

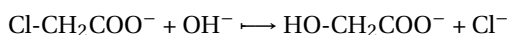
œ Brevet de technicien supérieur œ
session 2004 - Chimiste

A. P. M. E. P.

Exercice 1

10 points

On étudie la cinétique, à 100°C, de la substitution de l'atome de chlore de l'acide monochloroacétique par OH⁻ selon la réaction :



- à l'instant $t = 0$, les concentrations des réactifs sont : $[\text{OH}^-]_0 = a$ et $[\text{Cl-CH}_2\text{COO}^-]_0 = \frac{a}{2}$, où a est un réel donné tel que $a > 0$,
- de même à l'instant t , $[\text{OH}^-] = a - x(t)$ et $[\text{Cl-CH}_2\text{COO}^-] = \frac{a}{2} - x(t)$ avec $0 \leq x(t) < \frac{a}{2}$,
- à l'instant t , le rendement de la réaction vaut $r(t) = \frac{x(t)}{a/2}$.

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

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot [\text{Cl-CH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{OH}^-]$$

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 $\frac{dx}{dt}$, x , a et k .
2. Trouver les constantes λ et μ , exprimées en fonction de a , telles que :

$$\text{pour tout } z \text{ de l'intervalle } \left[0; \frac{a}{2}\right] \quad \frac{2}{(a-x)(a-2x)} = \frac{\lambda}{a-x} + \frac{\mu}{a-2x}$$

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 $r(t) = \frac{2(1-e^{At})}{1-2e^{At}}$ ou $A = \frac{ak}{2}$ et r désigne le rendement de la réaction.
5. On considère dans cette question que $A = 8 \cdot 10^{-4}$; 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 $a = 1,65 \text{ mol.L}^{-1}$. En posant $y(t) = \ln\left(\frac{a-x(t)}{a-2x(t)}\right)$, on obtient les résultats expérimentaux suivants :

t (en secondes)	0	150	300	900	1 200	1 500	1 800	2 100	2 400
$x(t)$	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 1**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	Humidité X_2	Durée de prise (en min) Y	niveau	-1	+1
18°C	faible	11	température	18°C	22°C
22°C	faible	9	humidité	faible	forte
18°C	forte	10			
22°C	forte	13			

Le modèle retenu pour Y est un modèle polynomial du type

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

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 :
- Peut-on négliger l'interaction ?
 - À la température de 20 °C ($T = 0$) 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 °C et 22 °C. Les résultats sont donnés ci-dessous.

Tableau 2 :

Durée de prise en minutes	[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 \bar{x} et l'écart type s de la série de mesures du tableau 2 (on donnera \bar{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 \bar{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 \bar{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 :

$$P(\mu - h \leq \bar{X} \leq \mu + h) = 0,95.$$
 - 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.