

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 19 pages numérotées de 1 à 19 et une annexe A3 à rendre avec la copie.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

LA CHIMIE ET LE SPORT

La chimie est omniprésente dans le sport et n'a de cesse de contribuer à son développement : de la perche en bois à celle en polyester renforcée de fibre de verre, de la voile de parachute en coton à celle en polyamide, des cadres de vélo en acier à ceux en fibre de carbone ou encore des pneus en caoutchouc naturel aux pneus en caoutchouc butyle, en passant par la chimie pharmaceutique préventive et curative, la conception de tenues et d'équipement toujours plus légers et résistants grâce à de nouveaux matériaux de synthèse, la chimie permet d'améliorer sans cesse les performances et la sécurité des sportifs, repoussant les limites des sports extrêmes.

Ce sujet propose de mettre en avant quelques aspects de la chimie intervenant dans différentes pratiques sportives.

Le sujet comporte **trois parties indépendantes** dont toutes les **sous-parties sont également indépendantes**.

La première partie porte sur le traitement des eaux de piscine par les procédés d'oxydation avancée. La deuxième partie s'intéresse aux différents modes d'éclairage utilisés en spéléologie. Enfin, une dernière partie étudie la synthèse d'un polymère biosourcé aux multiples applications qui se retrouve notamment dans les semelles de chaussures des athlètes ou encore les selles de vélo.

Toutes les données nécessaires à la résolution du sujet sont regroupées en fin d'énoncé.

I. Traitement des eaux de piscine

A. Principe du procédé d'oxydation avancée

La pratique de la natation en toute sécurité nécessite un traitement régulier des eaux de piscine pour éliminer toutes traces de bactéries, germes, virus et matières organiques par un processus d'oxydation. Cette partie s'intéresse au procédé d'oxydation avancée dont l'objectif est de produire *in situ* des radicaux hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ très réactifs qui dégradent efficacement tous types de composés organiques présents en solution aqueuse. Ces radicaux peuvent être générés par l'utilisation d'ozone, de peroxyde d'hydrogène ou encore par irradiation UV de l'eau. Ce procédé est donc plus écologique et moins nocif que le traitement classique au chlore.

La dégradation de composés organiques présents en solution aqueuse par différents agents oxydants a été étudiée par l'équipe de Gimenez¹. Dans un premier temps, l'étude porte sur la dégradation d'un substrat organique S, modélisé par le phénol, par action de l'ozone O_3 . On notera $[S]$ la concentration en substrat à un instant t et $[S]_0$ la concentration initiale en substrat. Les chercheurs ont effectué un suivi cinétique de la dégradation du phénol par l'ozone avec $[S]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en maintenant la concentration en ozone dissous constante. La loi de vitesse supposée est :

$$v = k [\text{O}_3]^a [\text{S}]^b$$

Q 1. Au vu des conditions opératoires utilisées, simplifier l'expression de la loi de vitesse de la dégradation du phénol par l'ozone.

Q 2. Établir l'expression littérale de la concentration en substrat $[S]$ en fonction du temps en distinguant les cas pour lesquels l'ordre partiel par rapport au substrat S vaut 0, 1 et 2.

Les auteurs ont tracé l'évolution temporelle de la grandeur $\ln([S]/[S]_0)$ qui admet une modélisation linéaire (figure 1) permettant de valider un ordre partiel 1 par rapport au substrat.

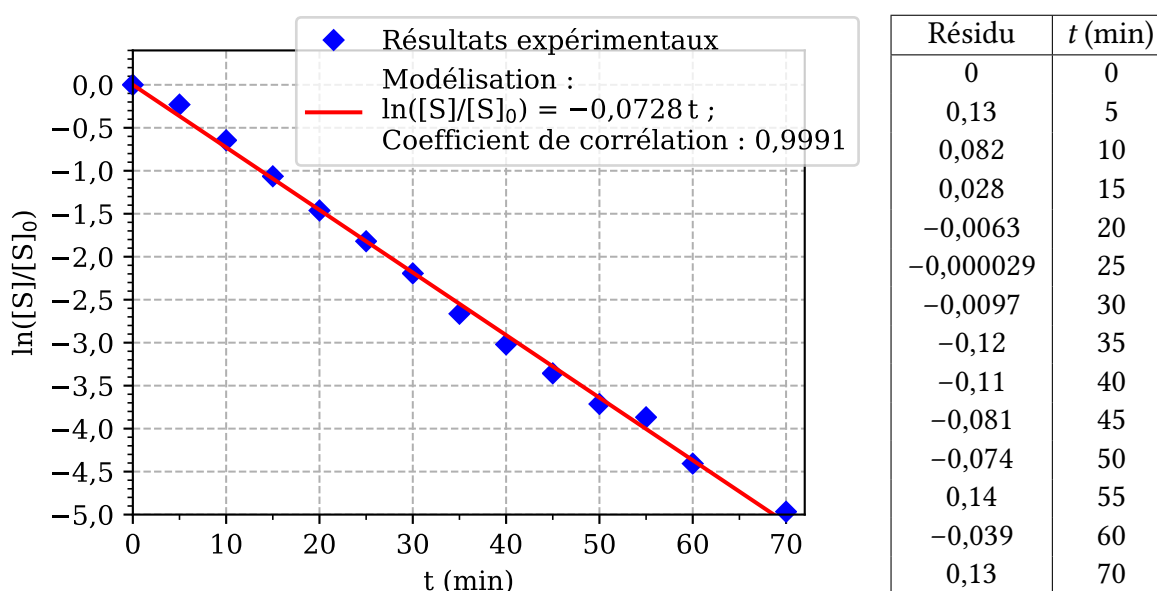


FIGURE 1 – Évolution temporelle de la grandeur $\ln([S]/[S]_0)$.

Q 3. À partir des résultats expérimentaux, déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente.

Q 4. Définir le temps de demi-réaction. Exprimer et calculer ce dernier à partir de la loi de vitesse.

1. S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, *Water Research*, **2002**, 36, 1034-1042

Les auteurs ont étudié différentes méthodes de production de radicaux $\text{HO}^\bullet$ dont trois sont décrites dans le tableau 1. Les suivis cinétiques de la dégradation du phénol avec une concentration initiale $[\text{S}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont reportés dans la figure 2.

Méthode	Conditions opératoires	Coût/kg (\$) pour $t_{3/4}$
Ozone	Bullage continu de $\text{O}_{3(\text{g})}$	1,09
UV	Irradiation à 253,7 nm	293,1
Procédé Fenton	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,054 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,61

TABLEAU 1 – Conditions opératoires étudiées pour la dégradation du phénol et le coût de la méthode, par kg de phénol décomposé, calculé pour le temps de trois quarts de réaction.

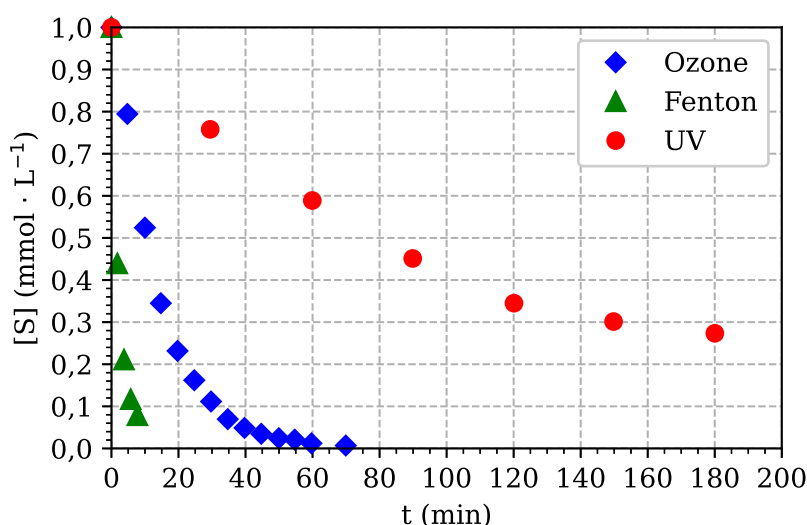


FIGURE 2 – Évolution temporelle de la concentration en phénol pour différentes conditions opératoires.

Q 5. Proposer une comparaison argumentée, basée sur des valeurs numériques, des différentes méthodes de dégradation du phénol. En déduire la ou les méthodes qui semblent les plus intéressantes à mettre en œuvre.

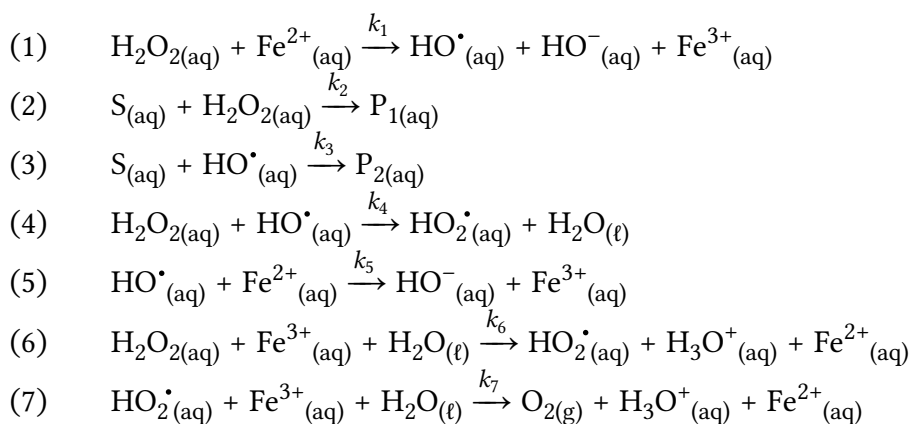
B. Réaction de Fenton

La réaction de Fenton est une réaction d'oxydation impliquant la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 catalysée par des sels métalliques permettant de générer des espèces radicalaires, dont le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$.

Les travaux étudiés ici² portent sur la dégradation du phénol, noté S, en milieu aqueux en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et d'ions Fe^{2+} apportés par la dissolution du solide ionique FeSO_4 .

Afin de modéliser la dégradation du substrat par la réaction de Fenton, les chercheurs ont proposé le mécanisme ci-après. Les produits sont notés P_1 et P_2 et les constantes de vitesse associées aux étapes i sont notées k_i .

2. A.K. De, B. K. Dutta, S. Bhattacharjee, *Environmental Progress*, **2006**, 25, 64-71



Q 6. En rappelant le cadre d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS), appliquer l'approximation au radical $\text{HO}^{\bullet}$ et exprimer la concentration $[\text{HO}^{\bullet}]$ en fonction de certaines constantes de vitesse k_i et des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{S}]$.

Q 7. En détaillant le raisonnement, établir la relation (1) donnant l'expression de la vitesse de disparition du substrat :

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2 [\text{S}] [\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_1 k_3 [\text{S}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Fe}^{2+}]}{k_3 [\text{S}] + k_4 [\text{H}_2\text{O}_2] + k_5 [\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

De précédents travaux de recherche ont permis de calculer les constantes de vitesse suivantes pour la dégradation du phénol :

- constante de vitesse k_2 évaluée séparément sans catalyseur : $k_2 = 1,345 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- constante de vitesse k_4 évaluée par Walling *et al.*³ : $k_4 = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- constante de vitesse k_5 évaluée par Walling *et al.*³ : $k_5 = 3 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il reste à déterminer k_1 et k_3 afin d'éprouver le mécanisme proposé. Dans cet objectif, l'équation (1) est réarrangée de la façon suivante, en se plaçant à l'état initial et en notant $R = [\text{S}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$:

$$A_0 = \frac{[\text{S}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{\left(-\frac{d[\text{S}]}{dt} - k_2 [\text{S}] [\text{H}_2\text{O}_2]\right)_0} = [\text{S}]_0 \left(\frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1 k_3 [\text{Fe}^{2+}]_0} \right) + \frac{k_5}{k_1 k_3}$$

Les chercheurs se proposent alors de calculer la grandeur notée A_0 pour différentes concentrations initiales en substrat $[\text{S}]_0$ tout en choisissant la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène telle que le rapport R soit maintenu constant et égal à $R = 0,0302$ et en conservant la concentration $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 7,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Ils tracent ainsi la grandeur A_0 en fonction de $[\text{S}]_0$ (figure 3) en supposant que la relation (1) reste valable à l'instant initial.

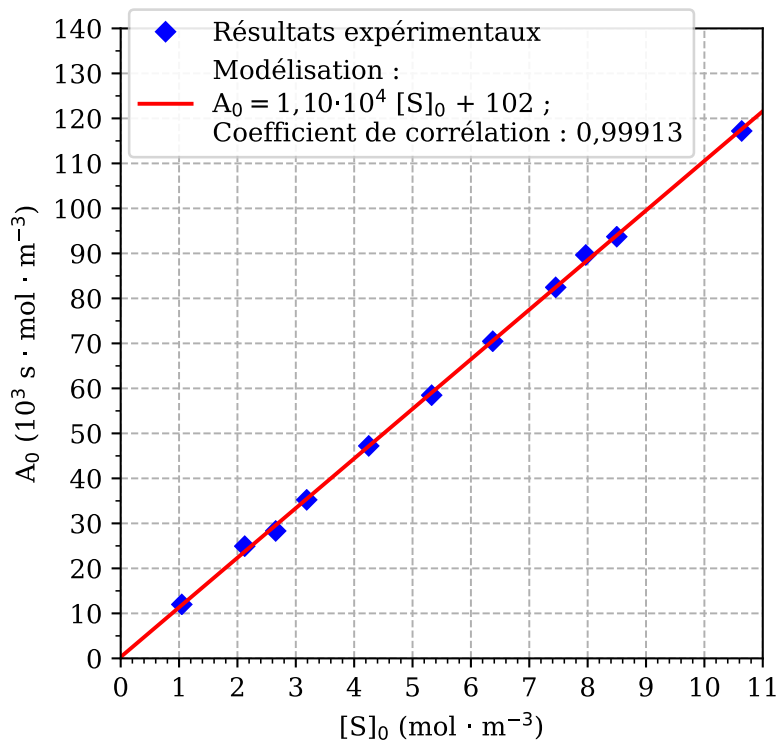
Q 8. Commenter l'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux à l'état initial.

Q 9. À l'aide des résultats expérimentaux et des valeurs des constantes de vitesse k_4 et k_5 , exprimer puis calculer les constantes de vitesse k_1 et k_3 .

Q 10. Comparer les valeurs des constantes de vitesse k_2 et k_3 et conclure sur l'effet catalytique des ions Fe^{2+} .

Q 11. À partir des données et des résultats précédents, discuter la validité de l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au radical $\text{HO}^{\bullet}$.

3. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 125-131



Résidu ($10^3 \text{ s} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	S_0 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
0,139	1,05
1,20	2,13
-1,27	2,66
-0,211	3,19
0,0594	4,25
-0,562	5,33
-0,119	6,37
-0,0201	7,45
1,49	7,97
-0,297	8,50
-0,408	10,6

FIGURE 3 – Évolution de la grandeur A_0 en fonction de $[S]_0$ avec $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 7,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et $R = [S]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0302$.

Pour éprouver le modèle au-delà de l'instant initial, l'objectif est de résoudre l'équation différentielle (1) pour établir l'expression de la concentration en substrat S en fonction du temps et la comparer aux résultats expérimentaux. L'équipe de Potter et Roth⁴ a effectué le suivi cinétique de la dégradation de l'*o*-chlorophénol (dont le comportement est supposé similaire à celui du phénol) en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions Fe^{2+} .

Les conditions initiales et les valeurs des constantes de vitesse relatives aux étapes du mécanisme proposé dans le cas de l'*o*-chlorophénol sont reportées ci-après.

$$\begin{array}{lll}
 [S]_0 = 4,40 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} & k_1 = 2,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & k_4 = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 65 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} & k_2 = 1,278 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & k_5 = 3 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,0940 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} & k_3 = 1,1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} &
 \end{array}$$

Le script suivant permet de résoudre l'équation différentielle (1) à l'aide de la méthode d'Euler, de tracer la solution obtenue et de la superposer à la courbe donnant l'évolution temporelle de la concentration en substrat obtenue à partir des résultats expérimentaux. Les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en ions Fe^{2+} sont supposées constantes.

```

1  ## Importation des modules
2  import numpy as np
3  import matplotlib.pyplot as plt
4  from matplotlib.ticker import MultipleLocator
5
6  ## Données
7  # Concentrations en mol/m3 :
8  C_S_0 = 4.40
9  C_H2O2_0 = 65
10 C_Fe_0 = 0.0940    ## SUITE DU SCRIPT PAGE 6

```

4. F.J. Potter, J.A. Roth, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, **1993**, 10, 151-170

```

11 # Constantes de vitesse en m3/mol/s :
12 k1 = 2.8e-3
13 k2 = 1.278e-6
14 k3 = 1.1e6
15 k4 = 4.5e4
16 k5 = 3e5
17
18 ## Résultats expérimentaux
19 # Temps en min :
20 t_exp = [0,1,1.5,2,2.5,4,8,12,21,30,55]
21 # Concentration en o-chlorophénol en mol/m3 :
22 C_S_exp = [4.4,3.77,3.24,2.87,2.49,1.55,0.82,0.44,0.31,0.17,0.15]
23
24 ## Résolution de l'équation différentielle - Méthode d'Euler directe
25 def euler(F, t0, tf, y0, n) :
26     h = (tf-t0)/n
27     y = y0
28     t = t0
29     Y = [y0]
30     T = [t0]
31     for k in range(n):
32         y = y + h*F(y,t)
33         t = t + h
34         Y.append(y)
35         T.append(t)
36     return T,Y
37
38 def f(C_S,t) :
39     return -k2*C_S*C_H2O2_0 - k1*k3*C_S*C_H2O2_0*C_Fe_0/(k3*C_S + k4*C_H2O2_0
40         + k5*C_Fe_0)
41
42 solution = euler(f, 0, 3600, C_S_0, 100)
43 C_S_modèle = solution[1]
44 t_modèle = np.array(solution[0])/60
45
46 ## Tracé de la concentration en o-chlorophénol en fonction du temps
47 plt.xlim(-0, 60)
48 plt.ylim(-0.5, 5)
49 plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(10))
50 plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(2))
51 plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(1))
52 plt.gca().yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.2))
53 plt.grid(linestyle='--', linewidth=0.75)
54 plt.plot(t_exp,C_S_exp,"go", label="Résultats expérimentaux", clip_on=False)
55 plt.plot(t_modèle,C_S_modèle,"b-", label="Modélisation (n = 100 ; tf = 60 min) ")
56 plt.xlabel("t (min)")
57 plt.ylabel("[S] (mol $\cdot$ m$^{-3}$)")
58 plt.legend(loc='best')
59 plt.show()

```

En appliquant ce script et en faisant varier la valeur des paramètres « n » et « tf » apparaissant dans la fonction « euler », les courbes présentées en figure 4 sont obtenues.

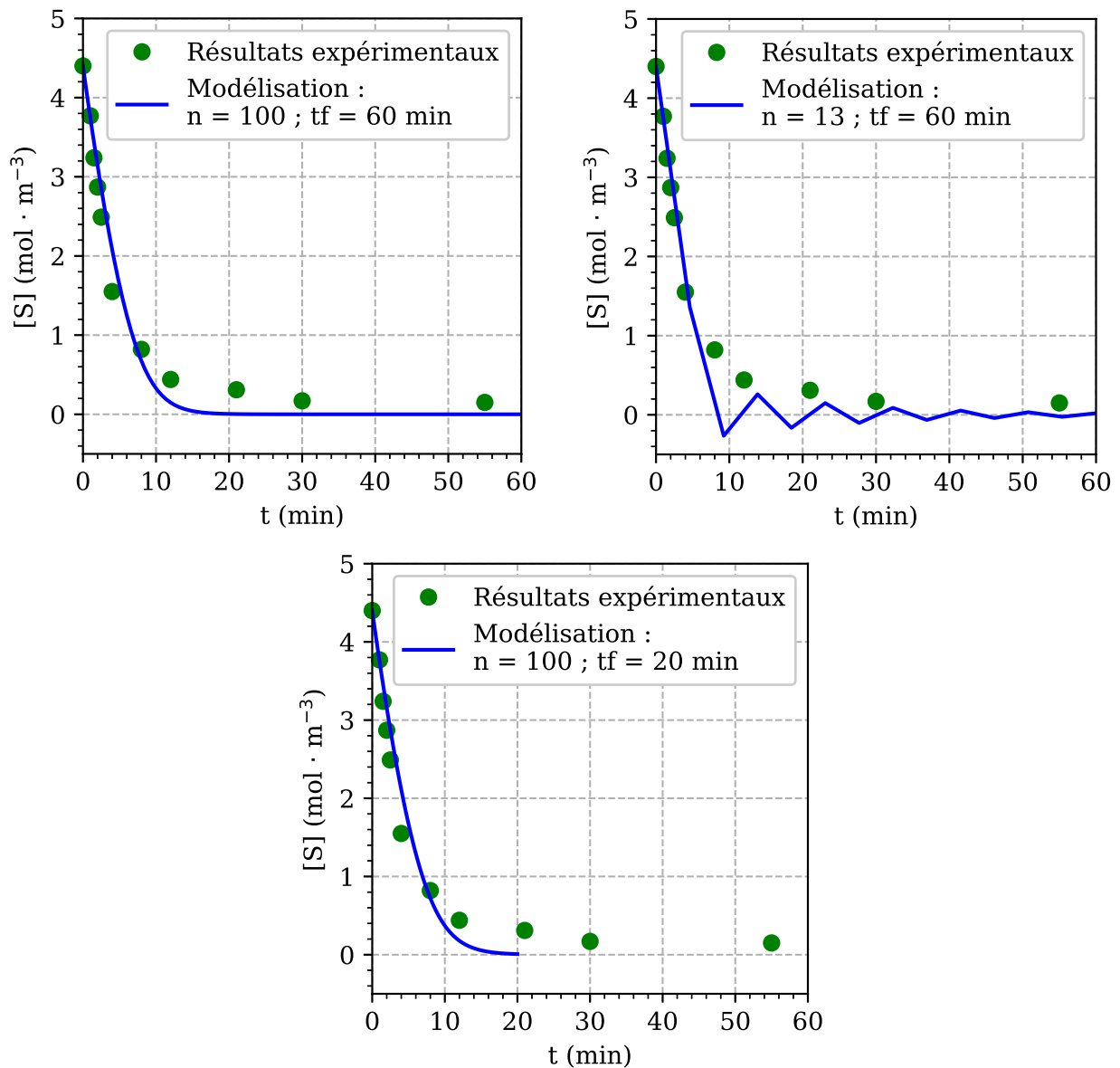


FIGURE 4 – Évolution temporelle de la concentration en *o*-chlorophénol : valeurs expérimentales et modélisations.

Q 12. Proposer une analyse critique des différentes modélisations au regard des paramètres choisis.

Q 13. Analyser la cohérence entre le mécanisme proposé et les résultats expérimentaux.

II. L'éclairage en spéléologie

La spéléologie est une activité visant à repérer, explorer et cartographier des cavités souterraines. Pour progresser dans ces cavités où ne perce aucune lumière, le spéléologue doit nécessairement s'équiper d'un système d'éclairage. La lampe à acétylène a longtemps été utilisée et reste très appréciée actuellement pour l'intensité, le confort et la qualité de son éclairage mais elle se trouve progressivement remplacée par les lampes à LED alimentées par des piles. Cette partie étudie ces deux modes d'éclairage d'un point de vue thermodynamique.

A. Éclairage par LED

Tous les casques dédiés à la spéléologie sont équipés de LED alimentées par des piles (figure 5).



Figure 5 – Casque à éclairage double foyer : halogène/14 LED. Fonctionne avec quatre piles AA/LR6⁵.

Les piles généralement utilisées sont des piles alcalines à base de zinc et de dioxyde de manganèse (figure 6). Le compartiment anodique contient de la poudre de zinc dispersée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) gélifiée (pH = 14). Une paroi poreuse sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique contenant du dioxyde de manganèse MnO_2 solide mélangé à de la poudre de carbone pour améliorer la conductivité.

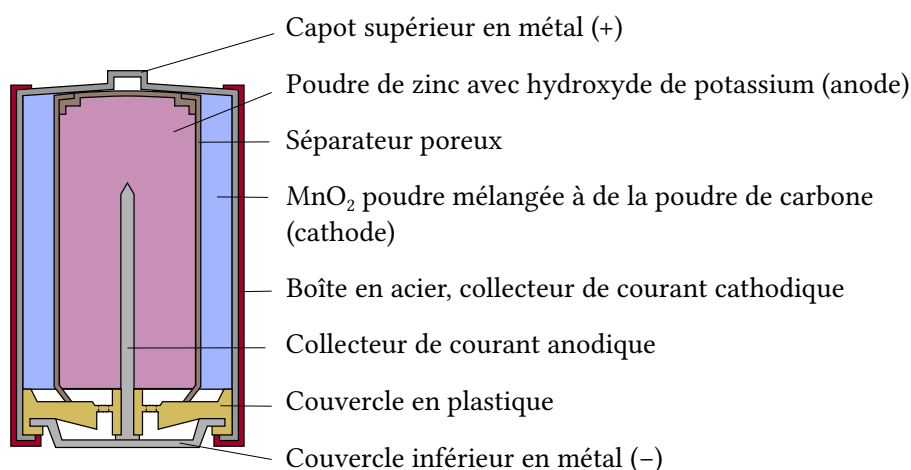


FIGURE 6 – Constitution d'une pile alcaline.

1. Composition de la pile alcaline

Q 14. Établir les nombres d'oxydation de l'élément zinc dans les espèces suivantes : $Zn_{(s)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2(s)}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$. En déduire, en justifiant, l'attribution des domaines **A**, **B**, **C** et **D** du diagramme E-pH du zinc à chacune des espèces précédentes (**diagramme fourni sur l'annexe au format A3, à rendre avec la copie**).

Q 15. Retrouver l'équation de la frontière entre les domaines de $Zn(OH)_{2(s)}$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$.

Q 16. Calculer la valeur du pH à cette frontière pour deux valeurs différentes de concentration totale en espèces dissoutes égales à $c_{T,1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_{T,2} = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour chacune des concentrations, déterminer, pour la forme oxydée du zinc, si pH = 14 correspond au domaine de $Zn(OH)_{2(s)}$ ou à celui de $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$.

Q 17. À l'aide de la description de la pile alcaline et du diagramme E-pH du zinc, proposer une explication au fait qu'au bout d'un certain temps d'utilisation, la forme oxydée majoritaire du zinc présente dans la pile est $Zn(OH)_{2(s)}$.

5. <https://www.mgaffaires.com/fr/casques-escalade/194-casque-spelios-avec-eclairage-petzl.html>

2. Fonctionnement de la pile alcaline

Lors du fonctionnement de la pile, les couples oxydant-réducteur à considérer sont $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})$ et $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnO(OH)}(\text{s})$. La présence de toute autre espèce contenant du zinc ou du manganèse est négligée.

Q 18. Établir la demi-équation électronique associée à chaque demi-pile en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. En déduire l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

Q 19. Compléter le schéma simplifié de la pile fourni dans l'**annexe A3 à rendre avec la copie** en indiquant les termes anode et cathode, la polarité + ou – des électrodes ainsi que le sens de circulation du courant et des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.

Q 20. Exprimer puis calculer la force électromotrice de la pile. Comparer la valeur obtenue à celle de 1,5 V indiquée par le constructeur.

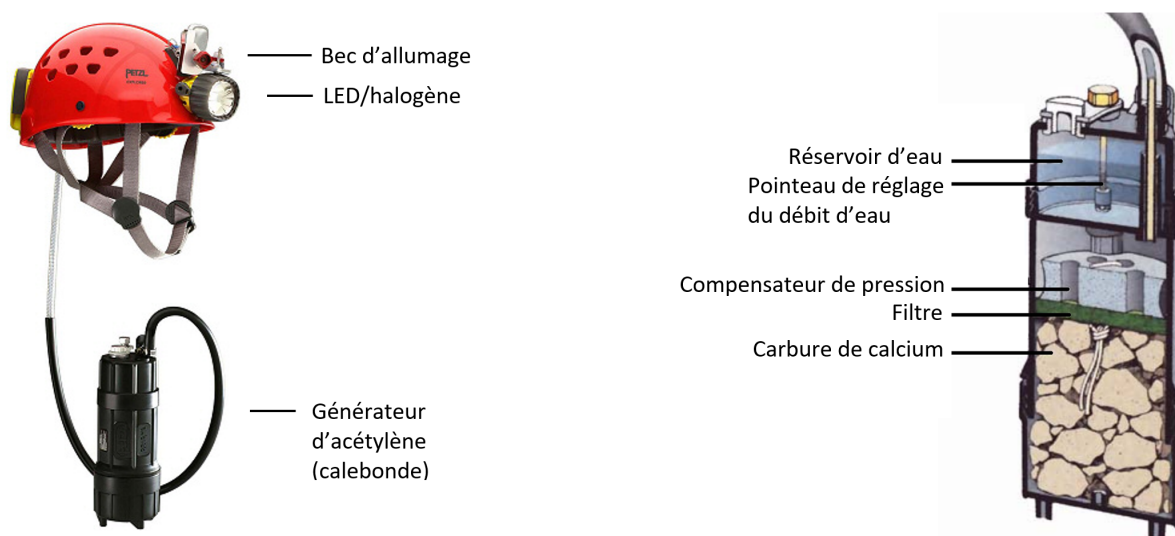
Au cours du temps, il est possible d'observer un gonflement de la pile, conséquence d'une transformation parasite qui se déroule dans le compartiment anodique. Afin d'identifier l'origine de cette transformation, une étude thermodynamique des espèces mises en jeu est nécessaire.

Q 21. En détaillant le raisonnement, établir les équations des droites du diagramme E-pH associé aux deux couples de l'eau, puis tracer ces droites sur le diagramme E-pH du zinc fourni dans l'**annexe A3 à rendre avec la copie**.

Q 22. Proposer une équation de réaction modélisant la transformation parasite observée. Expliquer alors le gonflement de la pile.

B. La lampe à acétylène

La lampe à acétylène utilisée par les spéléologues est constituée d'un générateur d'acétylène (appelé également calebonde ou calebombe) relié par un tuyau à un bec d'allumage fixé sur le casque (figure 7a). Le générateur alimenté en carbure de calcium (CaC_2) et en eau permet de produire *in situ* l'acétylène (ou éthyne, C_2H_2) gazeux (figure 7b). Le gaz se dirige ensuite vers le bec où un système d'allumage permet de réaliser la combustion de l'acétylène dans l'air conduisant à l'apparition d'une flamme de très forte intensité.



a) Casque muni d'un éclairage mixte : LED/halogène et lampe à acétylène⁶.

b) Schéma légendé d'un générateur d'acétylène (calebonde)⁷.

FIGURE 7 – Description des composants de la lampe à acétylène.

6. <http://petzl.kiev.ua/kaska-petzl-explorer-led-14-e70114>

7. <http://www.speleologie.free.fr/materiel.htm>

Le document 1 ci-après contient des extraits d'une revue de spéléologie détaillant quelques aspects du fonctionnement et de l'application des lampes à acétylène.

Document 1 – Du carbure de calcium à l'acétylène

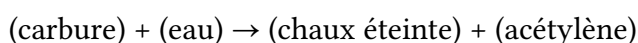
1. LE CARBURE DE CALCIUM

Fabrication industrielle du carbure de calcium

En 1984, la production française était encore de 80 000 tonnes par an sur deux unités. Actuellement, elle a baissé à 40 000 tonnes, dont environ... 50 tonnes pour les spéléologues français ! [...] Le carbure de calcium produit industriellement n'est pas pur. Il contient environ 20 % d'impuretés : essentiellement du carbone et de la chaux non combinés, mais aussi divers composés. [...]

La réaction du carbure [de calcium] avec l'eau

[...]



[...] La réaction s'accompagne du dégagement d'une quantité de chaleur égale à 430 kilo-calories : c'est une valeur considérable, elle explique pourquoi le générateur d'acétylène nous réchauffe si agréablement lors des attentes dans les trous froids de nos montagnes ! Autre conséquence, nous constatons qu'un bec dont le débit est de 21 litres par heure va nous procurer 16 h 30 de lumière, et un bec de 14 litres : 25 h, toujours à partir d'un kilogramme de carbure. [...]

2. L'ACÉTYLÈNE

Combustion de l'acétylène

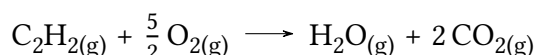
[...] La combustion complète de l'acétylène fournit une flamme blanche aussi lumineuse, vingt fois plus intense que celle du gaz de ville, d'où son intérêt pour l'éclairage public au début du siècle. [...]

Au début du vingtième siècle, certains ont cru déceler dans l'acétylène obtenu à partir du carbure de calcium "l'éclairage du futur", en raison de sa grande puissance lumineuse, alors qu'à la même époque l'éclairage électrique à incandescence et même les tubes néon étaient déjà inventés.

F. Darne, R. Limagne, G. Marbach, E. Sanson, *Spelunca*, 5e série, n°83 (3e trim. 2001).

1. Principe de fonctionnement de la lampe à acétylène

L'éclairage provient de la flamme issue de la combustion de l'acétylène modélisée par l'équation de réaction suivante :



Q 23. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la combustion de l'acétylène à partir des données à 298 K. Commenter.

Q 24. En détaillant le raisonnement suivi, exprimer puis calculer l'enthalpie libre standard de réaction associée à partir des données à 298 K. En déduire la valeur du logarithme décimal de la constante thermodynamique d'équilibre, $\log K^\circ$. Commenter.

Considérons la combustion monobare adiabatique de l'acétylène en présence d'un excès de dioxygène à $T_0 = 298\text{ K}$ sous la pression standard P° .

Q 25. Exprimer puis calculer la température finale atteinte par le système contenant initialement 5 mol de dioxygène pour 1 mol d'acétylène. *On supposera les gaz parfaits et on négligera l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires standard à pression constante.*

L'article dont est issu le document 1 indique que la température de la flamme est de l'ordre de $3000\text{ }^\circ\text{C}$ dans le dioxygène.

Q 26. Comparer la valeur calculée à la question précédente à celle indiquée ci-dessus. Proposer une origine à l'écart observé entre la valeur calculée et l'ordre de grandeur évoqué.

L'article mentionne également que la température de la flamme est de l'ordre de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air.

Q 27. Justifier par un calcul la différence de température de flamme lorsque la combustion de l'acétylène se produit dans l'air ou dans le dioxygène, en supposant que le rapport entre les quantités de matière de dioxygène et d'acétylène est maintenu égal à 5.

2. Utilisation de la lampe à acétylène

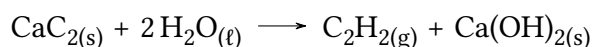
Cette partie s'intéresse à l'utilisation d'une lampe à acétylène dont les caractéristiques sont décrites ci-après.

Le carbure de calcium de qualité technique utilisé contient environ 80 % en masse de carbure de calcium avec comme impureté principale l'oxyde de calcium $\text{CaO}_{(s)}$, communément appelé « chaux vive ».

La lampe consomme 14 litres d'acétylène par heure. La pression de sortie de l'acétylène vaut 1,2 bar pour un débit d'eau correctement réglé. La température de fonctionnement est de $50\text{ }^\circ\text{C}$ dans la calebonde.

Le volume du réservoir d'eau est de 200 mL et le volume du réservoir de carbure de calcium est de 300 mL. Il est conseillé de remplir le réservoir au maximum au $2/3$ avec le carbure de calcium. La masse maximale de carbure de calcium de qualité technique pouvant être chargée dans la calebonde est alors de 0,48 kg.

Dans le générateur d'acétylène, ou calebonde, l'acétylène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ gazeux est produit par réaction entre l'eau liquide et le carbure de calcium solide $\text{CaC}_{2(s)}$, selon l'équation de réaction ci-dessous. Le sous-produit formé est la « chaux éteinte », $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.



Q 28. Calculer l'autonomie maximale d'une lampe à acétylène correctement remplie avec du carbure de calcium de qualité technique. Comparer avec la valeur indiquée dans le document 1. *Toute démarche de résolution sera prise en compte.*

Q 29. Calculer le volume minimal d'eau à ajouter au réservoir pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique introduit dans la calebonde. En déduire le nombre de remplissages nécessaires du réservoir d'eau pour consommer la totalité du carbure de calcium de qualité technique.

Q 30. En étudiant la variation de volume du système lors de la formation de l'acétylène, expliquer pourquoi il ne faut surtout pas remplir complètement la calebonde de carbure de calcium. *Toute démarche de résolution sera prise en compte.*

III. Polymère biosourcé au service de l'athlétisme

Depuis 1949, à Serquigny près d'où coule la rivière Risle, est fabriqué l'un des tout premiers polymères biosourcés, baptisé le Rilsan® (ou polyamide 11). Ce polymère présente de multiples applications dont la fabrication de selles de vélo ou de semelles de chaussures légères et résistantes prisées par les athlètes.

Cette partie s'intéresse au procédé de fabrication du Rilsan® avant d'étudier et comparer quelques-unes de ses propriétés à celles d'autres polyamides. La synthèse du Rilsan® à partir de l'huile de ricin, dont le composant majoritaire est la ricinoléine, est présenté dans la figure 8.

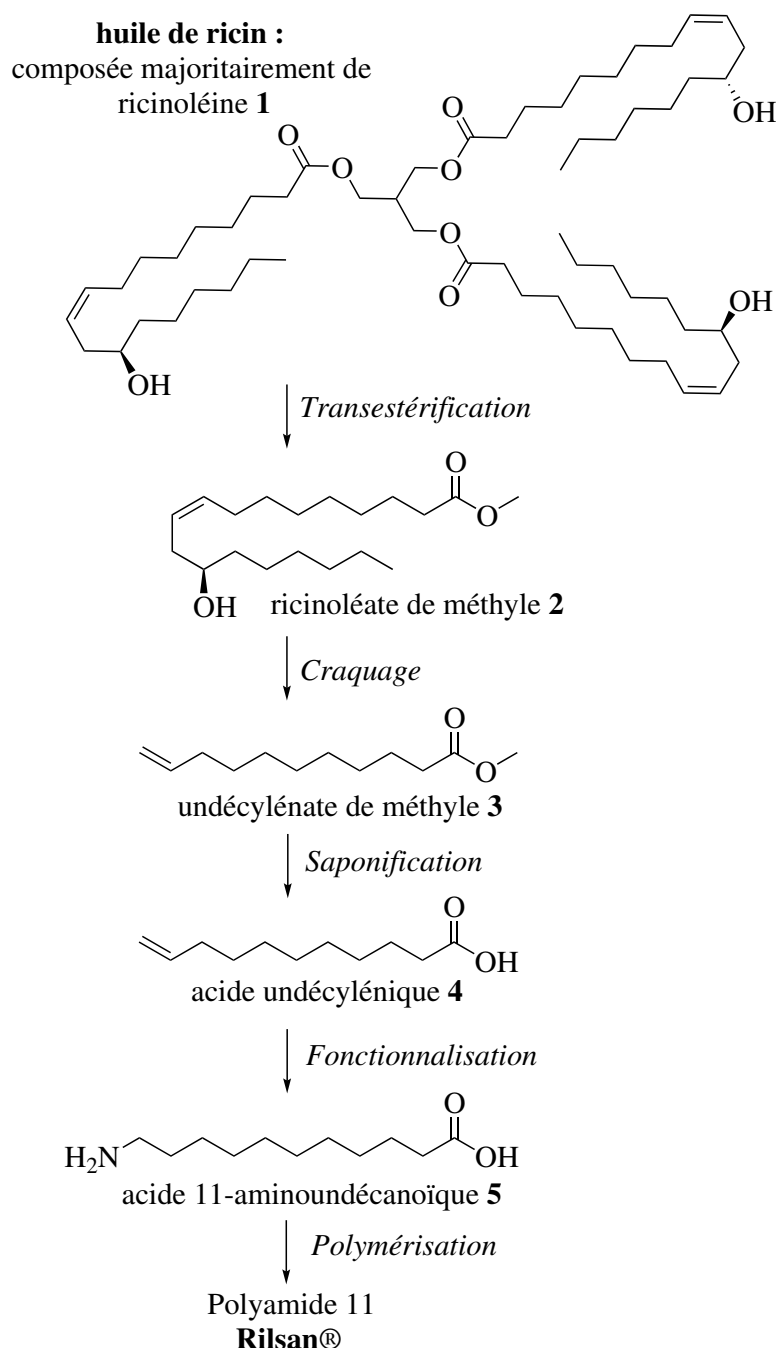


FIGURE 8 – Synthèse du Rilsan® à partir de l'huile de ricin.

A. Synthèse de l'undécylénate de méthyle 3 par craquage

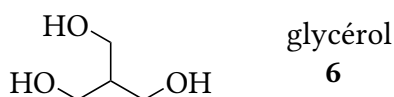
1. Obtention du ricinoléate de méthyle 2

Q 31. Dénombrer, en justifiant, les stéréoisomères possibles du ricinoléate de méthyle 2. Indiquer si la molécule est chirale et, le cas échéant, représenter son énantiomère.

Q 32. Déterminer, en justifiant, les descripteurs stéréochimiques des éléments stéréogènes du ricinoléate de méthyle 2.

Q 33. Proposer une séquence réactionnelle en deux étapes permettant d'obtenir le ricinoléate de méthyle à partir de la ricinoléine ainsi que le mécanisme correspondant à la seconde étape de cette séquence.

Il est possible d'obtenir le ricinoléate de méthyle 2 en une seule étape à partir de l'huile de ricin par une réaction de transestérification. Un exemple de procédé est le suivant : dans une cuve de 20 m³, un mélange d'environ 8,5 tonnes d'huile de ricin, 300 L de méthanol et 44 kg d'hydroxyde de sodium est porté à 30-45 °C pendant 15 minutes. À l'issue de la réaction, le ricinoléate de méthyle 2 et le glycérol 6 sont obtenus.



Q 34. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation du ricinoléate de méthyle 2 et du glycérol 6 à partir de la ricinoléine 1 dans le méthanol.

Le ricinoléate de méthyle 2 subit ensuite une étape de craquage conduisant à l'undécylénate de méthyle 3 et un sous-produit, l'heptanal 7 (figure 9).

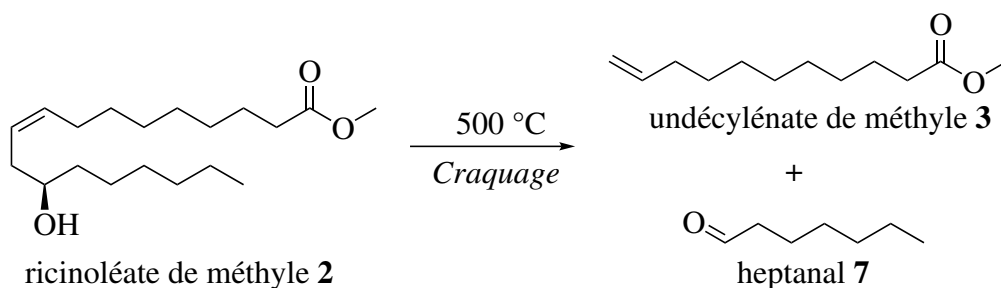


FIGURE 9 – Étape de craquage du ricinoléate de méthyle 2.

En plus des hautes températures qu'elle nécessite, cette transformation n'est pas intéressante du point de vue de l'économie d'atomes. Elle est cependant mise en œuvre au niveau industriel car elle permet d'isoler un sous-produit très intéressant et valorisable, l'heptanal 7.

B. Valorisation du sous-produit heptanal 7

L'heptanal 7 est un sous-produit valorisé car très utilisé en parfumerie. Il sert également de pré-curseur à d'autres molécules odorantes comme le jasminaldéhyde 8 (ou α -pentylcinnamaldéhyde).

Le jasminaldéhyde 8 est synthétisé à partir de l'heptanal 7 et du benzaldéhyde 9 en présence d'un catalyseur. L'équation de réaction est représentée sur la figure 10.

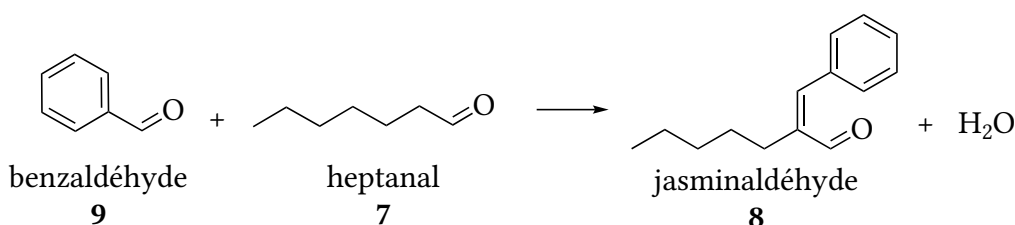


FIGURE 10 – Équation de formation du jasminaldéhyde **8** à partir du benzaldéhyde **9** et de l'heptanal **7**.

Les caractéristiques spectroscopiques du jasminaldéhyde **8** sont fournies ci-après :

– **Spectre RMN ^1H (400 MHz, dans le solvant CDCl_3) du jasminaldéhyde **8****

δ (ppm) : 9,53 (s, 1H), 7,53-7,38 (m, 5H), 7,21 (s, 1H), 2,52 (t, 2H), 1,55-1,32 (m, 6H), 0,91 (t, 3H).

– **Spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8****

Le spectre infrarouge présente, entre autres, des bandes remarquables vers 2710, 1680 et 1620 cm^{-1} .

Q 35. Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H du jasminaldéhyde **8** aussi précisément que possible. Justifier chaque attribution par analyse du déplacement chimique, de l'intégration et de la multiplicité du signal.

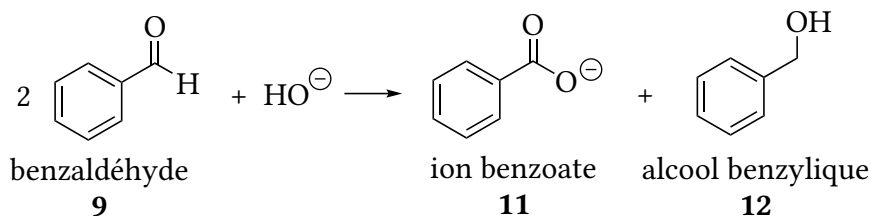
Q 36. Attribuer les bandes du spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8**. Expliquer la valeur plus basse qu'attendue pour la bande à 1680 cm^{-1} .

Q 37. Indiquer le nom de la réaction mise en jeu pour la formation du jasminaldéhyde **8** à partir de l'heptanal **7** et du benzaldéhyde **9** avec l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur et proposer un mécanisme pour cette transformation.

Lorsque la synthèse du jasminaldéhyde **8** est réalisée sans précaution particulière, c'est-à-dire en mélangeant par exemple une quantité équimolaire de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7** dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et en portant le milieu réactionnel au reflux, deux réactions secondaires sont observées :

– la formation d'un produit secondaire **10** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ dont le spectre RMN ^1H dans le solvant CDCl_3 fournit les signaux suivants : δ (ppm) : 9,35 (s, 1H) ; 6,44 (t, 1H) ; 2,34 (t, 2H) ; 2,25-2,19 (m, 2H) ; 1,53-1,45 (m, 2H) ; 1,40-1,23 (m, 12H) ; 0,92-0,86 (m, 6H).

– la réaction de Cannizzaro se déroulant en milieu aqueux fortement basique :



Q 38. Proposer une structure pour le produit secondaire **10** ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$) et donner son nom en nomenclature systématique. Écrire l'équation de réaction expliquant sa formation. *Pour la détermination de la structure, il sera possible de s'aider du spectre de RMN, mais aucune attribution n'est demandée.*

De nombreuses études ont été reportées pour trouver les conditions de synthèse optimales du jasminaldéhyde **8**. Différentes conditions opératoires sont décrites dans le tableau 2 où sont indiqués le taux de conversion τ_h de l'heptanal **7**, les proportions de jasminaldéhyde **8** (noté p_J) et de produit secondaire **10** ($C_{14}H_{26}O$) (noté p_{PS}) formés. Ces grandeurs sont définies à partir des quantités de matière n_i des composés **i** correspondants.

$$\tau_h = \frac{n_7 \text{ consommé}}{n_7 \text{ initial}} \quad p_J = \frac{n_8}{n_8 + n_{10}} \quad p_{PS} = \frac{n_{10}}{n_8 + n_{10}}$$

	Conditions opératoires	τ_h	p_J	p_{PS}	Remarques
1	heptanal (1,0 éq) ajout pendant 4 h, benzaldéhyde (1,4 éq) catalyseur : KOH (0,37 éq) solvant : eau/diéthylène glycol (1/10), 45 °C, 25 min ⁸	90 %	98,5 %	1,5 %	Milieu réactionnel homogène. Composés 11 et 12 observés.
2	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (2,0 éq) catalyseur : L-proline (0,40 éq), acide benzoïque (0,40 éq) sans solvant, 125 °C, 1 h ⁹	99 %	94 %	6 %	Milieu réactionnel homogène.
3	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (15 éq) catalyseur : MgO-NO ₃ -H ₂ O ₂ (25 mg/mmol heptanal) sans solvant, 140 °C, 6 h ¹⁰	>99 %	94 %	6 %	Milieu réactionnel hétérogène. Catalyseur solide réutilisable.

TABLEAU 2 – Exemples de conditions opératoires pour la synthèse du jasminaldéhyde **8** à partir de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7**. Abréviation utilisée : éq = équivalent.
Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Q 39. Justifier que les conditions citées dans le tableau 2 impliquent toutes un chauffage. Donner la structure du produit qui serait obtenu *a priori* en l'absence de chauffage.

Q 40. Commenter la stratégie adoptée pour les conditions 1 (mode d'ajout des réactifs, proportions des réactifs).

Les auteurs des conditions 2 et 3 ont développé de nouvelles méthodes pour minimiser les réactions secondaires.

Q 41. Indiquer comment les conditions 2 et 3 permettent d'éviter une des réactions parasites citées précédemment.

Q 42. Discuter les autres avantages des conditions 2 et 3 par rapport aux conditions 1.

8. Payne, **1994** Brevet EP0392579A2

9. V. Subba Rao Ganga, S.H.R. Abdi, R.I. Kureshy, N.H. Khan, H.C. Bajaj, *Indian J. Chem.*, **2016**, 55A, 950-955

10. Fan, *Energ. Source Part A*, **2019**

C. Fonctionnalisation : synthèse de l'acide 11-aminoundécanoïque 5

L'undécylénate de méthyle **3** subit une étape de saponification conduisant à l'acide undécylénique **4**. Ce dernier est ensuite converti en acide 11-bromoundécanoïque **13** en présence de bromure d'hydrogène HBr et de peroxyde de benzoyle (PhC(O)O)₂ sous irradiation UV (figure 11).

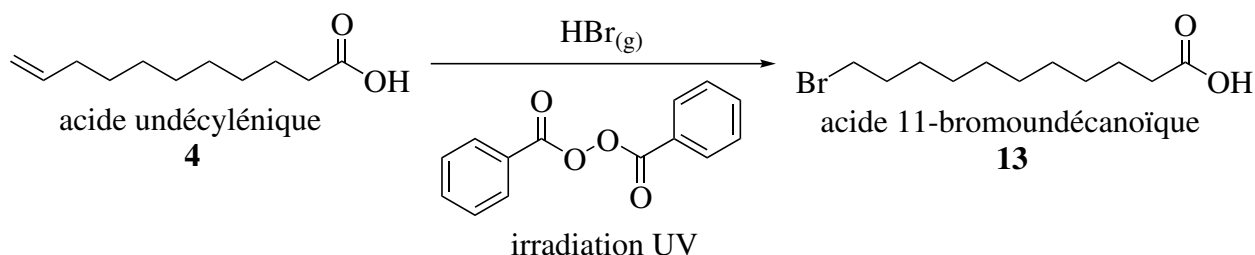


FIGURE 11 – Hydrobromation de l'acide undécylénique **4**.

Q 43. Indiquer la structure du produit qui serait obtenu à partir de l'acide undécylénique **4** mis en présence uniquement de bromure d'hydrogène (sans peroxyde de benzoyle). Écrire le mécanisme de cette transformation et justifier la régiosélectivité attendue.

La dernière fonctionnalisation consiste à convertir l'acide 11-bromoundécanoïque **13** en acide 11-aminoundécanoïque **5** en présence d'une solution aqueuse d'ammoniac NH₃ (figure 12). Le produit obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau.

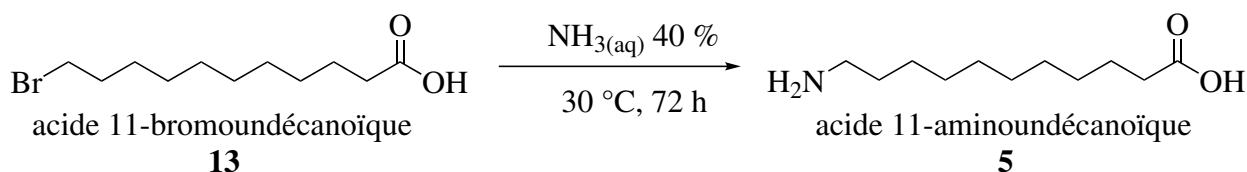


FIGURE 12 – Amination de l'acide 11-bromoundécanoïque **13**.

Les procédés industriels actuels permettent d'obtenir 1 tonne d'acide 11-aminoundécanoïque **5** à partir de 2,7 tonnes d'huile de ricin.

Q 44. Rappeler le principe de la recristallisation (dix lignes maximum). Représenter un schéma légendé du montage utilisé.

D. Polymérisation : synthèse du Rilsan® (polyamide 11)

La dernière étape est la polymérisation de l'acide 11-aminoundécanoïque **5** dont le principe est détaillé dans la figure 13.

Le Rilsan® est donc constitué d'un ensemble de macromolécules formées par l'enchaînement de n motifs de répétition, ici $-(CH_2)_{10}CONH-$. Bien que les macromolécules constituant le polymère soient composées du même motif de répétition, elles ne présentent pas forcément le même nombre n de motifs.

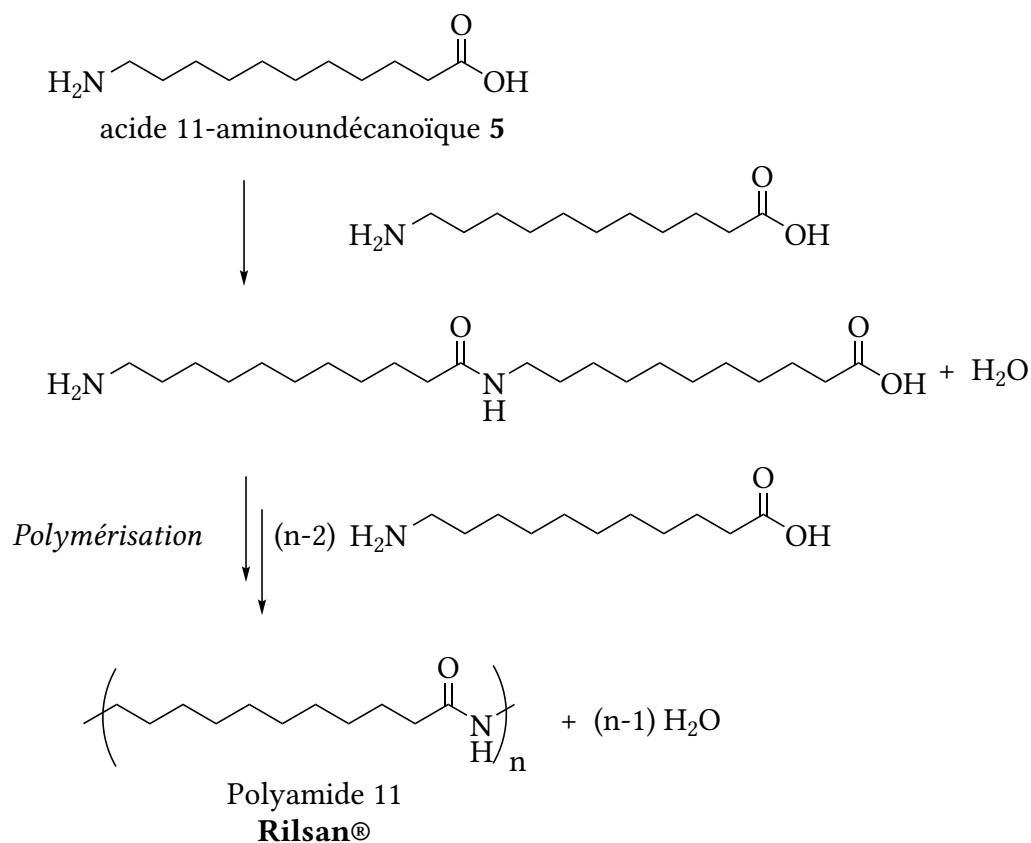


FIGURE 13 – Principe de la polymérisation de l'acide 11-aminoundécanoïque 5.

Les polyamides sont des matériaux présentant généralement une grande résistance mécanique, chimique et thermique, une haute dureté ainsi qu'une faible densité (tableau 3). Ces matériaux légers et résistants se retrouvent donc dans de très nombreux domaines tels que l'industrie textile, automobile ou encore dans l'aérospatial.

Le nylon (ou polyamide 6,6) est la première fibre synthétique et s'est rapidement imposé dans l'industrie textile. Le Kevlar® démontrant une résistance et une rigidité exceptionnelles est utilisé dans la confection de gilet pare-balles. Le Rilsan® présente l'avantage d'absorber nettement moins l'eau que les autres polyamides et se retrouve également dans de multiples applications comme le matériel sportif.

Caractéristiques	Rilsan®	nylon	Kevlar®
Densité	1,03	1,140	1,444
Absorption de l'eau (% en masse de polymère) dans une atmosphère avec un taux d'humidité de 50 %	0,9 %	2,5 %	4,5 %

TABLEAU 3 – Quelques propriétés du Rilsan®, du nylon et du Kevlar®.

Les voies de synthèse du nylon et du Kevlar® sont représentées dans la figure 14.

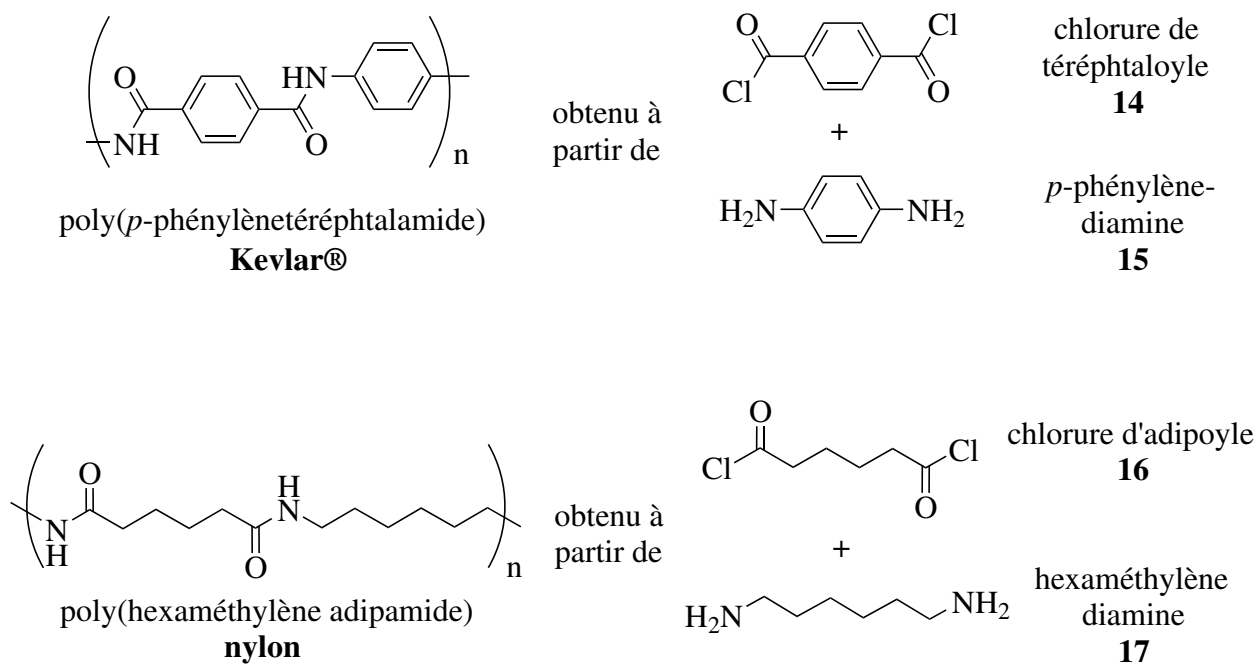


FIGURE 14 – Structures et monomères du Kevlar® et du nylon.

Q 45. Écrire le mécanisme de la réaction entre une molécule de chlorure de téréphtaloyle **14** et une molécule de *p*-phénylènediamine **15**. Indiquer la structure du sous-produit formé.

Q 46. Identifier la nature de l'interaction prédominante entre l'eau et les macromolécules constituant le polyamide lorsque le matériau absorbe de l'eau. Justifier alors que pour une même masse initiale de polymère, l'absorption de l'eau par le Rilsan® est très inférieure à celles des autres polyamides, tels que le nylon ou le Kevlar® (tableau 3). Conclure quant à la pertinence de l'utilisation du Rilsan® pour le matériel sportif.

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Zéro absolu : $T = 0 \text{ K}$, $T = -273,15 \text{ °C}$ **Constante des gaz parfaits :** $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relation : $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$ **Approximation à 298 K :** $\frac{RT \ln(10)}{F} \approx 0,06 \text{ V}$

Composition approximative de l'air atmosphérique : 80 % diazote, 20 % dioxygène.

Masses molaires, masses volumiques et données thermodynamiques à 298 K :

Espèces	$\text{Ca(OH)}_{2(s)}$	$\text{CaC}_2(s)$	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{N}_2(g)$
$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$	74,1	64,1	26,0	18,0	18,0	44,0	32,0	28,0
$\rho \text{ (kg} \cdot \text{L}^{-1})$	2,21	2,22		1,0				
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	986,8	-62,8	226,8	-285,9	-241,8	-393,5	0	0
$S^\circ_m \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	83,4	70,3	200,9	69,9	188,8	213,7	205,1	191,6
$C^\circ_{p,m} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	87,5	62,3	44,0	75,2	36,2	37,1	29,4	28,7

Couples oxydant- réducteur	$\text{MnO}_{2(s)}/\text{MnO(OH)}_{(s)}$	$\text{Zn(OH)}_{2(s)}/\text{Zn}_{(s)}$	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$
$E^\circ \text{ (V)}$	1,01	-0,43	-0,76	1,23	0

Constante de solubilité à 298 K : $\text{p}K_s(\text{Zn(OH)}_2) = 17$

Constante globale de formation à 298 K : $\log(\beta([\text{Zn(OH)}_4]^{2-})) = 15,5$

Données pour la spectroscopie de RMN ^1H

Gamme de déplacements chimiques pour le noyau d'hydrogène :

Environnement	Déplacement chimique (ppm)
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,8 - 1,0
-CH-C	1,2 - 1,7
-CH-C=C	2,1 - 2,5
-CH-C=O	2,1 - 2,5
-HC=C-	4,5 - 6,0
-HC=O	9,5 - 10

Données pour la spectroscopie infrarouge

Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
N-H (amine)	3 300 - 3 500	Moyenne
O-H (alcool)	3 200 - 3 650	Intense et large
C-H (alcène)	3 000 - 3 100	Moyenne
C-H (alcane)	2 850 - 3 000	Moyenne
C-H (aldéhyde)	2 690 - 2 840	Moyenne
C=O (ester)	1 735 - 1 750	Intense
C=O (aldéhyde)	1 700 - 1 740	Intense
C=C	1 620 - 1 690	Intense