

ANNALES DES CONCOURS

PC
Physique et Chimie
2014

Sous la coordination de

Sébastien DESREUX
Ancien élève de l'École Normale Supérieure (Ulm)

Vincent FREULON
Professeur en CPGE
Ancien élève de l'École Normale Supérieure (Ulm)

Alexandre HÉRAULT
Professeur en CPGE
Ancien élève de l'École Normale Supérieure (Cachan)

Par

Claire BESSON
Docteur en chimie

Nicolas BRUOT
ENS Cachan

Alexandre HÉRAULT
Professeur en CPGE

Rémy HERVÉ
Professeur en CPGE

Jérôme LAMBERT
Enseignant-chercheur à l'université

Sébastien LE ROUX
Doctorant en physique

Benoît LOBRY
Professeur en CPGE

Fabrice MAQUÈRE
Professeur agrégé

Tom MOREL
Professeur en CPGE

Louis SALKIN
ENS Cachan

Bruno SALQUE
ENS Lyon

Christelle SERBA
ENS Lyon

Principales disparitions du programme de physique-chimie en PC

PHYSIQUE

- amplificateur opérationnel
- facteur de puissance
- diodes

Électronique

- loi de Biot et Savart
- potentiels vecteurs
- rayonnement d'un dipôle électrique oscillant
- ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques

Électromagnétisme

- miroirs sphériques
- formules de conjugaison pour les lentilles minces

Optique

- potentiels thermodynamiques
- travail maximum récupérable

Thermodynamique

CHIMIE

- composés aromatiques
- réactions de polymérisation
- ozonolyse des alcènes

Chimie organique

- diagrammes d'Ellingham

Thermodynamique

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES			
Physique 1	Modèle d'atmosphère et montgolfière. Quelques problèmes de diffusion thermique. <i>statique des fluides, thermodynamique</i>	11	20
Physique 2	Thermodynamique dans un réacteur à eau pressurisée. Particule chargée dans un champ électromagnétique. <i>thermodynamique, forces de Lorentz, mécanique du point</i>	36	47
Chimie 1	Quelques utilisations du plomb. Trois synthèses du jasmonate de méthyle. <i>chimie organique, courbes intensité-potentiel, cristallographie, diagrammes E-pH, mélanges binaires, oxydoréduction, solutions aqueuses, thermochimie</i>	62	74
Chimie 2	Quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition. Approche synthétique de l'andrastine C. <i>atomistique, chimie organique, diagrammes E-pH, solutions aqueuses, thermochimie</i>	96	111
MINES-PONTS			
Physique 1	Interactions microscopiques : gaz et liquides. <i>électrostatique, thermodynamique</i>	126	133
Physique 2	Autour du magnétisme. <i>magnétostatique, mécanique du solide, amplificateur opérationnel</i>	146	153
Chimie	Étude de quelques composés du cuivre. Étude d'une synthèse de la (+)-bakkenolide A. <i>chimie organique, cinétique chimique, mélanges binaires, cristallographie, oxydoréduction</i>	168	187

CENTRALE-SUPÉLEC

Physique 1	Un parc d'attraction, c'est avant tout (de la) physique! <i>électromagnétisme, électrocinétique, optique ondulatoire, mécanique, bilans thermiques</i>	206	214
Physique 2	<i>Automated Transfer Vehicle.</i> <i>mécanique du point, mécanique des fluides, diffusion thermique</i>	234	242
Chimie	Autour du glycérol. <i>chimie organique, cinétique chimique, mélanges binaires, solutions aqueuses, thermochimie</i>	264	277

POLYTECHNIQUE

Physique A	Pièges optiques. <i>optique ondulatoire, ondes électromagnétiques, mécanique des fluides, électrostatique</i>	297	305
Physique B	Quelques propriétés des instruments de musique à lames et à cordes. <i>ondes mécaniques, statique du solide, mécanique, oscillateur</i>	321	328
Chimie	Dissolution des gaz dans les liquides ioniques. Les PPAPS. <i>solutions aqueuses, oxydoréduction, thermochimie, chimie organique</i>	346	364

FORMULAIRES

Constantes physiques	395
Constantes chimiques	392
Formulaire d'analyse vectorielle	396
Classification périodique	400

CCP Physique 1 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Louis Salkin (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Virgile Andreani (ENS Ulm) et Jimmy Roussel (Professeur en CPGE).

Cette épreuve est composée de deux parties indépendantes consacrées à la thermodynamique au sens large. Elle peut être traitée intégralement dans le cadre du nouveau programme.

- La première partie s'intéresse au vol d'un ballon. Elle développe progressivement certains outils fondamentaux, parmi lesquels les lois de l'hydrostatique, la poussée d'Archimède et le nivellement barométrique de l'atmosphère terrestre, permettant ensuite d'appréhender les aspects physiques impliqués dans le vol d'un aérostat.
- La seconde partie traite de trois situations relatives à des phénomènes de diffusion thermique. La première repose sur la résolution de l'équation de la chaleur en régime stationnaire, et la deuxième étudie un exemple de solution en régime non stationnaire. Enfin, la troisième fait intervenir à la fois la conduction et la convection thermiques.

De difficulté raisonnable, cette épreuve permet véritablement de faire le point sur ses connaissances en thermodynamique, acquises en première année (problème I) ou en deuxième année (problème II).

INDICATIONS

Problème I

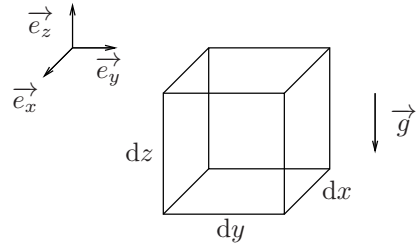
- I.2.6 Choisir pour section a^2 la surface d'une sphère de rayon R_T .
- I.3.3 Utiliser un développement en série de Taylor poussé à l'ordre 2. Exploiter l'identité fournie par l'énoncé, puis reconnaître dans les intégrales des termes quadratiques les définitions des moments d'inertie données en préambule.
- I.4.1 Exploiter l'égalité des pressions entre l'intérieur et l'extérieur du ballon.
- I.4.3 Réutiliser la forme du profil de masse volumique $\mu(z)$ déterminée précédemment. Le ballon arrête de monter lorsque la poussée d'Archimède devient égale, en intensité, au poids total de l'aérostat.

Problème II

- II.2.2 Il est conseillé de prendre le soin de calculer chaque terme de l'équation de la chaleur séparément, puis de procéder par identification.
- II.3.2 Exploiter la continuité du vecteur densité de courant thermique.
- II.3.4 Si une fonction dépendant uniquement de r est égale à une autre fonction dépendant uniquement de t , alors elles sont nécessairement égales à une même constante.
- II.3.5 Même conseil qu'à la question II.2.2.
- II.3.7 Partir du développement limité à l'ordre 3 de la fonction tangente.
- II.3.8 Pour les petits nombres de Nusselt, utiliser le développement limité déterminé à la question précédente. Pour les grands nombres de Nusselt, examiner pour quelles valeurs de x la fonction $1 - x \cotan x$ diverge.

I. UN VOL EN BALLON

I.1.1 Considérons dans le fluide un petit volume parallélépipédique de dimensions dx , dy et dz selon les axes respectifs x , y et z . Notons $d\tau = dx dy dz$ le volume de cet élément. Le fluide étant au repos, les seules forces s'exerçant sur ce petit volume sont les forces de pression et de pesanteur. Projétons la résultante \vec{dF} de ces forces :



$$\begin{cases} dF_x = [P(x, y, z) - P(x + dx, y, z)] dy dz = -\frac{\partial P}{\partial x} d\tau \\ dF_y = [P(x, y, z) - P(x, y + dy, z)] dx dz = -\frac{\partial P}{\partial y} d\tau \\ dF_z = [P(x, y, z) - P(x, y, z + dz)] dx dy - \mu g d\tau = -\left(\frac{\partial P}{\partial z} + \mu g\right) d\tau \end{cases}$$

En l'absence de mouvement, \vec{dF} s'annule. On en déduit que la pression P ne dépend ni de x , ni de y . La variation de P selon z s'exprime finalement comme

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\mu g}$$

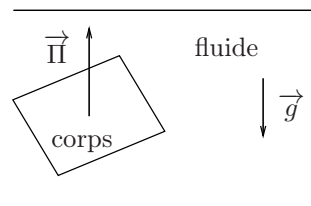
Cette relation constitue l'équation de l'hydrostatique.

I.1.2 Le fluide étant incompressible, sa masse volumique μ est homogène dans tout l'espace. L'intégration de la relation différentielle précédente fournit le profil de pression $P(z)$ suivant :

$$\boxed{P(z) = P_0 - \mu g z}$$

en ayant respecté la condition $P(0) = P_0$.

I.1.3 Le théorème d'Archimède stipule que **tout corps plongé dans un fluide au repos est soumis de la part de celui-ci à une force verticale $\vec{\Pi}$ dirigée de bas en haut, dont la norme est égale au poids du volume de fluide déplacé par le corps.**



En présence d'un fluide incompressible et d'un corps solide homogène, le centre de poussée est confondu avec le centre de gravité du solide. Par conséquent, **les forces de pression n'exercent aucun couple de torsion sur le solide.**

I.2.1 Soit un volume d'air V de masse m et contenant n moles d'air. Appliquons à ce volume l'équation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

Divisons chaque membre de cette équation par m afin de faire apparaître les quantités intensives μ et \mathcal{A} , désignant respectivement la masse volumique et la masse molaire de l'air. Il vient alors

$$\boxed{\frac{P}{\mu} = \frac{RT}{\mathcal{A}}}$$

I.2.2 Injectons dans l'équation de l'hydrostatique l'expression de μ tirée de la relation obtenue à la question précédente :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{\mathcal{A}g}{RT} P$$

La résolution de cette équation différentielle, compte tenu de la condition aux limites $P(0) = P_0$, conduit au profil exponentiel de pression :

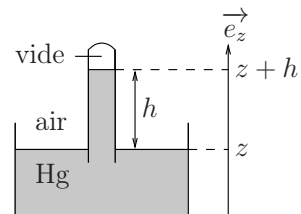
$$\boxed{P(z) = P_0 e^{-z/H} \quad \text{avec} \quad H = \frac{RT}{\mathcal{A}g} = 8,19 \cdot 10^3 \text{ m}}$$

La grandeur H s'interprète comme la longueur caractéristique de décroissance de la pression avec l'altitude.

I.2.3

$$\boxed{P(1465 \text{ m}) = 847 \text{ hPa}}$$

I.2.4 Le principe du baromètre de Torricelli consiste à remplir un tube de mercure puis à le retourner dans un bassin également rempli de mercure. Le niveau de mercure dans le tube baisse alors jusqu'à atteindre une hauteur stationnaire h dictée par les lois de l'hydrostatique. Alors que la pression en bas de la colonne de mercure est imposée par la pression $P(z)$ de l'air environnant, le haut de la colonne est soumis à une pression nulle puisque le mercure est surmonté par du vide en haut du tube.



L'application de la relation obtenue à la question I.1.2 dans la colonne de mercure entre les positions z et $z+h$ conduit à la relation

$$\boxed{P(z) = \mu_{\text{Hg}} g h}$$

Mentionnons que le mercure liquide est en réalité surmonté d'une vapeur de mercure dans le tube, dont la pression est suffisamment faible à la température considérée pour pouvoir faire l'approximation $P(z+h) = 0$.

Par ailleurs, remarquons sur le schéma ci-dessus que les interfaces séparant le mercure et l'air apparaissent parfaitement horizontales. Ceci devient faux au voisinage des parois solides du tube et du récipient, près desquelles un ménisque courbé, généralement de taille millimétrique, se forme. La tension de surface est à l'origine de ces ménisques. Notion régulièrement abordée dans les problèmes de concours, la tension superficielle a fait son apparition dans le nouveau programme de seconde année.

Appliquons la formule précédente au sommet du Puy de Dôme. À l'aide du résultat de la question I.2.3, la hauteur de la colonne liquide vaut

$$\boxed{h = \frac{P(z_P)}{\mu_{\text{Hg}} g} = 640 \text{ mm}}$$

CCP Physique 2 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sébastien Le Roux (Doctorant en physique) ; il a été relu par Rémi Lehe (ENS Ulm) et Rémy Hervé (Professeur en CPGE).

Ce sujet comporte deux parties parfaitement indépendantes traitant de thermodynamique et d'électromagnétisme. Ces deux problèmes rentrent complètement dans le cadre des nouveaux programmes en vigueur depuis la rentrée 2014.

- Dans la première partie, on étudie le cycle thermodynamique d'un réacteur à eau pressurisée. Après quelques questions de cours, le problème s'ouvre par l'étude d'un cycle simplifié ne comportant qu'une seule turbine. Ce cycle n'est pas optimal, notamment à cause d'un problème de corrosion des pales. L'énoncé propose alors l'ajout d'un soutirage de vapeur et d'une seconde turbine pour remédier à ce problème.

Cette partie demande de bien maîtriser les bilans thermodynamiques. Elle est très répétitive, le même raisonnement étant appliqué plusieurs fois à différentes parties du cycle réel. Bien que sans grande difficulté, c'est une partie couperet : sécher sur une question empêche de traiter les suivantes.

- La seconde partie traite des phénomènes de rayonnement et fait appel à un vaste éventail du cours. Dans une première sous-partie, on s'intéresse au mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique et au rayonnement de cette particule accélérée. Plusieurs applications sont ensuite envisagées : séparation isotopique, cyclotron et modèle de réponse d'un atome au passage d'une onde électromagnétique.

Cette deuxième partie se traite assez facilement, à condition de rester vigilant dans les calculs, qui nécessitent de manipuler des expressions complexes.

Cette épreuve est un bon entraînement pour revoir les machines thermiques ou le mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique. Elle n'est pas d'une grande complexité, si ce n'est que certains calculs peuvent poser problème. Enfin, de nombreuses applications industrielles et scientifiques sont présentées, ce qui donne l'occasion d'enrichir sa culture.

INDICATIONS

Problème A

- A1.1.2 La température du point critique de l'eau vaut 674 K.
- A1.1.3 La variation élémentaire d'entropie s'exprime sous la forme $dS = \delta S_c + \delta S_e$.
- A1.2.3 Le condenseur ne comporte pas de paroi mobile.
- A1.2.4 Le générateur de vapeur ne comporte pas de paroi mobile.
- A1.2.5 Le rendement d'un cycle de Carnot vaut $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_F/T_C$ avec T_F la température de la source froide et T_C la température de la source chaude.
- A2.1 Cette question traite du fluide secondaire, et non du primaire comme indiqué dans l'énoncé.
- A2.2 Utiliser la conservation de l'énergie et de la masse.
- A2.3 Le dessin montre que les deux fluides ne se mélangent pas dans le surchauffeur et l'enthalpie massique au point 5 est donnée dans le tableau de l'énoncé.
- A2.5 Le condenseur ne comporte pas de paroi mobile.
- A2.7 Afin de comprendre l'utilité du détendeur, comparer les pressions en sortie de l'assécheur séparateur, de la pompe d'extraction et du surchauffeur.
- A2.9 Comparer les titres en vapeur du cycle simplifié et du cycle réel.

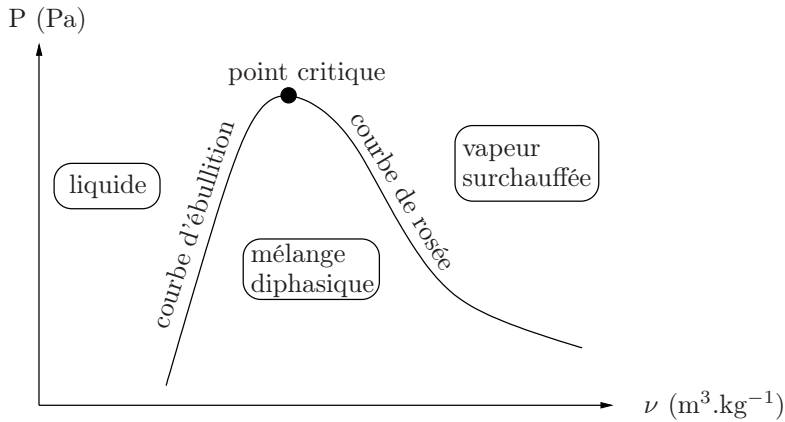
Problème B

- B1.1 Par combinaison linéaire des équations données par le principe fondamental de la dynamique, on obtient une équation différentielle sur $\underline{u} = x + jy$.
Combiner les expressions de $x(t)$ et $y(t)$ pour obtenir l'équation d'un cercle.
- B1.2 Exprimer la conservation de l'énergie mécanique entre P_1 et P_2 afin d'exprimer v_0 en fonction de m , e et W .
- B2.5 Le proton reçoit une énergie supplémentaire $2eU_m$ à chaque tour.
- B2.6.1 Calculer l'accélération en coordonnées cylindriques et l'exprimer en fonction de la vitesse.
- B2.6.2 Comparer l'énergie perdue pendant $T_{1/2}$ à l'énergie cinétique.
- B3.2.1 Utiliser le fait que $v \ll c$ afin de comparer les deux membres de la force de Lorentz.
- B3.2.2 L'échelle caractéristique de variation spatiale de l'onde est sa longueur d'onde.
- B3.3.1 Dans le cas présent, le moment dipolaire a pour définition $\vec{p} = -e\vec{OM}$.
- B3.3.2 Poser $X = 1/\omega^2$ et chercher la valeur de X pour laquelle $1/P_r$ est minimal.
- B3.3.3 Pour l'air, ω_0 est dans l'UV lointain.
- B3.4.1 Lier le moment dipolaire au vecteur polarisation du milieu, puis le vecteur polarisation au champ électrique pour obtenir la susceptibilité électrique.
- B3.4.2 Pour interpréter n' et n'' , on peut se rappeler que l'indice est lié au nombre d'onde par $\underline{k} = \underline{n} \frac{\omega}{c}$.
- B3.4.3 S'assurer au préalable que l'on a bien $\varepsilon_r'' \ll \varepsilon_r'$ avec les hypothèses de l'énoncé.
Pour calculer la masse de l'électron, éliminer ω_0 en manipulant B et C.

PROBLÈME A

THERMODYNAMIQUE DANS UN RÉACTEUR À EAU PRESSURISÉE

A1.1.1 L'état liquide étant une phase condensée, on le trouve dans les régions de faible volume molaire, tandis que la phase gaz est pour les grands volumes molaires, la région les séparant correspondant à l'équilibre diphasique.



Le liquide saturant se situe sur la courbe d'ébullition, la vapeur saturante sur la courbe de rosée.

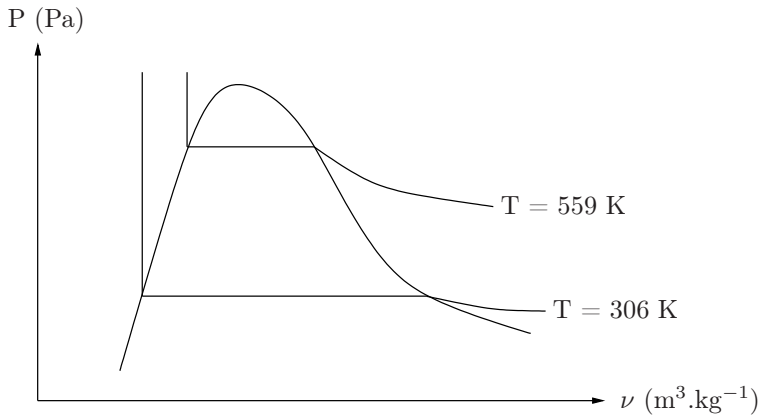
A1.1.2 L'isotherme à 306 K présente 3 parties :

- Dans le domaine liquide : l'eau pouvant être considérée comme incompressible, le volume massique est indépendant de la pression donc la pression diminue à volume massique constant ; ainsi, l'isotherme est verticale.
- Dans le domaine liquide + vapeur : puisqu'il s'agit d'une isotherme, la température est fixée et donc la pression lors du changement d'état du corps pur l'est également. Ainsi, lorsque le volume massique augmente du fait du changement d'état, l'isotherme reste horizontale.
- Dans le domaine vapeur : l'équation d'état des gaz parfaits relie la pression et le volume massique selon

$$P = \frac{1}{V} \frac{m}{M} RT = \frac{RT}{\nu M}$$

L'isotherme décroît proportionnellement à $1/\nu$, ce qui est conforme à l'allure de la courbe dans l'énoncé.

Le point critique de l'eau se situant à 674 K, l'isotherme à 306 K passe par le domaine du mélange diphasique. Pour un fluide, à volume fixé, plus la température est élevée, plus la pression l'est également. Ainsi, l'isotherme à 306 K se situe au-dessous de l'isotherme à 559 K.



L'énoncé ne précise pas les coordonnées du point critique de l'eau, donnée pourtant indispensable afin de répondre correctement à la question. On pouvait cependant se douter que l'isotherme passait par le domaine de coexistence du liquide et de la vapeur en regardant les valeurs de température indiquées dans l'énoncé sur la page suivante. En effet, le tableau indique que le fluide est à la pression de vapeur saturante à $T = 590 \text{ K}$, ce qui implique qu'un équilibre liquide-vapeur est possible à cette température. Dans l'absolu, il peut être utile de retenir que la température critique de l'eau se situe aux environs de 400°C sans se préoccuper de la pression.

A1.1.3 Lors d'une transformation élémentaire, l'entropie se décompose en un terme d'entropie créée (δS_c), traduisant le caractère irréversible de la transformation, et un terme d'entropie échangée par le système avec son environnement (δS_e), directement lié à l'échange de chaleur δQ par

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

soit

$$dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T}$$

Or, si la transformation est réversible, l'entropie créée δS_c est nulle. En outre, si la transformation est adiabatique,

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Une transformation adiabatique réversible est ainsi isentropique.

A1.1.4 La transformation étant adiabatique réversible, elle est isentropique d'après la question A1.1.3, d'où

$$dh = \nu dP$$

soit en intégrant $\Delta h = \nu \Delta P$ (car ν reste constant)

Par ailleurs, $\Delta h = w_{iP}$

car $q_e = 0$ pour une transformation adiabatique, d'où

$$w_{iP} = \nu \Delta P = 7 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Si ce travail est considéré comme nul et que la transformation est adiabatique, alors $\Delta h = 0$: l'enthalpie massique du liquide reste constante lors de son passage dans une pompe.

CCP Chimie 1 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) ; il a été relu par Claire Besson (Docteur en chimie) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Ce sujet comporte deux parties indépendantes. La première étudie plusieurs aspects de la chimie du plomb et de ses dérivés, tandis que la seconde porte sur une hormone végétale, le jasmonate de méthyle, et trois de ses voies de synthèse.

- Dans la première partie, le sujet débute par une étude très succincte de l'élément plomb pour s'intéresser ensuite aux propriétés cristallographiques et thermodynamiques d'un des minerais principaux du plomb : la galène. La métallurgie du plomb reste le thème central dans les deux sous-parties suivantes : ce sont les alliages plomb-étain qui sont abordés (à l'aide des diagrammes binaires) puis le comportement du plomb et de ses dérivés en phase aqueuse (diagramme potentiel-pH). La fin de cette partie s'applique à expliquer le fonctionnement d'un accumulateur au plomb (piles, courbes intensité-potentiel).
- La seconde partie débute par une étude de la molécule cible ainsi que de l'un de ses précurseurs de synthèse (étude spectroscopique, réaction de Diels-Alder). Les voies de synthèse abordées sont l'occasion d'être confronté aux réactions de Wittig, de coupures oxydantes, aux mécanismes réactionnels de substitutions nucléophiles ou d'addition-élimination.

Cette épreuve, sans difficulté majeure, est longue et nécessite de connaître l'ensemble de son cours. Cependant, les parties étant indépendantes, ce sujet permet de traiter en priorité les points les mieux maîtrisés. Il est à noter :

- que la calculatrice n'était pas autorisée ;
- qu'il y a très peu de questions nécessitant des connaissances que l'on ne trouve plus dans les nouveaux programmes.

INDICATIONS

Partie 1

- 1.2.1 La maille conventionnelle de NaCl n'est plus au programme. On peut la dessiner en imbriquant deux réseaux cubiques à faces centrées (l'un pour le cation, l'autre pour l'anion), décalés l'un de l'autre d'un demi-paramètre de maille. Il suffit ensuite de faire les coupes demandées.
- 1.2.4 La limite inférieure du rapport des rayons cation/anion est atteinte lorsque les anions commencent à être en contact entre eux.
- 1.2.9 Raisonner sur l'évolution du produit de réaction et de la constante d'équilibre lors de la variation de la température ou de la pression.
- 1.3.1 Considérer que la phase α existe aux températures inférieures à 150°C.
- 1.4.1 Utiliser les équations de réaction écrites dans les données de l'énoncé afin de déterminer les couples acidobasiques des dérivés du plomb.
- 1.4.7 Penser aux équilibres chimiques ayant une influence sur l'équilibre de solubilisation.
- 1.4.8 Au degré d'oxydation +II et à pH = 0, c'est le sulfate de plomb qui est l'espèce prépondérante.
- 1.4.13 Lors de la production d'une espèce solide, l'électrode peut se passiver.

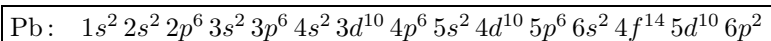
Partie 2

- 2.1.3 Avant de représenter l'espèce **1**, répondre à la question 2.1.4.
- 2.1.9 La régiosélectivité de la réaction dépend des interactions entre orbitales frontières et donc des coefficients orbitales sur chaque atome.
- 2.1.10 La réaction de Diels-Alder est concertée.
- 2.2.1 La réaction d'ozonolyse n'est plus au programme. On obtient une coupure oxydante de la liaison double C=C (les conditions opératoires permettent de ne pas oxyder l'aldéhyde obtenu lors de cette coupure).
- 2.2.4 Le solvant doit-il être protique ou aprotique ?
- 2.4.6 Cette réaction n'est plus au programme. C'est une bromuration (substitution du groupe hydroxyle par un brome).

PARTIE 1 : QUELQUES UTILISATIONS DU PLOMB

1.1 Atomistique

1.1.1 L'atome de plomb possède 82 électrons ($Z = 82$). Selon la règle de remplissage de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli, sa configuration électronique fondamentale est

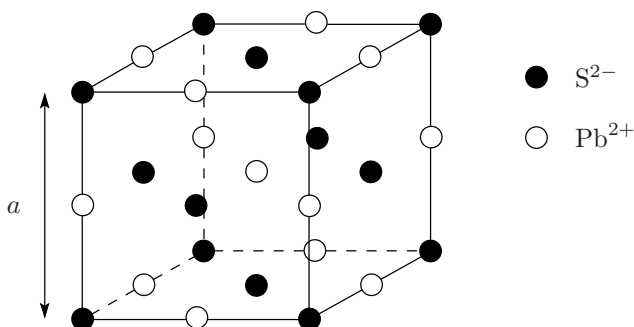


Les électrons de valence correspondent aux électrons occupant les orbitales de plus grand nombre quantique principal, ainsi que les électrons des sous-couches inférieures partiellement remplies. Le plomb possède donc **4 électrons de valence** ($6s^2 6p^2$).

1.1.2 Les couches de valence sont $6s^2$ et $6p^2$. Le numéro quantique principal de ces couches étant 6, le plomb appartient donc à la **6^e période** de la classification périodique. De plus, avec 4 électrons de valence, le plomb se situe dans la **14^e colonne** de la classification en tenant compte des éléments de transition. **Il s'agit de la colonne du carbone.**

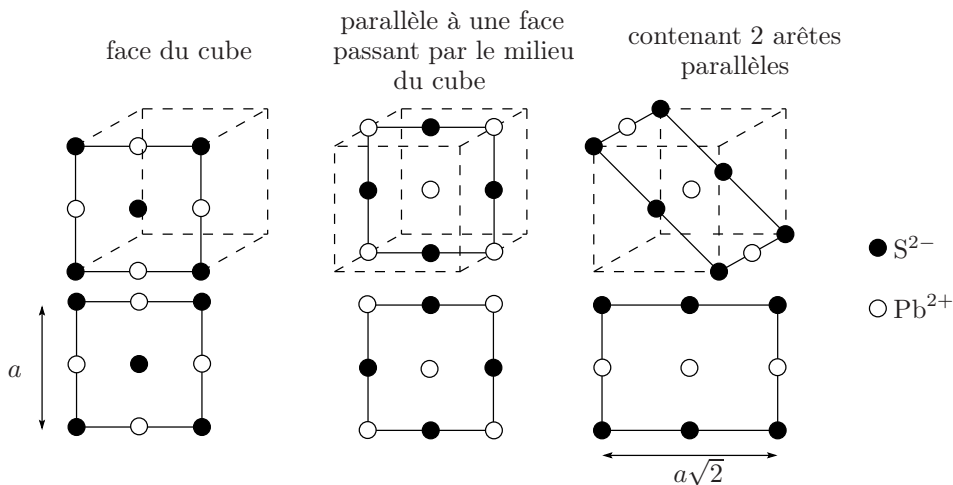
1.2 La galène, minéral principal

1.2.1 La structure de type chlorure de sodium NaCl est une structure cubique à faces centrées pour l'un des deux ions et où tous les sites octaédriques sont occupés par le deuxième ion. Ainsi la maille conventionnelle de la galène est



Les structures ioniques de type AB ne sont plus à connaître dans le nouveau programme. Le schéma ci-dessus, ou sa description, serait fourni pour répondre à la deuxième partie de la question.

Les 3 coupes de cette maille donnent



1.2.2 Dans un réseau cubique à faces centrées, 8 atomes sont aux sommets du cube et partagés avec 8 autres mailles, 6 atomes sont au milieu des faces et partagés avec une maille adjacente. Le nombre d'atomes de soufre par maille vaut donc

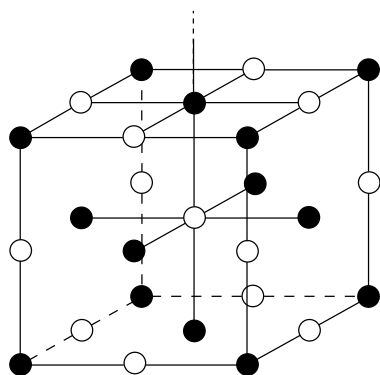
$$N(S)_{\text{maille}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Les atomes de plomb occupent tous les sites octaédriques : 12 atomes sont aux centres des arêtes et partagés avec 4 mailles adjacentes et 1 atome est au centre de la maille de PbS. Le nombre d'atomes de plomb par maille vaut donc

$$N(Pb)_{\text{maille}} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Une maille contient donc 4 motifs PbS.

Pour cette question, connaissant le nombre d'un type d'ion dans la maille, on peut calculer facilement le nombre d'ion pour l'autre espèce ionique en utilisant la neutralité électrique de la maille. Cette méthode a l'avantage d'être plus rapide mais a l'inconvénient de ne pas rattraper une erreur lors du premier calcul.



Les réseaux des 2 éléments (S et Pb) sont équivalents : on aurait très bien pu représenter la structure de la galène à la question précédente en permutant les deux ions. Chaque atome est donc au centre d'un site octaédrique. Les plus proches voisins d'un atome sont par conséquent 6 atomes du second élément.

La galène a une coordinnce 6-6.

CCP Chimie 2 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Christelle Serba (ENS Lyon) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet est divisé en deux parties de tailles approximativement égales traitant respectivement de chimie générale et de chimie organique. Comme souvent aux CCP, chaque partie est subdivisée en une multitude de fragments indépendants traitant de parties du programme extrêmement variées. L'ensemble reste toutefois d'une longueur raisonnable pour une épreuve de quatre heures. Il est question successivement

- de la stéréochimie de complexes du cobalt ;
- d'un dosage acido-basique permettant de déterminer la masse molaire du sel $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_2$;
- de quelques propriétés thermochimiques de la réaction d'hydroformylation ;
- du diagramme potentiel-pH du fer en milieu sulfate ;
- de la régulation du pH sanguin par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$;
- de quatre étapes de la synthèse d'une molécule naturelle, l'andrastine C.

À l'exception des questions A.1.5 et A.1.6 concernant la stéréochimie des complexes du cobalt, le sujet reste très proche du cours. Il est à noter toutefois que quelques questions (A.1.13.a, B.4.2) concernent divers points supprimés du programme depuis la rentrée 2014. Le problème de chimie organique aborde un large éventail de notions et constitue un bon sujet de révision. Le reste de l'épreuve fait très largement appel au programme de première année, soulignant l'importance d'une maîtrise de l'ensemble des notions abordées au cours de la préparation aux concours.

INDICATIONS

Partie A

- A.1.5 Il y a un isomère pour $n = 1$, deux pour $n = 2$ et $n = 3$.
- A.1.6.b Il existe deux isomères de $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$.
- A.1.10.a Il ne s'agit pas d'un effet thermodynamique.
- A.1.13.a L'approximation d'Ellingham n'est plus au programme depuis la rentrée 2014.
- A.2.2 Ne pas oublier l'acide sulfurique.
- A.2.5 Utiliser la loi de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et intégrer le pH via Ks et la concentration en ions hydroxyde.
- A2.9 La réaction est-elle totale ?

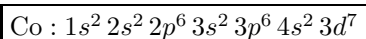
Partie B

- B.1.1 On obtient le produit thermodynamique.
- B.2.4 Le composé **10bis** est un régioisomère de **10**.
- B.2.7 Il s'agit d'une réaction de Wittig.
- B.2.8 Le composé **14** est obtenu par une réaction de Diels-Alder intramoléculaire.
- B.3.4 La première étape de la réaction est une hydroboration.
- B.3.5 L'étude des composés aromatiques n'est plus au programme depuis la rentrée 2014.
- B.3.6 L'imidazole n'est pas une base assez forte pour déprotoner un alcool.

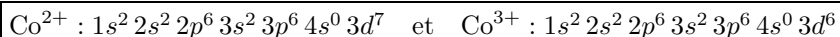
A. QUELQUES APPLICATIONS DE LA CHIMIE DES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION

A.1.1 Un élément de transition est un élément qui possède **une couche d incomplète dans au moins un de ses états d'oxydation stables**.

A.1.2 Le cobalt dans son état d'oxydation 0 a 27 électrons, qui sont répartis dans les orbitales atomiques selon les règles de Hund et Klechkowski et en obéissant au principe d'exclusion de Pauli. On obtient la configuration



Les ions Co^{2+} et Co^{3+} ont respectivement 2 et 3 électrons de moins que le cobalt dans son degré d'oxydation 0. Les premiers électrons ionisés sont les électrons $4s$, suivis des électrons $3d$. On a donc les configurations

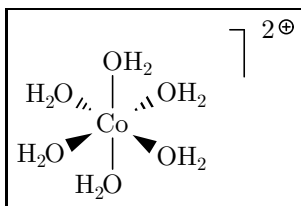


Les électrons de valence sont ceux des couches incomplètement remplies (ici $3d$) et de nombre quantique principal maximal (ici $4s$). **Le cobalt métallique en a donc neuf, Co^{2+} sept et Co^{3+} six.**

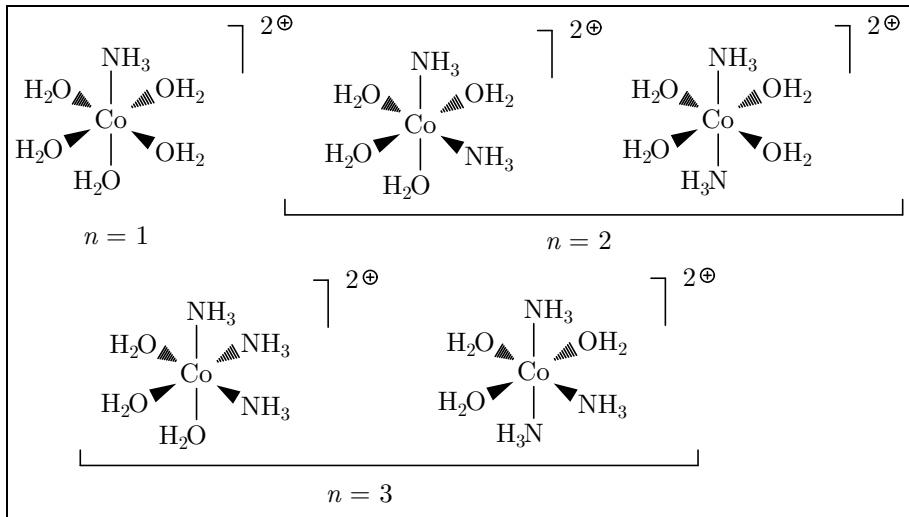
A.1.3 Le complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ absorbe à 540 nm, dans le vert. La couleur observée est la couleur complémentaire de celle absorbée, soit **magenta**. Le complexe CoCl_4^{2-} absorbe à 670 nm, dans le rouge, il apparaît **bleu cyan**.

Les limites en longueur d'onde des couleurs sont assez mal définies, en particulier parce qu'elles dépendent assez notablement de l'observateur. Selon les sources, par exemple, 670 nm est indiqué comme rouge, ou à la limite du rouge et de l'orangé. Il n'y a en revanche aucun doute sur la couleur bleu intense du complexe CoCl_4^{2-} . Expérimentalement, la couleur du complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ se rapproche davantage du rose pâle.

A.1.4 Le complexe **hexaaquacobalt (II)** présente une géométrie octaédrique.



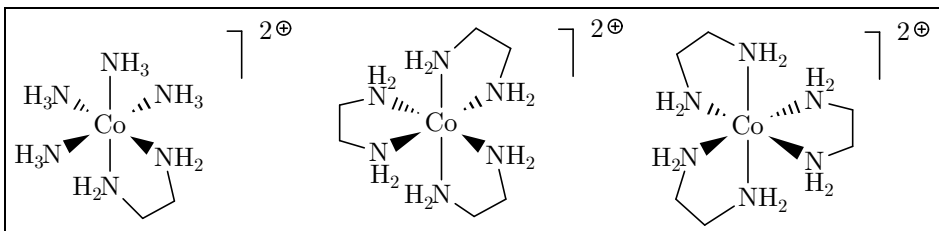
A.1.5 Il existe un unique isomère de formule $\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, deux de formule $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ et deux de formule $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$.



Tous ces complexes présentent un plan de symétrie et sont par conséquent **achiraux**.

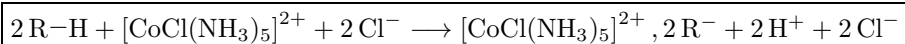
A.1.6.a Le ligand éthylènediamine est **bidenté**, le ligand ammoniac **monodenté**.

A.1.6.b Il existe un isomère de $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et deux de $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$.



Le complexe $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est **achiral** car il présente un plan de symétrie passant par l'atome de cobalt et les deux atomes d'azote du ligand éthylènediamine. **Les deux isomères de $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ sont chiraux** et énantiomères l'un de l'autre.

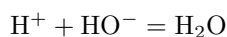
A.1.7 La résine est notée R-H. L'échange de cations entre la résine et le complexe de cobalt est



A.1.8 D'après l'équation de la réaction obtenue à la question précédente, on a

$$n_{\text{H}^+ \text{ libéré}} = 2 n_{[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}}$$

L'équation du dosage est simplement



À l'équivalence,

$$n_{\text{H}^+ \text{ dosé}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé}} = [\text{HO}^-] V_{\text{éq}}$$

Mines Physique 1 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Bruot (ENS Cachan) ; il a été relu par Jimmy Roussel (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Ce problème traite des interactions entre molécules et fait un lien entre les interactions microscopiques et certains phénomènes à l'échelle macroscopique. Il est organisé en trois parties qui peuvent être traitées indépendamment.

- Après une courte introduction sur le gaz parfait, la première partie étudie le phénomène de polarisabilité d'un atome ou d'une molécule.
- La deuxième partie propose de calculer l'interaction de Van der Waals entre deux particules et traite séparément les cas d'interaction entre deux dipôles, entre un dipôle et une molécule polarisable et entre deux molécules polarisables.
- La dernière partie se base sur un modèle simplifié d'un liquide incluant des interactions attractives. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est reliée à la chaleur latente. Un critère de miscibilité est calculé pour un mélange entre deux liquides, et la tension de surface entre deux liquides non miscibles est introduite à la fin du problème.

Les deux premières parties reposent largement sur le cours d'électrostatique. L'obtention de la force de Van der Waals, somme des interactions de Keesom, Debye et London, est particulièrement intéressante, car seule l'origine de ces interactions est habituellement mentionnée en cours. La fin de la deuxième partie et la troisième partie utilisent le cours de thermodynamique et permettent de s'entraîner à manipuler les potentiels thermodynamiques.

INDICATIONS**Partie I**

- 3 Utiliser le théorème de Gauss.
- 4 Montrer que \vec{r} est solution d'une équation d'oscillateur harmonique.
- 6 La taille du nuage électronique d'un élément dépend du nombre de couches électroniques remplies par les électrons et de la charge effective vue par les électrons de valence.

Partie II

- 8 Pour répondre à la dernière partie de la question, penser à l'effet de l'ajout de fluctuations thermiques sur un système à l'équilibre dans un puits de potentiel.

13 Écrire que
$$E_{p,i} = \int_{2a}^{+\infty} dE_{p,i}$$

où $dE_{p,i}$ est dN fois l'énergie potentielle entre \mathcal{M} et une molécule à une distance r de \mathcal{M} .

- 14 Attention à ne pas compter deux fois l'interaction entre une molécule m et une molécule n .

Partie III

- 17 Utiliser la relation $H = U + P_1V$ comme point de départ. Négliger le volume de liquide initial par rapport au volume de gaz final. Pour estimer e_{AA} , réécrire $\Delta U_{v,m}$ en utilisant le résultat de la question 14.
- 18 Pour calculer l'énergie interne du système à l'état mélangé, on pourra considérer un système de $N_A + N_B$ molécules de type A dont on remplace N_B molécules A par B. Dans la variation d'énergie interne de mélange, tous les termes d'énergie cinétique doivent se simplifier.
- 19 Montrer que ΔG est un potentiel thermodynamique pour l'évolution considérée.
- 22 Écrire la différentielle dF_i puis utiliser les premier et second principes de la thermodynamique en incluant les hypothèses de l'énoncé.

INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

I. ÉTUDE MICROSCOPIQUE

1 Pour un gaz de N molécules et occupant un volume V , la densité particulaire s'écrit

$$n_v = \frac{N}{V}$$

L'équation d'état d'un gaz parfait permet de relier V à P_1 et T_1 :

$$V = \frac{N k T_1}{P_1} \quad \text{avec} \quad k = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

On obtient ainsi :

$$n_v = \frac{P_1}{k T_1} = 1,94 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Une estimation de la distance moyenne entre molécules voisines peut être obtenue en supposant que les molécules sont ordonnées sur un réseau cubique et espacées de d_v . Le volume disponible par molécule est alors $1/n_v \sim d_v^3$, donc

$$d_v \sim \left(\frac{k T_1}{P_1} \right)^{1/3} = 3,72 \text{ nm}$$

2 Dans un gaz parfait, on suppose que **les molécules n'interagissent que lors des collisions qui sont supposées élastiques**. Il n'y a pas de forces à distance entre les molécules. De plus, **les particules sont supposées infiniment petites**.

Un gaz parfait refroidi à pression constante P voit son volume diminuer de manière proportionnelle à la température :

$$V = \frac{N k T}{P} \propto T$$

Ce sont les interactions attractives entre molécules qui font qu'en dessous d'une certaine température, le système ne se comporte plus comme un gaz parfait, car des agrégats de molécules se forment à partir de molécules proches les unes des autres et peuvent potentiellement conduire à la condensation macroscopique du gaz.

3 Tout plan contenant le point N est plan de symétrie pour la distribution de charge. Comme \vec{E}_+ est un vecteur polaire, $\vec{E}_+(N)$ est selon l'intersection de tous ces plans. Par conséquent, $\vec{E}_+(N)$ est selon \vec{u}_r . De plus, par symétrie sphérique, son amplitude ne dépend que de r donc

$$\vec{E}_+(N) = E_+(r) \vec{u}_r$$

Pour trouver $\vec{E}_+(N) = E_+(r) \vec{u}_r$, on applique le théorème de Gauss en prenant comme surface de Gauss S la sphère centrée en P et de rayon r :

$$\oiint_S \vec{E}_+ \cdot d\vec{S} = \frac{Q(r)}{\epsilon_0}$$

où $Q(r)$ désigne la charge dans le volume défini par S , et vaut :

$$Q(r) = \frac{4\pi r^3/3}{4\pi a^3/3} q_P = \left(\frac{r}{a}\right)^3 e \quad (\text{pour } r \leq a)$$

En poursuivant le calcul de l'intégrale, on trouve :

$$4\pi r^2 E_+(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^3 \frac{e}{\varepsilon_0}$$

donc

$$E_+(r) = \frac{re}{4\pi \varepsilon_0 a^3}$$

ou, sous forme vectorielle :

$$\boxed{\vec{E}_+(\text{N}) = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \vec{r}}$$

4 La seule force ressentie par l'électron est l'interaction électrostatique due au nuage chargé positivement. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron dans le référentiel galiléen d'observation s'écrit

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e \vec{E}_+(\text{N})$$

c'est-à-dire

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \vec{r}$$

On reconnaît une équation d'oscillateur harmonique pour chaque direction de l'espace dont la pulsation est

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a^3 m}}$$

La fréquence d'oscillation de l'électron sur son orbite est donc :

$$\boxed{f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \sqrt{\frac{e^2}{16\pi^3 \varepsilon_0 a^3 m}}}$$

La longueur d'onde associée à cette fréquence est :

$$\boxed{\lambda_0 = \frac{c}{f_0} = c \sqrt{\frac{16\pi^3 \varepsilon_0 a^3 m}{e^2}} = 41,9 \text{ nm}}$$

C'est une radiation dans l'**ultraviolet lointain**.

5 La force électrostatique totale perçue par un électron à une position N est

$$\vec{F}(\text{N}) = -e \left(\vec{E}_+(\text{N}) + \vec{E}_0 \right)$$

| On suppose que le champ appliqué ne déforme pas le nuage de charge positive.

À la position d'équilibre N_{eq} , la force totale est nulle et on a ainsi :

$$\vec{E}_+(\text{N}_{\text{eq}}) = -\vec{E}_0$$

Mines Physique 2 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Stéphane Ravier (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Ce sujet, composé de trois parties indépendantes, porte sur le magnétisme.

- Dans la première partie, on énonce rapidement les formules de base de l'électrostatique et de la magnétostatique telles que la force de Coulomb et la loi de Biot et Savart.
- La deuxième partie s'intéresse à la méthode de la « boussole des tangentes » pour étudier la déviation d'une boussole placée dans un champ qui est la superposition du champ magnétique terrestre et de celui créé par un fil infini. On commence par calculer le champ magnétique d'un fil infini puis on introduit le moment magnétique de la boussole. Ensuite, le calcul du couple subi par l'aiguille aimantée permet d'étudier la rotation de la boussole grâce au théorème du moment cinétique. Cette partie permet de réviser les calculs de base de magnétostatique ainsi que les calculs de couple magnétique.
- L'étude d'un dispositif de lévitation magnétique est abordée dans la troisième et dernière partie. On commence par faire une étude mécanique d'un anneau lesté, puis on calcule le champ magnétique créé par la couronne circulaire et on étudie la stabilité de cette lévitation. Enfin, on termine par quelques questions sur un dispositif électrique de stabilisation. Cette partie requiert des raisonnements énergétiques ainsi que ceux habituels sur les amplificateurs opérationnels.

L'épreuve fait appel à de nombreux outils relatifs au magnétisme : calcul de champ magnétique, notion de moment magnétique, expression de l'énergie potentielle et du couple subi dans un champ magnétique extérieur. Elle alterne des questions difficiles (calcul du couple subi par la boussole), qui demandent une bonne vision du phénomène, et d'autres proches du cours (calcul de champ, amplificateur opérationnel). Peu de résultats intermédiaires sont donnés ; toutefois, suffisamment de passages sont indépendants pour qu'il soit toujours possible de progresser.

Attention, les questions portant sur la loi de Biot et Savart et l'amplificateur opérationnel ne peuvent plus être traitées dans le cadre du programme ayant cours depuis la rentrée 2014.

INDICATIONS

Partie II

- 10 Le champ magnétique $\vec{B}(P)$ n'est pas dirigé simplement : projeter le vecteur de la base polaire \hat{e}_θ dans le plan cartésien en introduisant dans le plan (Oxy) un angle θ pris entre \vec{OP} et \hat{e}_x tel que

$$\cos \theta = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad \text{et} \quad \sin \theta = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

- 11 Utiliser la relation $d\mu = \mu_\gamma dV = \mu \frac{dV}{V_{\text{tot}}}$

sans chercher à détailler l'expression réelle de dV .

- 12 Introduire le rayon du cylindre ε pour pouvoir écrire le volume simplement.

- 13 Écrire le théorème du moment cinétique projeté selon (Oy) .

Partie III

- 17 Avec $\vec{v}_O = 0$, utiliser la relation de cinématique du solide pour en déduire \vec{v}_G .
- 21 Écrire B_z en fonction de $\sin \theta$ et $\cos \theta$ puis identifier le terme $2\eta - 1$ dans l'expression de B_z . Vérifier ensuite en partant de Ψ que l'on retrouve bien la formule du champ magnétique.
- 25 L'énergie potentielle est $E_{p,m} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.
- 26 Autour de $z = z_e$, le développement à l'ordre 2 de l'énergie potentielle donne

$$E_p(z) = E_p(z_e) + (z - z_e) \left. \frac{dE_p}{dz} \right|_{z=z_e} + \frac{1}{2} (z - z_e)^2 \left. \frac{d^2E_p}{dz^2} \right|_{z=z_e}$$

avec $\left. \frac{dE_p}{dz} \right|_{z=z_e} = 0$ car l'on a un équilibre.

- 28 Les deux termes restants du laplacien peuvent-ils avoir les mêmes signes ?
- 29 Donner la fonction affine en respectant les conditions

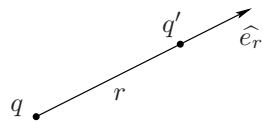
$$u_{H_1}(x_{H_1}) = u_{H_{1,m}} \quad \text{et} \quad u_{H_2}(x_{H_2}) = u_{H_{2,m}}$$

AUTOUR DU MAGNÉTISME

I. GÉNÉRALITÉS

1 La force exercée par une charge q sur une autre charge q' distantes de r s'écrit

$$\vec{F} = \frac{q q'}{4\pi \varepsilon_0 r^2} \hat{e}_r$$



avec \hat{e}_r le vecteur unitaire partant de la charge q dirigé vers la charge q' . **Il s'agit de la force de Coulomb établie en 1785.**

Déterminons les unités des grandeurs intervenant dans cette loi. Pour cela, utilisons des formules liant ces paramètres à des grandeurs ayant des unités simples :

- q est la **charge électrique en coulombs (C)** ;
- r est une **distance exprimée en mètres (m)** ;
- pour déterminer les unités de ε_0 , prenons la formule de la capacité C d'un condensateur plan d'épaisseur e et de surface S , c'est-à-dire $C = \varepsilon_0 S/e$ avec C en farads (F). Ainsi ε_0 est en **F.m⁻¹**.

2 Avec les valeurs numériques de l'énoncé, on arrive à

$$F_e = 2.10^{-8} \text{ N}$$

La force gravitationnelle s'écrit en norme $F_g = \frac{G m m'}{r^2}$, d'où

$$\frac{F_e}{F_g} = \frac{q q'}{4\pi \varepsilon_0 G m m'} = 3.10^{42} \gg 1$$

La force gravitationnelle est donc négligeable devant la force électrostatique. De même,

$$\frac{F_e}{P} = \frac{q q'}{4\pi \varepsilon_0 r^2 m g} = 2.10^{21} \gg 1$$

Le poids est aussi négligeable par rapport à la force électrostatique. Ainsi, **Seule l'interaction électrostatique est à prendre en compte.**

3 Dans le champ électrostatique \vec{E} créé par la charge q , la charge q' subit la force

$$\vec{F} = q' \vec{E}$$

En comparant cette expression à celle de la question 1, on a

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi \varepsilon_0 r^2} \hat{e}_r$$

Un champ électrique dérive d'un potentiel donc \vec{E} est en **V.m⁻¹**.

Les propriétés du vecteur polaire \vec{E} reposent sur le **principe de Curie** :

- **tout plan de symétrie des charges est plan de symétrie du champ électrostatique ;**
- **tout plan d'antisymétrie de la distribution de charge est plan d'antisymétrie du champ électrostatique.**

4 Le champ magnétostatique $\vec{d}\vec{B}$ suit la loi de Biot et Savart :

$$\vec{d}\vec{B}(M) = \frac{\mu_0 I}{4\pi r^2} (\vec{d}\ell \wedge \hat{e}_{PM})$$

Déterminons les unités de μ_0 . Utilisons l'énergie d'une bobine qui est proportionnelle à $L i^2$ avec L l'inductance en henrys (H). De plus, d'après l'électromagnétisme, B^2/μ_0 est homogène à une énergie volumique donc

$$\mu_0 \text{ est en } \text{H.m}^{-1}.$$

\vec{B} étant un vecteur axial :

- tout plan de symétrie de la distribution de courant est plan d'antisymétrie du champ magnétostatique ;
- tout plan d'antisymétrie de la distribution de courant est plan de symétrie du champ magnétostatique.

5 La force subie par une portion élémentaire parcourue par un courant d'intensité I suit la loi de Laplace :

$$d\vec{F} = I d\vec{\ell} \wedge \vec{B}$$

II. EXPÉRIENCE D'ØRSTED

6 Le théorème d'Ampère s'énonce comme suit : Soit un contour \mathcal{C} (\mathcal{C} est fermé). La circulation du champ magnétique le long du contour \mathcal{C} , orienté, s'écrit

$$\oint_{M \in \mathcal{C}} \vec{B} \cdot \vec{d}\ell = \mu_0 I_{\text{enlacé}}$$

$I_{\text{enlacé}}$ est l'intensité algébrique qui traverse toute surface orientée, s'appuyant sur \mathcal{C} .

7 Tout plan passant par l'axe (Oz) est plan de symétrie de la distribution de courant donc le champ magnétique est perpendiculaire à ce plan. Par conséquent,

$$\vec{B}(M) = B(M) \hat{e}_\theta$$

De plus, le système est invariant par rotation autour de l'axe (Oz) et par translation selon (Oz). Ainsi,

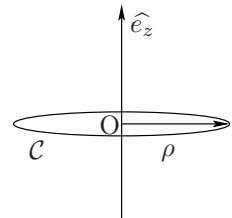
$$\vec{B}(M) = B(\rho) \hat{e}_\theta$$

Soit \mathcal{C} le cercle de rayon ρ centré sur l'axe (Oz). D'après le théorème d'Ampère,

$$B(\rho) 2\pi \rho = \mu_0 I$$

donc

$$\vec{B}_\infty(M) = \frac{\mu_0 I}{2\pi \rho} \hat{e}_\theta$$



Mines Chimie PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Cette épreuve, comme chaque année au concours Mines-Ponts, comporte deux problèmes, l'un de chimie générale consacré au cuivre, et l'autre de chimie organique s'intéressant à la synthèse d'une molécule possédant des propriétés antitumorales et insecticides.

Le premier problème étudie quelques composés du cuivre. On aborde dans un premier temps le cuivre métallique ainsi que deux de ses alliages : les laitons, alliages avec le zinc, puis le mélange cuivre-argent pour lequel la miscibilité à l'état solide n'est que partielle. Cette sous-partie utilise des notions de cristallographie, de chimie des solutions aqueuses et de mélange binaire. Dans un deuxième temps, on s'intéresse plus particulièrement au cuivre dans le degré d'oxydation +I. La question de la stabilité de cette espèce, ou sa dismutation éventuelle, est posée en milieu aqueux acide ou basique. Puis on étudie des complexes de cuivre(I) avec le dioxygène présents dans des systèmes d'intérêt biologique. Quelques questions portant sur la thermochimie et sur le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène sont posées, mais la plus longue partie de l'étude est cinétique.

Le deuxième problème est l'étude d'une synthèse organique d'un énantiomère de la bakkenolide A, molécule naturelle d'origine végétale possédant des propriétés anti-tumorales et insecticides. La séquence réactionnelle est bien détaillée et les questions posées sont classiques. Délocalisation électronique, détermination de structures, proposition de mécanisme, orbitales frontières et spectroscopies sont autant de thèmes utilisés.

Ce sujet est d'une longueur raisonnable et peut être traité intégralement dans les quatre heures imparties. Les domaines abordés sont variés et la difficulté est moyenne, tout en étant progressive dans les parties. Il peut être fait entièrement dans le cadre du nouveau programme en vigueur depuis la rentrée 2014 et constitue de ce fait un très bon entraînement pour les sessions futures.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Utiliser la masse molaire du cuivre.
- 2 Le cuivre est l'une des exceptions à la règle de Klechkowski.
- 4 Comparer les potentiels standard des couples des métaux avec celui de H^+/H_2 .
- 6 Penser aux propriétés oxydantes des ions nitrate.
- 7 Écrire la réaction donnée comme la somme d'une réaction rédox et de la précipitation de $CuI_{(s)}$.
- 8 Comparer les potentiels standard.
- 12 Pour un mélange binaire, le nombre de paramètres intensifs indépendants vaut $2 + \varphi$ (T , P et φ le nombre de phases). Dénombrer également les contraintes.
- 17 Considérer la réaction de dismutation de $Cu_2O_{(s)}$. Pour une réaction ne faisant intervenir que des solides, $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ$.
- 20 Négliger les interactions s/p . Comparer les électrons célibataires dans le diagramme d'orbitales moléculaires avec les électrons appariés de la structure de Lewis.
- 25 Exprimer d'abord $[(TMPA)Cu^+](t)$, puis $\{[(TMPA)Cu]_2(O_2)^{2+}\}(t)$.
- 27 Écrire la loi d'Arrhenius et faire le rapport entre les deux constantes de vitesse aux deux températures.

Partie II

- 31 Regarder où se fait la meilleure délocalisation pour la base conjuguée.
- 32 La réaction peut se poursuivre après l'obtention de **B**.
- 33 Écrire la délocalisation.
- 35 De même que pour la question 33, écrire la délocalisation.
- 36 Utiliser les sites électrophile et nucléophile obtenus aux questions 33 et 35.
- 39 Trouver l'interaction principale puis considérer les atomes de plus gros coefficients en valeur absolue pour les orbitales qui interagissent.
- 43 Penser à la stéréochimie de la molécule.
- 44 La conjugaison abaisse le nombre d'onde.
- 46 Regarder la stabilité relative des formes protonées des fonctions cétone.
- 50 Utiliser l'ion hydrure pour faire une substitution nucléophile.
- 51 Que subissent les acétals en milieu aqueux acide ?
- 52 Les protons H_2 et H'_2 ne sont pas équivalents.
- 55 La réaction est une hydrogénation catalytique.

ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS DU CUIVRE

1 On note x l'abondance de l'isotope 63 du cuivre et donc $1 - x$ celle de l'isotope 65. La masse molaire du cuivre valant $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il vient

$$63x + 65(1 - x) = 63,5$$

d'où $x = 0,75$

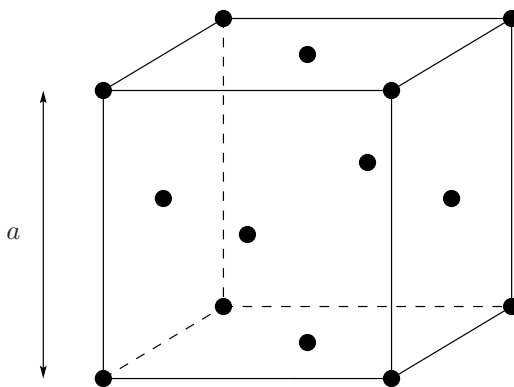
Le cuivre est constitué à 75 % d'isotope 63 et à 25 % d'isotope 65.

2 [Ar] signifie que la configuration des électrons de cœur est isoélectronique de celle de l'argon, gaz noble précédant le cuivre dans la classification électronique. $3d^{10}4s^1$ est la configuration des électrons les plus externes.

La règle de Klechkowski prévoit un remplissage de la sous-couche $4s$ avant la sous-couche $3d$, on s'attend donc à une configuration de valence $4s^23d^9$.

Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski en raison de la stabilité particulière de la configuration dans laquelle la sous-couche $3d$ est totalement remplie.

3 La maille d'une structure cubique à faces centrées est



Exprimons la masse volumique en se servant d'une maille comme échantillon :

$$\rho = \frac{Z m(\text{Cu})}{a^3}$$

avec Z la multiplicité de la maille et $m(\text{Cu})$ la masse d'un atome de cuivre. Dans une telle structure, il y a contact le long de la diagonale d'une face, d'où

$$a\sqrt{2} = 4R$$

soit

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

où R est le rayon d'un atome de cuivre. Par ailleurs, la multiplicité de la maille est

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Finalement,

$$\rho \approx 9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Cette application numérique n'est vraiment pas commode à faire sans calculatrice. Voici comment on peut procéder :

$$\rho = \frac{4 \times 1,0 \cdot 10^{-22}}{\left(\frac{4 \times 128 \cdot 10^{-12}}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\sqrt{2}}{8 \times (128)^3 \times 10^{-36}} \times 1,0 \cdot 10^{-22} \quad (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$$

d'où
$$\rho = \frac{10}{7 \times 8 \times (128)^3} \times 10^{14} \quad (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$$

Or,
$$128 = 2^7$$

donc
$$128^3 = 2^{21} = 2 \times (2^{10})^2 = 2 \times (1024)^2 \approx 2 \cdot 10^6$$

Par conséquent,
$$\rho = \frac{10}{7 \times 8 \times 2} \times 10^8 \approx \frac{10}{110} \times 10^8$$

d'où
$$\rho \approx 9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Si l'on fait le calcul complet avec une calculatrice, on trouve $\rho = 8,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
On ne fait donc qu'une très faible erreur en calculant à la main.

4 Les métaux sont des réducteurs et H^+ est un oxydant. Les solutions acides sont donc susceptibles d'attaquer les métaux. Ici,

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

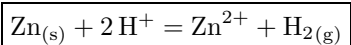
donc $\text{Zn}_{(s)}$ est oxydé par H^+ alors que

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

ce qui entraîne que le cuivre n'est pas attaqué par H^+ (c'est un métal noble).

Il n'est pas utile de regarder le couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ ici car son potentiel standard est encore plus élevé que le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ donc l'oxydation en ions Cu^+ se fait encore moins.

La réaction qui se produit est donc



Le gaz qui se dégage est le **dihydrogène** et le métal restant est le **cuivre**.

5 Pour que le dosage soit valide, il suffit que la totalité du zinc soit attaqué. Pour cela, il ne doit pas y avoir de zone de zinc totalement enrobée par du cuivre (ce qui protégerait la zone). Pour des raisons pratiques, il est également utile que la réaction d'oxydation du zinc soit rapide.

Un volume de 900 mL de dihydrogène correspond à

$$n_{\text{H}_2} = \frac{0,9}{25} = 0,036 \text{ mol}$$

Centrale Physique 1 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Bruno Salque (ENS Lyon); il a été relu par Jérôme Lambert (Enseignant-chercheur à l'université) et Julien Dumont (Professeur en CPGE).

Ce sujet invite à réfléchir sur les mécanismes physiques à la base des technologies utilisées dans une fête foraine. Ses questions sont conformes aux nouveaux programmes, dont il respecte également l'esprit puisqu'il faut poser des hypothèses, les vérifier et questionner les résultats obtenus. Les trois parties sont totalement indépendantes.

- Dans la première partie, on étudie les différentes étapes du freinage magnétique. Chacune est décortiquée: on commence par l'induction, on poursuit par la mécanique et on termine par la dissipation d'énergie. Ne nécessitant pas de calculs trop lourds, cette partie est la plus variée du problème.
- Dans la deuxième partie, on est invité à construire pas à pas un appareil de mesure du rythme cardiaque en étudiant plusieurs modules d'amplification et de filtrage et en les agencant pour obtenir l'appareil voulu. Les calculs de cette partie sont nombreux, mais classiques.
- Enfin, la dernière partie consiste à comprendre l'holographie, sur plaque mince puis épaisse. Elle est beaucoup plus calculatoire que les deux précédentes, tout en restant proche du cours.

Ce problème de difficulté raisonnable permet de tester ses connaissances sur le phénomène d'induction, le filtrage analogique et l'optique ondulatoire. Il utilise des notions des cours de magnétisme, mécanique, optique, thermique et électronique.

INDICATIONS

Première partie

- I.A.3.b Penser à la neutralité électrique.
- I.B.2.b Utiliser les relations précédentes : la loi d'Ohm et l'écriture de \vec{E} .
- I.B.3 Utiliser l'expression volumique de la force de Laplace $d\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B} d\tau$.
- I.B.5 Utiliser le théorème de Maxwell-Ampère. Ne pas oublier l'argument de symétrie permettant de relier les champs au-dessus et en dessous de la nappe.
- I.B.6.b Utiliser l'expression de l'énergie cinétique et l'analyse dimensionnelle pour trouver l'énergie dissipée.

Deuxième partie

- II.A.1 Utiliser les comportements équivalents d'un condensateur à basses et hautes fréquences.
- II.B.4 Faire appel à la formule du diviseur de tension.
- II.B.5 L'énoncé suggère de choisir des valeurs usuelles des différents composants que l'on pourrait rencontrer en séance de TP.
- II.C.2 Faire attention à la borne à laquelle est reliée la rétroaction.

Troisième partie

- III.A.1.d Utiliser le théorème de Malus.
- III.A.3.b Calculer d'abord l'intégrale de e^{iKx} . Ne pas oublier de mettre en facteur l'angle moitié pour faire apparaître un cosinus ou un sinus.
- III.A.3.c Négliger les termes en sinus cardinal dont les arguments sont différents.
- III.A.4.a Attention : la transmittance est établie par rapport à λ_0 mais la longueur d'onde du laser est désormais λ_1 .
- III.B.2.a Appliquer le théorème de Malus.
- III.B.2.d L'un des deux angles d'observation de l'hologramme est éblouissant.

I FREINAGE DU TRAIN

I.A.1 Le cours d'électromagnétisme dit que

$$\vec{E}_0 = -\overrightarrow{\text{grad}} V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{B}_0 = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}$$

Si \vec{B}_0 est indépendant du temps, alors \vec{A} l'est également. Ces expressions deviennent

$$\vec{E}_0 = -\overrightarrow{\text{grad}} V \quad \text{et} \quad \vec{B}_0 = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}$$

I.A.2 Comme la translation rectiligne uniforme du référentiel \mathfrak{R} par rapport à \mathfrak{R}_0 se fait à la vitesse non relativiste \vec{v} , on a

$$\begin{cases} \vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{v} \wedge \vec{B}_0 \\ \vec{B} = \vec{B}_0 \end{cases}$$

I.A.3.a La loi d'Ohm s'écrit

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

I.A.3.b La neutralité locale du conducteur ohmique impose

$$\rho_{\text{tot}} = \rho_f + \rho_m = 0$$

I.A.3.c Le vecteur densité de courant \vec{j} correspond au déplacement des charges dans \mathfrak{R} . Par définition,

$$\vec{j} = \rho_m \vec{v}_m$$

Dans \mathfrak{R}_0 , les charges contribuant à ρ_f voyagent à une vitesse globale \vec{v} . D'après la formule de composition des vitesses fournie,

$$\begin{aligned} \vec{j}_0 &= \rho_m (\vec{v}_m + \vec{v}) + \rho_f \vec{v} \\ &= (\rho_m + \rho_f) \vec{v} + \rho_m \vec{v}_m \end{aligned}$$

Grâce à la question précédente, remplaçons ρ_f par $-\rho_m$ dans l'expression :

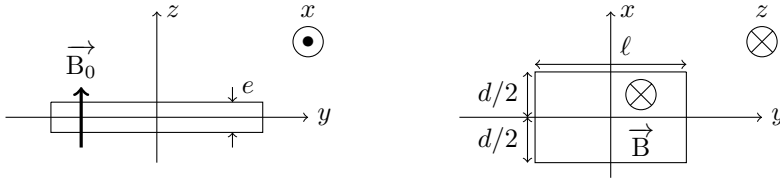
$$\vec{j}_0 = \rho_m \vec{v}_m$$

Il apparaît que dans un conducteur neutre, le vecteur densité de courant est invariant par changement de référentiel galiléen et

$$\vec{j} = \vec{j}_0$$

On travaille ici dans l'ARQS (Approximation des Régimes Quasi Stationnaires) magnétique car $v \ll c$ et $c/\rho \ll j$.

I.B.1 Dans un premier temps, le mouvement du conducteur dans un champ magnétique fixe génère des courants de Foucault dans la plaque par induction de Lorentz. Visualisons la situation dans la section P_0 .



Dans la partie de la plaque traversée par un champ magnétique, ces courants donnent lieu à une force de Laplace s’opposant au mouvement. Enfin, les courants provoquent un échauffement par effet Joule. Ce montage conduit globalement à une conversion de l’énergie cinétique initiale en énergie thermique.

I.B.2.a L’intensité totale mesurée I est générée par le déplacement microscopique de charges dans le conducteur. Intégrons donc sur une surface de P_0 orientée parallèlement à \vec{j} selon \vec{e}_x . Par définition de l’intensité,

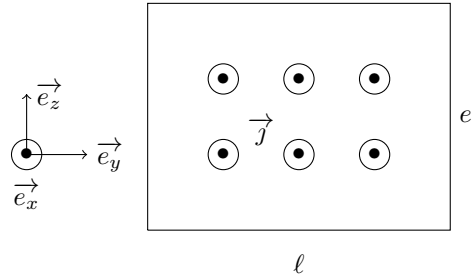
$$I = \int_0^e \int_{-\ell/2}^{\ell/2} \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Or j est uniforme sur une section de P_0 ,

$$I = e \ell j$$

Invertissons cette relation :

$$\vec{j} = \frac{I}{e \ell} \vec{e}_x$$



| Le choix de l’orientation de $d\vec{S}$ fixe le sens positif de I .

I.B.2.b Écrivons la circulation de \vec{E} entre $-d/2$ et $d/2$:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \vec{E} \cdot (dx \vec{e}_x) = \int_{-d/2}^{d/2} (\vec{E}_0 + \vec{v} \wedge \vec{B}_0) \cdot (dx \vec{e}_x)$$

Utilisons la loi d’Ohm trouvée précédemment :

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{\sigma} \vec{j} \cdot dx \vec{e}_x = \int_{-d/2}^{d/2} \vec{E}_0 \cdot dx \vec{e}_x + \int_{-d/2}^{d/2} (\vec{v} \wedge \vec{B}_0) \cdot (dx \vec{e}_x)$$

D’après la question I.B.2.a, $\vec{j} = (I/e \ell) \vec{e}_x$, d’où

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{\sigma} \frac{I}{e \ell} dx = \int_{-d/2}^{d/2} \vec{E}_0 \cdot dx \vec{e}_x + \int_{-d/2}^{d/2} v B_0 dx (\vec{e}_y \wedge \vec{e}_z) \cdot \vec{e}_x$$

De même, la question I.A.1 permet d’écrire

$$\int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{\sigma} \frac{I}{e \ell} dx = \int_{-d/2}^{d/2} -\frac{\partial V}{\partial x} dx + \int_{-d/2}^{d/2} v B_0 dx$$

Intégrons :

$$\frac{d}{e \ell \sigma} I = V(-d/2) - V(d/2) + v B_0 d$$

Centrale Physique 2 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jérôme Lambert (Enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Bruno Salque (Agrégré de physique) et Stéphane Ravier (Professeur en CPGE).

Ce problème est consacré à l'étude des différentes phases du vol de l'*Automated Transfer Vehicle* (ATV), un module destiné à ravitailler la station spatiale internationale (ISS). Il est composé de trois parties :

- La première permet de décrire les différents paramètres influençant l'orbite circulaire de l'ISS autour de la Terre, dont on détermine d'abord le champ gravitationnel.
- La deuxième partie propose d'étudier les phases d'approche successives de l'ATV : on caractérise d'abord son orbite circulaire, qui est voisine de celle de l'ISS, puis on s'intéresse à la modification de sa trajectoire lors des différentes phases de transfert permettant l'approche finale.
- La troisième partie est consacrée à la destruction de l'ATV lors de sa rentrée dans l'atmosphère. On modélise son échauffement progressif, qui provoque l'explosion du carburant résiduel et la destruction du module.

Cette épreuve est de difficulté inégale. La première partie est très facile et très proche du cours, et les résultats que l'on y obtient sont indispensables pour traiter la partie suivante. Les deuxième et troisième parties sont en revanche originales et laissaient les candidats formuler quelques hypothèses nécessaires à leur progression. Elles s'inscrivent de ce fait dans l'esprit des nouveaux programmes. En outre, l'ensemble des chapitres abordés par l'énoncé, ainsi que les méthodes de résolution utilisées, figurent encore dans les nouveaux programmes. Pour ces raisons, et aussi parce que les phénomènes étudiés sont passionnants, il est très intéressant de s'exercer sur ce problème dans l'optique de la préparation des concours.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.2 Introduire le champ électrique dont \vec{A} est l'analogie.
- I.A.3 Identifier $\|\vec{A}(R_T)\|$ à g_0 .
- I.B.1 Appliquer le théorème de la puissance cinétique.

Partie II

- II.B.2 Ne pas oublier la force de Coriolis !
- II.B.3 Que peut-on dire de l'accélération de O dans le référentiel géocentrique ?
- II.B.6 Essayer d'obtenir une équation du deuxième ordre pour \dot{z} .
- II.C.1 Quelle valeur peut-on donner à \dot{x}_0 pour retrouver un résultat connu ?
- II.C.3 Encadrer les valeurs possibles du cosinus.
- II.C.4 Faut-il se laisser une marge de manœuvre ?
- II.D.1 Une petite coquille s'est glissée dans l'énoncé et peut engendrer une incompréhension : il faut lire « ses » et non « ces ». Chercher l'équation cartésienne de la trajectoire en fonction de v_f , ω_s et L_3 , et l'écrire sous la forme

$$\left(\frac{x - x_0}{a}\right)^2 + \left(\frac{z - z_0}{b}\right)^2 = 1$$

qui caractérise une trajectoire elliptique de demi grand axe a (si $a > b$) dirigé suivant l'axe des x , de demi petit axe b suivant l'axe des z et centrée au point (x_0, z_0) . Exprimer ensuite $(L_3 - L_4)$ en fonction de v_f et de ω_s .

Partie III

- III.A.1 Penser à une sonde Pitot.
- III.B.2 Calculer le débit volumique d'air à travers l'ouverture.
- III.C.4 Déterminer les conditions aux limites en $z = 0$ et à $t = 0^+$ afin de trouver A et B. Il est judicieux d'adimensionner l'expression de $j(z, t)$ en remplaçant D par e^2/τ_{env} .

I. L'ORBITE DE L'ISS

I.A.1 La force d'attraction gravitationnelle exercée par un point M' de masse m' et de charge q' sur un point M de masse m et de charge q est

$$\vec{F}_{\text{grav}} = -\mathcal{G} \frac{mm'}{MM'^2} \frac{\overrightarrow{M'M}}{MM'}$$

où \mathcal{G} est la constante de gravitation. Posons $\vec{r}' = \overrightarrow{M'M}$ et $r = \|\vec{r}'\|$ pour écrire

$$\vec{F}_{\text{grav}} = -\mathcal{G}mm' \frac{\vec{r}'}{r^3}$$

De même, la force de Coulomb entre ces deux points est

$$\vec{F}_{\text{Coulomb}} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}'}{r^3}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

I.A.2 Par analogie avec le champ électrique $\vec{E} = \vec{F}_{\text{Coulomb}}/q$, écrivons le champ d'attraction gravitationnelle induit par la masse m' :

$$\vec{A}(\vec{r}') = \frac{\vec{F}_{\text{grav}}}{m} = -\mathcal{G}m' \frac{\vec{r}'}{r^3}$$

On constate que le facteur $-\mathcal{G}m'$ joue le même rôle dans \vec{A} que $q'/4\pi\epsilon_0$ dans \vec{E} . Le théorème de Gauss exprime le flux du champ électrique à travers une surface Σ fermée en fonction de la charge électrique à l'intérieur du volume \mathcal{V} délimité par Σ :

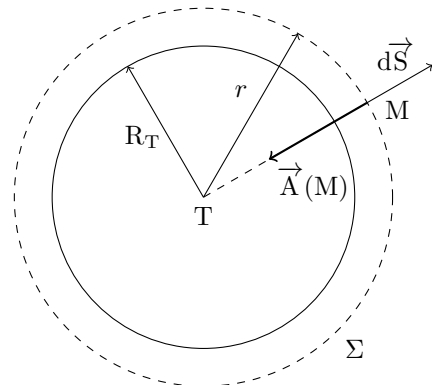
$$\oint_{\Sigma} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q'}{\epsilon_0}$$

où q' est la charge totale dans le volume \mathcal{V} . Les champs électriques et d'attraction gravitationnelle ont la même expression pour un point, et obéissent tous deux au principe de superposition, donc on peut écrire l'équivalent du théorème de Gauss pour \vec{A} en remplaçant q/ϵ_0 par $-4\pi\mathcal{G}m'$:

$$\oint_{\Sigma} \vec{A} \cdot d\vec{S} = -4\pi\mathcal{G}m'$$

où m' est la masse totale contenue dans le volume \mathcal{V} enfermé dans Σ .

I.A.3 Calculons le champ \vec{A} en un point M à l'extérieur de la Terre. La Terre est considérée comme sphérique, donc, d'après le principe de Curie, \vec{A} est porté par $\vec{r}' = \overrightarrow{TM}$, où T est le centre de la Terre, et son amplitude ne dépend que de r . Choisissons une sphère de rayon r centrée en T pour Σ ainsi que le montre la figure ci-contre. Un élément de surface de Σ s'écrit alors $d\vec{S} = r^2 \sin^2 \theta d\theta d\varphi \vec{e}_r$ en coordonnées sphériques, avec $\vec{e}_r = \vec{r}'/r$.



Le flux de \vec{A} à travers Σ s'écrit dès lors :

$$\oint_{\Sigma} \vec{A} \cdot d\vec{S} = r^2 A \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2 \theta d\theta = 4\pi r^2 A(r)$$

Puisque r est plus grand que le rayon de la Terre, la masse totale enfermée dans Σ est la masse de la Terre M_T . Le théorème de Gauss appliqué au champ gravitationnel donne alors, d'après la question précédente :

$$4\pi r^2 A(r) = -4\pi \mathcal{G} M_T$$

Soit
$$A(r) = -\frac{\mathcal{G} M_T}{r^2}$$

De plus, \vec{A} est porté par \vec{e}_r , ce qui conduit à

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{k}{r^3} \vec{r} \quad \text{avec} \quad k = \mathcal{G} M_T$$

Lorsque $r = R_T$, $\|\vec{A}\| = g_0$, donc $g_0 = k/R_T^2$. Isolons k pour obtenir :

$$k = g_0 R_T^2$$

I.B.1 On se place dans le plan contenant le vecteur $\vec{r} = \overrightarrow{TM}$ et la vitesse instantanée du mobile. En coordonnées polaires cette vitesse s'écrit :

$$\vec{v} = \dot{r} \vec{e}_r + r\dot{\theta} \vec{e}_{\theta}$$

Puisque la trajectoire est circulaire, $\dot{r} = 0$, ce qui implique que la vitesse est orthoradiale. Appliquons le théorème de la puissance cinétique à un mobile de masse m décrivant la trajectoire circulaire dans le champ de gravitation terrestre $\vec{A}(\vec{r})$ qui est porté par \vec{e}_r :

$$\frac{dE_c}{dt} = m \vec{A} \cdot \vec{v} = 0$$

Ainsi, l'énergie cinétique du mobile est constante, et **la vitesse du mobile est uniforme.**

I.B.2 Écrivons l'accélération de M en coordonnées polaires :

$$\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) \vec{e}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta}) \vec{e}_{\theta}$$

La trajectoire est circulaire, donc $\dot{r} = 0$ et $\ddot{r} = 0$, et uniforme, ce qui conduit à poser $\dot{\theta} = \omega = v/r$ et $\ddot{\theta} = 0$. Seule l'accélération centripète demeure :

$$\vec{a} = -r\omega^2 \vec{e}_r = -\frac{v^2}{r} \vec{e}_r$$

Appliquons le principe fondamental de la dynamique au mobile de masse m . La seule force s'exerçant sur M est la force gravitationnelle, donc

$$-m \frac{v^2}{r} \vec{e}_r = -m \frac{k}{r^3} \vec{r} = -m \frac{k}{r^2} \vec{e}_r$$

Projetons cette relation sur \vec{e}_r et simplifions par $-m$ pour obtenir

$$v = \sqrt{\frac{k}{r}} \quad \text{et} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{r^3}} \quad (\text{car } \omega = v/r)$$

Centrale Chimie PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) et Christelle Serba (ENS Lyon).

Ce sujet s'intéresse au glycérol, une molécule rencontrée dans la vie courante (parfois sous le nom glycérine) en pharmacologie, cosmétique et alimentation, mais qui a aussi des applications en chimie analytique et en synthèse.

- Dans une première partie, il est question de la synthèse du glycérol par saponification des corps gras, essentiellement à travers l'étude du mécanisme de cette réaction.
- La deuxième partie est composée de deux problèmes indépendants qui illustrent deux utilisations du glycérol. Le premier, très classique, utilise le diagramme binaire eau-glycérol pour étudier les propriétés d'un liquide antigel. Le second s'intéresse à l'utilisation du glycérol dans le dosage de l'acide borique en solution aqueuse.
- La troisième partie revient à la chimie organique avec plusieurs problèmes indépendants étudiant diverses applications du glycérol en synthèse. Sont abordés les déplacements d'équilibre (question III.A.1), l'étude régiochimique d'une réaction de Diels-Alder (question III.A.2.a) et divers mécanismes de chimie organique (questions III.A.2.b et III.C). La question III.B et ses sous-questions traitent de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique. Très proches du cours au moment de l'épreuve, elles sont nettement plus difficiles, quoique dans la majorité des cas pas insolubles, dans le cadre du programme en vigueur depuis la rentrée 2014.

Les problèmes proposés dans ce sujet s'éloignent souvent d'une approche scolaire et essayent de se rapprocher d'une pratique de recherche. Ceci se traduit par un énoncé très touffu, renfermant même des données inutiles, duquel il faut extraire les informations utiles. De la même façon, les analyses numériques donnent des résultats parfois surprenants, qui pouvaient amener les candidats à douter de leur solution et à perdre du temps lors de la rédaction.

Toutefois, le grand nombre de questions indépendantes, incluant certains aspects très proches du cours, permettait au moins à tous les candidats de « sauver les meubles ».

INDICATIONS

Partie I

- I.A.5 Déterminer le réactif limitant.
- I.B.1.c Quelle est l'étape cinétiquement déterminante?
- I.B.2.a Les études stéréochimique et par marquage isotopique permettent de distinguer coupure acyle et coupure alkyle.

Partie II

- II.A.3.b Utiliser l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases.
- II.B.2.b Le complexe formé ne réagit pas avec les ions hydroxyde.
- II.B.2.c Ne pas s'étonner de trouver une valeur non entière pour n .

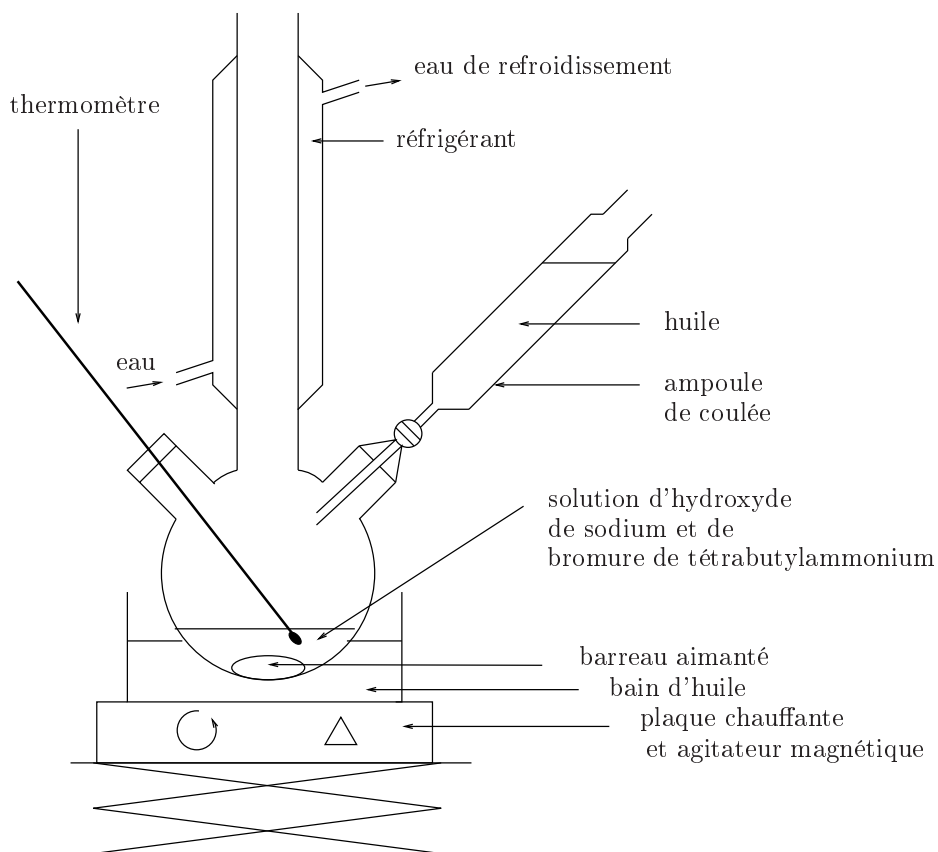
Partie III

- III.A.1.d.i Il n'est pas nécessaire de connaître S.
- III.A.2.a.ii Le coefficient β est négatif. Les orbitales à considérer sont celles d'énergie E_4 et E'_3 .
- III.B.1 Les mécanismes de polymérisation ne sont plus au programme à compter de la rentrée 2014. En revanche, la définition du degré de polymérisation l'est toujours.
- III.B.4.b Ne pas s'étonner de trouver une valeur non entière.
- III.B.5.c-e Ces questions très proches du cours avant 2014 sont difficiles dès lors que l'étude des mécanismes de polymérisation disparaît du programme. L'étude du mécanisme indique que le nombre de chaînes est approximativement proportionnel à la concentration en initiateur, la longueur totale à celle du monomère.

AUTOUR DU GLYCÉROL

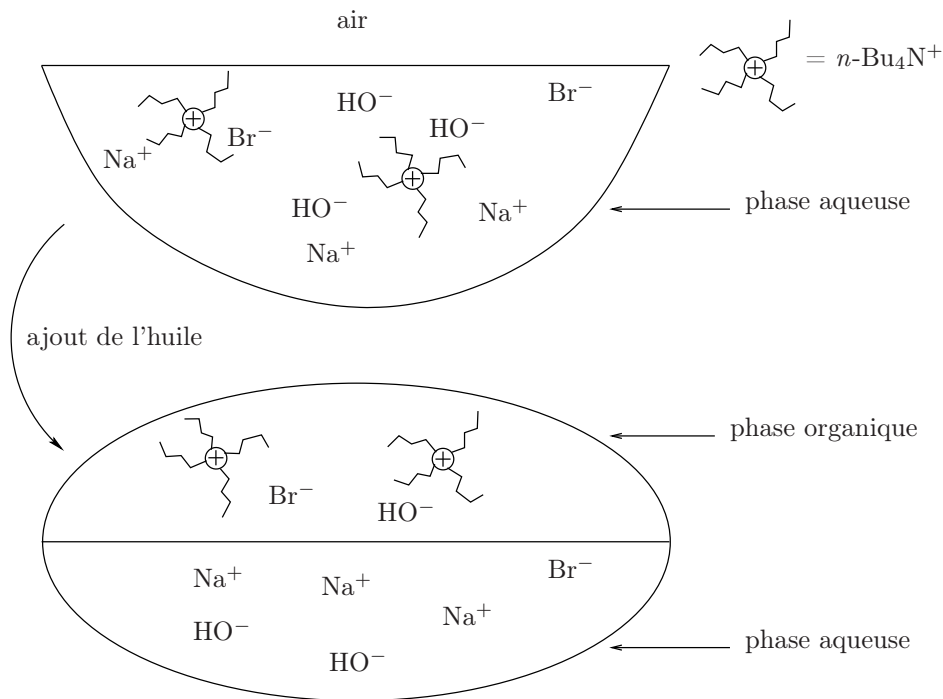
I. SYNTHÈSE DU GLYCÉROL À PARTIR DES CORPS GRAS

I.A.1 Le montage utilisé pour la synthèse comprend une ampoule de coulée permettant une addition régulière de l'huile et un réfrigérant assurant un volume constant de solution au cours du chauffage, à une température contrôlée par le thermomètre. L'agitation, critique pour une réaction biphasique, est assurée par un barreau aimanté et un agitateur magnétique.



I.A.2 La réaction observée est biphasique : l'huile et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ne sont pas miscibles. Les cations tétrabutylammonium, avec leurs longues chaînes hydrophobes, sont solubles dans l'eau et dans la phase organique où ils entraînent les anions hydroxyde dont la présence garantit l'électroneutralité.

Les anions oléate produits (non représentés sur les schémas ci-après) sont a contrario partiellement solubles dans la phase aqueuse à cause de la présence des cations sodium.



I.A.3 Le produit de solubilité de l'oléate de sodium en solution aqueuse est

$$K_s = [\text{Na}^+] [\text{oléate}]$$

Augmenter la concentration en ions sodium **diminue donc la quantité d'oléate soluble dans l'eau** et permet d'obtenir un meilleur rendement.

Avantage supplémentaire, la polarité exacerbée d'une solution saturée de chlorure de sodium par rapport à une simple solution aqueuse diminue le risque d'émulsion entre phases aqueuse et organique.

I.A.4 Le rinçage à l'eau a pour objectif d'éliminer les dernières traces d'impuretés polaires (glycérol, sels de sodium) du solide obtenu. L'utilisation d'eau glacée permet de **limiter la solubilité de l'oléate de sodium**, et la perte de rendement qu'elle entraînerait.

I.A.5 Les quantités de produits de départ introduites sont

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{OH}^-} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{10}{23 + 16 + 1} = 0,25 \text{ mol} \\ n_{\text{trioléate de glycérol}} = \frac{m_{\text{huile}}}{M_{\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6}} = \frac{40}{12 \times 57 + 1 \times 104 + 16 \times 6} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{array} \right.$$

Le trioléate de glycérol est le réactif limitant. On obtient en fin de réaction

$$n_{\text{oléate de sodium}} = \frac{m_{\text{oléate de sodium}}}{M_{\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}}} = \frac{24,1}{12 \times 18 + 33 + 16 \times 2 + 23} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

soit un rendement

$$\eta = \frac{n_{\text{oléate de sodium}}}{3 n_{\text{trioléate de glycérol}}} = 0,58$$

X Physique A PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Benoît Lobry (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Rémy Hervé (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Cette épreuve porte sur la caractérisation des pièges optiques et leur utilisation en tant que pinces optiques moléculaires par une approche mêlant électromagnétisme et optique.

- La première partie commence par quelques questions de cours sur les dipôles électriques puis étudie la stabilité longitudinale d'une particule polaire dans un piège électromagnétique.
- Dans la deuxième, on dimensionne un tel piège à l'aide d'un faisceau laser diffracté puis focalisé par une lentille. Le calcul de la figure de diffraction permet d'évaluer un ordre de grandeur théorique de la constante de rappel transversal du piège.
- La troisième partie s'intéresse à l'amplitude du mouvement aléatoire dû à l'agitation thermique au sein du piège. Son étude fréquentielle montre que la constante de rappel transversal du piège est accessible par l'expérience.
- Enfin, dans la quatrième partie, le piège optique sert à maintenir une petite bille fixée à l'extrémité d'une molécule d'ADN. Le déplacement du laser permet d'exercer une traction sur la bille piégée dans le faisceau et donc d'étirer la molécule. On parle de pince optique. Des résultats expérimentaux viennent valider cette utilisation.

L'épreuve fait appel à l'électrostatique, aux ondes électromagnétiques, à l'optique ondulatoire et à la mécanique des fluides. Réussir une telle épreuve demande une triple compétence : une connaissance sans faille de ces nombreux aspects du cours, le recul nécessaire à leur utilisation dans une situation originale, et enfin une autonomie certaine, puisque l'énoncé comporte quelques questions difficiles, peu directives, et offre peu de schémas.

Enfin, comme les années précédentes, la calculatrice n'était pas autorisée pour cette épreuve. Les applications numériques sont dans ce cas bien valorisées dans les barèmes. Ce sujet est conforme aux programmes en vigueur depuis la rentrée scolaire 2014.

INDICATIONS

- 2 Supposer \vec{E} uniforme à l'ordre 0 sur l'étendue du dipôle et bien distinguer le point d'application des forces exercées en A et B.
- 4 Écrire $E(\pm \frac{a}{2}, 0, 0)$ avec un développement de Taylor en $x = 0$ à l'ordre 1.
- 6 L'expression du champ électrique créé par une charge ponctuelle fournit une relation entre les dimensions des paramètres intervenant dans la définition de α .
- 7 Utiliser la définition de α et reformuler l'expression de \vec{F} pour qu'elle corresponde à l'un des termes de la relation donnée par l'énoncé.
- 8 Projeter \vec{F} selon \vec{u}_z et considérer le signe de F_z de part et d'autre de $z = z_m$.
- 11 Quel est le signe de la dérivée de E_0 en $z = z_{eq}$?
- 12 Quel doit être le signe de

$$\frac{\partial}{\partial z} (F_z + F_D)$$

en $z = z_{eq}$ pour qu'il s'agisse d'une position d'équilibre stable ? Vérifier que cette condition équivaut à la relation (4) modifiée avec

$$\ln E_0 = \frac{1}{2} \ln (E_0^2)$$

- 13 Dans le cadre des nouveaux programmes, il faut admettre que l'amplitude diffractée dans la direction θ vers un point M à l'infini est la résultante des amplitudes élémentaires diffractées par chacun des points P d'abscisse X de la fente proportionnellement à la largeur élémentaire dX :

$$\underline{s}(\theta) = K \underline{s}_O \int_P \exp(-i\varphi(P)) dX$$

avec K, constante de proportionnalité, \underline{s}_O , amplitude du rayon de référence diffracté dans la direction θ au centre O de la pupille et $\varphi(P)$, déphasage du rayon diffracté en P par rapport à ce rayon de référence. Exprimer $\varphi(P)$ en fonction de k , X et θ .

- 16 L'ouverture angulaire θ du faisceau diffracté par une pupille de largeur D vérifie

$$\sin \theta \simeq \frac{\lambda}{D}$$

- 17 Par « flux d'énergie électromagnétique », comprendre flux surfacique de puissance électromagnétique. Sur quelle surface la majeure partie de la puissance P se trouve-t-elle concentrée ?
- 18 L'intensité lumineuse I correspond à l'amplitude du vecteur de Poynting moyen. En considérant une onde plane, relier l'amplitude du champ électrique E_0 à l'intensité I. Quel est l'ordre de grandeur de la puissance P d'un laser usuel ?
- 20 Quelle traînée correspond au nombre de Reynolds évalué à la question 19 ?
- 21 Utiliser les ordres de grandeur du déplacement et du temps caractéristiques de la bille pour obtenir une estimation de sa vitesse et de son accélération.
- 23 Comment se place la pulsation ω_c par rapport aux asymptotes dans un diagramme logarithmique ?
- 26 Écrire $\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$.
- 30 Comparer le déplacement de la bille piégée calculé à la question 29 au diamètre w du piège évalué à la question 16.

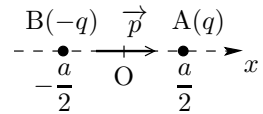
PIÈGES OPTIQUES

1. FORCE EXERCÉE PAR LE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE SUR UNE PARTICULE DIÉLECTRIQUE

1 Les charges opposées A(q) et B($-q$) forment un dipôle électrique de moment dipolaire

$$\vec{p} = q\vec{BA}$$

orienté de la charge négative vers la charge positive.
Il vient



$$\boxed{\vec{p} = q\vec{a}}$$

2 Le champ \vec{E} varie peu sur la distance a . Travaillons à l'ordre 0 en le supposant uniforme sur l'étendue du dipôle. Il s'exerce des forces opposées $q\vec{E}$ et $-q\vec{E}$ aux points A et B. La résultante des forces exercées sur le dipôle est donc nulle :

$$\boxed{\vec{F} = \vec{0}}$$

et le moment en O associé s'écrit

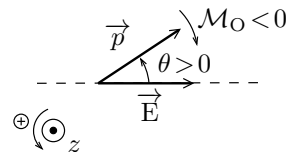
$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{M}}_O &= \vec{OA} \wedge q\vec{E} + \vec{OB} \wedge -q\vec{E} \\ &= \frac{\vec{a}}{2} \wedge q\vec{E} - \frac{\vec{a}}{2} \wedge -q\vec{E} \\ &= q\vec{a} \wedge \vec{E} \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{\mathcal{M}}_O = \vec{p} \wedge \vec{E}}$$

La résultante des forces \vec{F} n'est nulle que si \vec{E} est supposé uniforme à l'ordre 0. Si l'on prend en compte les faibles variations à l'ordre 1 du champ sur l'étendue du dipôle, il est possible d'obtenir une expression plus précise dont le calcul sera demandé à la question 4.

3 Notons θ l'angle orienté entre \vec{E} et \vec{p} autour du vecteur normal \vec{u}_z . Il vient

$$\vec{\mathcal{M}}_O = -pE \sin \theta \vec{u}_z$$



Supposons $\theta > 0$, le moment est négatif et tend à diminuer θ . Supposons $\theta < 0$, le moment est positif et tend à augmenter θ . Dans les deux cas, on se dirige vers la valeur à l'équilibre $\theta = 0$ où le moment est nul.

Le moment aligne le dipôle sur le champ électrique.

4 Une fois \vec{p} et \vec{E} alignés, le moment est rigoureusement nul mais la force évaluée à la question 2 ne l'est qu'approximativement. Reprenons le calcul en travaillant à l'ordre 1 et en supposant les vecteurs colinéaires et portés par \vec{u}_x :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= q[\vec{E}(A) - \vec{E}(B)] \\ &= q\left[E\left(\frac{a}{2}, 0, 0\right) - E\left(-\frac{a}{2}, 0, 0\right)\right]\vec{u}_x\end{aligned}$$

Un développement de Taylor à l'ordre 1 donne

$$E\left(\pm\frac{a}{2}, 0, 0\right) = E(0, 0, 0) \pm \frac{a}{2} \times \frac{\partial E}{\partial x}(0, 0, 0)$$

d'où
$$\vec{F} = qa \frac{\partial E}{\partial x} \vec{u}_x$$

soit
$$\boxed{\vec{F} = p \frac{\partial E}{\partial x} \vec{u}_x}$$

5 Supposons E fonction croissante de x, la force est selon \vec{u}_x et tend à déplacer le dipôle vers les x croissants. Supposons E fonction décroissante de x, la force est selon $-\vec{u}_x$ et le déplacement se fait selon les x décroissants. Dans les deux cas, le dipôle se dirige dans le sens d'une augmentation de E(x).

La force amène le dipôle là où le champ électrique est le plus fort.

6 D'après la question 1,
$$[p] = [q][a]$$

donc
$$[\alpha] = \frac{[p]}{[\varepsilon_0][a]^3[E]} = \frac{[q]}{[\varepsilon_0][a]^2[E]}$$

L'expression du champ électrique créé par une charge ponctuelle

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$

justifie
$$[E] = \frac{[q]}{[\varepsilon_0][a]^2}$$

d'où $[\alpha] = 1$ et
$$\boxed{\alpha \text{ est sans dimension.}}$$

7 Retraversons l'expression établie à la question 4 sachant que \vec{p} et \vec{E} sont colinéaires et portés par \vec{u}_x :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= p \frac{\partial E}{\partial x} \vec{u}_x \\ &= p \frac{\partial}{\partial x} (\vec{E}) \\ &= \vec{p} \cdot \vec{\nabla} (\vec{E}) \\ \vec{F} &= \varepsilon_0 a^3 \alpha \vec{E} \cdot \vec{\nabla} (\vec{E})\end{aligned}$$

X Physique B PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Rémy Hervé (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Olivier Frantz (Professeur agrégé en école d'ingénieur) et Stéphane Ravier (Professeur en CPGE).

Ce sujet, conforme aux nouveaux programmes, prend pour prétexte l'étude des instruments de musique à cordes et à lames pour approfondir le modèle de la corde vibrante.

- Dans une première partie introductive, on rappelle sans démonstration les principales propriétés – hypothèses, résultats, mise en œuvre – du modèle idéal de la corde vibrante. Très qualitative, elle repose sur une bonne connaissance du modèle de la corde de Melde et de sa réalisation expérimentale.
- La deuxième partie élabore le modèle général qui sera utilisé par la suite. Profonde, elle nécessite non seulement de bien maîtriser la démonstration de l'équation d'onde de la corde vibrante, afin de l'adapter à un contexte plus riche, mais également de pouvoir prendre suffisamment de recul face au problème pour faire des choix pertinents ou formuler les hypothèses nécessaires.
- Le cœur du sujet est constitué par la troisième partie, qui représente à elle seule autant que l'ensemble des autres parties et se compose de multiples sous-parties. Consacrée à l'étude des instruments à lames, elle pose dans un premier temps la forme générale des solutions avant de mener l'étude détaillée du comportement d'une lame de xylophone. Tout d'abord très classique (recherche des modes propres), cette sous-partie s'enrichit ensuite d'une étude statique faisant appel aux outils de la statique des solides. Cette analyse prend tout son sens dans une dernière phase de modélisation, essentiellement énergétique, où le comportement statique est utilisé pour construire un modèle élastique effectif. De loin la section la plus complexe, elle nécessite une bonne connaissance des propriétés des oscillateurs mécaniques et électriques, ainsi que des lois de transport d'énergie dans les ondes acoustiques ; le tout sans perdre de vue le problème initial afin de garder le fil et de pouvoir répondre aux dernières questions. Enfin, une dernière sous-partie plus anecdotique aborde les lames encastrées et suppose de bien comprendre la signification des conditions aux limites.
- Pour terminer, la dernière partie revient sur le modèle de la corde vibrante pour analyser les altérations spectrales induites par le modèle de la partie II. Essentiellement calculatoire, cette partie ne nécessite aucune compétence nouvelle.

Très exhaustif, voire un peu répétitif sur la fin, ce sujet est l'occasion d'approfondir le modèle fondamental de la corde vibrante. À noter que si l'essentiel du sujet est constitué par la partie III, c'est dans la partie II que l'on trouve les analyses physiques les plus élaborées, ainsi que dans la sous-partie III.B.d. Enfin, si les parties sont essentiellement indépendantes, les principaux résultats nécessaires étant fournis par l'énoncé, une bonne compréhension de la partie II, de même que la maîtrise des connaissances requises dans la partie I, semblent indispensables pour mener à terme les autres parties.

INDICATIONS

Partie II

- 2 Veiller à respecter les conditions aux limites sur le schéma. À la résonance, l'amplitude de la corde est très grande devant celle du vibreur, alors qu'elle est du même ordre le reste du temps.
- 5 Faire un schéma et considérer la variation d'altitude entre deux points voisins.
- 6 Pour justifier le choix d'un modèle, on peut, par exemple, utiliser la relation de la question 5 pour exprimer les moments en fonction de l'angle α puis considérer le cas d'une tige manuellement déformée pour avoir une portion de tige rectiligne inclinée d'un angle non nul. Que prévoit alors chacun des modèles ? Que s'attend-on à trouver physiquement ?
- 8 La projection du PFD sur \vec{e}_x donne une première équation qui, après intégration, permet de lier N , α et T . Cette relation fait intervenir une constante d'intégration, a priori fonction du temps, dont il faut justifier qu'on peut la considérer constante. Enfin, pour la seconde projection, il est nécessaire de se restreindre aux termes d'ordre 1 en α .
- 9 Chaque extrémité peut a priori se déplacer et pivoter. Pour chacun de ces comportements, deux conditions aux limites mutuellement exclusives peuvent être envisagées.

Partie III

- 14 Pour qu'une description par série de Fourier soit possible, il faut que toutes les vibrations partagent une période commune.
- 16 Utiliser les informations sur le λ_3 pour déterminer les constantes inconnues.
- 18 Attention, pour une portion de lame de type $]x, L[$, les efforts à gauche sont $-T$ et $-\mathcal{M}$.
- 20 L'équation différentielle d'ordre 2 de la question 6 impose la continuité de la fonction et de sa dérivée première.
- 25 Utiliser les résultats des deux questions précédentes.
- 26 Utiliser les données de la question précédente pour estimer l'énergie totale rayonnée par la barre. Les lois sur l'intensité acoustique rappelées en introduction seront également nécessaires.
- 27 Le facteur de qualité d'un oscillateur est le produit de sa pulsation propre par le temps caractéristique de décroissance de l'énergie.

Partie IV

- 39 Utiliser la deuxième expression obtenue pour B à la question 36.
- 40 Des deux expressions du coefficient B obtenues à la question 36, extraire une loi permettant de déduire la tension N à partir des données.

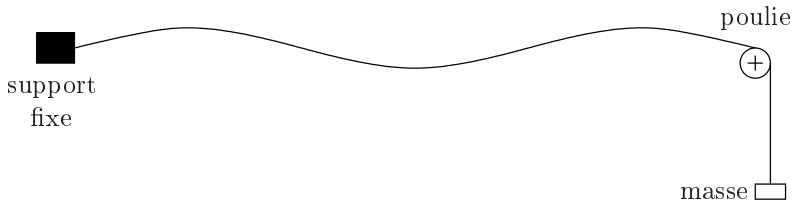
I. PRÉLIMINAIRES : VIBRATION D'UNE CORDE SOUPLE

1 La corde souple est régie par l'équation proposée aux conditions suivantes :

- au repos, la corde est horizontale ;
- l'action du poids est négligeable devant les forces de tension ;
- la corde est inextensible (longueur totale à peu près constante), inélastique (pas de constante de raideur) et parfaitement souple (pas de module d'Young) ;
- en tout point de la corde en mouvement, l'angle que fait la corde avec la direction horizontale (direction de repos) reste toujours faible.

On pourrait ajouter qu'il faut que la corde soit suffisamment tendue pour que les vibrations ne modifient pas sa tension. Toutefois, cette dernière condition est en réalité une conséquence des autres hypothèses.

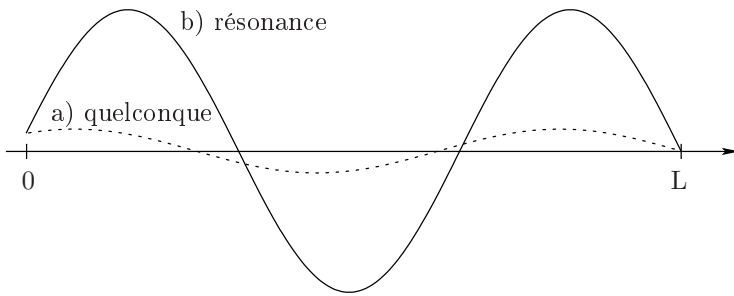
Expérimentalement, on réalise ces conditions en utilisant une corde souple, par exemple en fibres végétales tressées, attachée à une de ses extrémités à un point fixe (ou presque fixe tel qu'un vibreur). Sa seconde extrémité est attachée à une masse suffisamment importante pour rendre négligeable l'action du poids sur la corde. Celle-ci est enfin disposée horizontalement jusqu'à une poulie qui permet de transmettre la tension exercée par la masse à l'ensemble de la corde.



Enfin, dans l'équation décrivant les petits mouvements vibratoires de la corde, la constante c est la célérité des ondes progressives, c'est-à-dire la vitesse à laquelle progresse une onde unique.

Ce dispositif n'est pas le seul acceptable. On pourrait également attacher la corde à ses deux extrémités et fixer la tension de l'ensemble en jouant sur l'écartement entre les deux points de fixation, ou encore en enroulant la corde sur une clef de serrage comme dans une guitare ou un violon.

2 Dans les deux cas, on observe une vibration harmonique stationnaire de la corde dont l'extrémité droite ($x = L$) est un nœud. Toutefois, dans le cas (a), le vibreur est un point quelconque de la vibration tandis que dans le cas (b), il apparaît comme un nœud « effectif » (l'amplitude n'y est pas nulle mais très faible devant l'amplitude des ventres).



Dans le cas (b), la longueur totale L de la corde sépare deux nœuds, ce qui correspond à

$$L = n \frac{\lambda}{2}, \quad n \in \mathbb{N}$$

où $\lambda = 2\pi c/\omega$ est la longueur d'onde associée à la pulsation ω . Les pulsations propres ω_n sont donc données par

$$\omega_n = n\pi \frac{c}{L}, \quad n \in \mathbb{N}$$

3 La fréquence fondamentale est $\nu_1 = \omega_1/2\pi = c/2L$. Pour augmenter cette fréquence, on peut donc, au choix :

- augmenter la célérité c ;
- diminuer la longueur de la corde L .

Rappelons que la célérité c augmente si la tension de la corde augmente ou si sa masse linéique diminue.

4 Notons ω_{1a3} la pulsation associée au la3. Pour jouer les 12 demis tons entre le la3 et le la4, on peut envisager un instrument à 13 cordes de même masse linéique et soumises à une même tension, de longueurs respectives :

$$L_p = \frac{\pi}{2^{p/12}} \frac{c}{\omega_{1a3}}$$

Ainsi, pour $p = 0$ on retrouve le la3 et pour $p = 12$ on obtient le la4 tandis que les autres valeurs entières de p entre 0 et 12 donnent les demi-tons intermédiaires.

L'énoncé est légèrement ambigu : du la3 au la4, il y a treize demis tons si on compte le la3 et le la4. Quels sont les 12 qu'il faut obtenir ? On peut supposer que cela n'a guère d'importance, les examinateurs s'intéressant sans doute plus à la démarche proposée qu'aux valeurs obtenues.

L'« instrument » ainsi créé se rapproche du piano à queue ou de la harpe. Il est toutefois possible de couvrir toute la gamme avec moins de cordes, en réduisant « à la main » la longueur d'une corde donnée pour lui faire jouer plusieurs notes : c'est le principe des guitares et violons. Le nombre d'accords possibles (combinaisons de notes jouées simultanément) s'en trouve en revanche réduit.

X Chimie PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Christelle Serba (ENS Lyon) ; il a été relu par Claire Besson (Docteur en chimie) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Le sujet est composé de deux parties distinctes portant sur la chimie générale puis sur la synthèse organique. L'usage de la calculatrice était interdit.

La première partie étudie les propriétés des liquides ioniques.

- La première sous-partie s'intéresse au titrage en retour des ions chlorure dans les liquides ioniques. La présence d'eau est également quantifiée par spectroscopie infrarouge.
- Une deuxième sous-partie porte sur la solubilité de différents gaz dans les liquides ioniques, en étudiant l'évolution de la fraction molaire du gaz par rapport à sa pression partielle.
- Enfin, deux modèles thermodynamiques sont étudiés pour représenter le mélange liquide ionique/gaz dissous.

La seconde partie étudie la synthèse organique des PPAPs (*PolyPrenylated Acyl-Phloroglucinol*), des molécules naturelles aux propriétés thérapeutiques prometteuses.

- La première sous-partie étudie la synthèse du synthon précurseur, à travers la chimie des composés aromatiques et des alcènes.
- La deuxième sous-partie porte sur la synthèse de la (\pm)-clusianone, faisant intervenir la réactivité des liaisons C=O et C–O.
- Pour finir, la synthèse énantiosélective de la (–)-hyperibone K fait appel aux concepts de stéréochimie et stéréosélectivité.

La première partie est abordable et reste proche du programme. Elle est bien guidée et les questions sont détaillées. La deuxième est plus délicate et demande une bonne compréhension de la synthèse organique, les molécules et réactions considérées étant assez complexes. Quelques questions portent sur la chimie des composés aromatiques, l'addition de l'acide bromhydrique sur les alcènes et les réactions de polymérisation, thèmes qui sont hors programme depuis la rentrée 2014/2015.

INDICATIONS

Première partie

- 1.1.7 Commencer par écrire les demi-équations d'oxydoréduction impliquant le dioxyde de soufre d'une part, et le diiode d'autre part.
- 1.1.8 La pyridine est une base nucléophile.
- 1.1.12 Prendre en compte les interactions entre molécules à l'état liquide.
- 1.2.2 À basse pression, le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- 1.3.3 Utiliser la relation $\Delta_{\text{mél}}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mél}}G}{\partial T} \right)_p$.
- 1.3.7 Diviser par 2 pour ne pas compter deux fois une même interaction.
- 1.3.16 Utiliser la relation $\Delta_{\text{mél}}G = G_F - G_I$. L'entropie de mélange est la même que celle calculée dans un cas idéal, à la question 1.3.3.
- 1.3.17 Se reporter à la définition $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$. Attention, la dérivée se fait par rapport à n_i et non x_i .
- 1.3.18 Revenir à la définition du coefficient d'activité et écrire le potentiel chimique avec celui-ci. Puis identifier les expressions.
- 1.3.21 Pour cette question et la suivante, dans le cas du système mélangé, reprendre la formule simplifiée du potentiel chimique vue en 1.3.20.
- 1.3.23 La constante K_1 a été obtenue en considérant x_B tendant vers 0.

Deuxième partie

Les questions 2.1.1 à 9, ainsi que 2.1.11, portent sur la chimie des composés aromatiques, l'addition de l'acide bromhydrique sur les alcènes et les réactions de polymérisation qui sont hors programme depuis la rentrée 2014.

- 2.1.10 Identifier les autres sites nucléophiles de **2** qui peuvent attaquer le bromure de prényle.
- 2.2.10 La DMAP est plus nucléophile que l'alcool. Elle est introduite en quantité catalytique.
- 2.2.14 Faire intervenir la nucléophilie exacerbée de l'ion chlorure. Le sous-produit de la réaction est le chlorure de méthyle.
- 2.3.1 La stéréochimie de la réaction est fixée dès la création du premier centre stéréogène dans l'intermédiaire **I**. Comparer les états de transition possibles menant à la formation du premier centre stéréogène.
- 2.3.2 L'aldéhyde doit être accessible pour la dernière cyclisation.
- 2.3.4 Faire apparaître un nouveau carbonyle.
- 2.3.7 Penser à l'équilibre céto-énolique pour dégager un carbone nucléophile.
- 2.3.8 Disposer les substituants du carbocation de telle façon à minimiser la gêne stérique, notamment celle rencontrée avec les groupements méthyle géminés.

DISSOLUTION DES GAZ DANS LES LIQUIDES IONIQUES

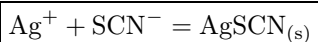
1.1 Dosages dans les liquides ioniques

1.1.1 Le solide blanc précipitant après ajout de la solution de nitrate d'argent est le **chlorure d'argent, AgCl**.

1.1.2 En supposant que les ions Ag^+ sont introduits en excès, tous les ions chlorure du liquide ionique précipitent sous forme de AgCl.



Puis, l'excès d'ions Ag^+ présent dans le filtrat est dosé par une solution de KSCN. L'équation de titrage est alors



La constante d'équilibre K° se déduit de $\text{p}K_s(\text{AgSCN})$ fourni par l'énoncé :

$$K^\circ = K_s^{-1}$$

avec $\text{p}K_s = 11,9$

$$\boxed{K^\circ = 10^{11,9}}$$

Comme $K^\circ \gg 1$, la réaction de titrage est **quantitative**. La solution de nitrate d'argent doit être prélevée avec précision, c'est-à-dire avec une **pipette jaugée**.

| Il s'agit d'un titrage en retour.

1.1.3 L'équivalence est détectée par un changement de couleur de la solution. L'indicateur coloré est $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Avant équivalence, tous les ions SCN^- réagissent avec l'excès d'ions Ag^+ car la constante de formation du complexe coloré est $\beta([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}) = 2,2$, qui est largement inférieure à celle de précipitation du solide AgSCN ($K^\circ = 10^{11,9}$). Il faut bien que tous les ions Ag^+ soient consommés avant de pouvoir observer le complexe coloré. Après équivalence, les ions SCN^- en excès peuvent réagir finalement avec l'indicateur coloré et former un **complexe rouge sang** avec les ions Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

1.1.4 Déterminons la concentration molaire résiduelle en ions chlorure, $[\text{Cl}^-]$. En notant n_X , la quantité de matière de l'espèce X, V_{Ag^+} , le volume de la solution de nitrate d'argent, V_{Cl^-} , le volume de la prise d'essai du liquide ionique et $V_{\text{SCN}^-, \text{éq}}$, le volume équivalent versé de la solution de thiocyanate de potassium, il vient

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{SCN}^-, \text{éq}}$$

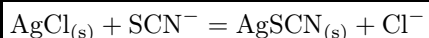
d'où
$$[\text{Ag}^+] V_{\text{Ag}^+} = [\text{Cl}^-] V_{\text{Cl}^-} + [\text{SCN}^-] V_{\text{SCN}^-, \text{éq}}$$

Ainsi,
$$[\text{Cl}^-] = \frac{[\text{Ag}^+] V_{\text{Ag}^+} - [\text{SCN}^-] V_{\text{SCN}^-, \text{éq}}}{V_{\text{Cl}^-}}$$

$$= \frac{0,1 \times 15,0 - 0,05 \times 17,2}{10,0}$$

$$\boxed{[\text{Cl}^-] = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}}$$

1.1.5 Il est nécessaire de filtrer le solide blanc, AgCl, pour éviter la réaction suivante



La constante d'équilibre $K^{\circ'}$ de cette réaction est

$$K^{\circ'} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{K_s(\text{AgSCN})} = 10^{-9,75+11,9}$$

soit

$$K^{\circ'} = 10^{2,15}$$

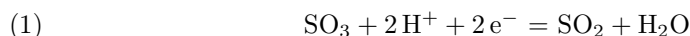
La réaction est favorisée thermodynamiquement. En effectuant le titrage sans filtration préalable, on serait amené à ajouter un volume de KSCN plus élevé que dans le cas avec filtration pour pouvoir observer la couleur rouge sang de l'indicateur coloré. En effet, le volume versé servirait à consommer les ions $[\text{Ag}^+]$ en excès mais également le solide AgCl, la réaction secondaire possédant une constante d'équilibre bien supérieure à celle de formation du complexe coloré, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ($\beta = 2,2$). La quantité d'ions chlorure serait alors **surestimée**.

1.1.6 De manière générale, il est recommandé de ne pas introduire trop d'indicateur coloré pour éviter

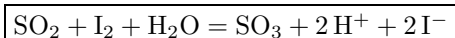
- une compétition entre la formation de l'espèce colorée avec la réaction de dosage. Ici, les constantes de formation des complexes mis en jeu sont très différentes et la réaction prépondérante reste celle de la formation de AgSCN.
- une coloration trop intense de la solution qui conduirait à un changement de couleur difficile à discerner. La détection de l'équivalence, et donc le dosage, serait moins précis. Cependant, dans le cas présent, la solution est initialement incolore a priori. L'apparition d'une coloration intense devrait pouvoir se faire avec précision.

Il semblerait donc que la quantité d'indicateur coloré dans le cas présent ait peu d'importance.

1.1.7 Écrivons les demi-équations des espèces oxydoréductrices impliquées.



La réaction d'oxydoréduction entre l'eau de l'échantillon, le dioxyde de soufre et le diiode est alors



La constante d'équilibre K°_{KF} de cette réaction se calcule par

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}_{\text{KF}} &= \frac{2(E_2^{\circ} - E_1^{\circ})}{0,06} \\ &= \frac{2 \times (0,62 - 0,17)}{0,06} \end{aligned}$$

$$K^{\circ}_{\text{KF}} = 10^{15}$$

Comme $K^{\circ}_{\text{KF}} \gg 1$, la réaction de dosage est **quantitative**.