

## PHYSIQUE ET CHIMIE

Durée 2 heures - coefficient 3

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Ce sujet comporte :

- Physique - chimie : 4 pages numérotées de 1/4 à 4/4

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

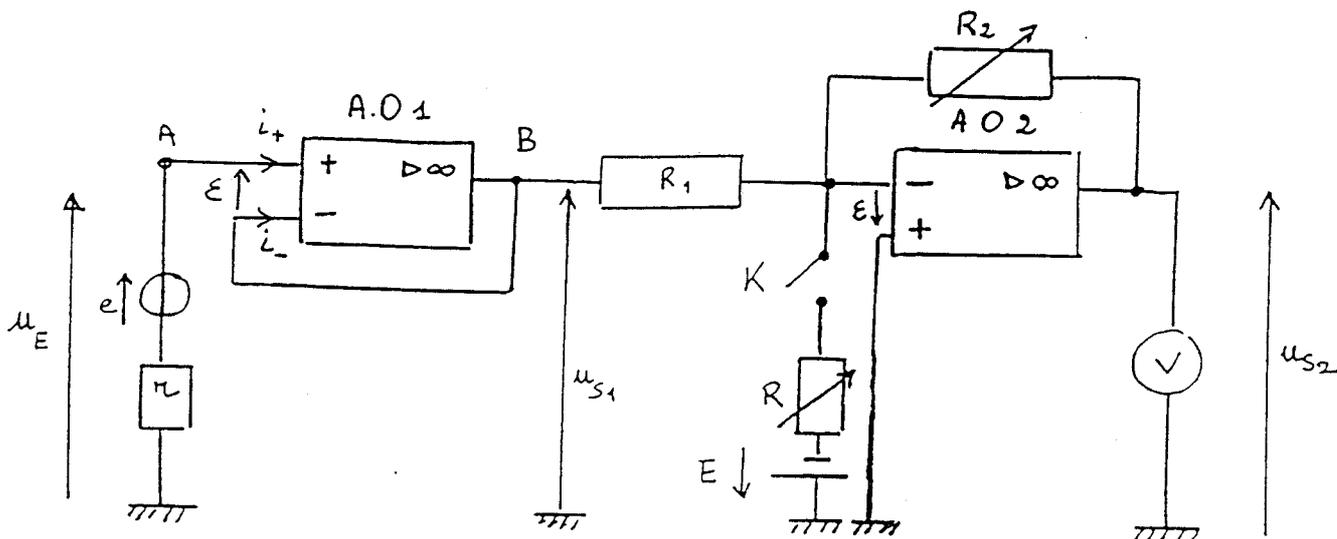
*Il n'existe aucun texte réglementaire interdisant à un candidat d'utiliser plusieurs calculatrices pendant une épreuve de l'examen. Ces calculatrices doivent respecter les normes prévues par les textes.*

*Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes. Afin de limiter les appareils à un format raisonnable, leur surface de base ne doit pas dépasser 21 cm de long et 15 cm de large.*

## PHYSIQUE

## EXERCICE N°1: Etude d'un pH-mètre (7points)

Le principe de fonctionnement d'un pH-mètre est décrit par le montage simplifié suivant (fig1):



Il est composé de deux amplificateurs opérationnels (notés AO) idéaux, de résistances réglables  $R$  et  $R_2$ , d'une résistance fixe  $R_1 = 1k\Omega$ , d'un interrupteur  $K$ , d'un générateur idéal de tension de f.e.m  $E = 12V$  et d'un voltmètre employé sur le calibre  $1,5V$ .

Le capteur branché à l'entrée du montage est une électrode combinée constituant une pile de résistance  $r$  et de f.e.m  $e$ . Cette dernière est une fonction affine du pH selon la loi :

$$e = -0,058\text{pH} + 0,406.$$

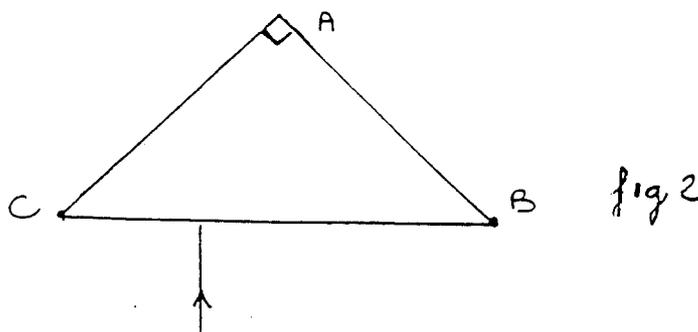
C'est la tension  $u_E$  aux bornes de ce capteur qui est appliquée à l'entrée du montage. Les deux AO fonctionnent en régime linéaire.

- 1) a) Que peut-on dire de  $i_+$ ,  $i_-$  et  $\varepsilon$  dans le cas d'un AO idéal fonctionnant en régime linéaire.
  - b) Donner la relation entre  $u_{S1}$  et  $e$ .
  - c) Quel est le rôle de l'AO<sub>1</sub>?
- 2) On considère dans un premier temps le cas où l'interrupteur  $K$  est ouvert.
  - a) Donner la relation liant  $u_{S2}$  à  $u_{S1}$ ,  $R_1$  et  $R_2$ .
  - b) En déduire l'expression de la tension  $u_{S2}$  en fonction du pH, de  $R_2$  et de  $R_1$ .  
La mettre sous la forme simple :  $u_{S2} = a.\text{pH} + b$ .  
Calculer la valeur à donner à  $R_2$  pour que  $u_{S2}$  varie de  $0,1V$  par unité pH.
  - c) Quelle est la fonction assurée par l'AO<sub>2</sub>?
- 3) On considère maintenant le cas où l'interrupteur  $K$  est fermé.
  - a) Montrer que la nouvelle expression de  $u_{S2}$  est :  $u_{S2} = -R_2 \left( \frac{u_{S1}}{R_1} - \frac{E}{R} \right)$ .
  - b) En exprimant  $u_{S2}$  en fonction du pH et de  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $E$ , établir l'expression de  $R$  qui permet d'obtenir une relation du type :  $u_{S2} = a.\text{pH}$ .  
Calculer la valeur de  $R$  correspondante.

**EXERCICE N°2 (3points)**

La section droite d'un prisme en PMMA a la forme d'un triangle rectangle isocèle (fig2).

Données : indice du PMMA :  $n_1 = 1,5$   
indice de l'air :  $n_0 = 1,0$



Un pinceau lumineux fin issu d'une source laser arrive sous une incidence normale sur la face opposée à l'arête A.

1) Calculer l'angle de réfraction limite pour le dioptré PMMA/air.

2) Représenter par un schéma la marche du pinceau lumineux à travers le prisme en justifiant chaque étape.

Que peut-on dire du rayon émergent du prisme ?

## CHIMIE

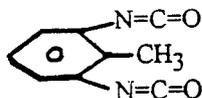
**EXERCICE N°1 (4 points)**

Les polyisobutylènes comptent parmi les plus anciens polymères synthétiques (Oppanols®, Vistanex®). Le monomère de formule  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  peut être préparé par déshydratation intramoléculaire du 2-méthylpropan-1-ol

- 1) Ecrire l'équation bilan de la préparation du monomère.  
Quel est le nom de ce monomère ?
- 2) Quel est le motif du polyisobutylène ?
- 3) La masse molaire moyenne en nombre d'un échantillon de polyisobutylène est de  $2,00 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
Calculer le degré moyen de polymérisation en nombre DPn de cet échantillon.
- 4) On veut obtenir 100 kg de polyisobutylène sachant que le rendement de la polymérisation est de 75 %, quelle masse de monomère faut-il utiliser ?

**EXERCICE N°2 (6 points)**

L'une des matières employée pour la fabrication des polyuréthanes (PUR) est 2,6 TDI (toluène diisocyanate) de formule :



Le groupe  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  caractérise la fonction isocyanate

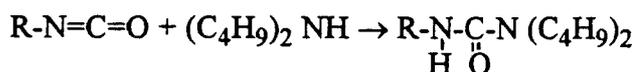
**L'équivalent isocyanate** est défini comme étant la quantité de matière de groupes isocyanates contenue dans 1,00 kg de matière.

- 1) Détermination de l'équivalent isocyanate théorique du 2,6 TDI.
  - a) Calculer la masse molaire moléculaire du 2,6 TDI
  - b) Calculer l'équivalent isocyanate théorique du 2,6 TDI

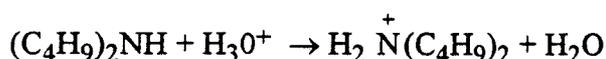
## 2) Détermination de l'équivalent isocyanate réel d'un 2,6 TDI stocké.

Données :

- équation de la réaction à froid entre les groupes isocyanate et la dibutylamine en excès :



- équation de la réaction de dosage de la dibutylamine par une solution d'acide chlorhydrique :



L'échantillon de 2,6 TDI à doser a une masse de 0,522 g.

On le fait réagir avec la dibutylamine en excès soit 75,0mL de dibutylamine de concentration  $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .La dibutylamine n'ayant pas réagi avec le 2,6 TDI est dosée par une solution d'acide chlorhydrique,  $S_a$ , de concentration  $C_a = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'équivalence le volume de solution  $S_a$  versée est  $V_e = 37,5 \text{ mL}$ .

- Calculer la quantité de matière de dibutylamine versée dans l'échantillon de 2,6 TDI.
- Calculer la quantité de matière de dibutylamine n'ayant pas réagi avec les groupes isocyanates de l'échantillon de 2,6 TDI.
- En déduire la quantité de matière de dibutylamine ayant réagi avec l'échantillon de 2,6 TDI.
- Déterminer l'équivalent isocyanate réel de la matière stockée
- Comparer les deux équivalents isocyanate (réel et théorique) et proposer une justification simple.

Données :

- $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$