

1. Session 2021 – Jour2 – Métropole – Plexiglass

3. Synthèse et propriétés du polymère : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle est une macromolécule linéaire (voir figure 1) produite par transformation chimique du méthacrylate de méthyle. Cette transformation est appelée polymérisation.

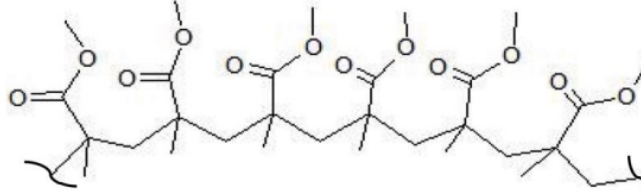


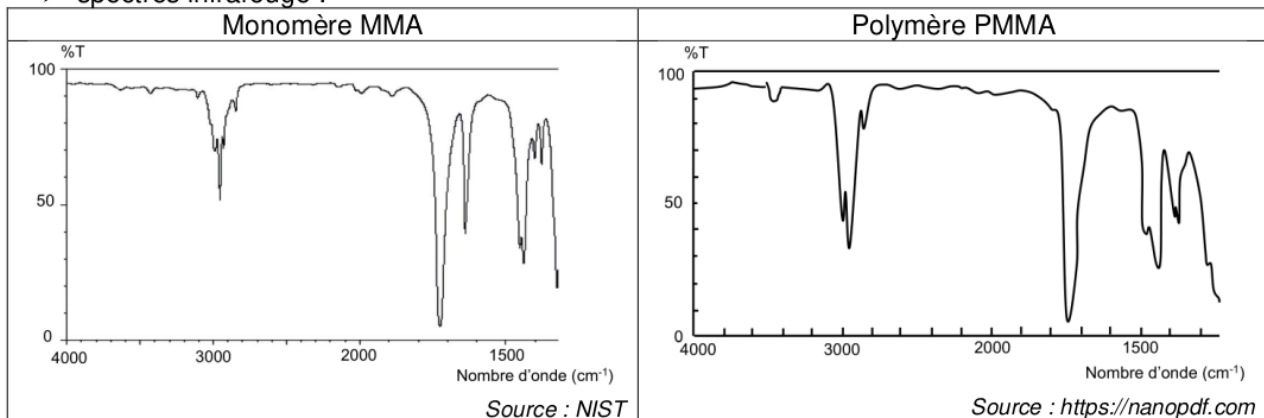
Figure 1. Structure partielle du polymère PMMA.

Données :

- bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge (IR) :

Liaison	O – H (acide carboxylique)	C _{tét} – H	C = O	C = C	C _{tét} – O
Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	2500 – 3200	2800 – 3000	1650 – 1750	1620 – 1690	1050 – 1450

- spectres infrarouge :



3.1. Représenter le motif du polymère.

3.2. Justifier que l'on puisse suivre la transformation par spectroscopie infrarouge.

Parmi les procédés industriellement mis en œuvre, l'un permet des conditions douces respectueuses de l'environnement et des vitesses relativement élevées. L'étude cinétique de la figure 2 présente des résultats expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires optimales pour contrôler la synthèse, c'est-à-dire pour obtenir des chaînes de polymères de grandes longueurs et de tailles homogènes. La vitesse volumique de disparition du monomère MMA est notée v_p .

Temps (h)	[MMA] (mmol·L ⁻¹)	v_p (mmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)
0	518	$v_{p,0}$
1	311	188
2	123	55,0
3	68,0	25,0
4	43,0	20,1
5	22,9	8,50
6	14,4	

Figure 2. Résultats expérimentaux.
Source : D'après ACS Macro Letters

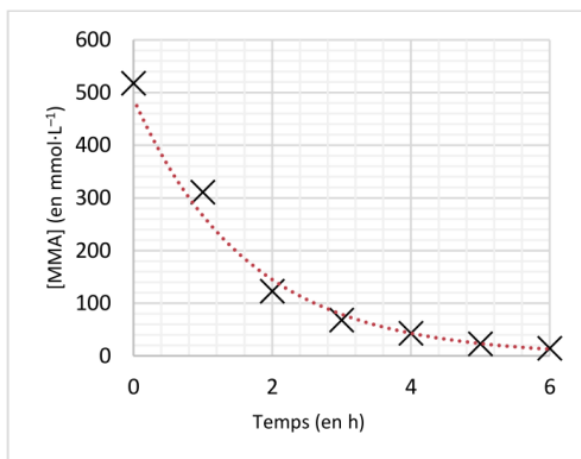


Figure 3. Graphique représentant $[MMA] = f(t)$

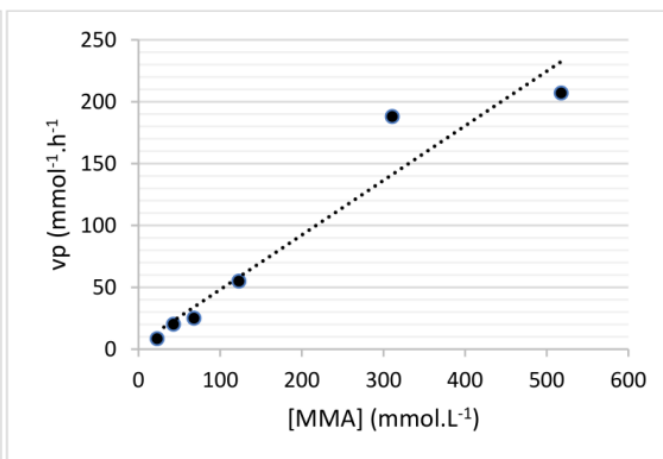


Figure 4. Graphique représentant $v_p = f([MMA])$

- 3.3. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la polymérisation du MMA à l'aide de la figure 3. Commenter.
- 3.4. À l'aide de la figure 3, estimer en explicitant la méthode, la valeur de la vitesse de disparition v_p de MMA à l'instant initial.
- 3.5. En étudiant l'évolution de la vitesse v_p en fonction de la concentration en MMA sur la figure 4, déterminer si l'évolution temporelle de la concentration en MMA suit une loi de vitesse d'ordre 1.

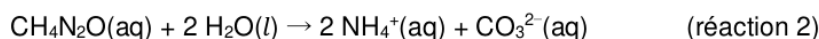
2. Session 2021 – Jour2 – Asie Pacifique

Partie 2 – Étude de la cinétique de l'hydrolyse de l'urée

Dans le cadre d'un suivi médical, il peut être nécessaire de contrôler la teneur en urée dans les urines. Une méthode pour réaliser ce dosage consiste à procéder, dans un premier temps, à l'hydrolyse de l'urée en ions ammonium et carbonate. Ce sont les ions ammonium formés qui, par la suite, font l'objet d'une analyse en vue de remonter à la concentration initiale en urée.

Dans ce processus de dosage, l'hydrolyse de l'urée est une transformation lente. Une étude expérimentale est conduite pour établir les caractéristiques cinétiques de cette transformation et la manière de l'optimiser.

Pour simplifier l'étude, l'hydrolyse de l'urée est modélisée par la réaction (2) d'équation :



L'eau est en large excès.

On suit l'évolution, au cours du temps, de la concentration en quantité de matière de l'urée, $[\text{urée}]_t$, dans une solution aqueuse diluée et maintenue à la température constante de 37 °C.

Les mesures et leurs exploitations ont permis de tracer les **représentations en figures 2 et 3 en annexe à RENDRE AVEC LA COPIE.**

13. D'après les résultats expérimentaux, indiquer si l'hydrolyse de l'urée est une transformation totale ou non. Justifier.
14. Indiquer de même si cette transformation est rapide ou lente.
15. Déterminer la concentration initiale en urée $[urée]_0$ et estimer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Expliquer la démarche.
16. Discuter la possibilité de mettre en œuvre le dosage de l'urée décrit en introduction de la **partie 2** compte tenu des caractéristiques d'évolution temporelle de l'hydrolyse de l'urée.

Pour affiner la caractérisation de la cinétique de cette transformation, on cherche à identifier sa loi de vitesse.

17. Définir la vitesse volumique de disparition de l'urée en fonction de la concentration en urée, $[urée]_t$.
18. Montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre 1 pour l'évolution de la vitesse volumique de disparition de l'urée. Justifier.
19. On note k la constante de vitesse de cette loi. Déterminer la valeur de k .

L'hydrolyse peut être réalisée en présence d'une enzyme : l'uréase.

Les résultats de deux expériences d'hydrolyse de l'urée sont regroupés dans le tableau suivant.

Expérience	Température en K	Constante de vitesse k en j^{-1} (avec $j = \text{jour}$)
Sans l'enzyme uréase	310	$2,2 \times 10^{-3}$
Avec l'enzyme uréase	310	$8,0 \times 10^9$

Lorsque l'évolution temporelle de la concentration suit une loi cinétique d'ordre 1, $t_{1/2}$ et k sont reliés par la relation :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

20. Sachant que l'on récupère la totalité de l'uréase à la fin de l'hydrolyse, indiquer son rôle lors de cette hydrolyse.
21. Comparer les échelles de temps relatives à l'hydrolyse de l'urée avec et sans uréase. Conclure quant à l'optimisation recherchée pour l'hydrolyse de l'urée.

ANNEXE 1 relative à l'exercice 1 à RENDRE AVEC LA COPIE

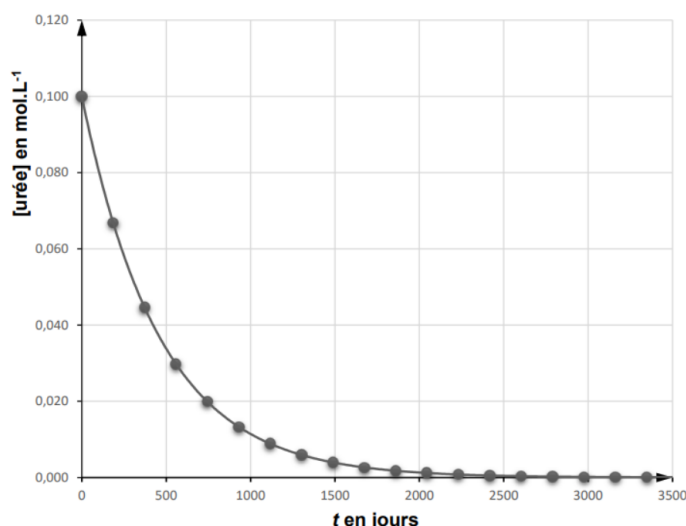


figure 2 : évolution temporelle de la concentration en urée, $[urée]_t$

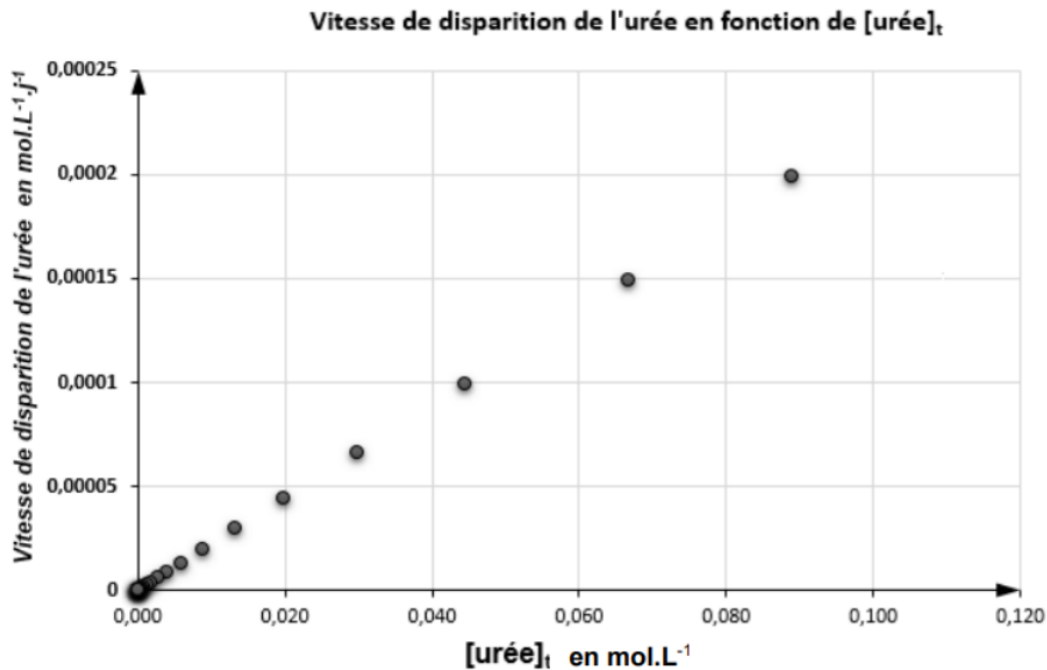


figure 3 : évolution de la vitesse volumique de disparition de l'urée en fonction de la concentration en urée, $[urée]_t$

3. Session 2022 – Jour1 – Groupe Étrangers

Seconde partie : cinétique de dégradation de produits de contraste

Sous l'effet du rayonnement ultraviolet, les produits de contraste sont dégradés. On s'intéresse à la cinétique de dégradation des trois produits de contraste : l'acide diatrizoïque, l'acide iotalamique et l'iopamidol, étudiée dans un article signé par *Allard S., Criquet J. et al.*

On s'intéresse dans un premier temps à la dégradation des acides diatrizoïque et iotalamique.

La figure 2 suivante représente la variation de concentration des acides diatrizoïque et iotalamique en solution aqueuse en fonction du temps.

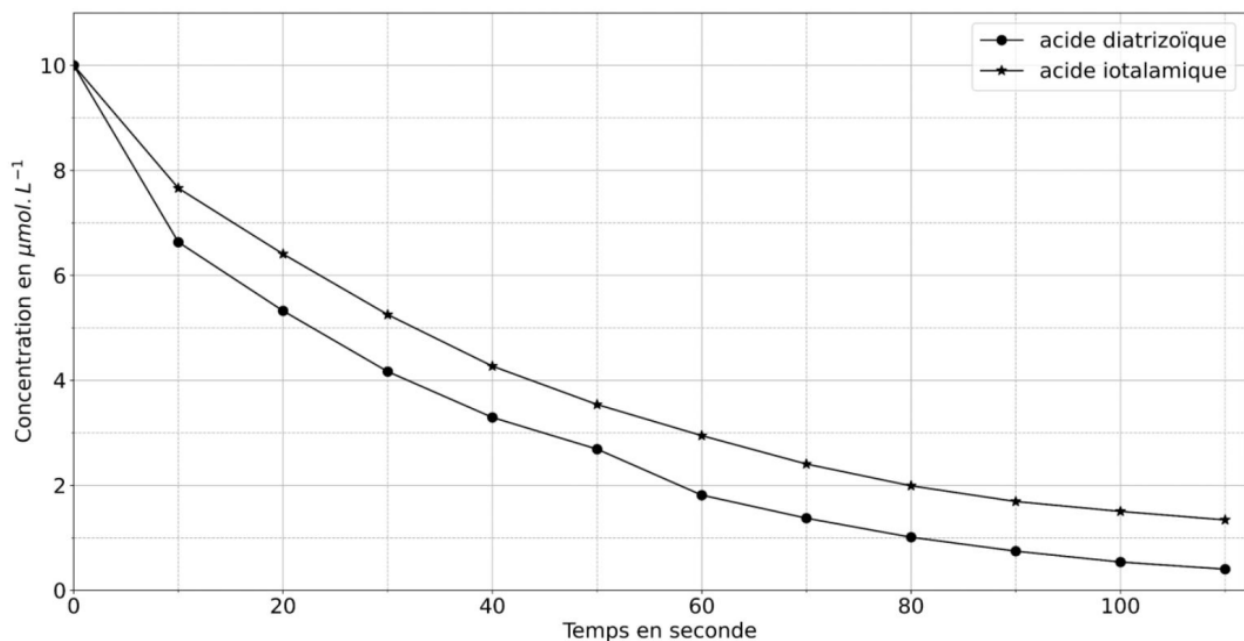


Figure 2. Cinétique de dégradation de deux produits de contraste
Source : Allard S., Criquet J. et al. Water Research. 2016

4. À l'aide de la figure 2, déterminer les valeurs des temps de demi-réaction pour les deux acides. Identifier le produit de contraste qui se dégrade le plus rapidement.

On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note $[Iop](t)$ la concentration en iopamidol à la date t .

5. Donner la définition de la vitesse volumique W de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[Iop](t)$.

Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également : $V = k \times [Iop](t)$ où k est une constante positive.

6. En déduire que, dans ce cas, l'évolution temporelle de la concentration peut être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[Iop](t)}{dt} + k \times [Iop](t) = 0$$

À l'aide d'un programme Python (voir ci-dessous), les données de *Allard S., Criquet J. et al.* ont été modélisées en utilisant la solution de cette équation différentielle, qui est de la forme :

$$[Iop](t) = [Iop]_0 \times e^{-(k.t)}$$

Dans cette expression, $[Iop]_0$ est égale à $[Iop](t = 0)$, concentration en iopamidol à la date $t = 0$.

Programme Python permettant de modéliser les données :

```
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

#Données
temps = np.array([0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110])
Iopamidol = np.array([10.0,7.74,6.22,5.24,4.36,3.67,2.98,2.43,1.99,1.66,1.39,1.11])

def func(x, a, b):
    return a * np.exp(-b*x)          #modèle de notre fonction

#modélisation des données expérimentale par notre fonction
popt, pcov = curve_fit(func, temps, Iopamidol, bounds=(0, [15, 0.1]))
```

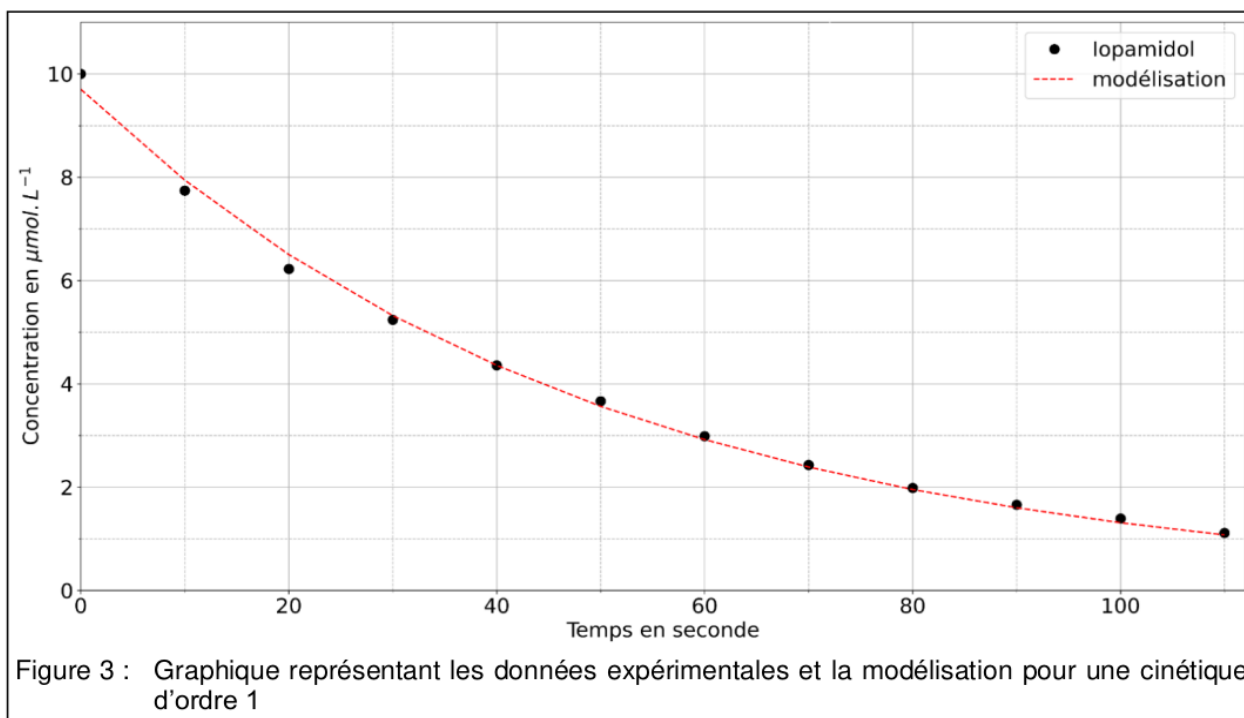
Les valeurs obtenues à l'aide du programme Python sont : $a = 9,70$ et $b = 0,020$.

7. À partir des données et de la courbe de modélisation représentée figure 3 ci-dessous, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé. Relier les deux paramètres a et b du programme Python aux constantes $[Iop]_0$ et k .

Un établissement de santé souhaite traiter ses eaux usées à l'aide de rayonnement ultraviolet identique à celui utilisé par les chercheurs pour limiter son rejet d'iopamidol. La valeur de la concentration initiale de ses eaux usées en iopamidol $[Iop]_0$ est de $10,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il souhaite ne pas dépasser une concentration en masse de $2,0 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'eau traitée.

8. En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m nécessaire du traitement.

Donnée : La valeur de la masse molaire de l'iopamidol est égale à $777 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



4. Session septembre 2021 – Jour2 – Métropole

Mots-clés : dosage par étalonnage ; cinétique chimique

L'encre bleue utilisée dans les stylos-plume contient, entre autres, du bleu d'aniline qui contribue à sa couleur. C'est cette couleur qui doit disparaître lors de l'utilisation d'un effaceur.

Dans un premier temps, l'objectif de l'exercice est l'étude du bleu d'aniline, la détermination de sa masse dans une cartouche d'encre, et dans un second temps, l'étude de la vitesse de disparition de l'encre lorsqu'on efface.

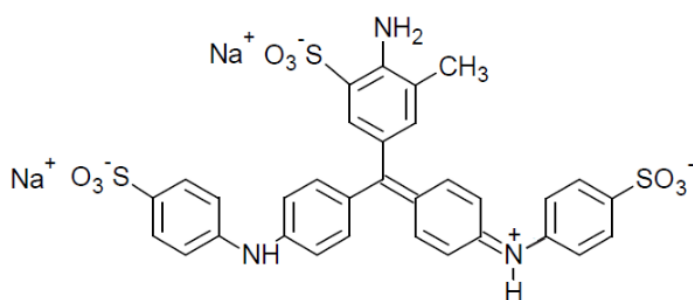


Figure 1. Formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau, ($2 \text{ Na}^+(\text{aq})$; $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}(\text{aq})$)

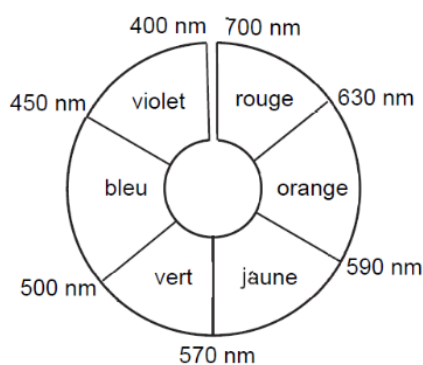


Figure 2. Cercle chromatique

Pour simplifier, on note, dans la suite de l'exercice, le bleu d'aniline ($2 \text{ Na}^+(\text{aq})$; $\text{Hbleu}^{2-}(\text{aq})$). On suppose que seuls les ions $\text{Hbleu}^{2-}(\text{aq})$ sont responsables de la couleur de l'encre.

Données :

- masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

hydrogène	oxygène	sodium	soufre	bleu d'aniline
1,0	16,0	23,0	32,0	737,7

- couple oxydant / réducteur associé au bleu d'aniline : $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq}) / \text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$;
- couple oxydant / réducteur hydrogénosulfate / hydrogénosulfite : $\text{HSO}_4^{-}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^{-}(\text{aq})$;
- les solutions aqueuses d'ions $\text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$ et $\text{HSO}_3^{-}(\text{aq})$ sont incolores.

1. Le bleu d'aniline.

Pour caractériser la couleur du bleu d'aniline d'une cartouche d'encre, on vide intégralement une cartouche d'encre dans une fiole jaugée de 200,0 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S_{encre} dont on réalise le spectre grâce à un spectrophotomètre qui est représenté figure 3.

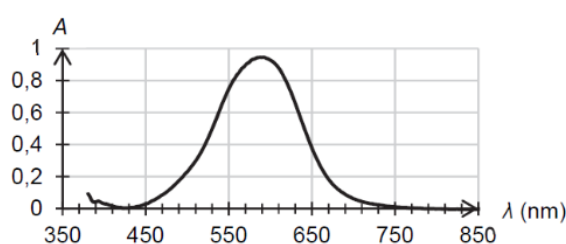


Figure 3. Spectre d'absorption de la solution d'encre S_{encre}

1.1. Justifier la couleur de la solution S_{encre} .

Pour déterminer la masse en bleu d'aniline dans la cartouche d'encre dans la solution S_{encre} , on réalise une solution mère S_0 à une concentration en bleu d'aniline de $c_0 = 6,78 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À partir de la solution mère S_0 , on réalise plusieurs solutions filles :

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume prélevé de la solution mère V_0 (mL)	10,0	20,0	25,0	33,0	50,0
Volume de la solution fille V_f (mL)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Concentration en quantité de matière de la solution fille c_f ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$6,78 \times 10^{-5}$...	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$
Absorbance	0,322	0,584	0,882	1,195	1,489

1.2. Nommer la verrerie nécessaire pour réaliser la solution fille S_1 .

1.3. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de la solution fille S_2 manquante dans le tableau de valeurs.

On représente l'absorbance des différentes solutions filles en fonction de la concentration en bleu d'aniline, mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 590 \text{ nm}$ retenue pour l'étude.

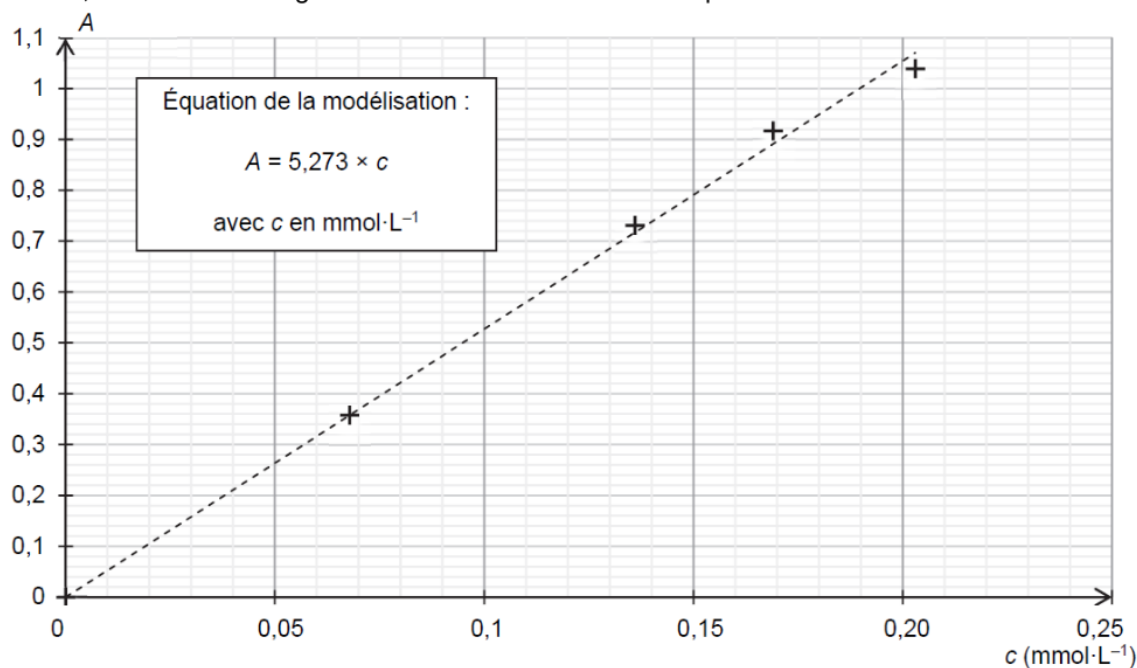


Figure 4. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en bleu d'aniline

1.4. À la longueur d'onde retenue pour l'étude, l'absorbance de la solution S_{encre} est égale à 0,9. Déterminer la masse de bleu d'aniline contenue dans une cartouche d'encre.

2. Étude de l'effacement de l'encre

L'effaceur d'encre contient une solution d'hydrogénosulfite de sodium qui réagit avec le bleu d'aniline. On souhaite étudier la transformation qui a lieu lorsqu'on efface l'encre à l'aide de l'effaceur.

2.1. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions HSO_3^- (aq) et les ions HBleu^{2-} (aq).

2.2. Justifier l'utilité de la présence dans l'effaceur d'une solution contenant des ions hydrogénosulfite.

Pour étudier la cinétique de cette transformation, on réalise le protocole suivant :

- on prépare 100,0 mL d'une solution d'encre en mettant 5 gouttes d'encre qu'on dilue dans une fiole jaugée que l'on complète avec de l'eau ;
- on mélange 4 mL de la solution d'encre avec 1 mL de solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium de concentration $9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- on suit l'évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ obtenue en fonction du temps (figure 5).

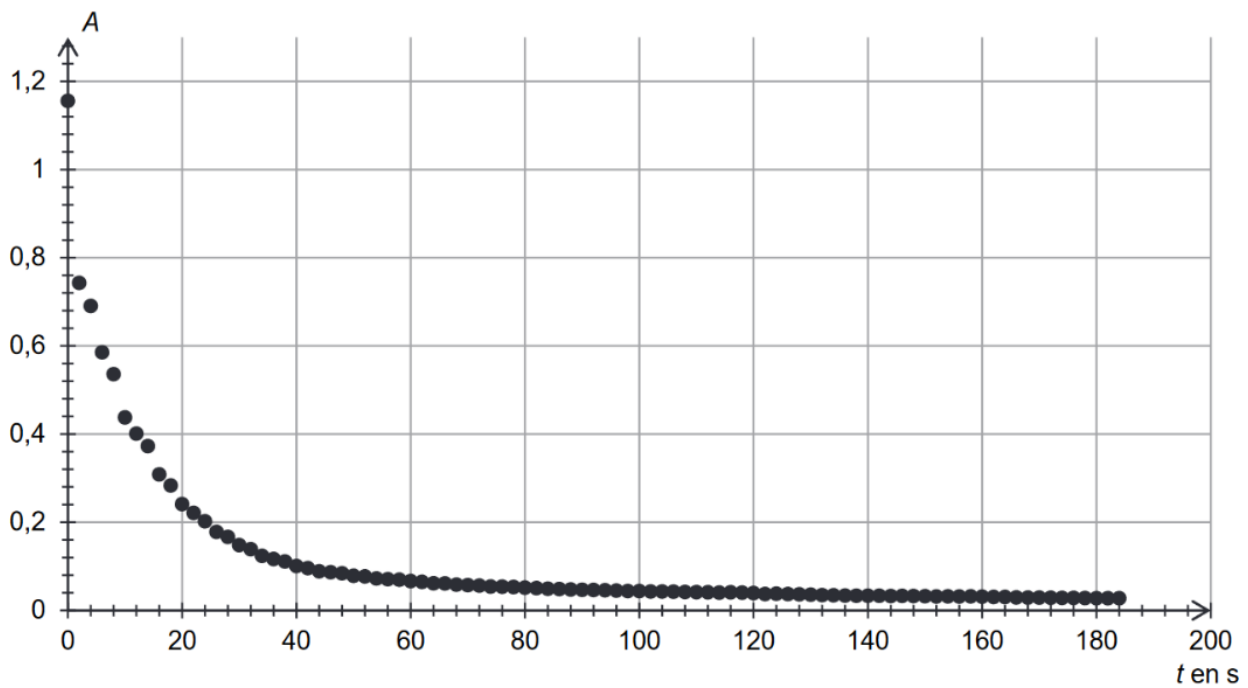


Figure 5. Évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

2.3. Une cartouche d'encre de 0,75 mL contient 25 mg de bleu d'aniline. Sachant que 20 gouttes d'encre ont un volume de 1 mL, déterminer le réactif limitant de la transformation. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée. Cette question est indépendante de la suite de l'étude.

2.4. Estimer le temps de demi-réaction. Commenter le résultat.