

**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  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  :  $E_0 = -0,76 \text{ V}$  ;

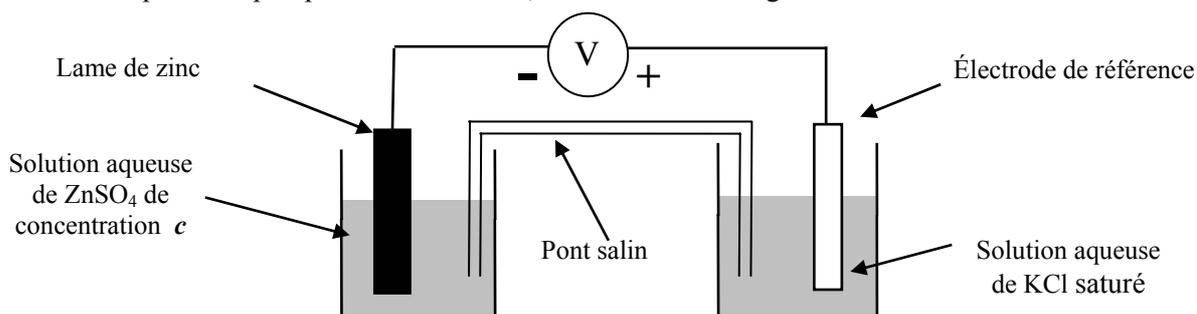
nombre d'Avogadro :  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  ;

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  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et en écrire les demi-équations.
- Lorsque l'on plonge une lame de métal M dans une solution aqueuse contenant des ions  $\text{M}^{n+}$ , 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  $\text{ZnSO}_4$  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  $E_{\text{Zn}}$  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 :

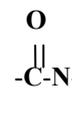
- observation du comportement thermique des matières plastiques ;
- observation du comportement des matières plastiques vis-à-vis des agents chimiques (acides, bases, solvants,...) ;
- reconnaissance de l'appartenance d'une matière plastique à une famille.

### 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 œuvre 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 :

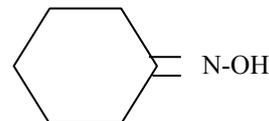


4 - Les différents polymères de cette famille peuvent être obtenus soit par polyaddition, soit par polycondensation.

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.

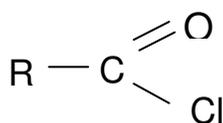
5.2. La DNPH, dont le nom est 2,4-dinitrophénylhydrazine, permet de mettre en évidence la présence d'une cétone ou d'un aldéhyde.

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

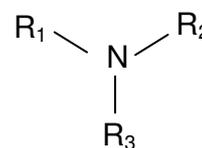
5.2.2. Qu'observe t'on lorsque la DNPH est en présence d'une cétone ou d'un aldéhyde ?

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 :

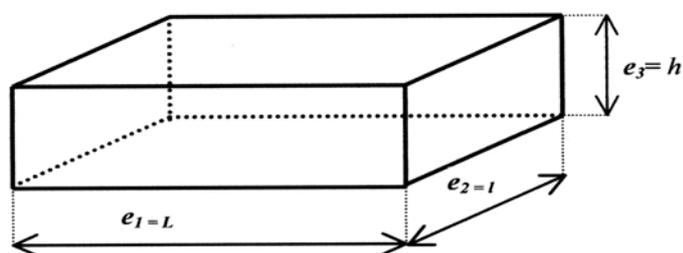
Étudier la déviation d'un rayon lumineux lorsqu'il traverse une lame à faces parallèles.

### INFORMATIONS :

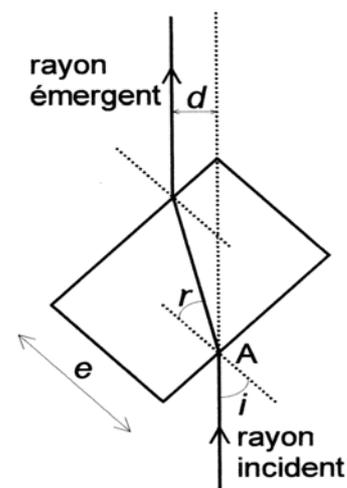
- Une lame à faces parallèles est un milieu réfringent limité par deux faces planes et parallèles ; ce milieu est placé dans un milieu différent, généralement de l'air.

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.

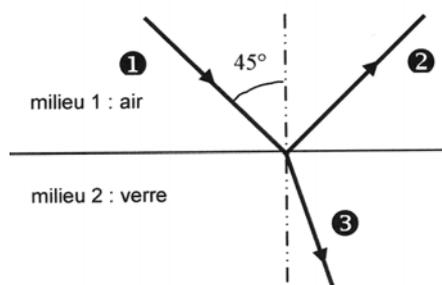


### Questions destinées aux candidats des concours CAPLP et CAER.

Un rayon lumineux (rayon ①) 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 ②) ;
- un rayon qui se propage dans le verre (rayon ③).



### 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.

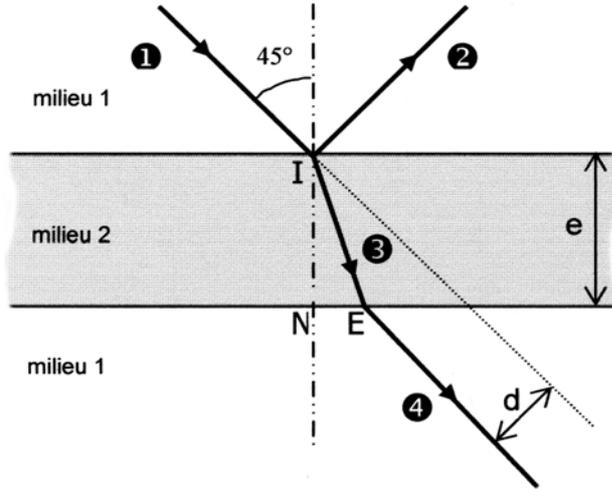
### 2. Mesures des angles de réflexion et de réfraction.

- 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  $IE$ .

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).

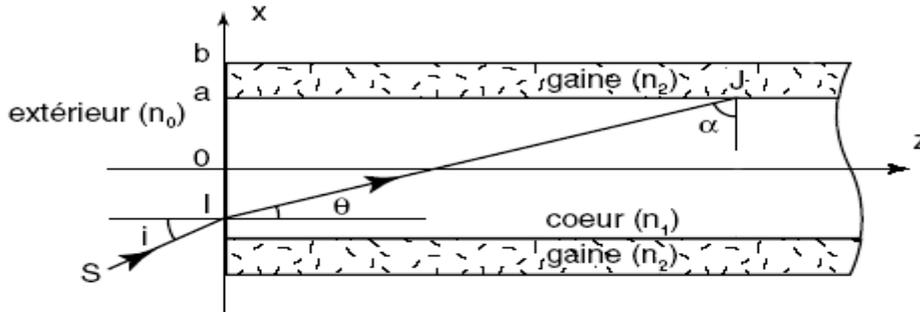


Figure 1

1. Écrire les relations liant les angles  $i$  et  $\theta$  d'une part, et les angles  $\theta$  et  $\alpha$  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  $\alpha_{lim}$  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<sup>ère</sup> 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.

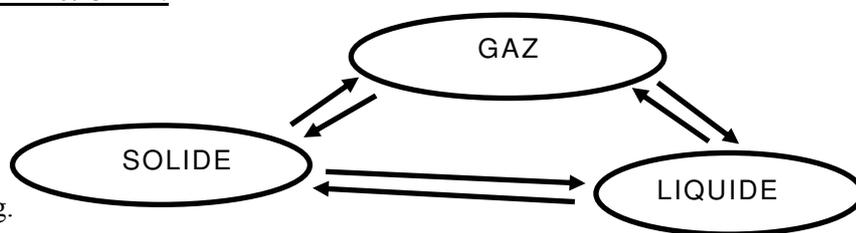
Mesurer la température finale à l'équilibre  $\theta_2 = 13,5 \text{ °C}$ .

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  $\mu$  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  $\mu$  (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  $330 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

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

### 2<sup>ème</sup> 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  $100 \text{ °C}$  ;

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  $\Delta U$  du système ?

3. Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  pendant l'évaporation de l'eau. Que constatez-vous ?