

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**

**PEINTURES  
ENCRES, ET ADHÉSIFS**

**SCIENCES PHYSIQUES**

**Durée : 3 h 00**

**Coefficient : 3**

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Ce sujet comporte : 8 pages numérotées de 1/8 à 8/8.*

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

**CALCULATRICE AUTORISÉE**

*Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.*

*Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.*

*Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.*

## CHIMIE MINÉRALE ET GÉNÉRALE

Dans l'industrie, la consommation du zinc se situe en troisième position des métaux non-ferreux après l'aluminium et le cuivre. Du fait de son caractère réducteur très marqué, le zinc est utilisé dans le traitement anticorrosion de métaux.

Données :

numéro atomique du zinc  $z = 30$

$pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 16,3$  ; avec  $K_s = [\text{Zn}^{2+}].[\text{OH}^-]^2$

$\log\beta_4(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 15,3$   $\beta_4$  étant la constante globale de formation

correspondant à l'équilibre :  $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

produit ionique de l'eau à 25°C  $pK_e = 14$

**Exercice 1 : Étude de quelques aspects de la chimie du zinc (9,5 points)**

**1. Configuration électronique**

1.1. Établir la configuration électronique de l'atome de zinc (Zn) dans son état fondamental et celle de l'ion zinc (II),  $\text{Zn}^{2+}$ .

1.2. Justifier le fait que le zinc ne possède pas de degré d'oxydation supérieur à 2.

**2. Structure métallique.**

Le sulfure de zinc est le principal minerai du zinc. La forme cristalline la plus importante est la **blende** dans laquelle les ions sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ) forment un réseau cubique à faces centrées et les ions zinc (II), ( $\text{Zn}^{2+}$ ) occupent la moitié des sites tétraédriques.

2.1. A l'aide d'un schéma clair, indiquer le nombre de sites tétraédriques présents dans un réseau cubique à faces centrées.

2.2. En utilisant la description de la maille de la blende faite ci-dessus, déterminer le nombre de motifs de sulfure de zinc par maille de blende. En déduire la formule de la blende.

**3. Obtention du métal :**

Le zinc métallique est obtenu à partir de la blende en trois étapes successives : le grillage, la réduction puis l'affinage.

3.1. Lors du grillage, on fait réagir la blende  $\text{ZnS}$  avec du dioxygène  $\text{O}_2$  : la réaction produit de l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  et un gaz.

Écrire et équilibrer l'équation bilan de la réaction de grillage de la blende.

3.2. Identifier le gaz formé dans cette réaction.

3.3. La réduction de l'oxyde de zinc ZnO peut alors être assurée par le carbone ou par le monoxyde de carbone. Le zinc obtenu est à l'état vapeur : il est alors condensé à l'extérieur du réacteur et peut être affiné pour éliminer les impuretés formées d'autres métaux qu'il pourrait contenir comme le plomb ou le fer.

Écrire les équations bilans relatives à la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone d'une part et par le monoxyde de carbone d'autre part.

#### 4. Utilisation du zinc.

4.1. Donner la définition d'un alliage métallique. Donner un exemple pour le zinc.

4.2. Le zinc est souvent utilisé au cours de traitement anticorrosion des métaux. Parmi les différentes méthodes, on utilise la galvanisation. Expliquer en quelques mots en quoi consiste cette opération.

#### **Exercice 2 : Le zinc et ses ions en solution aqueuse (10,5 points)**

On additionne de la soude NaOH, à volume pratiquement constant, dans une solution limpide d'ions zinc (II),  $Zn^{2+}$ , de concentration initiale  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note d'abord l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc (II) puis sa redissolution par formation de l'ion complexe  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

1. Écrire les équations sous forme d'équilibres des réactions de formation et de redissolution de l'hydroxyde de zinc (II)  $Zn(OH)_{2(s)}$ .

Donner les expressions des constantes d'équilibres notées respectivement  $K_1$  et  $K_2$ , relatives aux deux équilibres.

2. Montrer que la constante  $K_2$  peut s'exprimer en fonction de  $\beta_4$  et de  $K_s$ .  
Calculer  $K_2$ .

3. Calculer le pH de début de précipitation de  $Zn(OH)_{2(s)}$

4. On admet que lorsque  $Zn(OH)_{2(s)}$  est redissout, on a :

$$[Zn(OH)_4^{2-}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Calculer le pH de redissolution de l'hydroxyde de zinc (II),  $Zn(OH)_{2(s)}$ .

5. En reportant les valeurs des pH calculés sur un axe horizontal gradué en pH, préciser les domaines de prédominance des ions  $Zn^{2+}$  et  $Zn(OH)_4^{2-}$ , puis le domaine d'existence de  $Zn(OH)_{2(s)}$ .

<b>CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE</b>
---

**Exercice 1 : Chimie organique : ( 10 points)**

1. Écrire les formules semi développées de tous les isomères linéaires possibles de formule brute  $C_5H_{10}$ . Préciser leurs noms en nomenclature officielle et la famille de composés à laquelle ils appartiennent. On ne considérera pas l'isomérie Z et E.

2. On réalise l'oxydation d'un de ces composés que l'on notera **A** par de l'ozone  $O_3$ . Cette oxydation est suivie d'une hydrolyse qui conduit à deux composés notés **B** et **C**.

Les deux composés **B** et **C** réagissent positivement au test à la D.N.P.H.

Les tests réalisés avec la liqueur de Fehling et le réactif de Tollens sont positifs pour le composé **B** et négatifs pour le composé **C**.

2.1. Que peut-on déduire des résultats de ces différents tests sur la nature des composés **B** et **C** ?

2.2. Montrer qu'il n'existe que deux formules semi développées possibles pour le composé **A** ; les écrire.

2.3. Donner les formules semi développées des produits obtenus à l'issue des réactions d'oxydation et d'hydrolyse pour ces deux composés.

2.4. Le composé **B** ne contient qu'un seul atome de carbone. Donner sa formule semi développée ainsi que celles des composés **A** et **C** correspondants. Nommer les trois composés **A**, **B** et **C** en nomenclature officielle.

3. L'oxydation ménagée de **B** donne un composé **B'** et l'hydratation du composé **A** donne un composé **A'**.

3.1. Donner les noms des composés **A'** et **B'**.

3.2. Préciser l'agent oxydant utilisé ainsi que les conditions de la réaction d'hydratation.

3.3. On fait réagir **B'** avec **A'**. Écrire l'équation bilan de cette réaction. Comment s'appelle ce type de réaction ? Préciser la nature des produits obtenus.

3.4. La réaction précédente n'a pas un rendement satisfaisant. Sachant qu'au laboratoire, on dispose de chlorure de thionyle  $SOCl_2$ , proposer une méthode de synthèse plus intéressante, qui permette d'obtenir le même produit qu'à la question précédente mais avec un rendement supérieur à l'aide de deux réactions au maximum.

**Exercice 2 : Étude d'un polymère( 6 points)****Données :**

polymère formé de N macromolécules de différentes tailles:

$N_i$  = nombre de chaînes ayant i motifs

$$N = \sum N_i$$

$M_i$  = masse moléculaire d'une chaîne de i motifs

$m_i$  = masse des chaînes de masse moléculaire  $M_i$

$$m_i = N_i M_i$$

m = masse de polymère

$$m = \sum m_i = \sum (N_i M_i)$$

$x_i$  = fraction molaire des chaînes ayant i motifs

$$x_i = N_i / N$$

$w_i$  = fraction massique des chaînes ayant i motifs

$$w_i = m_i / m = m_i / \sum m_i$$

Masse Moléculaire Moyenne en nombre :

$$\overline{Mn} = \sum (x_i M_i) = \frac{\sum (N_i M_i)}{\sum N_i}$$

Masse Moléculaire Moyenne en poids

$$\overline{Mw} \text{ (ou } \overline{Mp}) = \sum (w_i M_i) = \frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum (N_i M_i)}$$

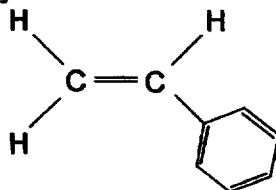
Indice de polymolécularité

$$I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$$

Un polystyrène a été synthétisé à partir du styrène par polymérisation radicalaire en masse. Pour déterminer ses masses moléculaires, on a réalisé le fractionnement d'un échantillon de polymère formé. On obtient ainsi huit fractions dont le pourcentage molaire et la masse moléculaire sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Fraction	% molaire	Masse moléculaire $M_i$
A	10	11000
B	19	20000
C	24	34000
D	18	48000
E	11	72000
F	8	101000
G	6	121000
H	4	145000

1. Sachant que la formule du styrène est la suivante :



Écrire le mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène.

2. Ce polymère a été synthétisé par un procédé en masse ; décrire le principe de ce procédé.
3. Calculer les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, ainsi que l'indice de polymolécularité.

PHYSIQUE
----------

**Exercice 1 : Étude d'une fibre optique (14 points)**

Une fibre optique cylindrique est constituée d'un cœur de silice transparent, d'indice de réfraction  $n_1$ , entouré d'une gaine elle aussi transparente et d'indice de réfraction  $n_2$ .

Un rayon lumineux correspondant à une radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  pénètre dans le cœur de la fibre au point I (voir schéma ci-dessous).

**Données :**

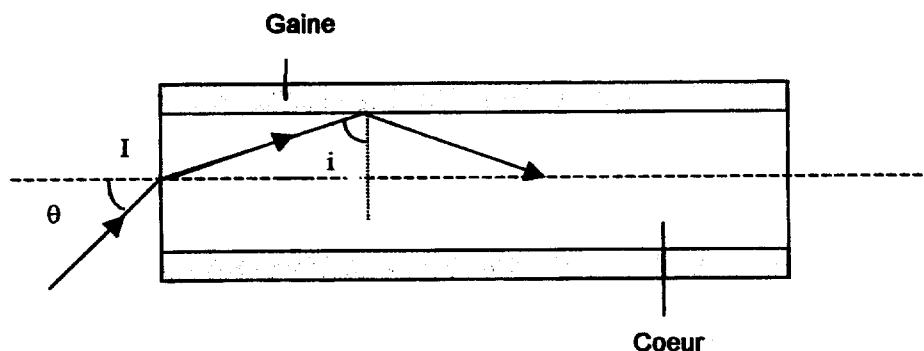
Indice de réfraction de l'air  $n_0 = 1$

Indice du cœur par rapport à l'air  $n_1 = 1,53$

Indice de la gaine par rapport à l'air  $n_2 = 1,47$

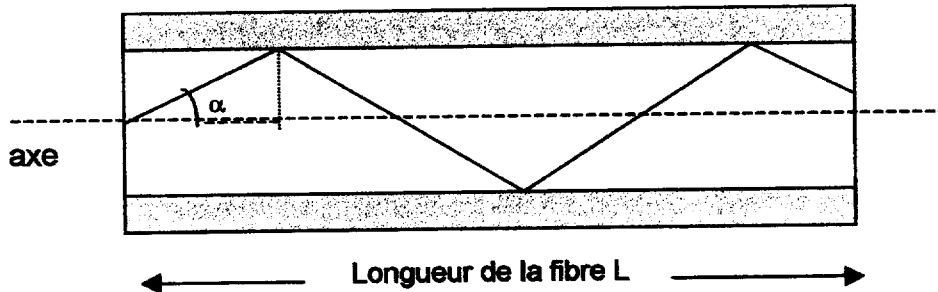
Célérité de la lumière dans le vide  $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Longueur d'onde de la radiation  $\lambda = 560 \text{ nm}$



1. Rappeler les lois relatives aux phénomènes de réfraction et de réflexion de la lumière sur un dioptré plan. Placer sur un schéma simple et clair les différents rayons correspondants.
2. Donner la définition de l'indice de réfraction d'un milieu par rapport à l'air.
3. A quel domaine du spectre électromagnétique correspond la radiation considérée ? Calculer la fréquence  $\nu$  de cette radiation.
4. Quelle condition doit vérifier l'angle  $i$  pour avoir une réflexion totale à l'interface cœur/gaine ?
5. En déduire une condition sur l'angle  $\theta$  (angle que fait, dans l'air, le rayon avec la normale à la face d'entrée de la fibre).

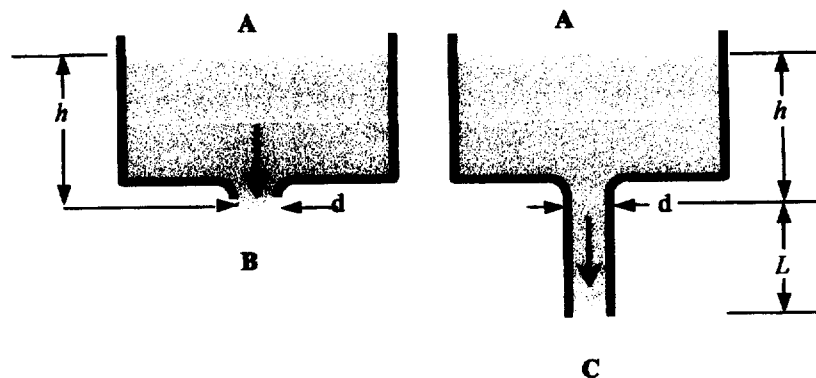
Les rayons lumineux d'inclinaison différente n'utilisent pas le même chemin dans la fibre, leur temps de parcours est donc différent. Une impulsion lumineuse de courte durée (correspondant à une information) envoyée dans la fibre subit un élargissement temporel lorsqu'elle ressortira de celle-ci. Ce phénomène limite rapidement le taux maximum de transfert d'informations à grande distance par ce type de fibre.



6. Exprimer en fonction de  $L$  la différence de temps de parcours  $\Delta t$  mis pour traverser la fibre par deux impulsions lumineuses se propageant dans une fibre de longueur  $L$ , l'une sur l'axe de la fibre et l'autre inclinée d'un angle  $\alpha = 10^\circ$  par rapport à celui-ci.  
Calculer cette différence de temps pour les trois longueurs de fibre suivantes :  $L_1 = 1,0 \text{ m}$  ;  $L_2 = 1,0 \text{ km}$  et  $L_3 = 10 \text{ km}$ .
7. En déduire le nombre d'informations que peut transférer une telle fibre par unité de temps dans les cas  $L_1 = 1,0 \text{ m}$  ;  $L_2 = 1,0 \text{ km}$  et  $L_3 = 10 \text{ km}$ .

### Exercice 2 : Vidange d'un réservoir ( 10 points)

Afin d'optimiser la vidange d'un réservoir rempli d'eau comportant une ouverture de diamètre  $d$ , on compare le débit de vidange, d'une part avec cette ouverture, et d'autre part en prolongeant l'ouverture par un tube vertical de longueur  $L$ .





Données numériques : masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$   
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$   
 pression atmosphérique :  $P_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$   
 $h = 4,0 \text{ m}$   
 $d = 15 \text{ cm}$   
 $L = 2,0 \text{ m}$

On rappelle l'expression du théorème de Bernoulli :  $\frac{P}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} + z = \text{cste}$

Dans laquelle :

- $\rho$  est la masse volumique du fluide
- $v$  est la vitesse d'une particule de fluide
- $z$  est la cote d'une particule de fluide
- $P$  est la pression
- $g$  est l'accélération de la pesanteur

1. En appliquant le théorème de Bernoulli entre les points **A** et **B** d'une part et entre **A** et **C** d'autre part (voir schéma ci-dessus), déterminer, dans les deux cas, la vitesse du liquide au niveau de l'ouverture lorsque le réservoir est rempli d'une hauteur  $h$ , les pertes de charge étant négligeables.

2. En déduire le débit volumique ( $q_v$ ) de vidange dans l'un et l'autre des deux cas. Quel est le dispositif le plus efficace ?

3. Si les pertes de charge linéaires ne sont plus négligeables dans le deuxième cas et que la conduite utilisée a un coefficient de perte égal à  $\lambda = 0,045$ , que devient le débit volumique au point **C** ? Quel dispositif est alors le plus efficace ?

On utilisera la nouvelle expression du théorème de Bernoulli entre **A** et **C** :

$$\frac{P_A}{\rho g} + \frac{v_A^2}{2g} + z_A = \frac{P_C}{\rho g} + \frac{v_C^2}{2g} + z_C + \lambda \frac{L}{d} \frac{v_C^2}{2g}$$