

A.3. Donner le rôle de l'acide sulfurique dans cette transformation.

A.4. Justifier l'intérêt de faire la synthèse à basse température (environ 50 °C).

A.5. Vérifier à l'aide de calculs que le méthanol est bien introduit en excès et proposer une explication à ce choix.

Après l'étape de purification, nous réalisons le spectre infrarouge (IR) du produit obtenu :



Spectre IR de l'échantillon réalisé en phase condensée

Document 2 : extrait d'une table des nombres d'onde des vibrations en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (en cm^{-1})
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$ (trigonal)	Élongation	3030–3100
$\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}$ (tétraogonal)	Élongation	2850–2970
O–H alcool	Élongation	3200–3600 (large)
O–H acide carboxylique	Élongation	2500–3200 (large)
C=O ester	Élongation	1735–1750
C=O aldéhyde / cétone	Élongation	1700–1740
C=O acide carboxylique	Élongation	1700–1725
C=C	Élongation	1620–1690

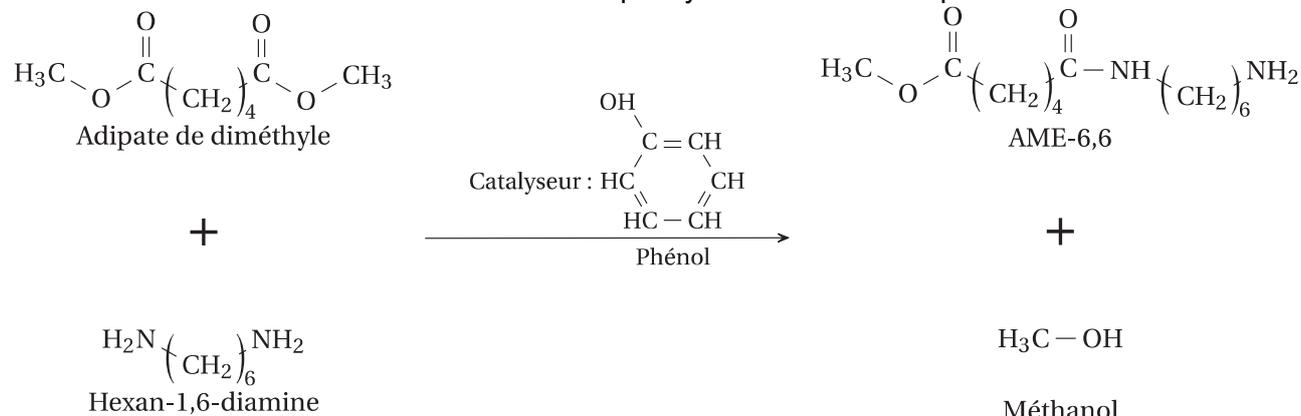
A.6. À l'aide du spectre IR ci-dessus, vérifier que l'échantillon obtenu est correctement purifié.

A.7. Déterminer la valeur du rendement atteint lors de cette transformation. Commenter la valeur obtenue.

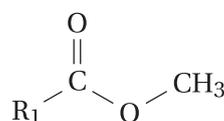
Étude de la deuxième étape : préparation du précurseur AME-6,6

Cette étape est une amidation qui précède la polymérisation. La réaction est catalysée par le phénol (catalyse acide).

La réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu à cette étape est :



Pour simplifier, nous noterons l'adipate de diméthyle



et l'hexan-1,6-diamine R_2-NH_2 .

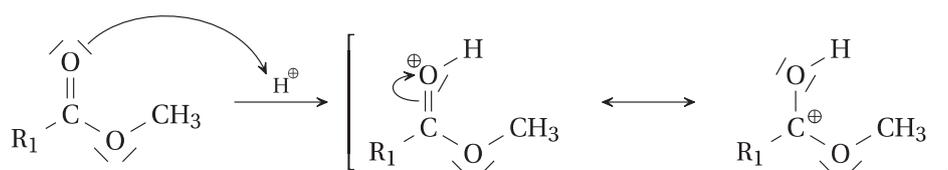
Le phénol, noté AH, est capable de céder dans le milieu réactionnel les protons (H^+) qui vont catalyser la transformation.

A.8. Indiquer si le phénol est un acide ou une base au sens de Brønsted. Justifier en écrivant la demi-équation acido-basique qui modélise ce transfert de proton.

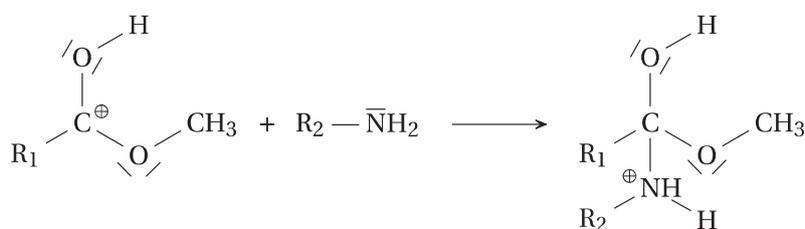
A.9. Sur le **document-réponse** à rendre avec la copie, entourer les 3 groupes caractéristiques de l'AME-6,6 puis nommer les fonctions chimiques correspondantes.

Nous nous intéressons seulement aux 3 premières étapes du mécanisme réactionnel se produisant lors de la synthèse du AME-6,6.

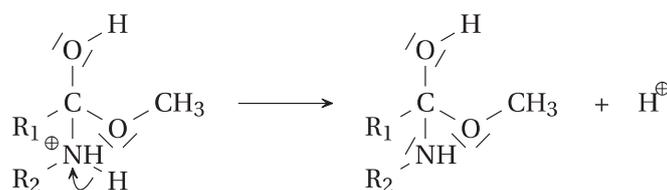
Étape 1 :



Étape 2 :



Étape 3 :



A.10. Compléter les éléments suivants sur le **document-réponse** à rendre avec la copie.

- En utilisant le modèle des flèches courbes, représenter le transfert d'électrons permettant d'expliquer la formation du produit de l'étape 2.
- Indiquer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination) correspondant à l'étape 2.

A.11. À partir des trois premières étapes du mécanisme réactionnel, vérifier que le rôle des protons (H^+) est compatible avec le caractère d'un catalyseur.

Document 3 : la méthode VSEPR

La méthode VSEPR permet de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules (ou ions) du type :



où **A** désigne l'atome central qui est lié à **n** atomes **X** et qui possède **p** doublets non liants **E**.

Exemples de géométries les plus courantes :

Type de molécule ou d'ion	AX_2	AX_3	AX_4	AX_3E_1	AX_2E_2
Géométrie	Linéaire	Trigonale plane	Tétraédrique	Pyramidale trigonale	Angulaire (coudée)

A.12. Indiquer, selon la méthode VSEPR, la géométrie autour de carbone central du carbocation présent à l'étape 2.

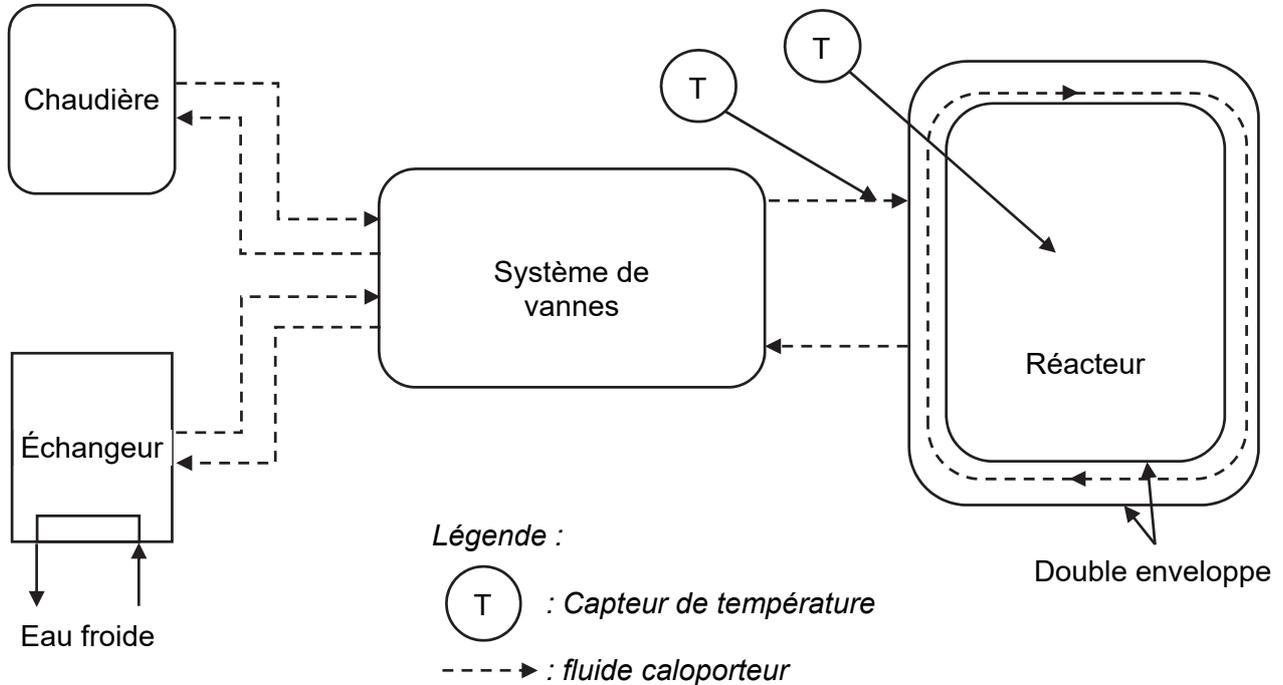
À la fin de l'étape 2, le milieu réactionnel présente un mélange de deux énantiomères en proportion équimolaire.

A.13. Donner le nom de ce mélange.

PARTIE B – Régulation de température lors de la polymérisation (5 points)

Nous nous intéressons à un pilote de laboratoire permettant de mettre en œuvre et de contrôler les procédés de synthèse de polyamides en milieu fondu. Seule une partie simplifiée de l'installation est étudiée.

Schéma de principe de l'installation



Dans le réacteur, le contrôle de la température est primordial car l'intervalle de température entre la fusion du nylon-6,6 (260 °C à 265 °C) et sa dégradation (290 °C) est relativement étroit. Le réacteur est chauffé par un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe.

La régulation permet de chauffer ou de refroidir la double enveloppe du réacteur en faisant passer le fluide caloporteur soit directement dans la chaudière, soit dans un échangeur.

Le contrôle de la température du fluide est réalisé à l'aide de plusieurs sondes de température PT100. Lors de la phase finale de la synthèse, l'opérateur souhaite que la température du fluide caloporteur soit égale à 278 °C lorsqu'il pénètre dans la double enveloppe du réacteur.

La chaudière doit permettre de fournir l'énergie thermique nécessaire au chauffage du réacteur. Pour cette installation, le fluide caloporteur entre dans la chaudière avec une température $\theta_e = 270$ °C. Il reçoit alors une puissance thermique $\Phi_F = 19,0$ kW.

Données

- La relation donnant l'énergie thermique échangée Q (en J) est :

$$Q = m \cdot c \cdot (\theta_f - \theta_i) \quad \left| \begin{array}{l} m : \text{masse du corps (en kg)} \\ c : \text{capacité thermique en masse du corps (en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}\text{)} \\ \theta_f \text{ et } \theta_i : \text{températures finale et initiale (en } \text{°C}\text{)} \end{array} \right.$$

- La puissance thermique échangée (aussi appelée flux thermique) Φ (en W) correspond à l'énergie thermique échangée par unité de temps, soit :

$$\Phi = \frac{Q}{\Delta t} \quad \left| \begin{array}{l} Q : \text{énergie thermique échangée (en J)} \\ \Delta t : \text{durée de l'échange (en s)} \end{array} \right.$$

- Une pompe assure la circulation du fluide caloporteur dans l'installation ; le débit en volume est $q_V = 7,00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.
- Le fluide caloporteur, considéré comme incompressible, est le Therminol® 66 dont les caractéristiques à 270 °C sont :
 - masse volumique : $\rho = 832 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
 - capacité thermique en masse du fluide : $c = 2,45 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

Source : <https://www.therminol.com/fluides-caloporteurs>

- B.1.** Montrer que le débit en masse du fluide dans l'installation est $q_m = 1,62 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'aide du débit en volume.
- B.2.** Donner la relation entre le débit en masse q_m , la masse du fluide m et la durée d'écoulement Δt .
- B.3.** Montrer que l'expression permettant de calculer la température θ_s du fluide à la sortie de la chaudière est :

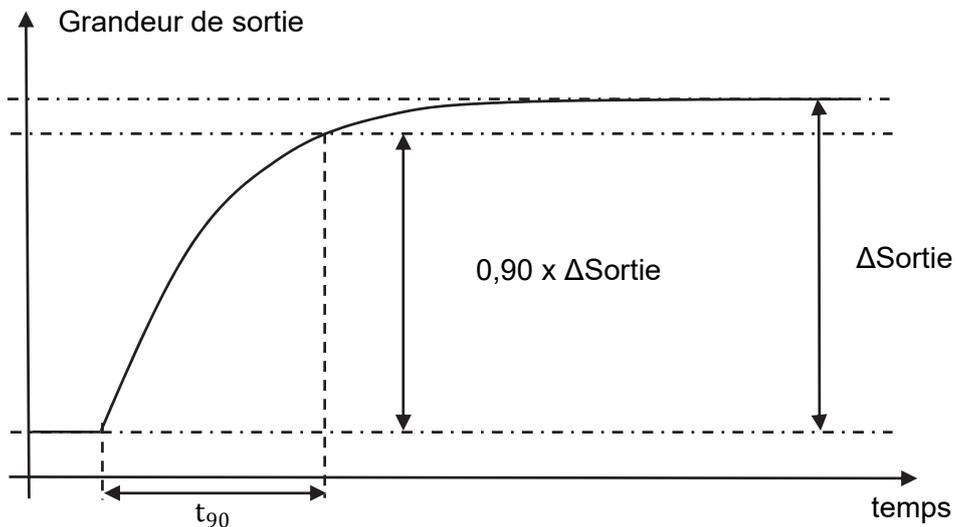
$$\theta_s = \frac{\Phi_F}{q_m \cdot c} + \theta_e$$

- B.4.** Calculer la valeur de la température du fluide à la sortie de la chaudière. Commenter la valeur obtenue et proposer une modification qualitative du débit du fluide pour respecter la consigne de 278 °C.

Comme indiqué précédemment, la température de travail correspond à l'intervalle entre la fusion et la dégradation du polymère. Pour rester dans ce petit intervalle, le temps de réponse à 90 % de la sonde PT100 est un paramètre important et il doit être, pour cette installation, inférieur à 20 secondes.

Document 4 : temps de réponse

Le temps de réponse, t_{90} , à 90 % correspond à la durée nécessaire pour que la grandeur de sortie augmente à partir de sa valeur initiale de 90 % de sa variation totale Δ Sortie.



Document 5 : relation caractéristique d'une sonde PT100

La valeur de la résistance d'une PT100 dépend de la température selon la relation suivante :

$$R = 0,385 \times \theta + 100 \quad \text{avec } R : \text{résistance en } \Omega$$

$$\theta : \text{température en } ^\circ\text{C}$$

Pour déterminer le temps de réponse de la sonde PT100, nous soumettons la sonde à un échelon de température : la sonde est placée dans une enceinte dont la température est constante (24,0 °C) puis très rapidement la sonde est placée dans une enceinte dont la valeur de la température est de 70,0 °C.

Nous réalisons l'acquisition permettant de mesurer la température donnée par la sonde PT100 en fonction du temps à l'aide d'une carte microcontrôleur.

Extrait de code téléversé sur la carte :

```

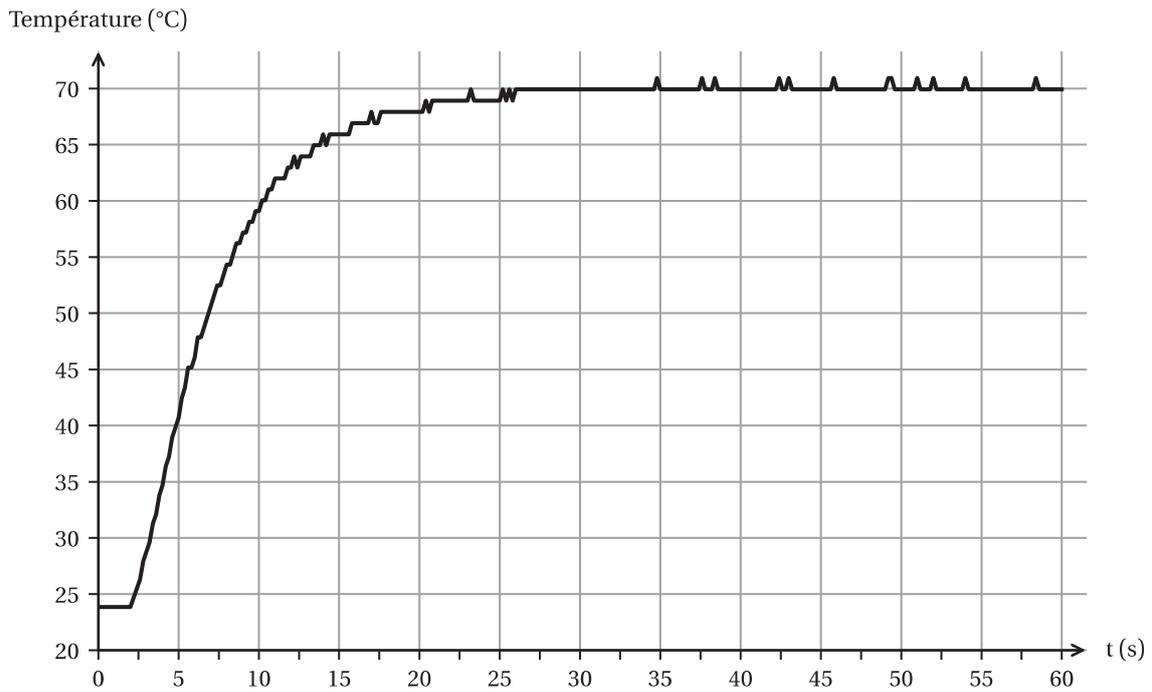
1  N = analogRead(A0) ; // entrée analogique pour mesurer la tension
2  U = 5.0*N/1023      ; // calcul de la tension
3  R = U*100/(5.0-U)  ; // calcul de la résistance
4  theta =            ; // relation entre la température theta et R

```

B.5. À l'aide de l'extrait du code ci-dessus :

- déterminer l'entrée analogique de la carte du microcontrôleur permettant de mesurer la tension aux bornes de la PT100 ;
- écrire la ligne de code n°4 permettant de calculer la température de la sonde en fonction de la résistance R.

La courbe obtenue lors de cette expérience est alors :

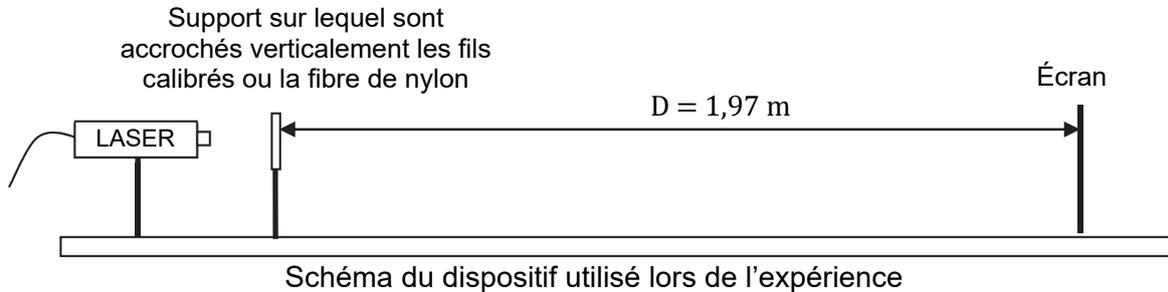


B.6. En s'appuyant sur le graphique obtenu lors de l'expérience et en détaillant la démarche suivie, déterminer la valeur du temps de réponse à 90 % de ce capteur de température. Commenter la valeur obtenue en supposant que le temps de réponse est indépendant des conditions d'utilisation.

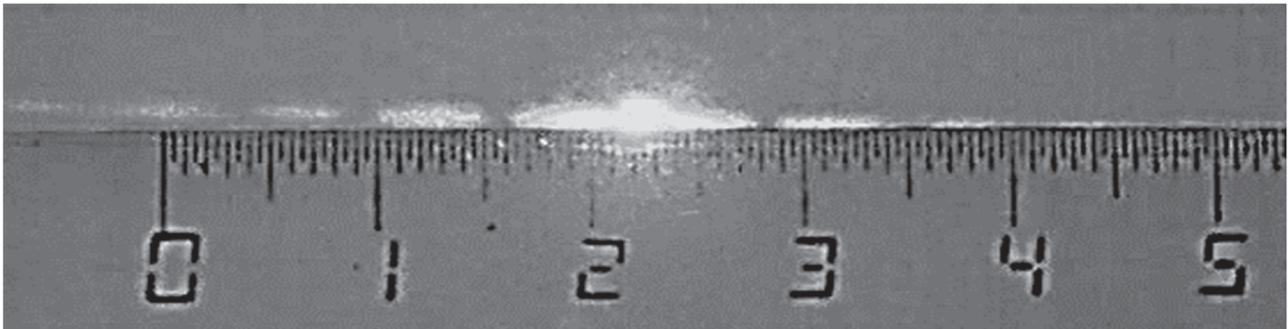
PARTIE C – Contrôle du diamètre des fibres de nylon (7 points)

Nous étudions dans cette partie une méthode de mesure du diamètre d'une fibre de nylon réalisable par un élève en séance de travaux pratiques.

Pour vérifier le diamètre des fibres synthétiques, nous pointons sur celles-ci un LASER dont la fréquence est $f = 5,64 \times 10^{14}$ Hz.



Sur l'écran, la fibre de nylon étudiée forme la figure suivante (la graduation principale est en cm) :



Données

- La célérité de la lumière dans l'air vaut approximativement $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Intervalles de longueur d'onde du spectre visible avec les couleurs correspondantes :

Couleur	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Longueur d'onde (nm)	380 à 450	450 à 490	490 à 570	570 à 585	585 à 620	620 à 670

C.1. Nommer le phénomène physique utilisé dans cette expérience.

C.2. Détermination de quelques caractéristiques du LASER.

- Montrer que la valeur de la longueur d'onde de ce LASER dans l'air est de $\lambda = 532 \text{ nm}$.
- Donner, en justifiant, la couleur de ce LASER.

C.3. Déterminer avec le plus grand soin possible la largeur L_N de la tâche centrale.

Un étalonnage est réalisé à partir de 5 fils dont le diamètre d est connu.

Pour chaque fil étalon, nous mesurons la largeur L de la tâche centrale. La mesure de L s'effectue grâce à l'analyse, dans un logiciel de traitement d'image, d'une photographie de l'écran. Les résultats sont rassemblés dans le tableau de mesures ci-dessous :

d (μm)	38,0	50,0	76,0	100	150
L (cm)	5,20	4,00	2,55	2,00	1,35

La courbe $L = f\left(\frac{1}{d}\right)$ est réalisée à partir d'un traitement des mesures précédentes et on la modélise par la relation suivante : $L = k \times \frac{1}{d}$ (**voir graphique sur le document réponse, page 14**).

C.4. Tracer la droite compatible avec le modèle et qui s'accorde le mieux aux mesures. Calculer la valeur du coefficient directeur.

C.5. Déterminer, en détaillant la méthode et en complétant le **document-réponse** à rendre avec la copie, la valeur du diamètre d_N du nylon.

Données

La relation permettant d'obtenir la valeur de l'incertitude-type $u(d_N)$ sur le diamètre de la fibre d_N est :

$$u(d_N) = d_N \cdot \sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 + \left(\frac{u(L_N)}{L_N}\right)^2}$$

avec :

- la longueur d'onde du LASER : $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $u(\lambda) = 5 \text{ nm}$;
- l'écart fil-écran : $D = 1,97 \text{ m}$ et $u(D) = 0,01 \text{ m}$;
- on estimera l'incertitude-type $u(L_N) = 0,1 \text{ cm}$ sur la largeur de la tâche.

C.6. Calculer l'incertitude-type $u(d_N)$ associée à la valeur du diamètre d_N du nylon.

Document 6 : comparaison du résultat d'une mesure et de la valeur de référence

On dispose de deux valeurs :

- résultat d'une mesure x_{exp} et son incertitude-type $u(x_{\text{exp}})$;
- valeur de référence x_{ref} (valeur tabulée ou valeur donnée par le constructeur).

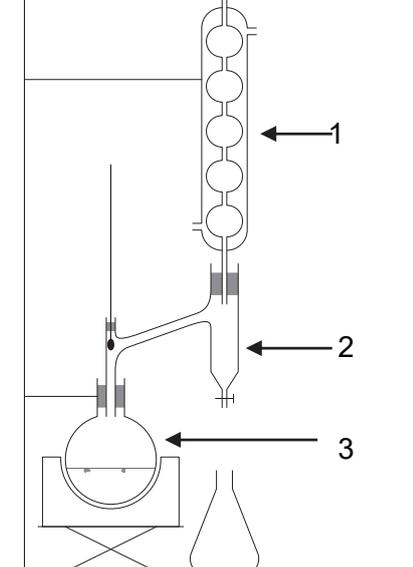
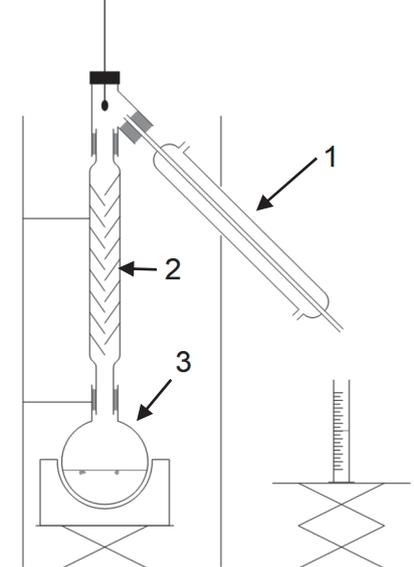
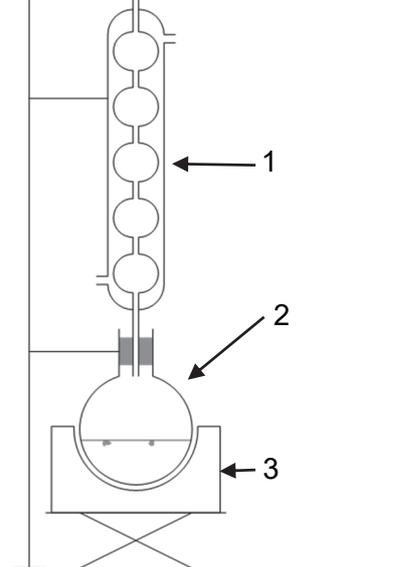
Pour comparer ces valeurs, il faut calculer l'écart normalisé (ou z-score) E suivant :

$$E = \frac{|x_{\text{ref}} - x_{\text{exp}}|}{u(x_{\text{exp}})}$$

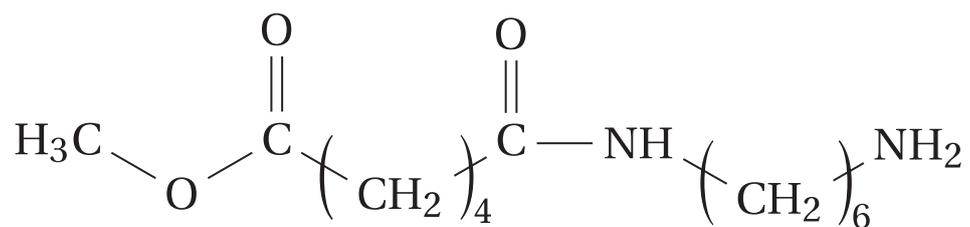
- si $E \leq 2$ alors nous considérons que les deux valeurs sont compatibles ;
- si $E > 2$ alors les valeurs ne sont pas compatibles.

C.7. Le fabricant de polymère indique que les fibres ont un diamètre $d_{\text{ref}} = 120 \mu\text{m}$. Vérifier, en justifiant clairement votre démarche, si la fibre analysée est conforme à l'indication du fabricant.

Question A.2.

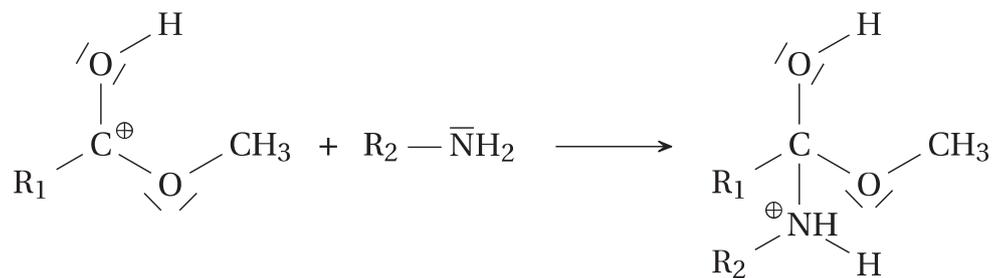
		
<p>Nom :</p>	<p>Nom :</p>	<p>Nom :</p>
<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>	<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>	<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>

Question A.9.



AME-6,6

Question A.10.



Type de réaction	
-------------------------	--

Questions C.4. et C.5.

