BTS CHIMIE 2004

EXERCICE 1 (10 points)

On étudie la cinétique, à 100^{o}C, de la substitution de l'atome de chlore de l'acide monochloroacétique par OH^- selon la réaction :

$$Cl - CH_2COO^- + OH^- \rightarrow HO - CH_2COO^- + Cl^-$$

à l'instant $t = 0$, les concentrations des réactifs sont :

$$[OH^-]_0 = a \text{ et } [Cl - CH_2COO^-]_0 = \frac{a}{2}, \text{ où } a \text{ est un réel donné tel que } a > 0$$

de même à l'instant t : $[OH^-] = a$ - $x(t)$ et $[Cl - CH_2COO^-] = \frac{a}{2}$ - $x(t)$, avec $0 \leqslant x(t) < \frac{a}{2}$

à l'instant t, le rendement de la réaction vaut $r(t) = \dfrac{x(t)}{a/2}$

On admet que la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[Cl - CH_2COO^-].[OH^-]$$

où k est une constante liée à la réaction avec t s'exprimant en secondes.

PARTIE A : Étude théorique

1. Établir l'équation différentielle, notée (E), liant $\dfrac{dx}{dt}$, a et k.

2. Trouver les constantes λ et μ , exprimées en fonction de a, telles que :

pour tout x de l'intervalle $\left[0, \frac{a}{2}\right[$, $\qquad \dfrac{2}{(a-x)(a-2x)} = \dfrac{\lambda}{a-x} + \dfrac{\mu}{a-2x}$

3. Montrer que la solution de l'équation différentielle (E) vérifiant la condition initiale $x(0) = 0$ est telle que :

$$\ln\left(\frac{a - x(t)}{a - 2x(t)}\right) = \frac{ak}{2}t$$

où ln est la fonction logarithme népérien.

4. Montrer que

$$r(t) = \frac{2\left(1 - e^{At}\right)}{1 - 2e^{At}}$$

où $A = \dfrac{ak}{2}$ et r désigne le rendement de la réaction.

5. On considère dans cette question que $A = 8.10^{-4}$. Déterminer alors le temps t (arrondi à la seconde) pour lequel le rendement $r(t)$ de la réaction est égal à 0,9.

PARTIE B : Exploitation de résultats expérimentaux - détermination de k

On donne $a = 1{,}65 mol.L^{-1}$.

En posant $y(t) = \ln\left(\dfrac{a - x(t)}{a - 2x(t)}\right)$, on obtient les résultats expérimentaux suivants :

t (en secondes)	0	150	300	900	1200	1500	1800	2100	2400
$y(t)$	0	0,097	0,222	0,688	0,902	1,130	1,408	1,550	1,938

1. Déterminer l'équation de la droite des moindres carrées sous la forme : $y = mt + p$ où m et p sont des coefficients réels. m sera donné avec une précision de 10^{-6} et p avec une précision de 10^{-3}.

2. En estimant que p est très proche de 0, et en utilisant le résultat de la modélisation de la 3^e question de la partie A, déterminer une valeur approchée de la constante k de la réaction.

EXERCICE 2 (10 points)

Étude expérimentale d'une colle à prise chimique.

Un fabricant met au point une nouvelle colle à prise chimique (par polymérisation). Durant la phase de collage, la résistance à la traction de la colle augmente de façon significative jusqu'à une valeur maximale. Le fabricant veut étudier la « durée de prise », c'est à dire la durée nécessaire pour que la résistance de la colle atteigne les trois quarts de sa valeur maximale.

Partie A

Le fabricant étudie l'influence de deux facteurs, la température et l'humidité ambiantes, sur la durée de prise de la colle. Il note X_1 (resp. X_2) la variable qui associe au facteur température (resp. humidité) son niveau, et Y la durée de prise étudiée (exprimée en minutes). Il procède à un plan d'expérience factoriel 2^2 dont les résultats figurent ci-dessous.

Tableau 1 :

Température X_1	HumiditéX_2	Durée de prise Y
18^oC	faible	11 min
22^oC	faible	9 min
18^oC	forte	10 min
22^oC	forte	13 min

niveau	-1	+1
température	18^oC	22^oC
humidité	faible	forte

Le modèle retenu pour Y est un modèle polynomial du type :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + \varepsilon$$

1) Reproduire et compléter la matrice complète des expériences et des effets, construite selon l'algorithme de Yates :

Expérience	Moyenne	X_1	X_2	X_1X_2	Y
1					
2					
3					
4					
Effets	a_0	a_1	a_2	a_{12}	

2) Calculer les estimations ponctuelles des effets principaux et de l'interaction.

Écrire l'équation du modèle de Y en fonction de X_1 et X_2.

3) Interprétation des effets :

a. Peut-on négliger l'interaction ?

b. À la température de 20^oC ($X_1 = 0$) comment varie la durée de prise lorsque l'humidité varie du niveau faible à fort ?

Partie B

Le fabricant effectue une deuxième campagne de mesures : il fait réaliser 100 collages indépendants, dans des conditions de température variables entre 18^oC et 22^oC.

Les résultats sont donnés ci-dessous (durées en minutes).

Tableau 2 :

Durée de prise	[8,5;9[	[9;9,5[	[9,5;10[	[10;10,5[	[10,5;11[	[11;11,5[	[11,5;12[	[12;12,5[	[12,5;13[
Effectif	0	6	9	17	22	27	13	4	2

1) Calculer la moyenne $\overline{x}$ et l'écart type s de la série de mesures du tableau 2 (on donnera $\overline{x}$ à 0,01 près et s à 0,1 près).

2) On admet ici que la durée de prise est une variable aléatoire X suivant une loi normale de moyenne μ inconnue et d'écart-type $\sigma = 0{,}8$.
On note $\overline{X}$ la variable aléatoire qui à une série quelconque de 100 collages indépendants associe sa durée moyenne de prise.

Donner la loi de probabilité de $\overline{X}$ en fonction de μ et σ.

3) Le fabricant construit un test bilatéral pour tester l'hypothèse nulle H_0 : « $\mu = 10{,}75$ » au seuil de signification de 95%.

L'hypothèse alternative est donc H_1 : « $\mu \neq 10{,}75$ ».

a) Sous l'hypothèse H_0, déterminer la valeur arrondie à 0,01 près du réel h telle que :

$$P(\mu - h \leqslant \overline{X} \leqslant \mu + h) = 0{,}95$$

b) En déduire l'intervalle d'acceptation de l'hypothèse H_0 au seuil de signification de 95%.

c) Énoncer la règle de décision du test.

d) Appliquer le test à la série de mesures du tableau 2 et conclure.