

CAPLP

Concours interne

Section : MATHÉMATIQUES-SCIENCES PHYSIQUES

Composition de physique-chimie

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée (conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999).

Il est recommandé aux candidats de partager également le temps entre la physique et la chimie.

La composition comporte deux exercices de physique et deux exercices de chimie, que les candidats peuvent résoudre dans l'ordre qui leur convient, tout en respectant la numérotation de l'énoncé.

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

Les correcteurs tiennent le plus grand compte des qualités de rédaction, de soin et de présentation.

Plan du sujet

Exercice n°1 : Oxydoréduction et application.

Exercice n°2 : A propos des matières plastiques.

Exercice n°3 : lame mince et fibre optique.

Exercice n°4 : Changements d'états de l'eau.

Exercice n°1 : Oxydoréduction et application.

Données utiles à la résolution de l'exercice

Formule de Nernst pour le couple Red / Ox ($b \text{ Red} \rightleftharpoons a \text{ Ox} + n e$) : $E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$;

potentiel redox normal du couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: $E_0 = -0,76 \text{ V}$;

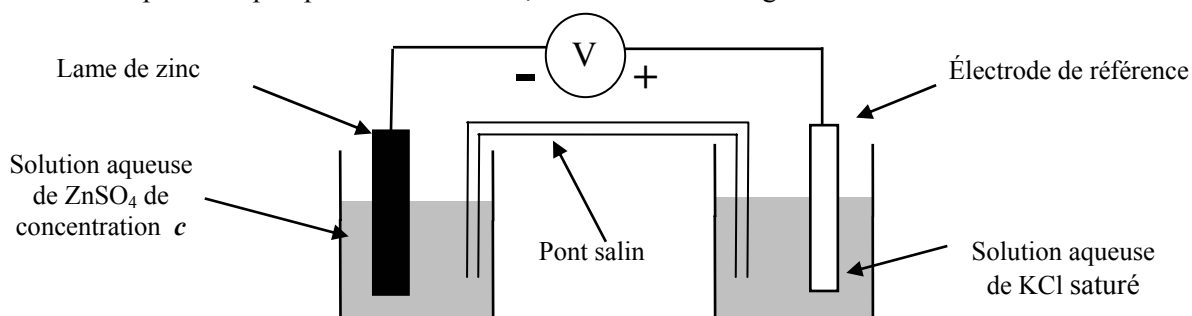
nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23}$;

charge de l'électron : $q_e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;

masse molaire atomique du zinc : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Questions destinées aux candidats du concours PLP Interne.

- Définir les termes : « oxydation », « réduction », « oxydant » et « réducteur ».
 - Pourquoi parle-t-on de « couple oxydant/réducteur » ?
 - Citer deux couples « oxydant/réducteur » autres que le couple Zn^{2+}/Zn et en écrire les demi-équations.
- Lorsque l'on plonge une lame de métal M dans une solution aqueuse contenant des ions M^{n+} , on constate qu'elle se trouve portée à un certain potentiel électrique ; expliquer pourquoi.
- On s'intéresse au système constitué par une lame de zinc Zn plongé dans une solution aqueuse de sulfate de zinc ZnSO_4 de concentration c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Pour déterminer le potentiel pris par la lame de zinc, on réalise le montage ci-dessous :



- 3.1. Écrire la demi-équation redox correspondant au couple oxydant/réducteur du zinc.
- 3.2. Quel est le rôle du pont salin ? Citer un exemple de pont salin.
- 3.3.
 - 3.3.a. Quelle est la caractéristique essentielle d'une électrode de référence ?
 - 3.3.b. Décrire rapidement la constitution de l'électrode normale à hydrogène et préciser son potentiel.
- 3.4. L'utilisation de l'électrode normale à hydrogène est délicate, aussi utilise-t-on plus couramment une électrode au calomel. C'est une demi pile dont le schéma représentatif est : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Cl}^-$.
 - 3.4.a. Écrire la demi équation redox correspondant à cette demi pile.
 - 3.4.b. Quel est l'intérêt, dans cette électrode, d'utiliser une solution aqueuse de KCl saturée ?
4. La valeur de la force électromotrice e de la pile ainsi constituée est $e = 1,185 \text{ V}$.
La valeur du potentiel de l'électrode au calomel, dans les conditions de l'expérience, est $E_0 = 0,245 \text{ V}$.
Déterminer la valeur E_{Zn} du potentiel redox du couple du zinc dans les conditions de l'expérience, puis la concentration c de la solution aqueuse de sulfate de zinc.
5. On fait débiter la pile pendant 6 heures ; l'intensité du courant électrique est $I = 200 \text{ mA}$, considérée constante.
Calculer la quantité d'électricité Q échangée, ainsi que le nombre de moles d'électrons qui ont quitté la plaque de zinc et la perte de masse de cette plaque.
6. La solution aqueuse de sulfate de zinc a un volume $V = 0,5 \text{ L}$.
Calculer la valeur de la f. e. m. de la pile après les 6 heures de fonctionnement.

Exercice n°2 : à propos des matières plastiques.

Les programmes officiels de Sciences Physiques des Baccalauréats Professionnels (B.O. n° 11 du 15 Juin 1995) indiquent que de 20% à 30% du temps doit être consacré à la « Formation Méthodologique de Base » qui repose sur sept champs d'application.

Un de ces champs (Chimie II - chimie organique) est consacré au comportement des matières plastiques.

Les exemples d'activités à mettre en œuvre au cours des séances de travaux pratiques sont :

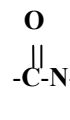
- *observation du comportement thermique des matières plastiques ;*
- *observation du comportement des matières plastiques vis-à-vis des agents chimiques (acides, bases, solvants,...) ;*
- *reconnaissance de l'appartenance d'une matière plastique à une famille.*

Questions destinées aux candidats du concours interne et du CAER.

1. Lorsque l'on chauffe, sans l'enflammer, un échantillon de matière plastique, celui-ci peut présenter deux comportements différents ; préciser lesquels en les définissant et citer deux matières plastiques présentant chacun de ces comportements.
2. Un premier classement des matières plastiques peut être fait par un test de combustion ; on les classe alors en « auto-extinguibles » ou « non auto-extinguibles ».
 - 2.1. Définir ces termes et citer deux matières plastiques de chaque catégorie.
 - 2.2. Pour repérer ce caractère, on définit l' « Indice de Dioxygène Limite » (IOL) par :
$$IOL = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$$
 - 2.3. Donner, dans l'air, la valeur de l'IOL qui détermine la limite entre « auto-extinguible » et « non auto-extinguible » ; préciser, en proposant une justification, comment doit être, par rapport à cette valeur, la valeur de l'IOL pour classer une matière plastique dans l'une ou l'autre de ces catégories.
3. Afin de déterminer l'appartenance à une famille, on dispose d'autres tests :
 - test de densité ; test de Belstein ; test au papier pH ; test au solvant (acétone).
 - 3.1. Décrire rapidement, en illustrant de schémas, la mise en oeuvre de chacun de ces tests en précisant, si nécessaire, les règles de sécurité à respecter.
 - 3.2. On dispose de quatre échantillons de matières plastiques supposés appartenir à des familles différentes :
 - l'échantillon A est supposé être un polystyrène (PS) ;
 - l'échantillon B est supposé appartenir à la famille des polyamides (PA) ;
 - l'échantillon C est supposé être un polychlorure de vinyle (PVC) ;
 - l'échantillon D est supposé être une polyoléfine (matériaux résultant de la polymérisation de monomères hydrocarbonés insaturés, de densité comprise entre 0,91 et 0,96).
 - 3.2.a. Citer un exemple de polyoléfine en précisant le monomère.
 - 3.2.b. Pour chacun des échantillons, indiquer quel test utiliser, en précisant l'observation qui permet de confirmer la supposition faite.

On s'intéresse maintenant aux polymères de la famille des polyamides.

La fonction amide se caractérise par la présence du groupement fonctionnel :

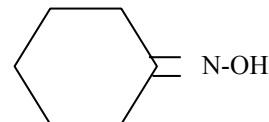


4 - Les différents polymères de cette famille peuvent être obtenus soit par polyaddition, soit par polycondensation.

4.1. Définir chacun de ces termes.

4.2. Le PA 6, encore appelé nylon 6, s'obtient par polyaddition d'un monomère, le caprolactame $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$.

Le caprolactame est obtenu par transposition de Beckmann à partir de l'oxime de la cyclohexanone dont la molécule semi-développée est :



4.2.a. Représenter la molécule de caprolactame sachant qu'elle contient un hétérocycle à sept côtés.

4.2.b. Représenter un fragment de structure de la macromolécule obtenue par polyaddition en identifiant le motif élémentaire de la chaîne et justifier l'appellation PA 6.

4.3. Le PA 6-6, encore appelé nylon 6-6, est obtenu par polycondensation à partir d'un diacide de formule $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ et d'une diamine de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$. Représenter un fragment de structure du nylon 6-6 en identifiant le motif élémentaire de la chaîne et justifier l'appellation PA 6-6 ; préciser la molécule éliminée.

4.4 Les polyamides ont des points de fusion élevés et de bonnes propriétés mécaniques. Proposer une explication de ces propriétés et l'illustrer par un schéma.

5. Autres composés contenant le groupement carbonyle.

5.1. De nombreux autres composés contiennent dans leur molécule le groupement carbonyle, tels que les acides carboxyliques, les cétones ou les aldéhydes. Préciser quel est le groupement fonctionnel caractéristique de chacune de ces trois fonctions.

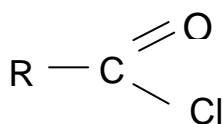
5.2. La DNPH, dont le nom est 2,4-dinitrophénylhydrazine, permet de mettre en évidence la présence d'une cétone ou d'un aldéhyde.

5.2.1. Représenter la formule semi développée de la molécule de DNPH.

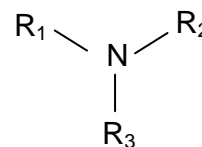
5.2.2. Qu'observe t'on lorsque la DNPH est en présence d'une cétone ou d'un aldéhyde ?

5.2.3. Comment différencier un aldéhyde d'une cétone ?

5.3. La préparation d'une amide peut se faire à partir de la réaction entre un chlorure d'acyle et une amine.



Formule générale d'un chlorure d'acyle.



Formule générale d'une amine.

Le mécanisme de la réaction débute par l'attaque du centre nucléophile de l'une des molécules sur le centre électrophyle de l'autre.

5.3.1. A partir des structures des molécules données ci-dessus, indiquer, en justifiant les réponses, quel est le centre nucléophile et quel est le centre électrophyle.

5.3.2. Préciser comment se fait l'attaque et quel est l'intermédiaire réactionnel obtenu.

Exercice n° 3 : lame mince et fibre optique.

Première partie : Déviation d'un rayon lumineux par une lame à faces parallèles.

Extrait d'un sujet de travaux pratiques de Baccalauréat Professionnel.

BUT DES MANIPULATIONS :

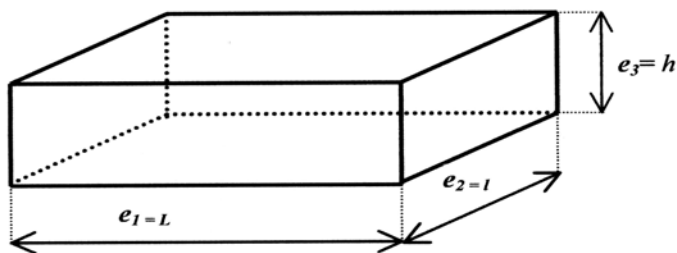
Étudier la déviation d'un rayon lumineux lorsqu'il traverse une lame à faces parallèles.

INFORMATIONS :

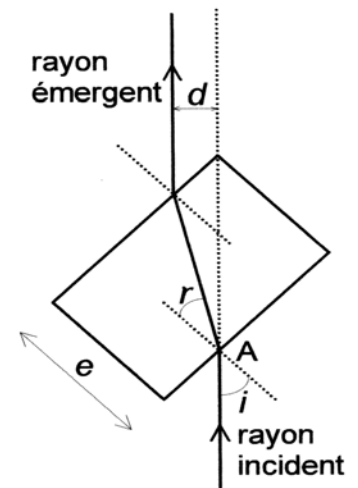
- Une lame à faces parallèles est un milieu réfringent limité par deux faces planes et parallèles ; ce milieu est placé dans un milieu différent, généralement de l'air.

Exemple : une vitre placée dans l'air.

- Dans l'étude qui suit, on utilise un parallélépipède rectangle ; celui-ci représente un système de trois lames à faces parallèles d'épaisseur $e_1 = L$, $e_2 = l$ ou $e_3 = h$.



- On étudie la marche d'un rayon lumineux à travers une lame à faces parallèles d'épaisseur e comme indiqué sur le schéma ci-contre.

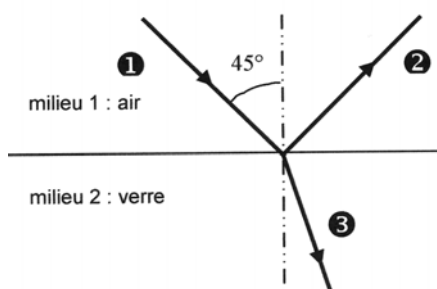


Questions destinées aux candidats des concours CAPLP et CAER.

Un rayon lumineux (rayon ❶) vient frapper la surface plane d'une lame de verre.

Au contact de la surface entre l'air et le verre, ce rayon donne naissance à deux autres rayons lumineux :

- un rayon qui se propage dans l'air (rayon ❷) ;
- un rayon qui se propage dans le verre (rayon ❸).



Données :

indice de l'air : $n_1 = 1,0$;

indice du verre : $n_2 = 1,5$;

mesure de l'angle d'incidence : $i = 45^\circ$.

On note i' la mesure de l'angle de réflexion et r la mesure de l'angle de réfraction.

1. Terminologie et expérimentation.

- 1.1. Nommer chaque rayon lumineux.
- 1.2. Quel est le milieu le plus réfringent ? Justifier la réponse.
- 1.3. Décrire un montage expérimental mettant en évidence le caractère coplanaire des trois rayons.

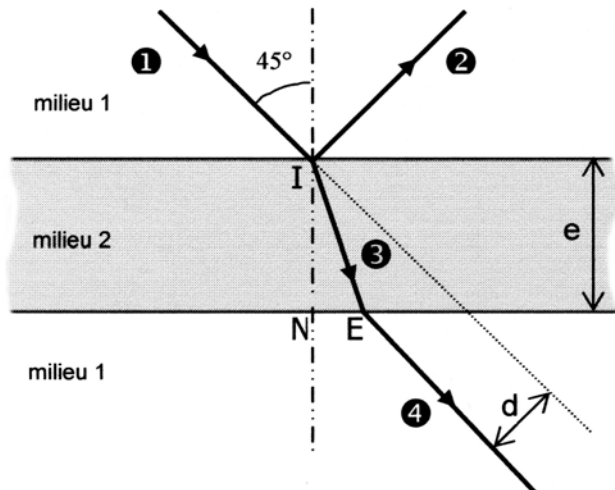
2. Mesures des angles de réflexion et de réfraction.

- 2.1. Rappeler les lois de la réflexion ainsi que celles de la réfraction (Lois de Snell- Descartes).
- 2.2. Indiquer la mesure de l'angle de réflexion i' et calculer la mesure de l'angle de réfraction r .

3. Calcul du déplacement d.

Le milieu 2 est en fait une lame de verre à faces parallèles d'épaisseur e.

3.1. Montrer que les rayons lumineux incident et émergent sont parallèles.



Notations :

d : distance correspondant à la déviation du rayon incident ;

e : épaisseur de la lame de verre.

3.2. Exprimer d en fonction de i, r et I E.

3.3. Exprimer e en fonction de r et IE.

3.4. Dédire des questions précédentes l'expression de d en fonction de e, i et r.

4. Application numérique.

Calculer la distance d si $i = 45^\circ$, $r = 28^\circ$ et $e = 5,0$ mm.

Seconde partie : Fibre optique multimode à saut d'indice.

Une fibre optique est constituée d'un cœur cylindrique transparent en silicium de rayon a et d'indice n_1 . Ce cœur est entouré par une gaine transparente en silicium dopé d'indice n_2 (n_2 inférieur à n_1) et de rayon extérieur b. Un revêtement plastique protège l'ensemble.

Les faces d'entrée et de sortie du cœur sont perpendiculaires au cylindre d'axe Oz formé par la fibre. L'ensemble, en particulier la face d'entrée, est en contact avec un milieu extérieur d'indice n_0 .

On considère un rayon SI arrivant en un point I sur la face d'entrée de la fibre et contenu dans le plan Oxz (Figure 1).

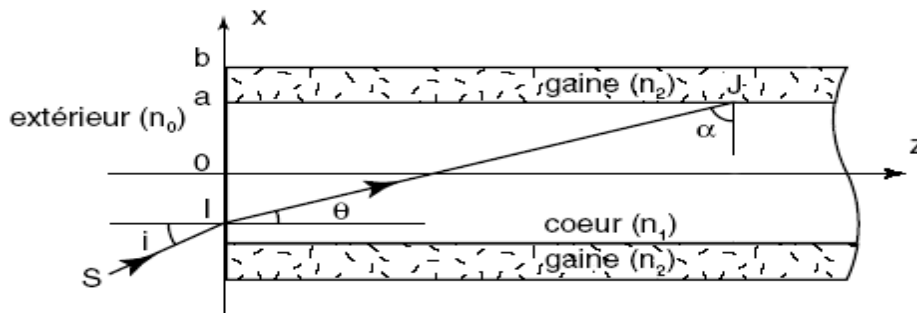


Figure 1

1. Écrire les relations liant les angles i et θ d'une part, et les angles θ et α d'autre part.

2. L'intérêt est de conserver dans le cœur de la fibre la totalité de l'énergie transportée par le rayon lumineux.

2.1. Quel est le nom du phénomène qui doit se produire à l'interface cœur-gaine pour que cela soit réalisé ?

2.2. Exprimer alors la condition entre un angle particulier α_{lim} que l'on définira, n_1 et n_2 .

3. Dédire des trois relations précédentes (questions 1 et 2) que le rayon lumineux reste dans le cœur de la fibre optique si

la relation $\sin i \leq \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2}}$ est vérifiée. (on rappelle que $\sin^2 \beta + \cos^2 \beta = 1$).

4. Application numérique: calculer la mesure de l'angle d'incidence maximum i_M pour lequel l'égalité de la relation de la question 3 est vérifiée.

On prendra : $n_0 = 1,000$; $n_1 = 1,460$ et $n_2 = 1,454$.

5. Citer les principaux avantages de la fibre optique par rapport au câble électrique.

Exercice n°4 : Changements d'états de l'eau.

1^{ère} partie : D'après travaux pratiques Baccalauréat Professionnel.

Extrait avec résultats du protocole d'un sujet de travaux pratiques de Baccalauréat Professionnel.

BUT : Mesurer la chaleur latente de fusion L_f de l'eau (glace), sous la pression atmosphérique supposée constante.

On dispose d'un calorimètre de valeur en eau connue. On notera m_0 la valeur en eau du calorimètre.

Peser le calorimètre et ses accessoires (y compris le thermomètre) $m = 475 \text{ g}$.

Verser environ 400 mL d'eau dans le calorimètre. Peser l'ensemble $M = 889 \text{ g}$.

En déduire la masse exacte m_1 d'eau introduite. $m_1 = 414 \text{ g}$.

Après s'être assuré que l'équilibre thermique (calorimètre – eau) est atteint, relever la température initiale $\theta_1 = 18 \text{ °C}$.

Prendre 2 morceaux de glace et les essuyer. On peut admettre que leur température est alors $\theta_0 = 0 \text{ °C}$.

Introduire les glaçons dans le calorimètre.

Fermer. Agiter légèrement en suivant la diminution de température. Lorsque la température se stabilise, vérifier que la glace est fondue.

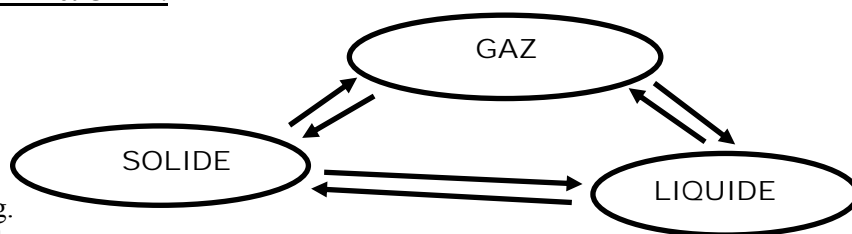
Mesurer la température finale à l'équilibre $\theta_2 = 13,5 \text{ °C}$.

Peser à nouveau le calorimètre $M' = 914 \text{ g}$.

En déduire la masse exacte m_2 de glace introduite. $m_2 = 25 \text{ g}$.

Questions destinées aux candidats des concours CAPLP et CAER.

1. Recopier puis compléter le diagramme ci-contre en indiquant le nom de chacun des six changements d'état.



2. On donne : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J.kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$ et $m_0 = 24,6 \text{ g}$.

On considère le système constitué par les deux glaçons.

2.1. Calculer la capacité thermique μ du calorimètre et de ses accessoires.

2.2. Calculer les quantités d'énergie thermique échangées à l'équilibre entre le système et les éléments suivants :

- le calorimètre de capacité thermique μ (on la note Q_1) ;

- l'eau du calorimètre (on la note Q_2).

3. Exprimer la quantité d'énergie thermique Q_3 , absorbée par le système lors de la fusion.

4. Calculer la quantité d'énergie thermique Q_4 absorbée à l'équilibre par l'eau de fusion de la glace.

5. Écrire la relation qui existe à l'équilibre entre ces quantités d'énergie thermique.

En déduire la chaleur de fusion L_f de la glace.

6. Les tables donnent pour la chaleur latente L_f de fusion de la glace une valeur de l'ordre de 330 kJ.kg^{-1} .

Quelles peuvent être les principales causes d'erreurs sur le résultat dans le cas d'une telle manipulation ?

2^{ème} partie :

On a placé l'eau du calorimètre ($M = 439 \text{ g}$) dans une bouilloire électrique et on a élevé sa température jusqu'au début de l'ébullition ; cette quantité d'eau constitue le système étudié.

On continue à chauffer jusqu'à évaporer la totalité de l'eau, sous la pression atmosphérique normale considérée constante ; on s'intéresse à ce qui se produit uniquement dans la période de vaporisation de l'eau.

1. Préciser quels sont les échanges de chaleur et de travail entre le système constitué par l'eau de la bouilloire et le milieu extérieur durant cette période ; les calculer.

Données : la chaleur de vaporisation de l'eau est $L_v = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ à 100 °C ;

on supposera que la vapeur d'eau est un gaz parfait ; $R = 8,314 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

on ne tiendra pas compte de la chaleur absorbée par la bouilloire.

2. Quelle est la variation de l'énergie interne ΔU du système ?

3. Déterminer la variation d'enthalpie ΔH pendant l'évaporation de l'eau. Que constatez-vous ?

SESSION DE 2006

CAPLP

Concours interne

Section : MATHÉMATIQUES-SCIENCES PHYSIQUES

Composition de physique-chimie

Durée : 4 heures

Corrigé

Plan du corrigé

Exercice n°1 : Oxydoréduction et application.

Exercice n°2 : A propos des matières plastiques.

Exercice n°3 : lame mince et fibre optique.

Exercice n°4 : Changements d'états de l'eau.

Exercice n° 1 : Oxydoréduction et application.

1. Oxydation : perte d'électron(s).
Réduction : gain d'électron(s).
Oxydant : espèce chimique susceptible de gagner un ou des électrons.
Réducteur : espèce chimique susceptible de perdre un ou des électrons.
- 1.1. Lorsqu'au cours d'une réaction un oxydant gagne des électrons, il se transforme en une espèce qui du coup devient susceptible de perdre ces électrons c'est à dire un réducteur.
A chaque oxydant est donc associé le réducteur correspondant (Idem si on raisonne à partir d'un réducteur),
D'où la notion de « couple oxydant/réducteur ».

- 1.2. Exemples de couples : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (ou tout autre correct)
Demi-équations : $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$; $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

2. Lorsqu'une lame de métal M plonge dans une solution contenant des ions M^{n+} , il s'établit un échange d'électrons entre la lame et la solution ($\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + ne$) ; ces changements d'état électrique conduisent à l'existence d'un potentiel électrique.

- 3.1. Couple oxydant/réducteur du zinc : $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$

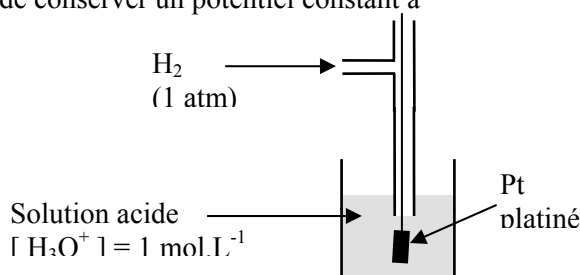
- 3.2. Le rôle du pont salin est d'assurer la circulation des charges électriques entre les deux solutions.

Exemple de pont salin : papier filtre imbibé de KCL,

- 3.3.a. La caractéristique essentielle d'une électrode de référence est de conserver un potentiel constant à température donnée.

- 3.3.b. Constitution d'une électrode normale à hydrogène :

Son potentiel est pris égal à ZERO
(par convention)



- 3.4.a. Demi-équation : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2e \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$

- 3.4.b. L'intérêt du KCl saturé est de maintenir constante la concentration en ions Cl^- dans la solution ce qui assure la constance du potentiel de l'électrode.

4. $E_{\text{pile}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{Zn}}$; $E_{\text{Zn}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{pile}}$
 $E_{\text{Zn}} = E_0 - e$; $E_{\text{Zn}} = 0,245\text{V} - 1,185\text{V} = -0,94\text{V}$
 $E_{\text{Zn}} = -0,94\text{V}$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}0} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$$

Avec $[\text{Zn}]$, activité chimique égale à 1.

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,06}{2} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] \quad ; \quad 0,03 \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,94\text{V} + 0,76\text{V} = -0,18\text{V}$$

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = -6 \quad ; \quad [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

5. $t = 6\text{h} = 6 \times 3600\text{s} = 21600\text{s}$.
 $Q = I \cdot t$; $Q = 2 \cdot 10^{-1}\text{A} \times 21600\text{s} = 4320 \text{ C}$

$$n_e = \frac{4320}{N \times q_e} = \frac{4320}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{4320}{9,632 \cdot 10^4} = \frac{4,32 \cdot 10^{-1}}{9,632} = 4,485 \cdot 10^{-2}$$

$$n_e = 4,485 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il y a échange de deux électrons par atome de zinc, donc : $n_{\text{Zn}} = n_e/2 = 2,2425 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$m_{\text{Zn}} = 2,2425 \cdot 10^{-2} \times 65,4\text{g} = 1,466595 \quad \quad \quad \mathbf{m_{\text{Zn}} = 1,47\text{g}}$$

6. Concentration totale de la solution : $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{2,2425 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-1}} + 10^{-6} = 4,485 \cdot 10^{-2} + 10^{-6} \approx 4,485 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$E'_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}0} + \frac{0,06}{2} \cdot \log(4,485 \cdot 10^{-2}) = -0,76 + 0,03 \cdot \log(4,485 \cdot 10^{-2}) = -0,8 \quad ; \quad E_{\text{Zn}} = -0,8\text{V}$$

$$e'_{\text{pile}} = 0,245\text{V} - (-0,8\text{V}) = 0,245\text{V} + 0,8\text{V} = 1,045\text{V} \quad \quad \quad \mathbf{e'_{\text{pile}} = 1,045\text{V}}$$

Exercice n° 2 : A propos des matières plastiques.

1. Comportement au chauffage.

Thermoplastiques : fondent de façon réversible par simple chauffage.

Polyéthylène (PE) ; Polypropylène (PP) ; Polychlorure de vinyle (PVC) ; Polystyrène (PS).

Thermodurcissables : durcissent de façon permanente après chauffage ; ils fondent par chauffage mais n'atteignent leur état chimique que par une cuisson prolongée qui les rend infusibles.
Triacétate de cellulose (films) ; résines phénoliques ; résine urée et mélamine-formaldéhyde ; résines époxydes ; résines polyesters insaturées

2.1. Auto-extinguibles : enflammés, leur combustion ne se propage pas et finit par s'arrêter.

PVC ; Polycarbonates (PC) ; Polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Non auto-extinguibles : enflammés, leur combustion se propage (dits aussi combustibles ou inflammables)
PE ; PP ; PS ; Polyoxyméthylènes (POM) ; Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

2.3. Valeur de l'IOL déterminant la limite : dans l'air 21% de dioxygène soit un IOL = 0,21.

Si la combustion n'a pas besoin de beaucoup de dioxygène, elle pourra se propager donc **non auto-extinguibles pour IOL < 0,21**

Si il faut beaucoup de dioxygène, la combustion ne se propagera pas sans apport externe donc **auto-extinguibles pour IOL > 0,21**

3.1. Différents tests pratiqués.

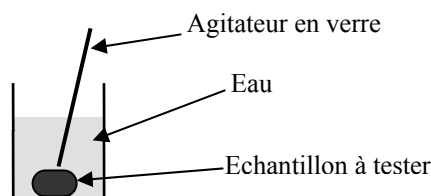
Test de densité :

On plonge et on maintient au fond d'un bécher contenant de l'eau un échantillon de matière plastique à tester ; on enlève l'agitateur.

Si l'échantillon remonte : il est moins dense que l'eau.

Si l'échantillon reste au fond, il est plus dense que l'eau.

Pas de conditions particulières de sécurité.

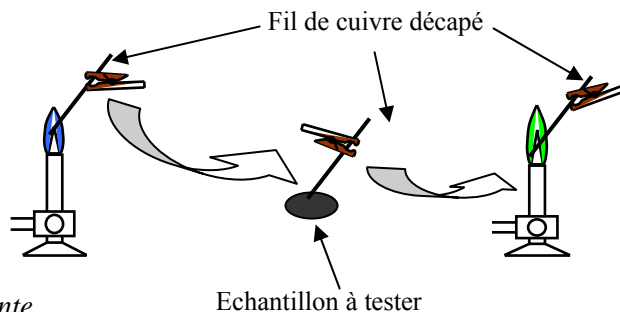


Test de Belstein :

Un fil de cuivre décapé est porté à incandescence dans la flamme d'un bec bunsen ; avec l'extrémité on prélève des traces de matière sur l'échantillon à tester ; on le replonge dans la flamme.

S'il y a coloration verte de la flamme, cela met en évidence la présence de produit chloré.

Sécurité : usage de pinces et travail sous la hotte aspirante.

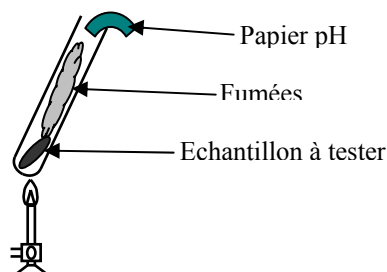


Test au papier pH :

Un échantillon de matière à tester est placé au fond d'un tube à essai ; on chauffe jusqu'à l'obtention de vapeurs allant lécher le papier pH humide.

Selon la couleur prise par le papier pH, on obtient des indications sur le caractère acide, neutre ou basique des fumées.

Sécurité : travail sous la hotte.

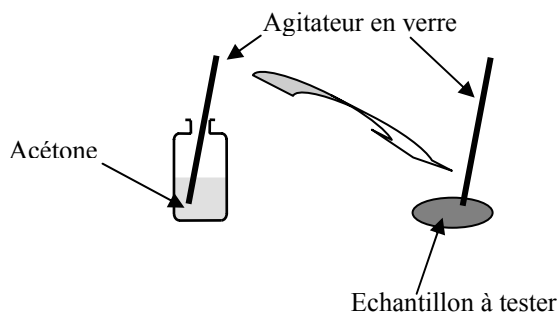


Test au solvant (acétone) :

Un agitateur en verre est plongé dans un flacon d'acétone ; avec son extrémité, on dépose de l'acétone sur l'échantillon à tester.

On observe s'il y a ou pas attaque du produit.

Sécurité : travail sous la hotte et loin de toute flamme



3.2.a. Polyoléfines : on appelle polyoléfines les matériaux résultants de la polymérisation d'oléfines c'est à dire de monomères hydrocarbonés insaturés.

Exemple : le Polyéthylène (PE) $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ dont le monomère est l'éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

Citons aussi le polypropylène (PE), le polyisobutylène (P-IB) ou le polyméthylpentène (P-MP)

3.2.b. Tests et observations sur les différents échantillons.

Echantillon A : le polystyrène (PS) va réagir au solvant : il est attaqué et se ramollit.

Echantillon B : le polyamide s'identifie au papier pH, le pH observé étant supérieur à 8 (basique).

Echantillon C : le polychlorure de vinyle étant un produit chloré s'identifie au test de Belstein ;

La flamme prend une coloration verte.

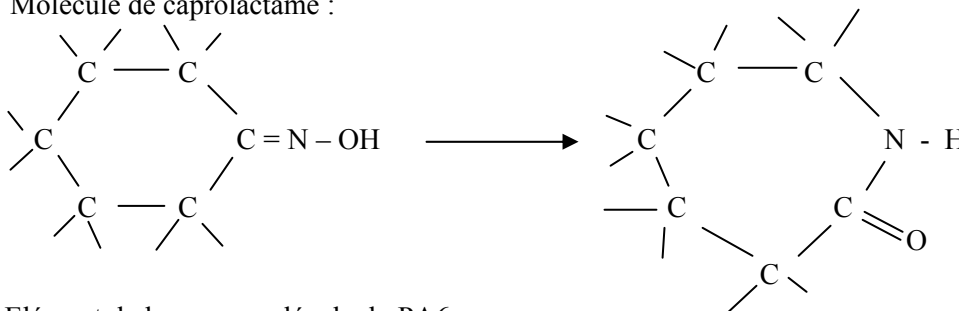
Echantillon D : un polyoléfine de densité inférieure à 1 s'identifiera à l'aide du test de densité ;

L'échantillon va remonter en surface.

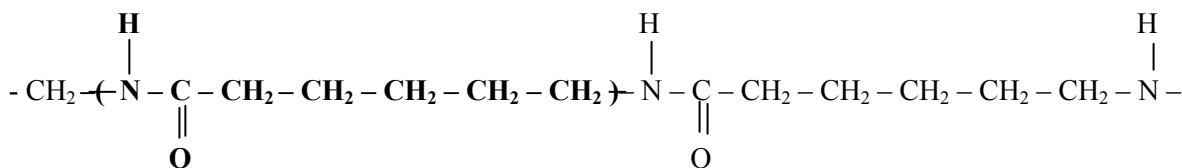
4.1. Polyaddition : obtention de macromolécules par additions multiples de molécules d'un même type.

Polycondensation : obtention de macromolécules par réaction entre molécules de natures différentes avec élimination d'une petite molécule (H_2O ou HCl bien souvent)

4.2.a. Molécule de caprolactame :

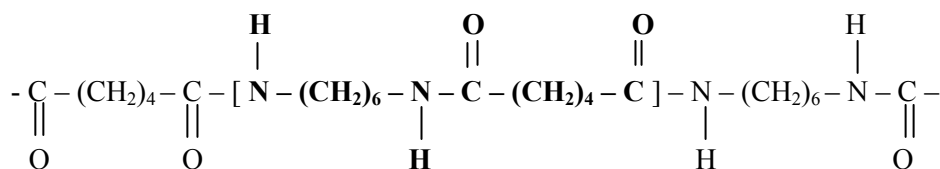


4.2.b. Élément de la macromolécule du PA6 :



Le motif élémentaire contient une chaîne carbonée comportant 6 carbones d'où l'appellation PA6

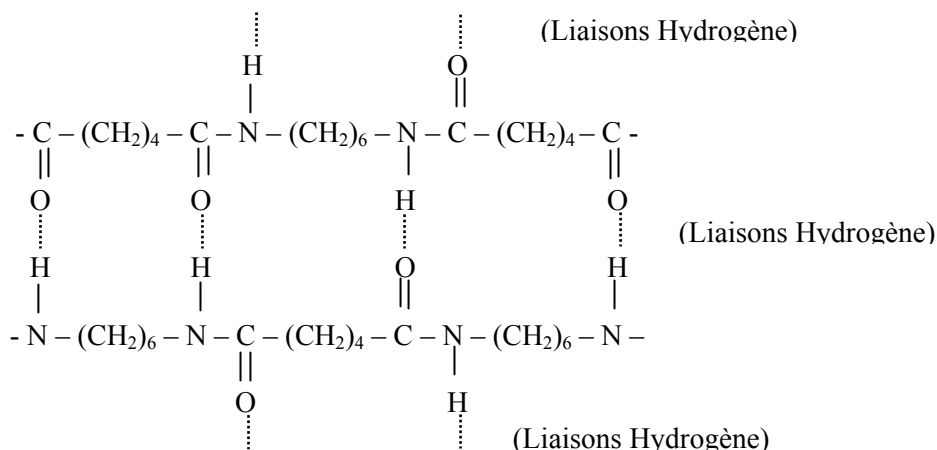
4.3. Élément de la macromolécule de PA 6-6 :



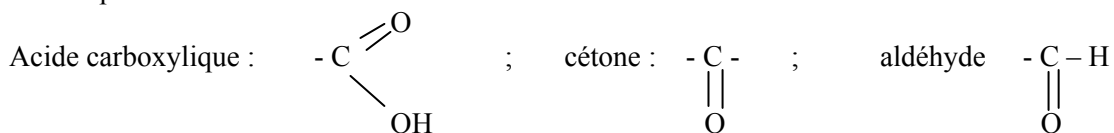
Le motif élémentaire est composé de deux sous-motifs comportant chacun une chaîne à 6 atomes de carbone D'où la notation PA 6-6.

La condensation se fait avec élimination de molécules d'eau H_2O provenant des groupements -COOH et -NH_2 .

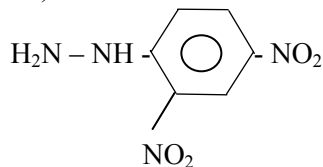
4.4. L'explication des points de fusion élevés et des bonnes propriétés mécaniques des polyamides tient à la présence de liaisons hydrogènes entre les différentes chaînes de macromolécules.



5.1. Groupements fonctionnels :



5.2.1. La DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine)

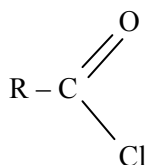


5.2.2. En présence d'une cétone ou d'un aldéhyde, il se forme un précipité jaune orangé caractéristique (réaction de condensation avec élimination d'eau H₂O)

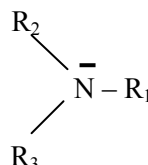
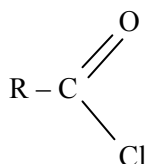
5.2.3. La différenciation se fait grâce aux propriétés réductrices des aldéhydes.

Les aldéhydes réagissent avec des oxydants doux comme le nitrate d'argent ammoniacal (AgOH, (NH₃)₂) - c'est le réactif de Tollens -, la liqueur de Fehling (complexe du tartrate de sodium et de magnésium et de l'hydroxyde cuivrique) ou le réactif de Schiff.

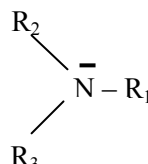
5.3.1. Centre nucléophile et centre électrophile.



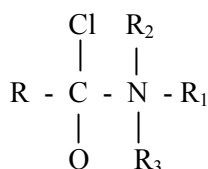
O et Cl étant fortement électronégatifs, les liaisons sont donc polarisées ; il y a un déficit d'électrons au niveau de l'atome de carbone : c'est donc un centre électrophile



La présence du doublet électronique libre sur l'atome d'azote crée donc une densité électronique importante : il s'agit donc d'un centre nucléophile.

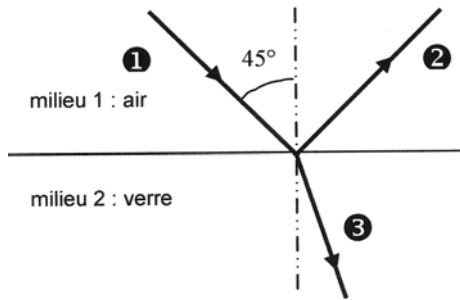


5.3.2. Attaque du centre nucléophile et intermédiaire réactionnel.



Exercice n° 3 : lame mince et fibre optique.

Première partie.



Données :

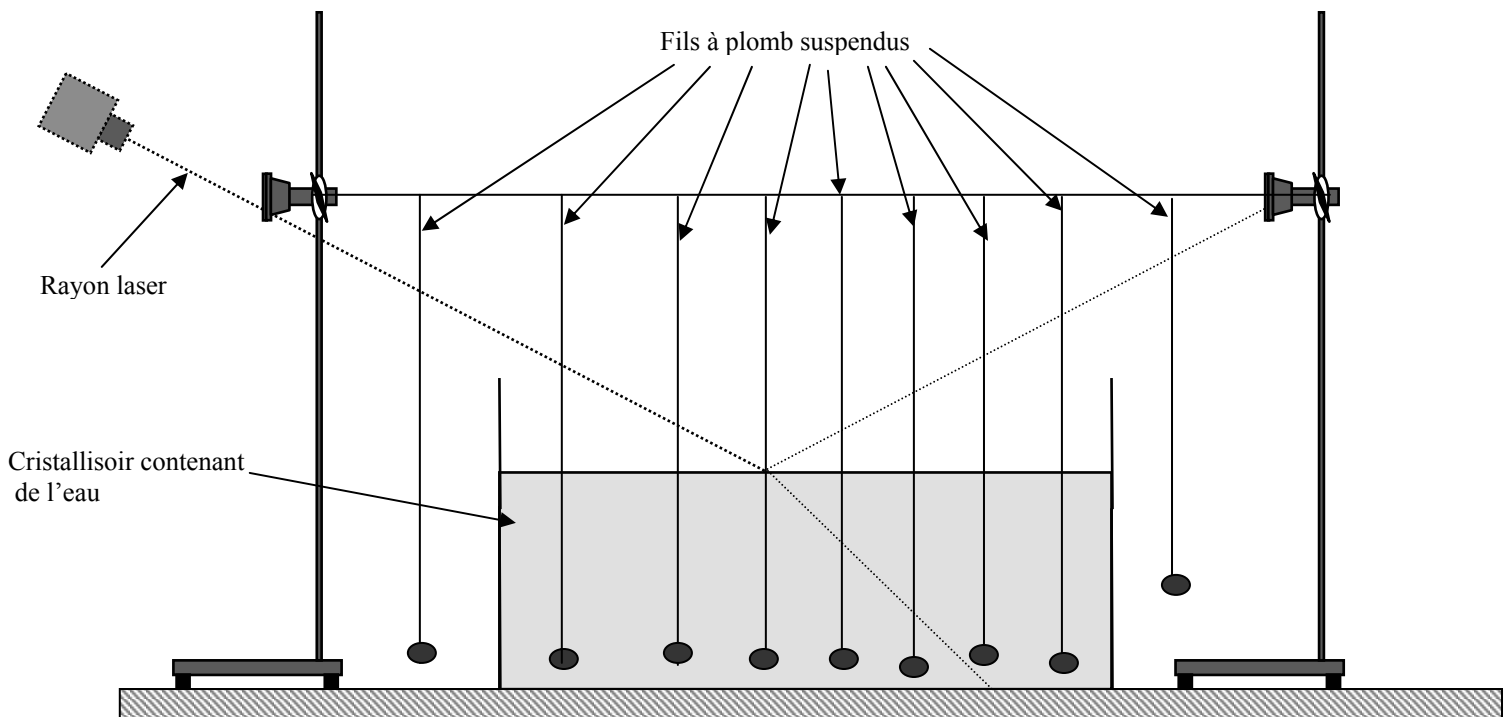
indice de l'air : $n_1 = 1$

indice du verre : $n_2 = 1,5$

mesure de l'angle d'incidence : $i = 45^\circ$

1. Terminologie et expérimentation.

- 1.1. Rayon ① : rayon incident ; rayon ② : rayon réfléchi ; rayon ③ : rayon réfracté.
- 1.2. Milieu le plus réfringent : l'air (milieu 2) car il a le plus fort indice de réfraction ou parce que le rayon réfracté est plus proche de la normale au dioptre.
- 1.3. Montage expérimental.



On suspend une série de fils à plomb sur un fil tendu entre deux potences ; ils sont donc tous dans un même plan vertical. On envoie un rayon laser dans ce même plan, visible grâce aux marques sur chaque fil à plomb. On constate que tous les fils présentent un impact du rayon laser avant le point d'incidence, mais aussi après (rayons réfléchis et rayons réfractés).

Les trois rayons, incident, réfléchi et réfracté sont donc coplanaires.

2. Mesure des angles de réflexion et de réfraction.

2.1. Lois de Snell-Descartes.

- Les rayons incident, réfléchi et réfracté sont situés dans un même plan (plan d'incidence).
- La mesure de l'angle de réflexion i' est égale à la mesure de l'angle d'incidence i .
- La mesure de l'angle de réfraction r est liée à la mesure de l'angle d'incidence i par la relation

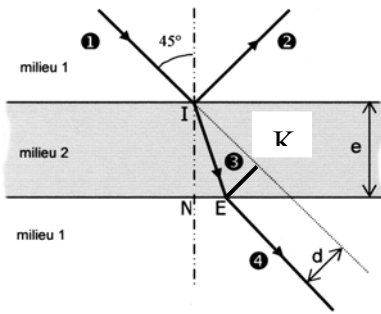
$$n_1 \cdot \sin i = n_2 \cdot \sin r \quad (n_1 \text{ et } n_2 \text{ étant les indices des milieux 1 et 2}).$$

2.2. Mesure de l'angle d'incidence $i = 45^\circ$ donc $i' = 45^\circ$.

$$n_1 \cdot \sin i = n_2 \cdot \sin r ; \sin r = \frac{n_1 \cdot \sin i}{n_2} = \frac{1 \cdot \sin 45}{1,5} = \frac{0,7071..}{1,5} = 0,47140...$$

$$\text{d'où } r = 28,1255...^\circ ; r = 28^\circ$$

3. Calcul du déplacement d.



3.1.

Au niveau du dioptre supérieur : $\sin i = 1,5 \cdot \sin r$

Au niveau du dioptre inférieur : $1,5 \cdot \sin r = 1 \cdot \sin i'$

Donc $\sin i = \sin i'$

Comme i et i' sont tous deux aigus, $i = i'$

Les faces de la lame étant parallèles, les rayons incidents

3.2. Première expression de d

$$d = EK ; \quad \sin(\widehat{EIK}) = \frac{EK}{IE} = \frac{d}{IE} ; \quad \widehat{EIK} = i - r \quad \text{donc} \quad d = IE \cdot \sin(i - r)$$

3.3. Expression de e

$$e = IN ; \quad \cos r = \frac{IN}{IE} ; \quad e = IE \cdot \cos r$$

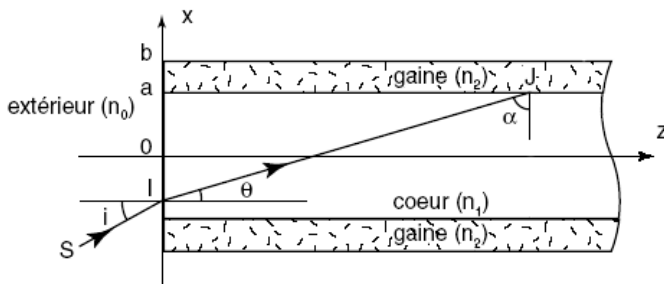
3.4. Expression définitive de d

$$IE = \frac{e}{\cos r} ; \quad d = \frac{e}{\cos r} \cdot \sin(i - r) \quad \quad d = \frac{e \cdot \sin(i - r)}{\cos r}$$

4. Application numérique.

$$d = \frac{5,0 \times \sin(45 - 28)}{\cos 28} = \frac{5,0 \times \sin 17}{\cos 28} = \frac{5,0 \times 0,2923717...}{0,882947...} = 1,6556... \quad d = 1,7 \text{ mm.}$$

Seconde partie



1.

$$n_0 \cdot \sin i = n_1 \cdot \sin \theta \quad \text{et} \quad \alpha = 90 - \theta$$

2.1. Pour conserver à totalité de l'énergie à l'intérieur de la fibre, au niveau de l'interface cœur-gaine il doit y avoir réflexion totale.

à l'interface cœur-gaine.

$$\text{On a alors} \quad n_1 \cdot \sin(\alpha_{\text{lim}}) = n_2 \cdot \sin 90, \quad \text{avec} \quad \sin 90 = 1 \quad \text{donc} \quad \sin(\alpha_{\text{lim}}) = \frac{n_2}{n_1}$$

La réflexion totale à l'intérieur se produira donc pour $\alpha > \alpha_{\text{lim}}$ il faut donc $\sin(\alpha) > \frac{n_2}{n_1}$

$$3. \quad \alpha = 90 - \theta ; \quad \sin(\alpha) = \sin(90 - \theta) = \cos(\theta) ; \quad \text{donc} \quad \cos(\theta) > \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ou} \quad \cos^2(\theta) > \frac{n_2^2}{n_1^2}$$

$$\text{soit} \quad 1 - \sin^2(\theta) > \frac{n_2^2}{n_1^2} ; \quad 1 - \left(\frac{n_0 \cdot \sin i}{n_1}\right)^2 > \frac{n_2^2}{n_1^2} ; \quad 1 - \frac{n_0^2 \cdot \sin^2 i}{n_1^2} > \frac{n_2^2}{n_1^2}$$

$$n_1^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 i > n_2^2 ; \quad -n_0^2 \cdot \sin^2 i > n_2^2 - n_1^2 \quad \text{ou} \quad n_0^2 \cdot \sin^2 i < n_1^2 - n_2^2$$

$$\sin^2 i < \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2} \quad \text{soit finalement} \quad \sin(i) < \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2}}$$

4. Application numérique.

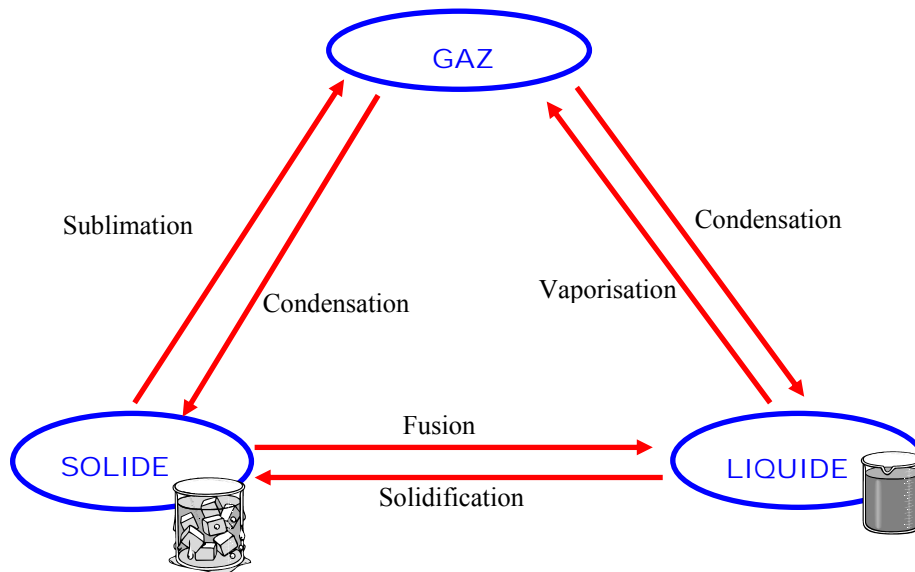
$$\sin(i) < \sqrt{1,460^2 - 1,454^2} ; \quad \sin(i) < 0,13222707... \quad \text{soit} \quad i < 7,6^\circ$$

5. Principaux avantages : ne subit pas les perturbations électromagnétiques ; pas d'effet joule

Exercice n°4 : Changements d'état de l'eau

Première partie

1.



2.1. Capacité thermique du calorimètre.

$$\mu = m_0 \times c_{\text{eau}} \quad ; \quad \mu = 24,6 \cdot 10^{-3} \times 4,185 \cdot 10^3 = 102,951 \quad \mu = 103 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$$

2.2. Quantités d'énergie thermique échangées.

$$Q_1 = \mu \times (\theta_f - \theta_i) \quad ; \quad Q_1 = 103 \times (13,5 - 18) \quad ; \quad Q_1 = - 463,5 \text{ J} \quad (- \text{ car perdue par le calorimètre})$$

$$Q_2 = m_1 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_f - \theta_i) \quad ; \quad Q_2 = 0,414 \times 4185 \times (13,5 - 18) = - 7796,655$$
$$Q_2 = - 7797 \text{ J} \quad (- \text{ car perdue par l'eau})$$

3. Quantité d'énergie thermique absorbée par le système lors de la fusion.

$$Q_3 = m_2 \times L_f \quad ; \quad Q_3 = 2,5 \cdot 10^{-2} \times L_f$$

4. Quantité d'énergie thermique absorbée par l'eau de fusion de la glace.

$$Q_4 = m_2 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_f - 0) \quad ; \quad Q_4 = 0,025 \times 4185 \times 13,5 = 1412,4375 \quad ; \quad Q_4 = 1412,5 \text{ J}$$

5. A l'équilibre.

$$\text{Conservation de l'énergie : } Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$- 463,5 \text{ J} - 7797 \text{ J} + 2,5 \cdot 10^{-2} \times L_f + 1412,5 \text{ J} = 0 \quad ; \quad 0,025 \cdot L_f = 7797 \text{ J} + 463,5 \text{ J} - 1412,5 \text{ J} = 6848 \text{ J}$$

$$L_f = 6848 / 0,025 = 273920$$

$$L_f = 273920 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6. Causes d'erreur possibles.

Erreurs sur les mesures des masses et des températures ; erreur sur l'évaluation de la valeur en eau du calorimètre ; glace imparfaitement sèche ; surtout mauvaise isolation du calorimètre.

Deuxième partie.

1. Echanges de chaleur et de travail.

Le milieu extérieur fournit la chaleur nécessaire à l'évaporation des 439g d'eau ; c'est l'énergie absorbée uniquement pour le changement d'état liquide → gaz

$$\Delta Q = M.L_v ; \Delta Q = 0,439 \times 2,26.10^6 ; \Delta Q = 9,9214.10^5 \text{ J.}$$

Le travail est uniquement celui d'expansion de la vapeur.

$$\Delta W = - \Delta(P.V) = -V. \Delta P - P. \Delta V , \text{ mais } \Delta P = 0 \text{ car } P \text{ reste constante. ; } \Delta W = - P. \Delta$$

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}} \approx V_{\text{final}} \text{ car } V_{\text{initial}} \text{ négligeable devant } V_{\text{final}} \text{ (volume occupé par la vapeur d'eau)}$$

$$\text{La vapeur étant considérée comme un gaz parfait : } \Delta W = -P. V_{\text{final}} = - n . R . T$$

$$\Delta W = - \frac{m}{M_{\text{eau}}} \times R \times T ; \Delta W = - \frac{439}{18} \times 8,314 \times (100 + 273) = - 75632,9198\dots$$

$$\Delta W = - 75633 \text{ J}$$

2. Energie interne du système.

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q ; \Delta U = 9,9214.10^5 - 0,75633.10^5 = 9,165.10^5 ; \Delta U = 9,165.10^5 \text{ J}$$

3. Variation d'enthalpie.

$$H = U + P. V ; \Delta H = \Delta U + \Delta(P. V) = \Delta W + \Delta Q + P. \Delta V + V. \Delta P$$

$$\Delta H = - \cancel{P. \Delta V} + \Delta Q + \cancel{P. \Delta V} + V. \Delta P = \Delta Q + V. \Delta P$$

Mais P est constante et donc $\Delta P = 0$.

$$\text{Donc : } \Delta H = \Delta Q$$

C'est une particularité des réactions à pression constante (réactions isobares).