# PC
## Physique · Modélisation · Chimie
## 2019

Sous la coordination de

Julien Dumont
professeur en CPGE
ancien élève de l'École Normale Supérieure (Paris-Saclay)

Alexandre Herault
professeur en CPGE
ancien élève de l'École Normale Supérieure (Paris-Saclay)

Par

Romain Anankine
professeur en CPGE

Gaëlle Dumas
professeur agrégé

Thomas Dupic
ENS Ulm

Vincent Freulon
professeur en CPGE

Amélie Gay
ENS Lyon

Alexandre Herault
professeur en CPGE

Augustin Long
professeur en CPGE

Tom Morel
professeur en CPGE

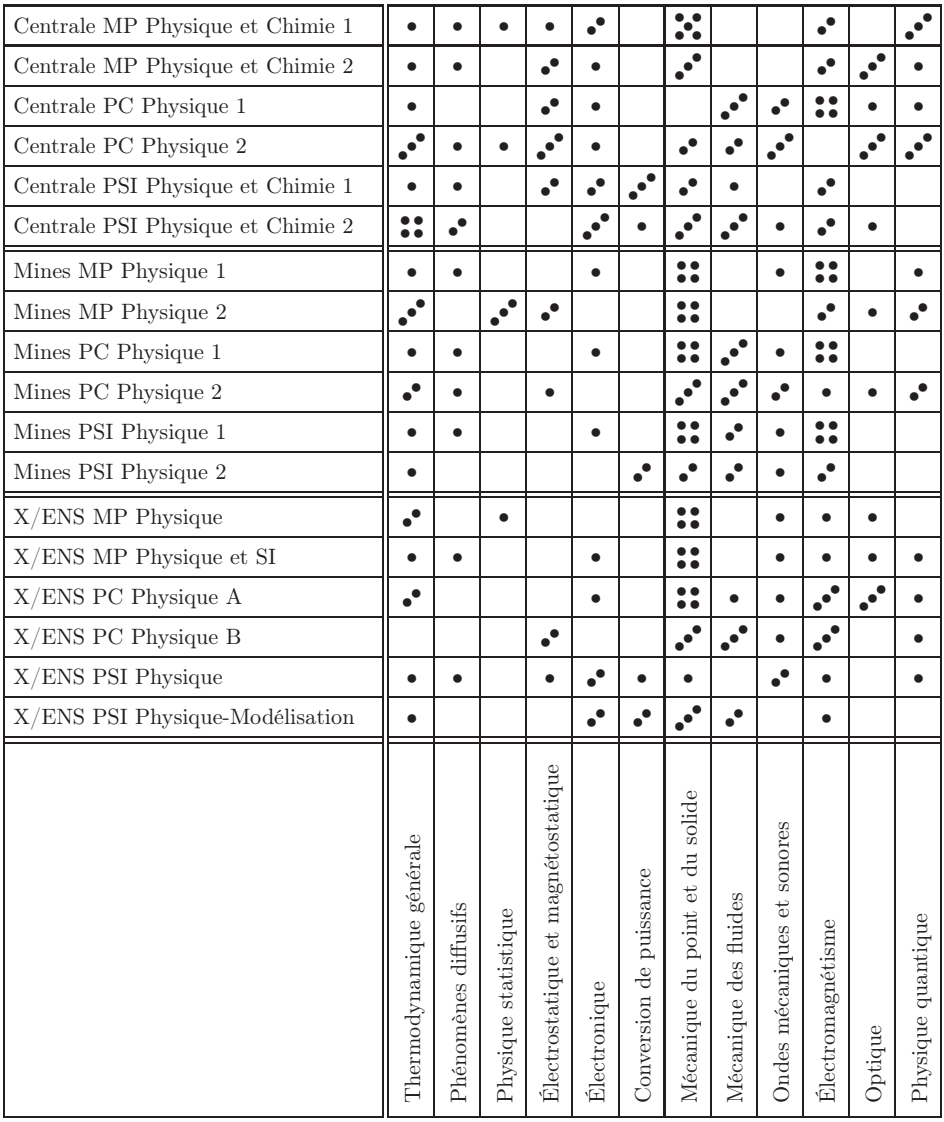
Christelle Serba
professeur en CPGE

Jean-Christophe Tisserand
professeur en CPGE

Vincent Wieczny
ENS Lyon

# Sommaire thématique de physique

## 2015 – 2019



# Sommaire


| | | Énoncé | Corrigé |
|---|---|---|---|
| | **Concours commun INP** | | |
| Physique | De l'évolution du concept d'atome au cours du XX$^{e}$ siècle.<br>*mécanique, optique ondulatoire, électromagnétisme, mécanique quantique* | 11 | 26 |
| Modélisation Physique et Chimie | Modélisation du mouvement d'une plateforme en mer.<br>*oscillateur harmonique amorti ou non amorti, oscillations sinusoïdales forcées, résolution numérique d'équations différentielles, méthode d'Euler* | 44 | 54 |
| Chimie | La serricornine. Le rhodium.<br>*chimie organique, chimie de coordination, solutions aqueuses, cristallographie, mélanges binaires, thermodynamique, cinétique chimique* | 70 | 85 |
| | **Centrale-Supélec** | | |
| Physique 1 | Odyssée vers la condensation de Bose-Einstein.<br>*électromagnétisme, oscillateur harmonique, physique du laser, thermodynamique, analyse dimensionnelle* | 105 | 113 |
| Physique 2 | Films de savon, mousses et son.<br>*thermodynamique, acoustique, physique des ondes, hydrodynamique, optique, interférences, électrostatique* | 131 | 139 |
| Chimie | Avancées récentes dans le traitement de l'hépatite C.<br>*solutions aqueuses, oxydoréduction, diagrammes E-pH, courbes courant-potentiel, mélanges binaires, chimie organique, orbitales moléculaires* | 157 | 170 |

## Mines-Ponts


| | | | |
|---|---|---|---|
| Physique 1 | Physique en Arctique.<br>*magnétostatique, mécanique, diffusion thermique, mécanique des fluides* | 192 | 199 |
| Physique 2 | Physique des arbres.<br>*mécanique des fluides, mécanique du point et du solide* | 215 | 223 |
| Chimie | Synthèse énantiosélective du trifariénol B. La caféine.<br>*chimie organique, thermodynamique, potentiel chimique, cristallographie* | 238 | 269 |


## Polytechnique-ENS


| | | | |
|---|---|---|---|
| Physique A | Étude de la mécanique de l'audition humaine.<br>*acoustique, filtrage, ondes* | 288 | 295 |
| Physique B | Détection de l'oscillation des neutrinos.<br>*mécanique quantique, propagation d'ondes* | 309 | 316 |
| Chimie | Des propriétés du monoxyde de carbone aux applications en recherche et développement.<br>*cinétique chimique, chimie organique, orbitales moléculaires, chimie de coordination* | 327 | 339 |


## Formulaires


Constantes chimiques 360
Constantes physiques 363
Formulaire d'analyse vectorielle 364
Classification périodique 368

# Sommaire thématique de chimie

## 2015 – 2019

| | Cristallographie | Solutions aqueuses | Cinétique chimique | Oxydoréduction | Diagrammes E-pH | Courbes courant-potentiel | Thermodynamique | Mélanges binaires | Chimie organique | Orbitales moléculaires | Chimie de coordination |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Centrale MP Physique et Chimie 1 | 1 | 1 | 1 | | | | 1 | | | | |
| Centrale MP Physique et Chimie 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 2 | 2 | | | | |
| Centrale PC Chimie | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 | 3 |
| Centrale PSI Physique et Chimie 1 | 1 | 1 | | 1 | | | | | | | |
| Centrale PSI Physique et Chimie 2 | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 1 | 4 | | | | |
| Mines MP Chimie | 4 | 2 | | 4 | 3 | 2 | 4 | | | | |
| Mines PC Chimie | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 | 4 | | 4 | | |
| Mines PSI Chimie | 4 | 2 | | 4 | 3 | 2 | 4 | 1 | | | |
| X/ENS PC Chimie | | 1 | 3 | 2 | | | 3 | 1 | 4 | 3 | 1 |

**SESSION 2019** **PCPH003**

CONCOURS COMMUN INP

**ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC**

# PHYSIQUE

**Mardi 30 avril : 8 h - 12 h**

*N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

**Les calculatrices sont autorisées**

**Les six parties de ce problème peuvent être traitées séparément.**

Leurs poids respectifs sont approximativement de :

24 % pour la **partie I**

13 % pour la **partie II**

13 % pour la **partie III**

21 % pour la **partie IV**

16 % pour la **partie V**

13 % pour la **partie VI**

# PROBLÈME
# De l'évolution du concept d'atome au cours du XX$^{e}$ siècle

Ce problème aborde certaines étapes de l'histoire des sciences qui ont permis, au cours du XX$^{e}$ siècle, de préciser la structure et les propriétés de l'atome. Dans la **partie I**, on s'intéressera à l'expérience de *E. Rutherford*, qui conduisit à abandonner le modèle de *J. J. Thomson* au profit de celui de *J. Perrin*. Les limites de ce modèle feront l'objet de la **partie II**, limites qui seront partiellement levées dans la **partie III** avec les postulats de *N. Bohr*. L'expérience historique de *O. Stern* et *W. Gerlach*, décrite dans la **partie IV**, apportera la preuve de l'existence d'un moment magnétique propre de l'électron. On verra dans la **partie V** de quelle manière l'interprétation première de cette expérience a été mise en défaut avec l'effet Zeeman. C'est finalement la mécanique quantique qui apporte à ce jour la description la plus complète de l'atome : la **partie VI** étudiera le mouvement de l'électron d'un atome d'hydrogène à partir de l'équation de *E. Schrödinger*.
Les effets liés à la gravité seront négligés dans l'ensemble du problème.

Le rotationnel d'un champ $\vec{F}\left(F_x, F_y, F_z\right)$ a pour expression, en coordonnées cartésiennes :

$$\mathrm{rot}\vec{F} = \begin{pmatrix} \partial F_z/\partial y - \partial F_y/\partial z \\ \partial F_x/\partial z - \partial F_z/\partial x \\ \partial F_y/\partial x - \partial F_x/\partial y \end{pmatrix}.$$

**Données numériques**

| | |
|---|---|
| Constante de Planck | $h = 6,6\cdot10^{-34}$ J·s |
| Charge électrique élémentaire | $e = 1,6\cdot10^{-19}$ C |
| Masse de l'électron | $m_e = 9,1\cdot10^{-31}$ kg |
| Electronvolt | $1\ \mathrm{eV} = 1,6\cdot10^{-19}$ J |
| Permittivité du vide | $\varepsilon_0 = 8,9\cdot10^{-12}\ \mathrm{A^2\cdot s^4\cdot kg^{-1}\cdot m^{-3}}$ |
| Célérité de la lumière dans le vide | $c = 3,0\cdot10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$ |

## Partie I - Limite du modèle de *J. J. Thomson* à travers l'expérience de *E. Rutherford*

En 1898, *J. J. Thomson* fait l'hypothèse que les atomes sont constitués d'électrons emprisonnés dans une sorte de gelée de charges positives. Ce modèle est appelé modèle du "plum pudding", car *J. J. Thomson* compare les électrons aux raisins du célèbre dessert anglais. Le physicien *Jean Perrin* imagine, quant à lui, l'atome à l'image du système solaire. Il suppose que les électrons gravitent, à des distances immenses, autour d'un « soleil » d'électricité positive, sur des orbites pour lesquelles force coulombienne et force d'inertie s'équilibrent.

En 1909, *Ernest Rutherford*, procède à une série d'expériences dans lesquelles un faisceau de particules alpha (noyaux d'hélium 4 : $^{4}_{2}He$), ayant toutes la même énergie cinétique, est lancé contre une mince feuille d'or. Il observe que la majorité des particules alpha traversent la feuille d'or, mais qu'une faible proportion d'entre elles « rebondit » sur celle-ci. Le but de cette partie est de déterminer quel modèle est en accord avec cette observation expérimentale.

Nous nous plaçons d'abord dans le cadre du modèle de *J. J. Thomson*, supposant une répartition uniforme de la charge positive dans la feuille d'or.

**Q1.** Expliquer qualitativement pourquoi le modèle proposé par *J. J. Thomson* est incompatible avec les observations de *E. Rutherford*.

Nous nous plaçons maintenant dans le cadre du modèle de *J. Perrin*, supposant l'existence d'un noyau massif de charge positive, et on étudie le mouvement de la particule alpha lors de son passage à proximité de ce noyau.

Le noyau d'or, de charge positive ponctuelle $Z.e$, supposé ponctuel et immobile dans le référentiel galiléen du laboratoire, se situe au point $O$, origine d'un repère cartésien orthonormé $\left(O,\vec{e_x},\vec{e_y},\vec{e_z}\right)$. Nous considérons qu'à l'instant initial $t$ = 0 s, la particule alpha, de masse $m_\alpha$ et de charge électrique $q_\alpha = +2.e$, vient de « l'infini » avec un mouvement rectiligne uniforme caractérisé par un vecteur vitesse $\vec{v_0} = \vec{v}(t=0) = v_0 \cdot \vec{e_x}$. On désigne par $b$ la distance du point $O$ à la trajectoire de la particule à l'infini (**figure 1**). À chaque instant $t$, on note $d(t)$ la distance entre la particule alpha et le point $O$. La particule alpha est donc repérée par le vecteur position $\overrightarrow{OM}(t) = d(t) \cdot \vec{e_r}$, avec $\left(\vec{e_r},\vec{e_\theta},\vec{e_z}\right)$ une base cylindrique locale directe.
Au plus proche du point $O$, la particule alpha est au point $S$, la distance minimale en ce point est notée $d_m$. La particule alpha est non relativiste. L'expérience a été réalisée sous très faible pression.

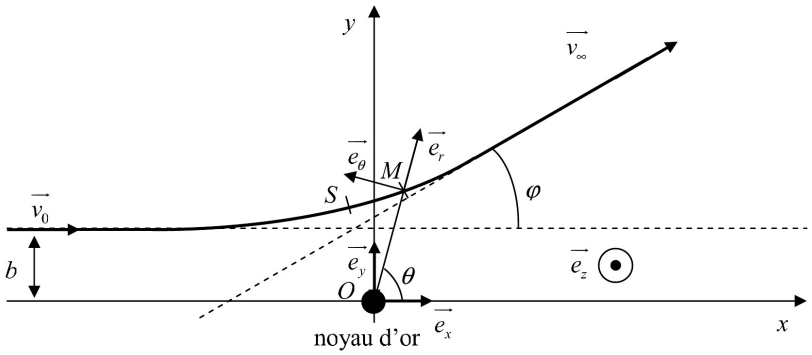



**Figure 1 –** Expérience de *Ernest Rutherford*

**Q2.** Donner l'expression de la force qui s'exerce sur la particule alpha en fonction de $e$, $Z$, $d$, $\varepsilon_0$ et $\vec{e_r}$. Donner l'expression de l'énergie potentielle $E_p$ qui y est associée, en considérant que $\lim_{d\to+\infty} E_p(d) = 0$, en fonction de $e$, $Z$, $d$ et $\varepsilon_0$. Réécrire ces deux expressions en fonction de $K = \dfrac{Z \cdot e^2}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0}$ et $d$.

Citer les propriétés de cette force qui permettent d'affirmer que le moment cinétique $\vec{L_O}$ par rapport au point $O$ et l'énergie mécanique $E_M$ de la particule alpha se conservent.

# CCINP Physique PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jean-Christophe Tisserand (professeur en CPGE) ; il a été relu par Gaëlle Dumas (professeur agrégé) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

---

Cette épreuve est constituée de six parties qui retracent l'évolution du concept d'atome au cours du XX$^{e}$ siècle. L'ensemble du sujet porte sur la mécanique, l'électromagnétisme, l'optique ondulatoire et la mécanique quantique. Ces six parties sont relativement indépendantes et peuvent donc être étudiées séparément.

- La première partie traite de l'expérience de Rutherford qui a conduit à valider le modèle de l'atome de Jean Perrin. Elle fait appel à des connaissances en mécanique de première année.
- La deuxième partie évoque les limites du modèle planétaire en montrant qu'en mécanique classique, la matière ne pourrait exister. Les questions sont centrées sur des considérations mécaniques et énergétiques.
- La troisième partie utilise les postulats mécanique et optique énoncés par Niels Bohr et fait apparaître la notion de quantification.
- La quatrième partie étudie le dispositif utilisé par Otto Stern et Walter Gerlach pour mettre en évidence expérimentalement la quantification du moment magnétique d'un atome. L'électromagnétisme et plus spécifiquement la magnétostatique sont les domaines principalement abordés.
- La cinquième partie est basée sur l'étude d'un interféromètre de Fabry-Pérot qui permet de mettre en évidence l'effet Zeeman normal. À l'exception d'une question, toute cette partie utilise l'optique ondulatoire. Le sujet devient alors plus difficile car il fait appel à des notions à la limite du programme.
- La sixième et dernière partie met en lumière l'équation de Schrödinger qui permet une vision unifiée de l'atome. À l'interface entre la chimie quantique et la physique quantique, les questions de cette partie utilisent uniquement des notions de mécanique quantique.

Ce sujet est intéressant car il constitue un excellent moyen de réviser de nombreuses parties du programme de deuxième année. Sa difficulté est raisonnable et les questions les plus délicates se trouvent dans les deux dernières parties.

# Indications

## Partie I

5 Utiliser la base cylindrique pour calculer le moment cinétique.

6 Penser à utiliser la conservation de l'énergie mécanique entre le point $M_0$ et le sommet S de la trajectoire où la vitesse est uniquement orthoradiale.

7 Ne pas oublier la conservation de l'énergie mécanique entre $t = 0$ et $t = +\infty$.

## Partie II

13 Penser à utiliser la seconde loi de Newton.

16 Appliquer le théorème de la puissance mécanique en faisant attention au signe de la puissance rayonnée.

## Partie III

19 Utiliser la relation de de Broglie entre la quantité de mouvement $p$ de l'électron et sa longueur d'onde $\lambda$.

## Partie IV

23 Se souvenir que la charge d'un électron est négative dans le calcul de l'intensité sur la boucle de courant.

27 Dessiner le champ magnétique en M', symétrique de M par rapport à O$z$, pour déterminer la parité de ce dernier.

30 Calculer la valeur moyenne temporelle de la force lors du passage de l'atome dans l'entrefer.

31 Penser que le champ magnétique est à flux conservatif et utiliser la courbure des lignes de champ.

## Partie V

35 Appliquer un raisonnement géométrique pour déterminer $\delta$.

37 Relier R et T grâce à la conservation de l'énergie.

42 S'aider d'un dessin représentant la figure d'interférence.

## Partie VI

49 Penser à l'asymétrie de la fonction densité radiale de probabilité.

# I. Limite du modèle de J. J. Thomson à travers l'expérience de E. Rutherford

**1** Si les électrons de charge négative sont répartis dans une sphère uniformément chargée positivement, la force électrostatique ressentie par les particules $\alpha$ est nulle car la sphère totale modélisant l'atome d'or est globalement neutre. **Avec cette modélisation, les particules $\alpha$ ne sont pas déviées et il est impossible de comprendre pourquoi certaines « rebondissent » sur les atomes.**

**2** La force de Coulomb exercée sur la particule $\alpha$ par le noyau d'or est

$$\boxed{\overrightarrow{\mathrm{F}} = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{2\,e\times \mathrm{Z}\,e}{d^2}\overrightarrow{e_r} = \frac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0\,d^2}\overrightarrow{e_r}}$$

Par définition, la force électrostatique, conservative, est reliée au gradient d'énergie potentielle $\mathrm{E_p}$ par la relation

$$-\frac{\mathrm{dE_p}}{\mathrm{d}d} = \frac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0\,d^2}$$

En intégrant cette équation, il vient

$$\mathrm{E_p}(+\infty) - \mathrm{E_p}(d) = -\frac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0}\int_d^{+\infty}\frac{\mathrm{d}d}{d^2} = -\frac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0\,d}$$

En prenant l'infini comme origine de l'énergie potentielle, on obtient

$$\boxed{\mathrm{E_p} = \frac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0\,d}}$$

En posant $\mathrm{K} = \dfrac{\mathrm{Z}\,e^2}{2\,\pi\,\varepsilon_0}$, les deux expressions précédentes deviennent

$$\boxed{\overrightarrow{\mathrm{F}} = \frac{\mathrm{K}}{d^2}\overrightarrow{e_r} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{E_p}(d) = \frac{\mathrm{K}}{d}}$$

Puisque $\overrightarrow{\mathrm{F}}$ est la seule force qui s'exerce sur la particule $\alpha$, son énergie mécanique totale $\mathrm{E_M}$ est **conservative**. La force électrostatique $\overrightarrow{\mathrm{F}}$ étant **centrale**, le moment cinétique $\overrightarrow{\mathrm{L_O}}$ est constant.

**3** L'énergie mécanique étant constante, elle peut être évaluée à l'instant initial au point $\mathrm{M}_0$ situé à l'infini. Ainsi

$$\mathrm{E_M} = \mathrm{E_c}(\mathrm{M}_0) + \mathrm{E_p}(\mathrm{M}_0) = \frac{1}{2}\,m_\alpha\,{v_0}^2 + 0$$

d'où

$$\boxed{\mathrm{E_M} = \frac{1}{2}\,m_\alpha\,{v_0}^2}$$

**4** Le moment cinétique $\overrightarrow{\mathrm{L_O}}$ étant constant, il peut être évalué à l'instant initial au point $\mathrm{M}_0$ situé à l'infini. Ainsi

$$\overrightarrow{\mathrm{L_O}} = \overrightarrow{\mathrm{OM}_0} \wedge m_\alpha\overrightarrow{v_0} = \begin{pmatrix}\mathrm{X}\\ b\\ 0\end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix}m_\alpha\,v_0\\ 0\\ 0\end{pmatrix}$$

Le calcul du produit vectoriel donne

$$\boxed{\overrightarrow{\mathrm{L_O}} = -b\,m_\alpha\,v_0\,\overrightarrow{e_z}}$$

**5** Le moment cinétique $\overrightarrow{\mathrm{L_O}}$ en un point M quelconque, dans la base cylindrique, est

$$\overrightarrow{\mathrm{L_O}} = \overrightarrow{\mathrm{OM}} \wedge m_\alpha \overrightarrow{v_\mathrm{M}} = m_\alpha \begin{pmatrix} d \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \dot{d} \\ d\,\dot{\theta} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Après calcul du produit vectoriel, on obtient

$$\boxed{\overrightarrow{\mathrm{L_O}} = m_\alpha\, d^2\, \dot{\theta}\, \overrightarrow{e_z}}$$

En égalant cette expression avec celle obtenue à la question 5, on a

$$\boxed{d^2\, \dot{\theta} = -\, b\, v_0}$$

**6** La conservation de l'énergie mécanique entre un point M quelconque et le point $\mathrm{M_0}$ implique que

$$\frac{1}{2}\, m_\alpha \left(\dot{d}^2 + d^2\, \dot{\theta}^2\right) + \frac{\mathrm{K}}{d} = \frac{1}{2}\, m_\alpha\, {v_0}^2$$

Au niveau du sommet S de la trajectoire, la vitesse est perpendiculaire au vecteur $\overrightarrow{\mathrm{OS}}$ et par conséquent elle est uniquement orthoradiale. On en déduit que $\dot{d_\mathrm{m}} = 0$ et

$$\frac{1}{2}\, m_\alpha\, {d_\mathrm{m}}^2\, {\dot{\theta}_\mathrm{m}}^2 + \frac{\mathrm{K}}{d_\mathrm{m}} = \frac{1}{2}\, m_\alpha\, {v_0}^2$$

De plus, la conservation du moment cinétique entre les points S et $\mathrm{M_0}$ donne

$$m_\alpha\, {d_\mathrm{m}}^2\, \dot{\theta}_\mathrm{m} = -b\, m_\alpha\, v_0$$

Ainsi, la vitesse angulaire en S vaut

$$\dot{\theta}_\mathrm{m} = -\frac{b\, v_0}{{d_\mathrm{m}}^2}$$

En remplaçant la vitesse angulaire dans l'équation de conservation de l'énergie mécanique, on obtient

$$\frac{1}{2}\, m_\alpha \left(\frac{b\, v_0}{d_\mathrm{m}}\right)^2 + \frac{\mathrm{K}}{d_\mathrm{m}} = \frac{1}{2}\, m_\alpha\, {v_0}^2$$

c'est-à-dire

$$\frac{1}{2}\, m_\alpha\, {v_0}^2\, {d_\mathrm{m}}^2 - \mathrm{K}\, d_\mathrm{m} - \frac{1}{2}\, m_\alpha\ {v_0}^2\, b^2 = 0$$

d'où

$$\boxed{{d_\mathrm{m}}^2 - \frac{2\,\mathrm{K}}{m_\alpha\, {v_0}^2} d_\mathrm{m} - b^2 = 0}$$

Le discriminant $\Delta$ de ce polynôme du second degré

$$\Delta = \frac{4\,\mathrm{K}^2}{{m_\alpha}^2\, {v_0}^4} + 4\, b^2 = \frac{4\,\mathrm{K}^2}{{m_\alpha}^2\, {v_0}^4}\left(1 + \frac{b^2\, {m_\alpha}^2\, {v_0}^4}{\mathrm{K}^2}\right)$$

est strictement positif. L'équation admet donc deux solutions réelles. En ne gardant que la racine positive, on aboutit à

$$\boxed{d_\mathrm{m} = \frac{\mathrm{K}}{m_\alpha\, {v_0}^2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{b^2\, {m_\alpha}^2\, {v_0}^4}{\mathrm{K}^2}}\right)}$$

**7** L'application du principe fondamental de la dynamique à la particule $\alpha$ assimilée à un point matériel dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen donne

$$\boxed{m_\alpha\, \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{K}}{d^2}\, \overrightarrow{e_r}}$$

# CCINP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Gaëlle Dumas (professeur agrégé) ; il a été relu par Jean-Christophe Tisserand (professeur en CPGE) et Cyril Ravat (professeur en CPGE).

Le sujet porte sur le mouvement d'une plateforme en mer, d'abord modélisé de façon analytique puis simulé numériquement. Le modèle choisi est celui, très simplifié, d'un système masse-ressort à un degré de liberté, avec ou sans amortissement et éventuellement soumis à une excitation extérieure représentant l'action des vagues.

- Dans la première partie, on s'intéresse à la résolution analytique du mouvement horizontal de la plateforme. L'étude, très classique, revient à considérer un oscillateur harmonique à l'aide du principe fondamental de la dynamique puis à aborder des aspects énergétiques. Les vagues sont dans un deuxième temps représentées par une force extérieure ajoutée au modèle, ce qui conduit à quelques questions en représentation complexe. L'ensemble est plutôt simple et ne demande aucune connaissance supplémentaire au cours de PCSI, qu'il s'agit de redémontrer avec des notations originales mais non déroutantes.
- Dans la deuxième partie, on tente de simuler le mouvement de la plateforme à l'aide de deux méthodes d'intégration numériques : la méthode classique d'Euler et celle, moins classique, de Leapfrog. Si quelques calculs théoriques sont demandés, il s'agit principalement de questions de programmations assez élémentaires, dont la réponse consiste essentiellement à écrire des boucles ou à utiliser des fonctions Numpy qui le font automatiquement.
- Enfin, on compare les résultats analytiques et numériques dans une troisième partie, plus courte que les deux premières. On utilise pour cela le critère de l'« erreur maximale absolue », que l'on détermine à la fois d'après des valeurs numériques de simulation et théoriquement. Cela permet de montrer que la méthode d'Euler, pour simple qu'elle soit, n'est pas une panacée et obtient dans ce cas de moins bons résultats que d'autres algorithmes plus complexes.

Ce problème utilise uniquement des notions issues des cours de mécanique du point et d'ingénierie numérique. Il est ainsi tout à fait abordable avant la fin de la première année. La première partie est extrêmement proche du cours théorique, et le modèle choisi est assez éloigné du système réel. On aurait préféré étudier par exemple comment la structure de la plateforme peut déterminer la pulsation de résonance. De plus, le raisonnement est haché par un grand nombre de questions, notamment en début d'énoncé, ce qui conduit à une certaine lassitude.

Les deux autres parties, qui ne traitent que d'informatique, sont également d'une difficulté raisonnable. Les questions de programmation sont malheureusement un peu répétitives et n'évaluent qu'une très faible partie des notions vues en classe. Le recours au module Numpy semble préconisé par l'annexe mais n'est pas explicitement requis par l'énoncé. L'utilisation des listes implique cependant une augmentation importante de la réflexion aux questions 31, 34 et 35.

Ce sujet peut donc permettre de réviser quelque peu l'ingénierie numérique, mais son intérêt est limité. Notons que les épreuves de modélisation au CCINP sont habituellement d'un niveau plus élevé.

# Indications

## Partie I

1 Il faut en réalité montrer que ces forces n'interviennent pas dans le mouvement.

6 Attention à tenir le raisonnement dans l'ordre : il faut d'abord déterminer l'énergie mécanique, remarquer qu'elle est constante et enfin justifier cette conservation.

9 Comme à la question 3, il faut utiliser les conditions initiales.

10 Comme à la question 4, développer le cosinus par des formules de trigonométrie.

11 Les conditions initiales sont quelconques : la dérivée initiale est a priori non nulle.

12 On ne doit pas chercher à obtenir une expression parfaite de $\mathrm{E}(t)$, mais il est préférable de trouver le plus important facteur multiplicatif commun. Attention, pour le cas $\zeta = 1$, cette expression de $\mathrm{E}(t)$ n'est plus valable.

13 Utiliser le théorème de l'énergie mécanique est bien plus rapide que de dériver l'expression obtenue à la question précédente.

14 On peut commencer par écrire le rapport de $x(t_2)$ et $x(t_1)$. Un développement limité est nécessaire, sachant que l'amortissement $\zeta$ est faible.

19 C'est un calcul de résonance. Il faut dériver le carré du dénominateur.

20 On doit vérifier la proximité de la pulsation forcée et de celle de résonance.

## Partie II

21 Ne pas oublier que le nombre N doit être entier.

22 On peut utiliser la fonction `np.linspace` donnée en annexe, ou remplir itérativement un tableau.

24 L'énoncé ne précise pas s'il est préférable d'utiliser des tableau Numpy ou des listes, mais l'utilisation de tableaux Numpy simplifie les réponses ultérieures.

25 La formule de Taylor, appliquée à la fonction $x(t)$ en $t$ et $t + \delta t$, permet de déterminer le lien entre $x_{n+1}$, $x_n$ et $v_{n+1/2}$. Si l'on procède de même avec $v(t)$, on peut obtenir de plus une relation simple entre $v_{n+1/2}$, $v_{n-1/2}$ et $v_n$, permettant d'exprimer l'accélération.

27 Attention aux indices : $x_n$ et $v_{n-1/2}$ correspondent respectivement à `x[n]` et `v[n]`.

28 Veiller à ce que `v[i+1]` soit affectée avant `x[i]` dans la boucle.

31 La fonction `np.cos` permet l'utilisation d'un tableau Numpy comme argument. Elle s'applique alors sur chaque élément du tableau.

34 La soustraction fonctionne élément par élément sur deux tableaux Numpy de même taille. L'utilisation des fonctions `np.abs` et `np.max` est recommandée.

## Partie III

37 L'énoncé demande le lien entre l'erreur et le pas de calcul $\Delta t$. On peut donc comparer comment varie l'erreur de chaque algorithme quand le pas de temps est multiplié par 2, par 5 ou par 10.

38 Il faut commencer par exprimer $\mathrm{E}_{n+1}$ en fonction de $\mathrm{E}_n$, à l'aide des relations de récurrence de l'algorithme sur $x_n$ et $v_n$. Ensuite, l'erreur à calculer est la valeur finale de l'écart entre les énergies réelle et simulée.

40 On doit calculer pour chaque algorithme la valeur de $\overline{x_n}$ en partant du couple $(x_{n+1}, v_{n+1})$ ou $(x_{n+1}, v_{n+1/2})$, avec un pas négatif.

# I. Résolution analytique et détermination des paramètres pour la modélisation

**1** Le bilan des forces s'appliquant sur la masse $m$ donne

$$\overrightarrow{\mathrm{F_{tot}}} = \overrightarrow{\mathrm{F_{exc}}} + \overrightarrow{\mathrm{F_k}} + \overrightarrow{\mathrm{F_d}} + \overrightarrow{\mathrm{P}} + \overrightarrow{\mathrm{R_N}}$$

avec le poids $\overrightarrow{\mathrm{P}}$ et la réaction normale au support horizontal $\overrightarrow{\mathrm{R_N}}$, portés par l'axe vertical. Or, le mouvement se situe sur l'axe horizontal O$x$. La projection de ce bilan sur l'axe O$x$ s'écrit, avec $\overrightarrow{e_x}$ le vecteur unitaire correspondant,

$$\overrightarrow{\mathrm{F_{tot}}} \cdot \overrightarrow{e_x} = \mathrm{F_{tot}} = \mathrm{F_{exc}} + \mathrm{F_k} + \mathrm{F_d} + 0 + 0$$

On peut ainsi conclure que le poids et la réaction normale du support n'interviennent pas dans les équations du mouvement.

> Attention, contrairement à ce que demande l'énoncé, le poids et la réaction normale du support interviennent toujours dans le bilan des forces !

**2** On applique sur la masse le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel terrestre, supposé galiléen. Après projection sur l'axe O$x$, il vient

$$m\,\ddot{x} = \mathrm{F_{exc}} + \mathrm{F_k} + \mathrm{F_d}$$

On considère ici l'amortissement et la force d'excitation nuls. On obtient alors

$$m\,\ddot{x} = \mathrm{F_k} \qquad \text{avec} \qquad \mathrm{F_k} = \overrightarrow{\mathrm{F_k}} \cdot \overrightarrow{e_x} = -k\,\Delta\ell$$

où $\Delta\ell$ est l'allongement algébrique du ressort. Cet allongement augmente si $x$ augmente ; à l'équilibre, $\Delta\ell = 0$ et $x = 0$. Cela signifie que $x = \Delta\ell$. Finalement,

$$m\,\ddot{x} = -k\,x \qquad \text{ou encore} \qquad \boxed{m\,\ddot{x} + k\,x = 0}$$

**3** D'après l'énoncé, on cherche une solution de cette équation de la forme

$$x(t) = \mathrm{A_0}\sin(\omega_0 t) + \mathrm{B_0}\cos(\omega_0 t)$$

On dérive 2 fois pour avoir l'accélération :

$$\dot{x}(t) = \omega_0\,[\mathrm{A_0}\cos(\omega_0 t) - \mathrm{B_0}\sin(\omega_0 t)]$$

puis
$$\ddot{x}(t) = -{\omega_0}^2\,[\mathrm{A_0}\sin(\omega_0 t) + \mathrm{B_0}\cos(\omega_0 t)] = -{\omega_0}^2\,x(t)$$

En injectant $\ddot{x}$ dans l'équation différentielle, on obtient

$$-m\,{\omega_0}^2\,x(t) + k\,x(t) = 0$$

La forme de $x(t)$ proposée est donc solution de l'équation différentielle si on pose

$$\boxed{\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad \text{où} \qquad \omega_0 \text{ représente la pulsation propre du système}}$$

Pour déterminer les constantes $\mathrm{A_0}$ et $\mathrm{B_0}$, on utilise les conditions initiales $x(0) = x_0$ et $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$. En identifiant avec les expressions de $x(t)$ et de $\dot{x}(t)$ à $t = 0$, il vient

$$\mathrm{B_0} = x_0 \qquad \text{et} \qquad \omega_0\,\mathrm{A_0} = \dot{x}_0$$

donc
$$\boxed{\mathrm{A_0} = \frac{\dot{x}_0}{\omega_0} \quad \text{et} \quad \mathrm{B_0} = x_0 \qquad \text{soit} \quad x(t) = x_0\cos(\omega_0 t) + \frac{\dot{x}_0}{\omega_0}\sin(\omega_0 t)}$$

> L'énoncé découpe beaucoup le raisonnement sur ces premières questions. Il faut en rédiger les réponses proprement et efficacement, ne pas perdre trop de temps tout en montrant au correcteur que l'on a la rigueur nécessaire.

**4** On souhaite exprimer $x(t)$ sous la forme

$$x(t) = \mathrm{R}_0 \cos(\omega_0 t - \phi_0)$$

que l'on peut développer pour obtenir

$$x(t) = \mathrm{R}_0 \left[\cos(\omega_0 t)\cos\phi_0 + \sin(\omega_0 t)\sin\phi_0\right]$$

En identifiant avec la forme $x(t) = \mathrm{A}_0 \sin(\omega_0 t) + \mathrm{B}_0 \cos(\omega_0 t)$, on obtient le système

$$\begin{cases} \mathrm{R}_0 \sin\phi_0 = \mathrm{A}_0 = \dfrac{\dot{x}_0}{\omega_0} \\ \mathrm{R}_0 \cos\phi_0 = \mathrm{B}_0 = x_0 \end{cases}$$

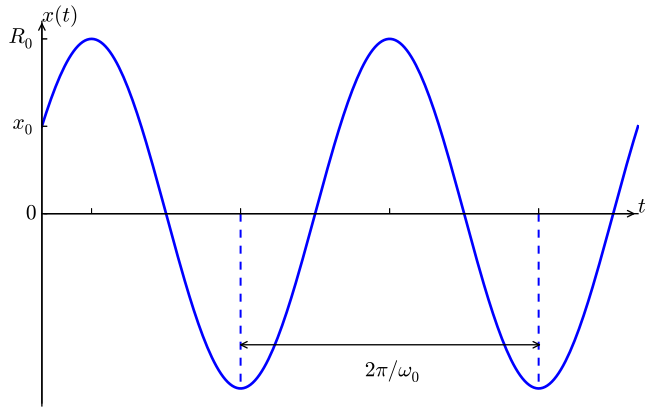
soit

$$\begin{cases} {\mathrm{R}_0}^2 \left(\cos^2\phi_0 + \sin^2\phi_0\right) = {x_0}^2 + \left(\dfrac{\dot{x}_0}{\omega_0}\right)^2 \\ \tan\phi_0 = \dfrac{\dot{x}_0}{\omega_0 x_0} \end{cases}$$

On obtient ainsi

$$\boxed{\mathrm{R}_0 = \sqrt{\left(\frac{\dot{x}_0}{\omega_0}\right)^2 + {x_0}^2} \qquad \text{et} \qquad \tan\phi_0 = \frac{\dot{x}_0}{\omega_0\, x_0}}$$

**5** On représente l'évolution de $x(t)$ en fonction du temps $t$, à partir de $x(0) = 0$, avec $\dot{x}(0) \neq 0$. L'amplitude de $x(t)$ est $\mathrm{R}_0$, la période est $2\,\pi/\omega_0$.




**6** L'énergie potentielle du système n'est due qu'à l'action du ressort, car le mouvement est horizontal. Elle s'écrit

$$\mathrm{U}(t) = \frac{1}{2}\, k\, x^2(t) = \frac{1}{2}\, k\, {\mathrm{R}_0}^2 \cos^2(\omega_0 t - \phi_0)$$

Puisque ${\omega_0}^2 = k/m$, l'énergie cinétique est donnée par

$$\mathrm{K}(t) = \frac{1}{2}\, m\, \dot{x}^2(t) = \frac{1}{2}\, m\, {\mathrm{R}_0}^2\, {\omega_0}^2 \sin^2(\omega_0 t - \phi_0) = \frac{1}{2}\, k\, {\mathrm{R}_0}^2 \sin^2(\omega_0 t - \phi_0)$$

# CCINP Chimie PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Wieczny (ENS Lyon) ; il a été relu par Augustin Long (professeur en CPGE) et Alexandre Herault (professeur en CPGE).

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants, l'un portant sur des aspects structuraux et synthétiques en chimie organique, l'autre sur des éléments de chimie générale.

Le premier problème a pour thème la serricornine, une phéromone sexuelle d'insectes constituant une alternative aux produits phytosanitaires, à travers l'étude de deux voies synthétiques distinctes. La difficulté est croissante dans cette partie.

- Une analyse structurale met en évidence deux formes de la serricornine en équilibre d'acétalisation intramoléculaire, justifiant de fait une fonctionnalisation préalable pour faciliter toute étude spectroscopique.
- L'approche synthétique de Pilli et Murta tire profit de la réactivité du groupement carbonyle : l'accent est mis notamment sur la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons, variante de la réaction de Wittig, à travers une étude documentée de la préparation des réactifs d'une part, et des aspects stéréosélectifs d'autre part.
- La voie de synthèse de Mori, Chuman, Katö et Mori invite à une réflexion autour des groupements protecteurs et des groupements partants. Elle offre une première approche de la chimie des thioacétals.

Le second problème décline différents aspects de la chimie du rhodium, de son extraction à certaines de ses applications. Bien que cet élément soit rare, les propriétés physico-chimiques du rhodium, sous forme native ou d'alliages, lui offrent une place de choix dans de nombreux procédés industriels.

- Une approche atomistique met en évidence la similitude des propriétés chimiques du rhodium et des autres platinoïdes, dont on cherche à le séparer. Un protocole d'extraction par complexation permet d'aborder les aspects expérimentaux et sélectifs du procédé.
- Les propriétés catalytiques du rhodium sont illustrées à travers l'étude du cycle catalytique de la réaction d'hydroformylation, en tant qu'exemple phare de la chimie verte.
- Les alliages platine-rhodium, à l'issue d'une première description structurelle, invitent à l'étude de la synthèse industrielle de l'acide nitrique, d'un point de vue thermodynamique et cinétique, afin de justifier les conditions opératoires.

Équilibré et en accord avec les programmes de prépa, ce sujet souffre néanmoins de quelques imprécisions, voire d'erreurs, qui ont pu perturber les candidats. La diversité des éléments abordés, complétée par des documents riches en indications, en fait un sujet pertinent, bien que peu focalisé sur les capacités calculatoires et numériques, en phase avec les exigences du concours CCINP.

# Indications

## Partie I

10 Déterminer le nombre de centres stéréogènes créés au cours de la réduction pour en déduire le nombre de stéréoisomères obtenus. Remarquer la conservation des centres préexistants pour conclure au sujet de leur relation stéréochimique.

11 Le composé **5** est un diol vicinal pouvant subir une coupure oxydante.

12 La réaction de Michaelis-Arbuzov fait appel à la nucléophilie des phosphites et des ions bromure pour mener à la formation de phosphonates.

15 Le méthanolate de sodium est une base nucléophile.

16 Une conformation chaise est d'autant plus stable que ses substituants en position équatoriale sont nombreux.

19 Raisonner par analogie avec l'acétalisation.

20 Le groupement tosyle permet d'accroître le caractère électrophile de la fonction alcool.

21 Proposer une base susceptible de former un alcoolate sans déprotoner en $\alpha$ des deux atomes de soufre du 1,3-dithiane.

23 À l'aide du postulat de Hammond et de la stabilité relative des carbocations envisagés, comparer les énergies d'activation menant à l'un ou l'autre des carbocations. Conclure quant à la formation préférentielle d'un carbocation vis-à-vis de l'autre sous contrôle cinétique.

## Partie II

28 Deux éléments présentant une configuration électronique de valence équivalente possèdent des propriétés chimiques similaires.

30 Le positionnement relatif des ligands $Cl^-$ réduit à deux le nombre de stéréoisomères du tétraaquadichlororhodium (III) $[RhCl_2(H_2O)_4]^+$ .

33 Remarquer que la concentration apportée en trichlorure d'aluminium diffère de la concentration en ions chlorure.

35 Si la réaction d'hydroformylation mène à un aldéhyde, le cycle catalytique suggère, de façon erronée, la formation d'une cétone, par l'intermédiaire des structures **R** et **S**. L'insertion du monoxyde de carbone a lieu en fait entre le centre métallique et l'atome de carbone en $\alpha$ de la chaîne carbonée dans la structure **Q**.

37 Identifier les deux sites éthyléniques où peut s'insérer le monoxyde de carbone pour en déduire le produit minoritaire. Déterminer en conséquence l'étape régissant la sélectivité de la réaction.

39 Montrer que l'atome de rhodium ne peut occuper un site octaédrique de la structure cubique à faces centrées du platine. Conclure quant à l'éventualité d'un alliage d'insertion.

42 Déterminer l'enthalpie standard de réaction pour justifier l'échauffement.

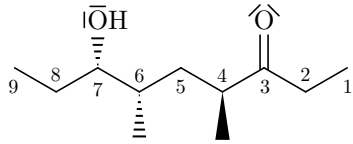
45 Étudier la dépendance temporelle de la pression en monoxyde d'azote P(NO), dans l'hypothèse d'un ordre $p = 2$ par rapport au monoxyde d'azote.

46 Montrer que la loi de vitesse associée au mécanisme réactionnel proposé permet de retrouver les ordres partiels déterminés expérimentalement.

47 Établir une relation entre les débits molaires d'entrée, de sortie et consommé. Relier les débits molaires au débit volumique D, aux pressions partielles en monoxyde d'azote $P(NO)_i$, à la vitesse de réaction $v_1$ et au volume V du réacteur.

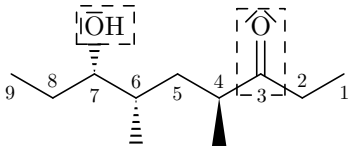
# I. La serricornine

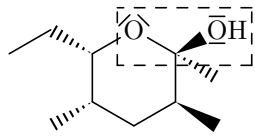
**1** En nomenclature systématique, la forme linéaire de la serricornine est nommée **7-hydroxy-4,6-diméthylnonan-3-one**, conformément à la numérotation régie par la position de la fonction cétone prioritaire.

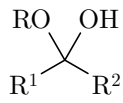
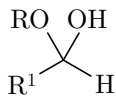



> Il conviendrait également de préciser la stéréochimie des centres stéréogènes, bien que le sujet ne semble pas l'exiger au regard de la question 3.

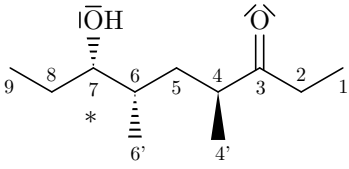
**2** La forme linéaire de la serricornine présente les fonctions **cétone** et **alcool**, respectivement en position 3 et 7, tandis que la forme cyclique exhibe une fonction **hémicétal**.

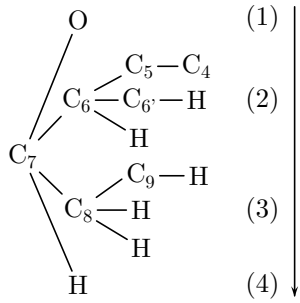


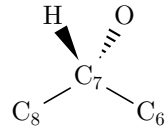




> Les fonctions hémicétal et hémiacétal diffèrent par la nature du dérivé carbonylé dont elles sont issues, respectivement un aldéhyde et une cétone. Leurs structures sont détaillées ci-après ; R, $R^1$ et $R^2$ sont des chaînes alkyles.
>
> 
> 
>
> hémicétal
>
> 
> 
>
> hémiacétal
>
> Pour autant, les deux fonctions sont souvent abusivement assimilées sous le terme hémiacétal, qui aurait donc également été accepté.

**3** La configuration du centre stéréogène de la forme linéaire de la serricornine marqué par un astérisque (*) se déduit du classement des substituants par ordre de priorité décroissante, selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog.



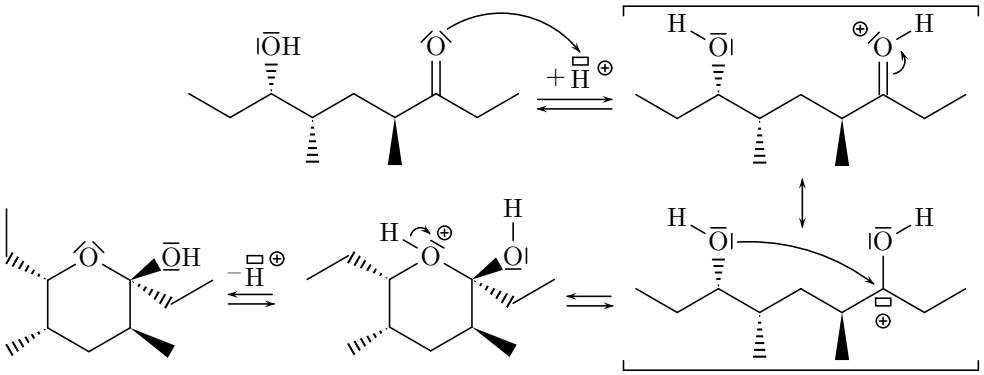



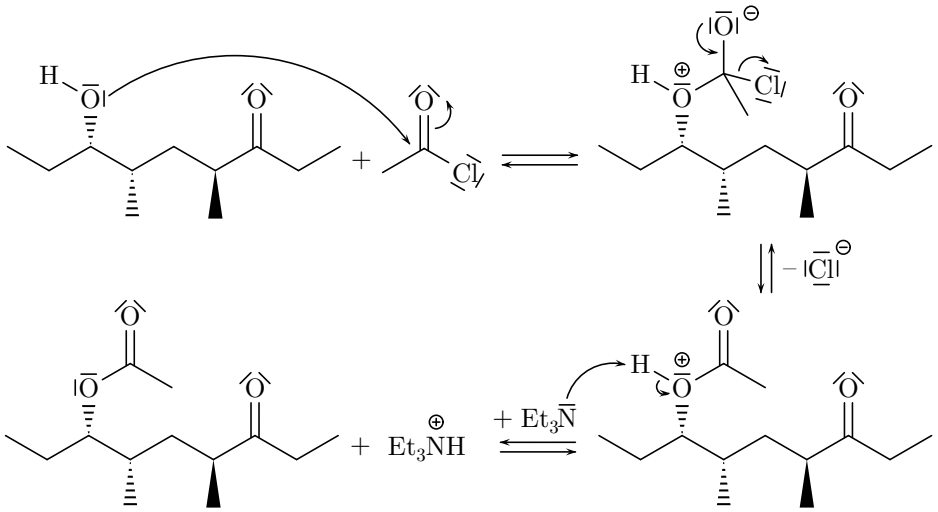

Configuration (S)

En regardant du centre stéréogène vers le substituant minoritaire, le sens de parcours de l'ordre de priorité est anti-horaire : ainsi, le centre stéréogène marqué d'un astérisque (*) est de **configuration absolue (S)**.

**4** La forme cyclique de la serricornine est issue d'une réaction de **cétalisation intramoléculaire** catalysée en milieu acide, selon le mécanisme réactionnel

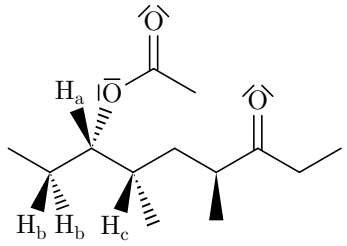


**5** L'addition-élimination de la serricornine linéaire sur le chlorure d'acétyle, en présence de triéthylamine, mène à la serricornine acétylée.



La triéthylamine, basique, permet d'**éviter le dégagement gazeux de $HCl_{(g)}$**.

**6** Attribuons les notations $H_a$, $H_b$ et $H_c$ à certains noyaux d'hydrogène de la serricornine acétylée, tel que précisé sur le dessin. Le déplacement chimique $\delta = 4{,}64$ ppm du signal RMN est caractéristique du **proton $H_a$** lié à un atome de carbone en $\alpha$ d'un atome d'oxygène, ce que corrobore d'ailleurs l'intégration du signal pour un noyau d'hydrogène. Quant à la multiplicité, le signal en **doublet de triplet** se justifie par des couplages $^3J$ avec deux groupes de noyaux hydrogène non équivalents entre eux, $H_b$ et $H_c$, respectivement à l'origine d'un triplet et d'un doublet.



> Les protons $H_b$ ne sont pas équivalents magnétiquement dans la mesure où leur environnement diffère du fait de la stéréochimie de la structure : on parle de protons diastéréotopiques. Le signal associé est donc plus précisément un doublet de doublet de doublet, qui se confond avec un doublet de triplet du fait de la proximité des constantes de couplage $^3J$ avec $H_a$ et $H_c$.

# Centrale Physique 1 PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Thomas Dupic (ENS Ulm) ; il a été relu par Guillaume Maimbourg (professeur en CPGE) et Tom Morel (professeur en CPGE).

Le sujet porte sur les différents éléments d'une expérience visant à observer le phénomène de condensation de Bose-Einstein. Il est composé de quatre parties relativement indépendantes et de tailles inégales.

- La première partie, très courte, demande de calculer quelques-uns des ordres de grandeur liés à la condensation de Bose-Einstein.
- La deuxième partie, courte elle aussi, décrit le four et la « mélasse transverse » qui sert à augmenter le flux de particule à l'entrée du dispositif. Elle ne fait appel qu'à de l'analyse dimensionnelle et à de la dynamique du point élémentaire.
- La troisième partie, plus longue et plus classique (au moins jusqu'à la question 19), aborde le ralentisseur et le piège optique qui ralentissent des atomes de rubidium en utilisant leurs transitions électroniques. La transition est décrite par le modèle de l'électron élastiquement lié et le problème est ramené à l'étude d'un oscillateur harmonique amorti.
- La quatrième partie aborde le piège magnétique et la méthode de refroidissement évaporatif. Elle fait intervenir un peu de magnétostatique au début, ainsi que des questions plus libres en fin de sujet.

De longueur typique pour un sujet de Centrale, l'épreuve fait appel à de nombreuses notions de mécanique et de magnétostatique de $1^{re}$ et $2^{e}$ année. Le sujet est difficile, mais il fournit régulièrement des résultats intermédiaires et contient plusieurs questions indépendantes. Le réussir demande une bonne compréhension du dispositif expérimental présenté ainsi qu'une certaine intuition physique. Il contient beaucoup d'analyse dimensionnelle et d'applications numériques, qu'il ne faut surtout pas négliger.

# Indications

## Partie I

2 Appliquer la formule de de Broglie à une particule du gaz.

3 Les effets quantiques apparaissent lorsque la distance interatomique est de l'ordre de la longueur d'onde thermique $\Lambda_\mathrm{T}$.

## Partie II

6 Il y a un équilibre solide-gaz : la pression vaut la pression de vapeur saturante.

## Partie III

10 Comparer la taille du ralentisseur à la longueur de Rayleigh du laser.

13 Passer en notation complexe.

16 Faire un bilan de puissance à partir de l'équation du mouvement.

20 Utiliser la force de Lorentz pour déterminer la dimension du champ magnétique.

21 Écrire le théorème de l'énergie cinétique.

23 Les bobines peuvent être considérées de longueur infinie.

28 Faire un développement limité du champ au voisinage de O et utiliser les symétries du problème.

29 On pourra séparer la force en deux composantes, l'une proportionelle à la vitesse et l'autre au champ magnétique.

## Partie IV

32 Faire un schéma et exprimer $\overrightarrow{e_\theta}$ en fonction de $\overrightarrow{e_x}$, $\overrightarrow{e_y}$ et $y'$.

33 Le champ magnétique $\overrightarrow{\mathrm{B}_2}$ est l'antisymétrique de $\overrightarrow{\mathrm{B}_1}$ par rapport au plan passant par O et normal à $\overrightarrow{e_x}$.

36 Le dipôle va chercher à se placer dans l'état d'énergie minimale.

37 Comparer le potentiel du dipôle avec le potentiel harmonique en trois dimensions.

41 Intégrer l'équation de la question 39 pour exprimer T en fonction de N et de $\eta$.

45 À temps court, la distribution des positions sur l'image en absorption est essentiellement due à la distribution des positions initiales. À temps long, elle est surtout donnée par la distribution des vitesses initiales. Pour la fin de la question, il faut remarquer que c'est le piégeage d'un condensat de Bose-Einstein qui transforme l'inégalité d'Heisenberg en égalité.

# Odyssée vers la condensation de Bose-Einstein

## I. Le critère de condensation

**1** Il est utile de se rappeler que $k_\mathrm{B}\mathrm{T}$ a la dimension d'une énergie, soit

$$[k_\mathrm{B}\mathrm{T}] = [\mathrm{E}] = \mathrm{M\,L^2\,T^{-2}}$$

où la seconde égalité découle, par exemple, de l'expression de l'énergie cinétique. Ainsi, on peut définir une vitesse caractéristique $\mathrm{V_T}$ par

$$\boxed{\mathrm{V_T} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{\mathrm{M}}}}$$

> Un résultat important de théorie cinétique des gaz relie la vitesse des particules d'un gaz monoatomique à sa température :
>
> $$\frac{1}{2}\mathrm{M}\left\langle v^2\right\rangle = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}\mathrm{T}$$
>
> Ici, ${\mathrm{V_T}}^2$ va donc correspondre, à une constante près, à la moyenne du carré de la vitesse des particules.

**2** La longueur d'onde de de Broglie d'une particule est définie par $\Lambda_\mathrm{T} = h/p$ où $p$ est la norme de sa quantité de mouvement. Avec $p = \mathrm{M\,V_T}$ et la question 1,

$$\Lambda_\mathrm{T} = \frac{h}{\mathrm{MV_T}} = \frac{h}{\sqrt{k_\mathrm{B}\mathrm{TM}}}$$

À un facteur $\sqrt{2\pi}$ près, c'est bien l'expression de l'énoncé. $\Lambda_\mathrm{T}$ dépend de la température du gaz, d'où l'appellation « **longueur d'onde thermique de de Broglie** ».

> La longueur d'onde thermique de de Broglie donne l'échelle caractéristique des phénomènes quantiques dans un gaz à la température T. Pour de l'air à température ambiante, on trouve $\Lambda_\mathrm{T} \sim 10^{-11}$ m. Dans ce cas, les phénomènes quantiques liés à la température apparaissent à des échelles subatomiques et sont négligeables. Ils n'auront une influence qu'à (très) basse température.

**3** Les effets quantiques apparaissent lorsque la distance interatomique $d$ est de l'ordre de $\Lambda_\mathrm{T}$. Pour $d \sim \Lambda_\mathrm{T}$, il y a une seule particule dans un volume ${\Lambda_\mathrm{T}}^3$ d'où $n^\star \simeq {\Lambda_\mathrm{T}}^{-3}$, et

$$\boxed{\mathcal{D} = {\Lambda_\mathrm{T}}^3\, n^\star \simeq 1}$$

**4** On remonte à la température en utilisant la définition de $\Lambda_\mathrm{T}$ donnée à la question 2, d'où :

$$\mathrm{T_c} = \frac{h^2}{2\pi\,\mathrm{M}\,k_\mathrm{B}\,{\Lambda_\mathrm{T}}^2}$$

Par définition de $\mathcal{D}$,

$$\Lambda_\mathrm{T} = \left(\frac{\mathcal{D}_c}{n^\star}\right)^{1/3}$$

Donc

$$\mathrm{T_c} = \frac{h^2\, {n^\star}^{2/3}}{2\pi\,\mathrm{M}\,k_\mathrm{B}\,{\mathcal{D}_\mathrm{c}}^{2/3}}$$

Pour des atomes de rubidium, $\boxed{\mathrm{T_c} = 86\ \mathrm{nK}}$

## II. Du four à la mélasse transverse

**5** Utilisons la vitesse $\mathrm{V_T}$ définie à la question 1. Pour une température $\mathrm{T_F} = 130\ °\mathrm{C}$,

$$\boxed{\mathrm{V_F} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B}\mathrm{T_F}}{\mathrm{M}}} = 2{,}0 \times 10^2\ \mathrm{m.s^{-1}}}$$

**6** L'intérieur du four étant à l'équilibre thermodynamique, la coexistence des phases gazeuse et solide du rubidium implique que sa pression doit être égale à la pression de vapeur saturante, $\mathrm{P} = 0{,}1$ Pa. Le gaz étant à haute température et à basse pression, on s'attend à ce que la loi des gaz parfaits soit particulièrement bien vérifiée. Si N est le nombre d'atomes du gaz à l'intérieur du four et V son volume, la loi des gaz parfaits s'écrit

$$\mathrm{PV} = \mathrm{N}k_\mathrm{B}\mathrm{T_F}$$

Finalement $$\boxed{{n_\mathrm{F}}^\star = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{P}}{k_\mathrm{B}\mathrm{T_F}} = 1{,}8 \times 10^{19}\ \mathrm{m^{-3}}}$$

La densité dans l'espace des phases $\mathcal{D}_\mathrm{F}$ vaut

$$\boxed{\mathcal{D}_\mathrm{F} = {n_\mathrm{F}}^\star {\Lambda_\mathrm{T}}^3 = \frac{{n_\mathrm{F}}^\star h^3}{(2\pi\,\mathrm{M}\,k_\mathrm{B}\mathrm{T_F})^{3/2}} = 1{,}5 \times 10^{-14}}$$

> La figure 2 du sujet permet de vérifier les ordres de grandeur obtenus.

**7** Comme le sujet stipule que le poids est négligé (première page), la seule force à considérer est la force de frottement fluide. On applique le principe fondamental de la dynamique à un atome dans le référentiel terrestre, supposé galiléen,

$$\mathrm{M}\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{v}}{\mathrm{d}t} = -\alpha\left(v_x\,\overrightarrow{e_x} + v_y\,\overrightarrow{e_y}\right)$$

En projetant suivant $\overrightarrow{e_x}$, $\quad \mathrm{M}\dfrac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t} = -\alpha\,v_x$

La solution de cette équation est une exponentielle décroissante, $v_x \propto e^{-t/\tau_\mathrm{M}}$ avec un temps caractéristique

$$\boxed{\tau_\mathrm{M} = \frac{\mathrm{M}}{\alpha} = 4{,}8 \times 10^{-5}\ \mathrm{s}}$$

> On peut vérifier qu'à cette échelle l'effet de la gravité est négligeable comparé à celui de la force exercée par les lasers
>
> $$\mathrm{M}g \sim 10^{-24}\ \mathrm{N} \quad \ll \quad \alpha\mathrm{V_F} \sim 10^{-17}\ \mathrm{N}$$

**8** D'après le résultat de la question 5, les atomes qui sortent du four ont une vitesse de l'ordre de $2 \times 10^2\ \mathrm{m.s^{-1}}$. La force n'agit pas sur $v_z$, en conséquence l'atome va rester dans la zone d'interaction de longueur $d_\mathrm{I} = 6$ cm pendant une durée $\tau_\mathrm{I}$ telle que

$$\tau_\mathrm{I} = \frac{d_\mathrm{I}}{\mathrm{V_F}} = 3{,}1 \times 10^{-4}\ \mathrm{s}$$

D'après la question 7, les vitesses $v_x$ et $v_y$ vont être multipliées par un facteur $\exp\left(-\tau_\mathrm{I}/\tau_\mathrm{M}\right) = 1{,}5 \times 10^{-3}$. Par conséquent

$$\boxed{v_x, v_y \ll v_z}$$

On **collimate le faisceau laser**.

# Centrale Physique 2 PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Thomas Dupic (ENS Ulm) ; il a été relu par Louis Salkin (professeur en CPGE) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Le sujet porte sur deux phénomènes distincts : la propagation du son dans une mousse et la physique des films de savon. Il est composé de trois parties totalement indépendantes.

- La première partie consiste en l'étude d'un « tube de Kundt », un dispositif expérimental permettant de mesurer la vitesse du son. Elle fait appel à la thermodynamique et à la physique des ondes.
- La deuxième partie, la plus longue, est consacrée à la formation de films de savon. Elle fait principalement intervenir de l'hydrodynamique. Quatre questions, plus difficiles, portent sur les propriétés optiques du système.
- La dernière partie présente le phénomène de « film noir » : l'amincissement progressif de la paroi savonneuse jusqu'à atteindre une taille de quelques nanomètres. Plus précisément, elle porte sur l'équilibre entre forces électrostatiques et forces de Van der Waals au sein du film.

C'est un sujet glissant mais assez classique et bien construit. Il contient quelques questions difficiles et calculatoires mais fournit des résultats intermédiaires régulièrement. De longueur classique pour un sujet de Centrale, celui-ci constitue un bon entraînement, permettant de réviser l'acoustique, l'optique ondulatoire, l'hydrodynamique et l'électrostatique.

# Indications

## Partie I

2 Utiliser la loi de Laplace.

5 L'impédance acoustique est donnée par le ratio $p/v$. Attention aux signes.

6 La surpression totale, somme des surpressions incidente et réfléchie, est nulle au niveau de l'interface.

8 Des formules trigonométriques utiles sont données en fin de sujet.

15 La compressibilité de la mousse est la somme pondérée des compressibilités de ses composants.

## Partie II

20 Appliquer la relation de Laplace aux deux interfaces.

21 La différence de pression entre A et B vérifie la relation de Laplace.

26 Utiliser la tension superficielle entre l'eau savonneuse et l'air (plutôt que celle entre l'eau et l'air).

28 C'est l'interférence entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces qui est responsable de l'apparition de couleurs.

29 Pour voir une bande orangée, les interférences doivent être constructives pour la longueur d'onde orange et destructives pour la couleur complémentaire.

34 Utiliser l'équation de Navier-Stokes. La vitesse du fluide est supposée nulle sur les bords.

36 Relier la variation de masse entre les temps $t$ et $t + \mathrm{d}t$ à la différence entre les débits massiques entrant et sortant.

40 La zone amincie s'achève quand $e(z,t) = e_0$.

## Partie III

43 Passer en coordonnées cylindriques d'axe $z$, et intégrer d'abord suivant $r$.

49 Le potentiel électrostatique vérifie l'équation $\Delta\Psi = -\rho/\varepsilon_0\varepsilon_r$.

50 La concentration est donnée en mol.L$^{-1}$, il faut la convertir en m$^{-3}$.

51 Ne garder que la solution de l'équation qui ne diverge pas.

52 Le potentiel en $x = 0$ est négatif.

# Films de savon, mousses et son

## I. Acoustique des mousses

**1** L'équation de propagation de la surpression acoustique est donnée par

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu_\mathrm{a}\,\chi_\mathrm{a}\,\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$$

C'est l'équation d'une onde unidimensionnelle, de célérité

$$\boxed{c_\mathrm{a} = \frac{1}{\sqrt{\mu_\mathrm{a}\,\chi_\mathrm{a}}}}$$

**2** Au cours d'une transformation isentropique, un gaz parfait vérifie la loi de Laplace :

$$\mathrm{P}\,\mathrm{V}^\gamma = \mathrm{C}^{\mathrm{te}}$$

où $\gamma$ est le coefficient adiabatique du gaz. En différentiant cette expression, on obtient

$$\mathrm{V}^\gamma\,\mathrm{dP} + \gamma\,\mathrm{V}^{\gamma-1}\,\mathrm{P}\,\mathrm{dV} = 0$$

et donc

$$\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{dP}} = -\frac{1}{\gamma}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{P}} \quad \text{à entropie fixée}$$

Or, la surpression acoustique étant très faible par rapport à la pression de l'air au repos, $\mathrm{P} \simeq \mathrm{P}_0$, le coefficient de compressibilité isentropique de l'air est

$$\boxed{\chi_\mathrm{a} = -\frac{1}{\mathrm{V}}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{S} = \frac{1}{\gamma\,\mathrm{P}_0}}$$

**3** Pour l'air, on obtient numériquement

$$\boxed{\begin{array}{l}\chi_\mathrm{a} = 7{,}07 \times 10^{-6}\ \mathrm{Pa}^{-1} \\ c_\mathrm{a} = 3{,}43 \times 10^{2}\ \mathrm{m.s}^{-1}\end{array}}$$

**4** De la même façon, dans l'eau,

$$\boxed{c_\mathrm{e} = \frac{1}{\sqrt{\mu_\mathrm{e}\,\chi_\mathrm{e}}} = 1{,}4 \times 10^{3}\ \mathrm{m.s}^{-1}}$$

> L'eau est plus lourde que l'air d'un facteur $10^3$, mais elle est aussi $10^4$ fois moins compressible. Ces deux facteurs se compensent partiellement.

**5** La vitesse $\underline{v}_\mathrm{i}$ et la pression $\underline{p}_\mathrm{i}$ sont reliées par l'impédance acoustique $\mathrm{Z}_\mathrm{a}$ du milieu, de sorte que

$$\underline{p}_\mathrm{i} = \mathrm{Z}_\mathrm{a}\,\underline{v}_\mathrm{i}$$

Pour une onde acoustique plane progressive,

$$\mathrm{Z}_\mathrm{a} = \pm\,\mu_\mathrm{a} c_\mathrm{a}$$

Le signe de $\mathrm{Z_a}$ dépend du sens de propagation de l'onde. Avec les notations choisies,

$$\boxed{\mathrm{Z_a} = \mu_\mathrm{a} c_\mathrm{a}}$$

Finalement
$$\boxed{\underline{v}_\mathrm{i}(x,t) = \frac{p_{\mathrm{i}0}}{\mu_\mathrm{a}\, c_\mathrm{a}} \exp\left(\mathrm{j}(\omega t - kx)\right)}$$

> Le sujet ne demande pas de démonstration, mais on peut retrouver ce résultat facilement en exploitant l'équation d'Euler en projection sur $\mathrm{O}x$. Au premier ordre, on obtient l'équation
>
> $$\mu_\mathrm{a} \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x}$$
>
> dont on déduit les relations précédentes.

**6** On se place au niveau de l'interface, en $x = \mathrm{L}$ ; la surpression acoustique totale $p(\mathrm{L},t)$ y est supposée nulle, donc on peut écrire

$$\begin{aligned} 0 &= \underline{p}(\mathrm{L},t) \\ &= \underline{p}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t) + \underline{p}_\mathrm{r}(\mathrm{L},t) \\ &= \underline{p}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t)\,(1 + r_\mathrm{p}) \\ 0 &= p_{\mathrm{i}0} \exp\left(\mathrm{j}\left(\omega t - k\mathrm{L}\right)\right)(1 + r_\mathrm{p}) \end{aligned}$$

La relation est valide pour tout $t$, de sorte que, si la surpression n'est pas nulle,

$$\boxed{r_\mathrm{p} = -1}$$

De plus, l'onde réfléchie se propage dans le sens opposé à l'onde incidente : l'impédance acoustique associée est négative. Il vient les relations

$$\underline{v}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t) = \frac{\underline{p}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t)}{\mu_\mathrm{a} c_\mathrm{a}}$$

et
$$\underline{v}_\mathrm{r}(\mathrm{L},t) = \frac{-\underline{p}_\mathrm{r}(\mathrm{L},t)}{\mu_\mathrm{a} c_\mathrm{a}} = \frac{-r_\mathrm{p}\,\underline{p}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t)}{\mu_\mathrm{a} c_\mathrm{a}}$$

Finalement, le coefficient de réflexion en vitesse vaut

$$\boxed{r_\mathrm{v} = \frac{\underline{v}_\mathrm{r}(\mathrm{L},t)}{\underline{v}_\mathrm{i}(\mathrm{L},t)} = -r_\mathrm{p} = 1}$$

**7** L'onde réfléchie se déplace dans le sens opposé à l'onde incidente :

$$\begin{aligned} \underline{p}_\mathrm{r}(x,t) &= r_\mathrm{p}\, p_{\mathrm{i}0} \exp\left(\mathrm{j}\left(\omega t + kx\right)\right) \\ \underline{v}_\mathrm{r}(x,t) &= r_\mathrm{v}\, v_{\mathrm{i}0} \exp\left(\mathrm{j}\left(\omega t + kx\right)\right) \end{aligned}$$

soit
$$\boxed{\begin{aligned} \underline{p}_\mathrm{r}(x,t) &= -p_{\mathrm{i}0} \exp\left(\mathrm{j}\left(\omega t + kx\right)\right) \\ \underline{v}_\mathrm{r}(x,t) &= v_{\mathrm{i}0} \exp\left(\mathrm{j}\left(\omega t + kx\right)\right) \end{aligned}}$$

En prenant la partie réelle,

$$\boxed{\begin{aligned} p_\mathrm{r}(x,t) &= -p_{\mathrm{i}0} \cos\left(\omega t + kx\right) \\ v_\mathrm{r}(x,t) &= v_{\mathrm{i}0} \cos\left(\omega t + kx\right) \end{aligned}}$$

# Centrale Chimie PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Augustin Long (professeur en CPGE) ; il a été relu par Christelle Serba (professeur en CPGE) et Alexandre Herault (professeur en CPGE).

Cette épreuve se compose de deux problèmes indépendants sur le thème de la détection et du traitement de l'hépatite C. Le premier porte sur la chimie générale et le second sur la chimie organique.

Le premier problème s'intéresse à la détection électrochimique de composés, en particulier l'acide ascorbique. Il est constitué de deux sous-parties indépendantes et de longueurs similaires.

- Dans un premier temps, on aborde la fabrication d'une électrode d'or nanoporeuse. L'exploitation d'un diagramme solide-liquide permet d'envisager la formation du matériau désiré, puis des diagrammes potentiel-pH sont utilisés pour expliquer les traitements menant à l'électrode poreuse.
- On étudie ensuite la détection électrochimique de l'acide ascorbique, qui est un réducteur, à l'aide du tracé de courbes courant-potentiel. L'interprétation d'un protocole de dosage expérimental, qui utilise un étalonnage, est proposée.

Le second problème étudie certaines étapes de la synthèse d'un antiviral utilisé dans le traitement de l'hépatite C : le Siméprévir. Il contient également deux sous-parties indépendantes et de même longueur.

- Quelques étapes de la synthèse sont présentées avec des discussions autour des mécanismes et des sélectivités des réactions.
- L'étude de la première étape est ensuite détaillée. Le sujet propose d'abord une approche orbitalaire, puis des considérations cinétiques et thermodynamiques, pour analyser une réaction analogue à celle de Diels-Alder.

Ce sujet est bien équilibré : les quatre sous-parties qui le composent sont de tailles raisonnables et ne présentent pas de difficultés majeures. Elles tournent chacune autour de grands thèmes des programmes des deux années : diagramme solide-liquide, oxydoréduction et électrochimie, synthèse organique, études orbitalaire et cinétique. Malgré quelques fautes de frappe ou omissions dans les données, l'énoncé est bien structuré et clair. Les questions de cours alternent avec leurs applications et les exploitations de résultats expérimentaux. Il s'agit d'un bon entraînement pour revoir les thèmes principaux du programme de chimie des classes préparatoires.

# Indications

## Partie I

3 Déterminer la formule brute du composé défini.

4 L'or est entièrement contenu dans le composé défini.

6 Comparer les diagrammes superposés de l'eau et de l'aluminium. L'or réagit-il ?

7 La concentration en ions $HO^-$ peut être calculée à partir de la densité de la solution à 20 % en masse.

9 Que reste-t-il du matériau et quel est son aspect après avoir éliminé l'aluminium métallique qu'il contenait ?

10 Identifier l'oxydant du milieu susceptible de réagir avec l'argent métallique.

11 Une erreur s'est glissée dans le texte : l'acide ascorbique est $AscH_2$. Proposer une demi-équation le reliant à l'acide déshydroascorbique Asc.

14 Déterminer les quantités des espèces initialement présentes puis étudier la réaction prépondérante.

16 Les potentiels U sont donnés par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag alors que les potentiels standard sont donnés par rapport à l'ESH. Quelles sont les valeurs de ces potentiels standard en fonction du pH ?

17 La première étape constitue l'étalonnage : l'intensité d'oxydation du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en réducteur.

## Partie II

19 L'attaque des ions hydrure sur un carbonyle se produit sur les deux faces du plan de la cétone.

21 Un carboxylate n'est pas assez nucléophile pour attaquer l'atome de carbone du carbonyle de l'EEDQ. Analyser les sites les plus électrophiles pour l'attaque du carboxylate après l'élimination de l'éthanol conduisant à la quinoléine.

22 Identifier les deux produits envisageables pour la condensation de l'amine **A** sur **5**.

26 Comment activer un alcool pour en faire un bon nucléofuge ?

29 Le composé **15** possède un atome d'azote nucléophile susceptible de réagir avec le carbonyle de l'ester cyclique.

30 Rappeler le rôle de la température sur le contrôle cinétique ou thermodynamique d'une réaction.

34 Les orbitales frontalières qui présentent l'écart énergétique le plus faible sont impliquées dans la réaction chélotropique avec l'approche orbitalaire.

36 Décrire le recouvrement entre l'orbitale moléculaire du butadiène et celle de $SO_2$ pour une approche parallèle ou perpendiculaire de leurs plans respectifs.

38 Comment s'exprime $k_{obs}$ en fonction de $k_{chel}$ ?

40 Évaluer l'enthalpie libre de réaction de la formation des deux produits à 261 K.

41 Estimer $\Delta_r G^\circ$ pour vérifier si la réaction est favorisée ou non.

# Avancées récentes dans le traitement de l'hépatite C

## I. Détection électrochimique du virus de l'hépatite C

**1** En notant $m_{\text{tot}}$, $m_{\text{Al}}$ et $m_{\text{Au}}$ les masses d'alliage, d'aluminium et d'or respectivement, on a

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{Al}} + m_{\text{Au}}$$

Par ailleurs, d'après la formule de l'alliage $\text{Al}_{80}\text{Au}_{20}$, la quantité d'aluminium est 4 fois plus élevée que celle d'or, c'est-à-dire

$$n_{\text{Al}} = 4\,n_{\text{Au}}$$

Ainsi,
$$\frac{m_{\text{Al}}}{\text{M}_{\text{Al}}} = 4\,\frac{m_{\text{Au}}}{\text{M}_{\text{Au}}}$$

soit
$$m_{\text{Al}} = 4\,m_{\text{Au}}\,\frac{\text{M}_{\text{Al}}}{\text{M}_{\text{Au}}}$$

En exprimant $m_{\text{tot}}$ en fonction de $m_{\text{Au}}$, on obtient

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{Au}} + 4\,m_{\text{Au}}\,\frac{\text{M}_{\text{Al}}}{\text{M}_{\text{Au}}}$$

d'où
$$\boxed{m_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{tot}}}{1 + 4\,\dfrac{\text{M}_{\text{Al}}}{\text{M}_{\text{Au}}}} \quad \text{et} \quad m_{\text{Al}} = m_{\text{tot}} - \frac{m_{\text{tot}}}{1 + 4\,\dfrac{\text{M}_{\text{Al}}}{\text{M}_{\text{Au}}}}}$$

On a alors
$$m_{\text{Au}} = \frac{10}{1 + 4 \times \dfrac{26{,}982}{196{,}97}} \quad \text{et} \quad m_{\text{Al}} = 10 - \frac{10}{1 + 4 \times \dfrac{26{,}982}{196{,}97}}$$

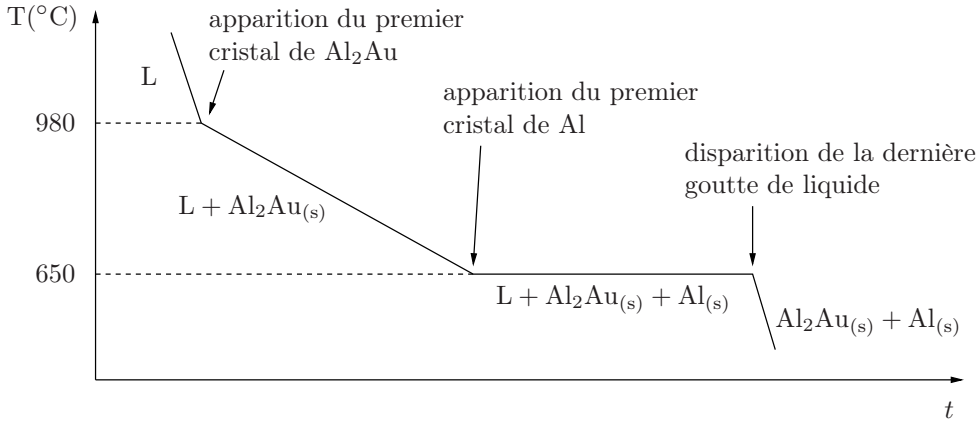
Numériquement,
$$\boxed{m_{\text{Au}} = 6{,}5 \text{ g} \quad \text{et} \quad m_{\text{Al}} = 3{,}5 \text{ g}}$$

**2** D'après le diagramme binaire isobare solide/liquide des mélanges d'aluminium et d'or, la température minimale pour avoir une fusion complète d'un mélange composé de 20 % en pourcentage molaire d'or est de **980°C**.

**3** La courbe d'analyse thermique pour le refroidissement présente 4 évolutions en fonction de la température :

- Dans un premier temps, le mélange fondu, présent en **phase liquide** homogène, est progressivement refroidi, jusqu'à 980°C. Les premières traces du composé défini apparaissent à cette température. D'après le diagramme solide/liquide, celui-ci est constitué d'une proportion atomique d'or de 33 %. Sa formule brute est donc $\mathbf{Al_2Au_{(s)}}$.
- Le refroidissement se poursuit de 980°C à 650°C en présence de la **phase liquide** et de $\mathbf{Al_2Au_{(s)}}$. Comme la solidification du composé défini est exothermique, la pente de la courbe d'analyse thermique est plus faible en valeur absolue que pour le refroidissement du liquide.
- On observe ensuite un plateau à 650°C, température de l'eutectique, pour le changement d'état du liquide en $\mathbf{Al_2Au_{(s)}}$ et $\mathbf{Al_{(s)}}$.

- Enfin, la dernière phase correspond au refroidissement de ces deux solides à partir de 650°C.




**4** À 500°C, le système est composé **de $\mathbf{Al_{(s)}}$** et de **$\mathbf{Al_2Au_{(s)}}$** (noté CD dans la suite). D'après les coefficients stœchiométriques, la phase d'aluminium solide contient **100 % d'aluminium** (molaire), et la phase du composé défini contient **67 % d'aluminium** et **33 % d'or** (molaires).

La proportion massique d'aluminium dans l'aluminium solide est de **100 %**. En notant $w_{\mathrm{Al,CD}}$ la proportion massique d'aluminium dans le composé défini, on a

$$w_{\mathrm{Al,CD}} = \frac{m_{\mathrm{Al,CD}}}{m_{\mathrm{CD}}} = \frac{n_{\mathrm{Al,CD}}\,\mathrm{M_{Al}}}{n_{\mathrm{Al,CD}}\,\mathrm{M_{Al}} + n_{\mathrm{Au,CD}}\,\mathrm{M_{Au}}}$$

Or, $$n_{\mathrm{Al,CD}} = 2\,n_{\mathrm{Au,CD}}$$

donc $$\boxed{w_{\mathrm{Al,CD}} = \frac{2\,\mathrm{M_{Al}}}{2\,\mathrm{M_{Al}} + \mathrm{M_{Au}}}}$$

Numériquement, $$w_{\mathrm{Al,\,CD}} = \frac{2 \times 26{,}982}{2 \times 26{,}982 + 196{,}97} = 0{,}22$$

On en déduit donc que la proportion massique en **aluminium dans le composé défini est de 22 %** tandis que celle **en or est de 78 %**.

Déterminons alors les compositions finales. Ici, nous sommes dans un cas simple où l'un des solides ne contient que de l'aluminium. En particulier, tout l'or est présent dans le composé défini de formule $Al_2Au_{(s)}$. D'après les masses calculées à la question 1, on en déduit que la quantité de matière d'or dans le composé défini vérifie

$$n_{\mathrm{Au,CD}} = n_{\mathrm{CD}} = \frac{m_{\mathrm{Au}}}{\mathrm{M_{Au}}} = \frac{6{,}5}{196{,}97} = 33 \text{ mmol}$$

Dès lors, la quantité d'aluminium dans le composé défini est

$$n_{\mathrm{Al,CD}} = 2\,n_{\mathrm{CD}} = 66 \text{ mmol}$$

Il est ensuite possible de calculer la quantité d'aluminium restant dans le solide d'aluminium pur. En effet, comme le mélange contient 20 % d'or, on a

$$n_{\mathrm{Al,tot}} = 4\,n_{\mathrm{Au,tot}} = 4\,n_{\mathrm{Au,CD}} = 4 \times 33 = 132 \text{ mmol}$$

soit $$n_{\mathrm{Al\ pur}} = n_{\mathrm{Al,tot}} - n_{\mathrm{Al,CD}}$$

c'est-à-dire $$n_{\mathrm{Al\ pur}} = 132 - 66 = 66 \text{ mmol}$$

# Mines Physique 1 PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Freulon (professeur en CPGE) ; il a été relu par Arthur Alexandre (ENS Paris-Saclay) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet est l'association de plusieurs exercices dont le fil conducteur est l'étude de phénomènes physiques observables en arctique.

- La première partie porte sur la description du champ magnétique terrestre. On exploite les informations qui peuvent être extraites qualitativement, puis quantitativement, de l'observation du mouvement de l'aiguille d'une boussole. Un modèle dipolaire est ensuite proposé pour modéliser ce champ. On cherche à calculer le moment magnétique de la Terre et à exprimer, en un point de sa surface, l'angle entre le vecteur champ magnétique et le méridien local.
- C'est l'étude du mouvement d'un traîneau tracté par un attelage sur la banquise qui ouvre la partie suivante. On s'intéresse plus particulièrement à l'effet du frottement solide entre la neige et le traîneau lors de sa mise en mouvement, pour gravir une faible pente, accélérer sur une surface horizontale ou encore négocier un virage. Cette partie se poursuit par l'étude de la croissance de l'épaisseur de la banquise. L'approche choisie est originale : on ramène l'étude à une association de résistances et d'une source de courant thermiques. L'équation différentielle donnant l'évolution de l'épaisseur de glace est obtenue en appliquant la loi des nœuds en terme de températures. Sa résolution fait appel à la méthode de séparation des variables.
- La troisième partie cherche à expliquer un curieux phénomène : les eaux de surface de l'océan arctique s'écoulent selon une direction différente de celle du vent. C'est une conséquence du caractère non galiléen du référentiel terrestre. À partir de l'équation de Navier-Stokes, on aboutit aux équations différentielles couplées qui régissent les composantes des vitesses d'écoulement des eaux océaniques au pôle Nord. Leur résolution soulève un questionnement sur le modèle choisi.

De difficulté modérée, cet énoncé balaie de larges parties du programme. Il est proche du cours et peu calculatoire. Avec un minimum d'entraînement, les quelques applications numériques sont aisément réalisables sans calculatrice.

# Indications

## Partie I

2 Invoquer le théorème scalaire du moment cinétique. Reconnaître une équation d'oscillateur harmonique dans la limite des petits angles. Relier la pulsation propre intervenant dans l'équation à la période des oscillations.

3 Utiliser le formulaire. Décomposer le vecteur $\overrightarrow{e_z}$ sur les vecteurs $\overrightarrow{e_r}$ et $\overrightarrow{e_\theta}$.

4 Que vaut $\theta$ (ou $\lambda$) à l'équateur ? à chaque pôle ? Exprimer la norme de $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ aux pôles en fonction de celle à l'équateur.

5 Sur un schéma, placer un point sur chaque hémisphère, les vecteurs $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ et $\overrightarrow{e_\mathrm{N}}$ en ces points. Les lignes de champ de $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ sont orientées dans le même sens que $\overrightarrow{\mathrm{M}}$. Relier $\overrightarrow{e_\mathrm{N}}$ et $\overrightarrow{e_\theta}$, puis exprimer $\tan \mathrm{D}$ à l'aide des projections de $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ sur $\overrightarrow{e_r}$ et $\overrightarrow{e_\theta}$.

## Partie II

6 Considérer un élément de corde situé entre $x$ et $x + 2\mathrm{d}x$. Lister les actions mécaniques et appliquer le principe fondamental de la dynamique.

7 Projeter le théorème de la résultante dynamique sur l'axe dirigeant le mouvement et l'axe perpendiculaire au sol. Utiliser la loi de Coulomb pour le glissement et chercher à exprimer la réaction tangentielle sous la forme $\mu'_\mathrm{d}\mathrm{M}g$.

8 Procéder de manière analogue à la question précédente. Cette fois, c'est la loi de Coulomb pour l'adhérence qui permet de répondre.

9 Le théorème de la résultante dynamique permet d'obtenir une équation différentielle linéaire, du premier ordre, à coefficients constants, en $v$, qu'il faut intégrer. À l'instant $t_1$, $v(t_1) = 0{,}95\, v_0$. Remarquer que $5\% = 1/20$.

10 Pour un mouvement circulaire uniforme, l'accélération est centripète et s'exprime en fonction de la vitesse et du rayon du cercle. Exprimer $\tan\theta$ et exploiter la relation $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$.

14 Attention, $\mathcal{P}_\mathrm{u}$ est une puissance surfacique.

15 Procéder en deux temps : commencer par établir le schéma équivalent en l'absence de changement d'état. Ajouter alors les source et dipôle permettant de modéliser ce changement d'état. L'expression de $\Phi$ s'obtient en raisonnant sur une masse élémentaire d'eau qui change d'état durant $\mathrm{d}t$ et libère l'enthalpie de changement d'état associée.

16 Cette question fait appel à un composant appelé ALI ou amplificateur opérationnel qui a pu être rencontré en TP mais qui n'est pas étudié en PC.

17 Utiliser la loi des nœuds en terme de températures (prendre garde aux signes). Éliminer un des termes pour traduire la différence d'ordre de grandeur. La méthode de séparation des variables permet de démontrer la relation entre $z_\mathrm{g}$ et $t$.

18 Approximer la relation obtenue à la question précédente pour $z_\mathrm{g} \gg \ell_\mathrm{g}$ et $z_\mathrm{g} \ll \ell_\mathrm{g}$.

## Partie III

21 Montrer que le membre de gauche de l'équation de Navier-Stokes est nul. Projeter cette équation sur l'axe $\mathrm{O}z$. Intégrer l'équation obtenue. La continuité de la pression en $z = 0$ permet de prouver que P ne dépend que de $z$.

22 Projeter l'équation de Navier-Stokes sur les axes $\mathrm{O}x$ et $\mathrm{O}y$. Remarquer que le gradient de P n'apporte aucune contribution à ces équations.

23 Poser $u = v_x + \mathrm{i}v_y$. Il est utile de se souvenir que $\mathrm{i} = (\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\pi/4})^2$.

# Physique en Arctique

## I. Pôles géographiques et magnétiques

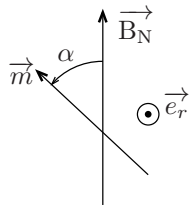
**1** Assimilons l'aiguille aimantée à un dipôle magnétique de moment $\overrightarrow{m}$. D'après le formulaire, son énergie potentielle dans le champ magnétique terrestre $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ est

$$\mathrm{E_p} = -\overrightarrow{m} \cdot \overrightarrow{\mathrm{B}}$$

Ainsi, l'aiguille aimantée tend à s'aligner dans le même sens que les lignes de champ du champ $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ terrestre, ce qui **minimise l'énergie potentielle** de la boussole. Comme les lignes de champ du champ magnétique terrestre $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ sont orientées du pôle Sud géographique vers le pôle Nord géographique, **à l'équilibre, le moment magnétique de la boussole s'oriente selon la direction Nord-Sud perpendiculairement à l'axe ($\Delta$) en pointant vers le Nord géographique**. Cette position est une position d'équilibre **stable** puisqu'elle correspond à un **minimum d'énergie potentielle**.

> On peut aussi justifier la stabilité en remarquant que si on écarte l'aiguille de sa position d'équilibre, le couple magnétique l'y ramène, ce qui caractérise une position d'équilibre stable.

**2** Appliquons le théorème scalaire du moment cinétique à l'aiguille de la boussole en rotation autour de l'axe ($\Delta$) orienté par le vecteur $\overrightarrow{e_r}$, dans le référentiel du sol, supposé galiléen :




$$\mathrm{I}\ddot{\alpha} = \left(\overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{\mathrm{B}}\right) \cdot \overrightarrow{e_r}$$

avec $\alpha = \widehat{\left(\overrightarrow{\mathrm{B_N}}; \overrightarrow{m}\right)}$ où $\overrightarrow{\mathrm{B_N}}$ est la composante de $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ normale à l'axe ($\Delta$). Il vient

$$\mathrm{I}\ddot{\alpha} = -m\mathrm{B_N}\sin\alpha$$

soit encore

$$\ddot{\alpha} + \frac{m\mathrm{B_N}}{\mathrm{I}}\sin\alpha = 0$$

À la limite des petits angles, $\sin\alpha \simeq \alpha$ et l'équation précédente conduit à une équation d'oscillateur harmonique dont la période $\tau_{\mathrm{osc}}$ vérifie

$$\frac{m\mathrm{B_N}}{\mathrm{I}} = \left(\frac{2\pi}{\tau_{\mathrm{osc}}}\right)^2$$

d'où

$$\boxed{\mathrm{B_N} = \frac{4\pi^2\,\mathrm{I}}{m\,{\tau_{\mathrm{osc}}}^2}}$$

La connaissance de I, $m$ et $\tau_{\mathrm{osc}}$ permet de **déterminer la composante du champ magnétique normale à l'axe ($\Delta$)** de rotation de l'aiguille.

> L'énoncé désigne $\tau_{\mathrm{osc}}$ comme la « pseudo-période » et indique que le frottement au niveau de la liaison pivot est « faible ». Cela peut suggérer de prendre en compte le moment de la liaison sous la forme $-h\dot{\alpha}$ (frottement visqueux). Dans ce cas, l'équation différentielle des petites oscillations s'écrit
>
> $$\ddot{\alpha} + \frac{h}{\mathrm{I}}\dot{\alpha} + \frac{m\mathrm{B_N}}{\mathrm{I}}\,\alpha = 0$$

En régime faiblement amorti, les solutions sont de la forme

$$\alpha(t) = \alpha_0\, \mathrm{e}^{-ht/(2\mathrm{I})} \cos(\Omega t + \varphi) \quad \text{avec} \quad \Omega = \sqrt{\frac{m\mathrm{B_N}}{\mathrm{I}} - \left(\frac{h}{2\mathrm{I}}\right)^2}$$

Pour un amortissement suffisamment faible ($h \ll m\mathrm{B_N}$),

$$\frac{2\pi}{\tau_{\mathrm{osc}}} = \Omega \simeq \sqrt{\frac{m\mathrm{B_N}}{\mathrm{I}}}$$

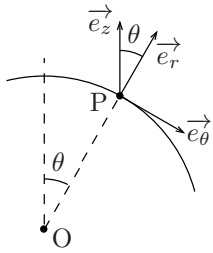
et on retrouve la même expression de $\tau_{\mathrm{osc}}$ que dans le modèle sans frottement.

**3** D'après le formulaire, le champ géomagnétique au sol s'écrit

$$\overrightarrow{\mathrm{B}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\,\mathrm{R_T}\overrightarrow{e_r}\left(\mathrm{M_0}\overrightarrow{e_z}\cdot\mathrm{R_T}\overrightarrow{e_r}\right) - {\mathrm{R_T}}^2\,\mathrm{M_0}\overrightarrow{e_z}}{{\mathrm{R_T}}^5}$$

$$= \frac{\mu_0\,\mathrm{M_0}}{4\pi\,{\mathrm{R_T}}^3}\left[3\overrightarrow{e_r}\left(\overrightarrow{e_z}\cdot\overrightarrow{e_r}\right) - \overrightarrow{e_z}\right]$$

D'après la figure 5, $\overrightarrow{e_z} = \cos\theta\,\overrightarrow{e_r} - \sin\theta\,\overrightarrow{e_\theta}$




Injectons cette décomposition de $\overrightarrow{e_z}$ dans l'expression de $\overrightarrow{\mathrm{B}}$ :

$$\boxed{\overrightarrow{\mathrm{B}} = \frac{\mu_0\,\mathrm{M_0}}{4\pi\,{\mathrm{R_T}}^3}\left[2\,\cos\theta\,\overrightarrow{e_r} + \sin\theta\,\overrightarrow{e_\theta}\right]}$$

**4** À l'équateur, $\theta = \pi/2$ et $\overrightarrow{e_\theta} = -\overrightarrow{e_z}$, d'où

$$\overrightarrow{\mathrm{B_E}} = -\frac{\mu_0\,\mathrm{M_0}}{4\pi\,{\mathrm{R_T}}^3}\,\overrightarrow{e_z}$$

Puisque $\overrightarrow{\mathrm{B_E}}$ est orienté du pôle Sud géographique vers le pôle Nord géographique, $\overrightarrow{\mathrm{B_E}}$ et $\overrightarrow{e_z}$ sont de même sens. Cela impose

$$\boxed{\mathrm{M_0} < 0}$$

Ce résultat traduit que le pôle Nord géographique correspond au pôle Sud géomagnétique. On devait s'attendre à ce résultat, car l'aiguille de la boussole présente spontanément son pôle Nord magnétique au pôle Sud géomagnétique, qui est donc situé au pôle Nord géographique.

D'après l'expression de $\overrightarrow{\mathrm{B_E}}$,

$$\boxed{\mathrm{M_0} = -\frac{4\pi\,{\mathrm{R_T}}^3\mathrm{B_E}}{\mu_0} = -\frac{(6.10^6)^3 \times 3.10^{-5}}{10^{-7}} = -8.10^{22}\ \mathrm{A.m^2}}$$

# Mines Physique 2 PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Romain Anankine (professeur en CPGE) ; il a été relu par Amélie Gay (ENS Lyon) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur différents aspects de la physique des arbres.

- La première partie aborde l'influence du stress hydrique sur le transport de la sève dans les canaux d'une branche d'arbre. On commence par s'intéresser à la pression nécessaire pour que la sève puisse monter jusqu'à la cime des arbres, soit à plusieurs dizaines de mètres pour les plus grands spécimens. On conclut qu'il est nécessaire d'envisager des pressions négatives pour expliquer cette montée. Une difficulté supplémentaire se pose en cas de fortes chaleurs par exemple : le manque d'eau peut être à l'origine d'un stress hydrique dont une conséquence, fâcheuse pour l'arbre, est l'apparition de bulles de gaz dans la sève. Après avoir étudié la stabilité d'une situation avec bulle, la suite de cette partie vise à expliquer le fonctionnement d'un dispositif mis au point à l'Institut national de recherche agronomique (Inra), le cavitron, qui permet de faire des mesures quantitatives en laboratoire de la conductance hydraulique d'une branche. Pour cela, on commence par l'étude de l'écoulement dans une conduite régulière, qui modélise les vaisseaux que l'on trouve dans le tissu xylémique d'un arbre, afin d'introduire la notion de conductance hydraulique. Il s'agit simplement d'étudier un écoulement de Poiseuille, d'abord en référentiel galiléen, puis en référentiel tournant. Cela ne concerne toutefois que quelques questions. Cette partie traite essentiellement de mécanique des fluides.
- La seconde partie traite de la dynamique de la chute d'un arbre. On s'intéresse à deux cas « extrêmes » pour le modèle retenu : une situation où l'arbre est comme posé sur le sol, situation appelée « arbre mort » mais qui peut tout aussi bien désigner un arbre bien vivant, mais coupé à sa base par un bûcheron. C'est en effet ce dernier qui est à la manœuvre pour faire basculer l'arbre. Dans la deuxième situation, on tente de quantifier la vitesse du vent nécessaire pour faire osciller voire arracher un arbre, retenu au sol grâce à ses racines. Cette partie utilise davantage le programme de première année avec notamment la mécanique d'un solide en rotation autour d'un axe fixe et les lois de Coulomb.

Ce sujet, de difficulté raisonnable, constitue une bonne révision des chapitres abordés, sur un thème original.

# Indications

## Partie I

1 Utiliser la loi de la statique des fluides pour un fluide incompressible. Prendre garde à l'orientation de l'axe vertical.

2 Effectuer un bilan des forces sur le piston sans masse.

3 Écrire le travail élémentaire sous la forme $\delta W_p = -dE_p$.

5 Penser à l'énergie thermique apportée par le milieu ambiant.

6 Utiliser l'équation de conservation de la masse.

7 Effectuer un bilan des forces sans oublier les forces de pression s'exerçant sur les surfaces en $x$ et en $x + dx$. Remarquer que l'équation demandée est équivalente à une égalité $F(x) = G(r)$ avec $x$ et $r$ deux variables indépendantes.

8 Intégrer l'équation trouvée à la question 7.

12 Reprendre le bilan des forces effectué à la question 7 et ajouter les forces d'inertie.

13 Utiliser la continuité de la pression en $x = 0$.

14 Faire un bilan de forces analogue à la question 12 dans chacun des réservoirs, en supposant l'équilibre relatif du fluide.

## Partie II

16 Appliquer le théorème du centre d'inertie au bûcheron à l'équilibre et introduire la loi de Coulomb dans le cas d'une absence de glissement.

17 Appliquer le théorème du centre d'inertie sur l'arbre à l'équilibre.

18 Se servir du bras de levier pour calculer le moment du poids.

19 L'arbre est à l'équilibre si le moment du poids est compensé par le moment exercé par le bûcheron.

21 Dans l'expression du moment $\Gamma_B$, remplacer F par $F_{max}$ déterminée à la question 16. Chercher l'angle $\alpha$ qui minimise $\phi(\alpha)$.

22 Se rappeler que le moment $\Gamma_B$ doit dépasser une valeur minimale, établie à la question 19, pour mettre l'arbre en rotation.

23 Sur le schéma, bien représenter l'angle que fait OG avec la verticale et repérer la relation géométrique qu'il a avec $\theta$.

26 Lorsque l'arbre est penché, le moment des actions du vent est modifié : le bras de levier varie et la surface apparente de l'arbre qui fait face au vent également.

28 Un équilibre existe si $|\Gamma_r| = \Gamma_v$. Étudier le comportement de l'arbre si l'angle $\theta$ augmente : l'écart à la position d'équilibre est-il amplifié ou au contraire amorti par le couple résistant $|\Gamma_r|$ ?

29 Utiliser le théorème de l'énergie cinétique pour un solide en rotation autour d'un axe fixe. Le vent peut déraciner l'arbre si la vitesse angulaire $\dot{\theta}$ ne peut s'annuler.

30 Déterminer les racines du polynôme $P(u)$ qui permettent d'avoir $\dot{\theta} = 0$.

# Physique des arbres

## I. Physique du cavitron

**1** La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit, avec l'axe (O$z$) vertical ascendant (voir la figure ci-dessous) :

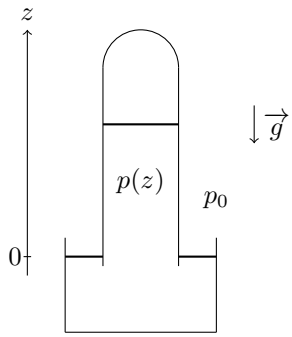
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = -\rho_\mathrm{e} g$$

L'eau étant supposée incompressible, la masse volumique $\rho_\mathrm{e}$ est constante, ce qui permet d'intégrer la relation précédente entre la cote $z = 0$ où $p(0) = p_0$ et une cote quelconque $z$, ce qui donne

$$\boxed{p(z) = p_0 - \rho_\mathrm{e} g z}$$

La pression dans le fluide devient négative si la hauteur d'eau est supérieure à

$$\boxed{z_\mathrm{m} = \frac{p_0}{\rho_\mathrm{e} g} = 10 \text{ m}}$$




Pour des arbres de hauteur supérieure à 10 m, la pression de l'eau est négative et inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau. Cela conduit soit à la formation de bulles de vapeur, soit au maintien de l'eau liquide dans un état métastable.

> Il est essentiel de préciser que l'axe (O$z$) est vertical ascendant, sans quoi le signe la relation fondamentale de la statique des fluides change.

**2** Dans le référentiel terrestre supposé galiléen, lié à l'axe $(\mathrm{O}, \overrightarrow{u_z})$, le piston de section S est sans masse donc $m\overrightarrow{a} = \overrightarrow{0}$. Il est soumis à la force pressante de l'eau $p\,\mathrm{S}\,\overrightarrow{u_z}$ et à la force exercée par l'opérateur $\mathrm{F}\overrightarrow{u_z}$. On ignore la force pressante due à l'atmosphère et l'effet de la pesanteur sur le champ de pression dans l'eau est négligé. Ainsi, en projetant le théorème du centre d'inertie sur l'axe $(\mathrm{O}, \overrightarrow{u_z})$, on obtient

$$\boxed{p = -\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{S}} < 0}$$

La pression de l'eau est négative et la nucléation de bulles de vapeur est possible.

**3** La bulle (de volume V et de rayon $r$) reçoit un travail $\delta \mathrm{W_p} = -p\,\mathrm{dV}$ qui fait passer son rayon de $r$ à $r + \mathrm{d}r$. La bulle étant sphérique, son volume a pour expression $\mathrm{V} = 4\pi r^3/3$ et varie de façon infinitésimale de $\mathrm{dV} = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$. Ainsi, le travail élémentaire reçu vaut

$$\boxed{\delta \mathrm{W_p} = -4\pi r^2 p\,\mathrm{d}r}$$

La force F étant constante, $p$ l'est aussi et on peut exprimer le travail comme

$$\delta \mathrm{W_p} = -\mathrm{d}\left(\frac{4}{3}\pi r^3 p + \mathrm{C^{te}}\right)$$

Ce travail peut s'écrire sous la forme $\delta \mathrm{W_p} = -\mathrm{dE'_p}$, où $\mathrm{E'_p}$ est l'énergie potentielle associée aux forces pressantes

$$\boxed{\mathrm{E'_p} = \frac{4}{3}\pi r^3 p}$$

L'énergie potentielle étant définie à une constante additive près, sans signification physique, on peut poser $\mathrm{E'_p}(0) = \mathrm{C^{te}} = 0$.

**4** À l'énergie potentielle issue des forces de pression $\mathrm{E'_p}$, on ajoute l'énergie potentielle de tension superficielle $\mathrm{E''_p} = \gamma_\mathrm{e}\Sigma$, avec $\Sigma = 4\pi r^2$ l'aire de la surface de la bulle. Par conséquent, l'énergie potentielle totale du système est un polynôme de degré 3

$$\boxed{\mathrm{E_p} = \frac{4}{3}\pi p r^3 + 4\pi\gamma_\mathrm{e} r^2}$$

> Ici $p < 0$ (question 2), donc le coefficient du monôme de degré 3 est négatif.

$\mathrm{E_p}$ admet des extrema aux valeurs de rayon $r^*$ pour lesquelles

$$\left(\frac{\mathrm{dE_p}}{\mathrm{d}r}\right)_{r^*} = 0 = 4\pi r^* \left(p r^* + 2\gamma_\mathrm{e}\right)$$

soit $\qquad r^* = 0 \qquad$ ou $\qquad r^* = r_\mathrm{c} = -\dfrac{2\gamma_\mathrm{e}}{p}$

La valeur $r = 0$ correspond à un minimum local nul de l'énergie potentielle tandis que $\mathrm{E_p}$ admet un maximum en $r = r_\mathrm{c}$ pour lequel

$$\boxed{\mathrm{E_a} = \mathrm{E_p}(r_\mathrm{c}) = \frac{16\pi {\gamma_\mathrm{e}}^3}{3p^2}}$$

Numériquement, avec $p = -2{,}0$ Mpa,

$$\boxed{r_\mathrm{c} = 70 \text{ nm} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{E_a} = 1{,}4 \cdot 10^{-15} \text{ J}}$$

On exprime $\varepsilon(x) = \mathrm{E_p}(x)/\mathrm{E_a}$ en fonction de $x = r/r_\mathrm{c}$

$$\begin{aligned}\varepsilon(x) &= \frac{4}{3}\frac{\pi p}{16\pi {\gamma_\mathrm{e}}^3/3p^2} r^3 + \frac{4\pi\gamma_\mathrm{e}}{16\pi {\gamma_\mathrm{e}}^3/3p^2} r^2 \\ &= -2\frac{r^3}{\left(-2\gamma_\mathrm{e}/p\right)^3} + 3\frac{r^2}{\left(-2\gamma_\mathrm{e}/p\right)^2}\end{aligned}$$

$$\boxed{\varepsilon(x) = x^2(3 - 2x)}$$

Sa dérivée $\qquad \varepsilon'(x) = 6x\,(1 - x)$

s'annule en $x = 0$ et en $x = 1$. Pour $x \ll 1$, $\varepsilon(x)$ est équivalent au monôme de plus bas degré : $\varepsilon(x) \sim 3x^2$. Pour $x \gg 1$, $\varepsilon(x)$ est, au contraire équivalent au monôme de plus haut degré : $\varepsilon(x) \sim -2x^3$. De plus, $\varepsilon(0) = \varepsilon(1{,}5) = 0$ et $\varepsilon(2) = -4$. Ainsi, $\varepsilon(x)$ possède un minimum local en $x = 0$, un maximum global en $x = 1$ et tend vers $-\infty$ pour $x$ qui tend vers $+\infty$, comme le montre le graphique suivant.

# Mines Chimie PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) ; il a été relu par Vincent Wieczny (ENS Lyon) et Augustin Long (professeur en CPGE).

Ce sujet est composé de deux problèmes indépendants, le premier de chimie organique, le second de chimie générale.

Le premier problème étudie une synthèse énantiosélective du trifariénol B, molécule naturelle présentant un intérêt biomédical en raison de ses propriétés anti-inflammatoires. Il est composé de deux sous-parties étudiant chacune un aspect de la synthèse : dans un premier temps on s'intéresse à l'obtention du trifariénol B à partir d'un intermédiaire chiral, puis c'est la synthèse énantiosélective de cet intermédiaire qui est abordée. Les questions sont classiques, des mécanismes sont demandés, éventuellement par analogie avec des réactions du cours. La difficulté est progressive et les questions finales, qui permettent de justifier la stéréosélectivité des réactions, sont délicates.

Le second problème traite de la caféine, molécule d'utilisation courante présente dans les graines, les fruits et les feuilles de différentes plantes. Chez l'Homme, elle est un stimulant des systèmes nerveux central et cardio-vasculaire. Cette partie est constituée de quatre sous-parties au découpage peu explicite dans l'énoncé, mais néanmoins indépendantes.

On débute par une étude physico-chimique des propriétés acidobasiques de la caféine et des molécules de sa famille d'alcaloïde. Puis on réalise une étude thermodynamique, fondée sur l'utilisation du potentiel chimique, des deux formes polymorphes de la caféine solide. Dans un troisième temps, ce sont les propriétés de complexation de la caféine avec le bleu de méthylène qui sont étudiées, notamment par une étude spectrophotométrique. Enfin, la dernière sous-partie concerne l'extraction de la caféine d'un thé vert naturel par le $CO_2$ supercritique. Cette dernière étude est menée grâce à cinq documents de longueur déraisonnable. Il n'était probablement pas pertinent le jour de l'épreuve de se plonger en détail dans ces sept pages d'énoncé pour répondre aux quatre questions de cette sous-partie.

Les questions de ce problème sont généralement assez proches du cours, à l'exception de l'étude documentaire, sans pour autant le rendre facile. En effet, le potentiel chimique est devenu plutôt rare dans les épreuves de concours, ce qui peut avoir découragé certains candidats, d'autant que l'utilisation qui en est faite est essentiellement physique. En outre, certaines questions, bien que fondamentalement simples, nécessitent des développements calculatoires importants.

Cette épreuve est un très bon entraînement pour qui veut se préparer à des sujets de concours assez sélectifs comme ceux du concours Mines-Ponts. Elle permet de réviser des parties variées de la chimie de CPGE. L'énoncé est vraiment très long en raison des nombreux documents plus ou moins utiles et souvent peu concis, mais la longueur de l'épreuve est finalement bien calibrée et le nombre de questions reste raisonnable. Il ne fallait donc pas se décourager devant la longueur de l'énoncé. L'étude documentaire finale, bien que constituée de seulement quatre questions, nécessite en revanche une longue lecture de tous les documents. Il ne fallait s'y plonger qu'à condition d'avoir déjà fait tout le reste.

# Indications

## Partie I

2 Deux des centres stéréogènes ne sont pas indépendants.

4 Il faut 2 équivalents d'ions hydrure pour réduire totalement une fonction ester. Combien d'équivalents le réducteur peut-il donner ?

6 Il s'agit d'une addition 1,4 sur un système conjugué. Raisonner en contrôle frontalier pour expliquer la régiosélectivité.

7 Un côté du plan moyen est encombré par un méthyle, l'autre par un hydrogène.

8 Utiliser la séquence des deux réactions **1** $\longrightarrow$ **2** et **4** $\longrightarrow$ **5**.

13 Écrire le mécanisme du document E pour la réaction entre la double liaison C=C du cycle et l'aldéhyde pour former un cycle à huit atomes.

15 NMO sert à réoxyder la forme réduite du tétraoxyde d'osmium pour le reformer.

17 Les deux premières colonnes du tableau du spectre RMN correspondent chacune à un seul signal qu'il faut reconnaître à l'aide des intensités relatives. Le couplage $^4$J est utile, bien que l'énoncé suggère de le négliger.

19 L'énamine joue le rôle de nucléophile et attaque le site 4 du système conjugué.

20 Utiliser l'autre énamine possible.

21 La face du dessus de l'énamine est plus dégagée.

22 Le diastéréoisomère minoritaire est toujours issu d'un état de transition de type chaise mais avec une attaque du crotonate de méthyle par la face du dessous, plus encombrée. L'excès diastéréoisomérique est égal au rapport entre la différence des pourcentages des composés obtenus et la somme de ces pourcentages.

## Partie II

23 Penser à la délocalisation électronique pour justifier cette planéité étonnante.

25 Un des sites présente de la délocalisation électronique pour l'acide conjugué.

26 L'imidazole est un ampholyte.

27 Pour la caféine et la théophylline, les bases conjuguées, relatives aux pKa étudiés, sont plus stables que dans le cas de l'imidazole.

31 Écrire la réaction de condensation (ou de sublimation) et utiliser la condition d'évolution pour montrer que le système évolue vers le solide.

32 Sur la courbe, les variations infinitésimales des potentiels chimiques solide et gaz sont égales. Écrire ces différentielles d$\mu$ à l'aide des deux dérivés partielles données dans l'énoncé. Utiliser ensuite le fait qu'à l'équilibre $\Delta_{\text{sub}}\text{G} = 0$.

33 Supposer le gaz parfait et intégrer la relation de la question 32.

34 Plus le potentiel chimique est faible plus la forme est stable.

35 Montrer qu'à la température de transition (équilibre entre les deux formes solides), les pressions de sublimation sont égales.

39 Il n'y a pas de molécules aux sommets du prisme.

40 La délocalisation électronique a tendance à rapprocher les orbitales frontalières.

44 Choisir une longueur d'onde pour laquelle la différence d'absorption par $BM^+$ ou $BML^+$ est importante.

48 Les propriétés de $CO_2$ supercritique sont données dans le document 2.

50 La caféine est polaire alors que $CO_2$ est apolaire.

## Synthèse énantiosélective du trifariénol B

**1** Le trifariénol B n'est pas superposable à son image dans un miroir plan : **c'est une molécule chirale**.

> On peut remarquer qu'il ne possède aucun élément de symétrie et compte cinq atomes de carbone asymétriques : il ne peut pas être identique à son image dans un miroir plan.

**2** Le trifariénol B possède cinq atomes de carbone asymétriques dont deux d'entre eux sont en tête de pont sur le cycle principal. Les configurations de ces deux atomes sont donc liées, en fixer une revient à fixer l'autre.

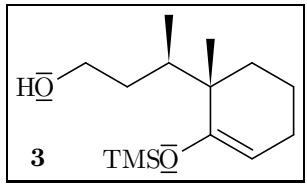
Il y a donc $2^5/2 = 16$ stéréoisomères de configuration.

> Sur les 16 stéréoisomères, on compte le trifariénol B, son énantiomère, et 14 diastéréoisomères dont le trifariénol A.

**3** Le trifariénol A et le trifariénol B ne diffèrent que par un seul centre asymétrique : ils sont **diastéréoisomères**.

> On parle d'épimères pour deux diastéréoisomères qui ne diffèrent que par un seul centre asymétrique.

**4** Le composé **3** est issu de la réduction de la fonction ester de **2** en alcool primaire.

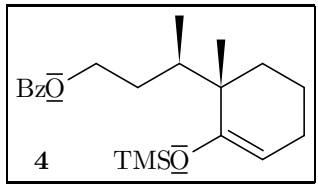



**3**

Le tétrahydruroaluminate de lithium peut donner quatre équivalents d'ions hydrure et deux sont nécessaires pour réduire complètement la fonction ester. On peut donc utiliser **1/2 équivalent** de $LiAlH_4$ par rapport au composé **2**.

> En pratique, lorsque l'on fait cette réaction, on introduit toujours $LiAlH_4$ en excès pour se prémunir de la destruction éventuelle avec des traces d'eau résiduelles dans le solvant.

**5** L'alcool primaire formé à la question précédente subit une estérification avec le chlorure de benzoyle pour conduire à

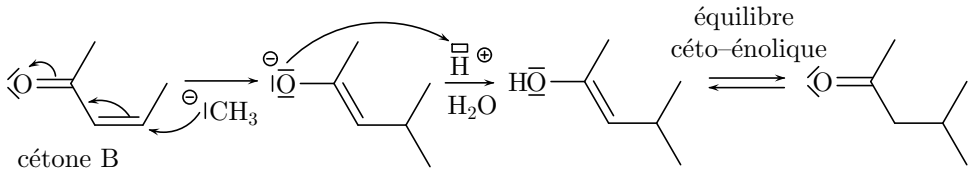



**4**

D'après le document A, la pyridine joue le rôle d'**activateur** en augmentant l'électrophilie du chlorure d'acyle. Par ailleurs, elle permet également la déprotonation finale en tant que base et **empêche le dégagement gazeux de HCl** par formation de chlorure de pyridinium.

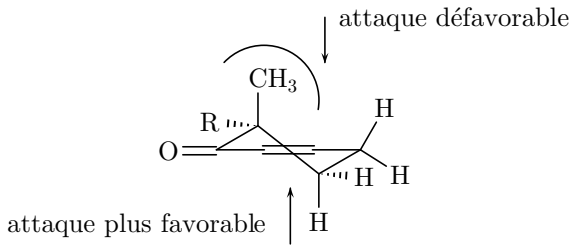
> Le mécanisme fait apparaître le rôle catalytique de la pyridine qui est consommée puis reformée dans un premier temps. Cependant, sa consommation finale lors de la déprotonation n'est pas compensée et il est nécessaire d'en ajouter au moins un équivalent. Une quantité catalytique n'est pas suffisante. On parle donc ici d'activateur et non pas de catalyseur.

**6** L'organocuprate nucléophile est assimilé à l'anion $CH_3^-$. Le composé **5** est une $\alpha$-énone modélisée par la cétone B. On suppose que la réaction se déroule sous **contrôle frontalier**. D'après le théorème de Fukui, on se limite aux interactions entre les orbitales frontalières des deux molécules et on ne conserve de plus que l'interaction entre les orbitales **de plus faible écart énergétique**, c'est-à-dire ici entre **la HO de l'anion et la BV de la cétone B** (écart énergétique inférieur à 1 eV contre 24 eV pour l'autre interaction). Dans cette interaction, la liaison qui se forme le plus vite est celle qui implique les atomes dont les contributions orbitalaires sont les plus grandes en valeur absolue (meilleur recouvrement). On constate, d'après le document B et la BV de la cétone B, que **le nucléophile attaque alors en position 4**, ce qui explique la formation de **6** par attaque en 1,4 sur la cétone conjuguée. Le mécanisme est écrit avec les molécules modèles simplifiées.




> L'énoncé n'en parle pas mais il y a nécessairement une étape d'hydrolyse afin de former l'énol qui conduit à la cétone **6**.

**7** Le composé majoritaire est issu de l'attaque du nucléophile sur la conformation I, qui est majoritaire dans le milieu. Le groupement R étant en position équatoriale (d'après le document C), il est localisé au voisinage du plan moyen local du cycle de **5**. De ce fait, le nucléophile approchant rencontre essentiellement des interactions axiales avec le méthyle d'une part lors de l'approche par le haut, ou le H d'autre part lors de l'approche par le bas (schéma ci-dessous). L'interaction stérique avec le méthyle est plus défavorable, ce qui conduit, sous contrôle cinétique, au composé majoritaire issu de l'attaque par le bas, confirmant de fait la stéréochimie du composé **6**.




Par ailleurs, l'attaque du nucléophile sur cette conformation aboutit à la formation d'un composé en conformation chaise. L'attaque par le bas place le nucléophile en position axiale sur cette chaise, c'est **l'attaque axiale**, alors que l'attaque par le haut place le nucléophile en position équatoriale, c'est l'attaque équatoriale. Les positions obtenues selon les deux attaques sont notées sur le schéma ci-après.

# X/ENS Physique A PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Amélie Gay (ENS Lyon) ; il a été relu par Thomas Dupic (ENS Ulm) et Tom Morel (professeur en CPGE).

Ce problème porte sur le fonctionnement de l'audition humaine. Les trois composants de l'oreille donnent les trois parties du problème, qui sont relativement indépendantes.

- La première partie s'intéresse à l'oreille externe comme pavillon acoustique. On étudie la propagation d'une onde acoustique dans un tube à section variable. Elle fait appel au cours sur les ondes acoustiques.
- La deuxième partie porte, dans un premier temps, sur la transmission de l'onde acoustique dans l'oreille moyenne *via* une interface air/eau. Dans un second temps, on étudie le rôle des osselets, modélisés par un système masse-ressort, dans la transmission de l'onde acoustique à l'oreille interne. Cette étude nécessite des notions d'acoustique puis une certaine aisance avec les filtres, qui ont été vus principalement en électronique.
- La dernière partie propose une modélisation de l'oreille interne et, plus spécifiquement, de la cochlée. Pour cette partie, il faut mobiliser ses connaissances sur les modes propres d'une corde vibrante et plus généralement sur les ondes. Il faut aussi être à l'aise avec les calculs.

Ce sujet est de difficulté croissante : la première partie relève de l'exercice classique de cours tandis que la troisième évolue vers des questions nécessitant une réflexion physique. Globalement, ce sujet balaie toute l'acoustique et une grande partie des notions sur les ondes et les filtres. Il constitue également un bon entraînement aux sujets sans calculatrice car il demande de représenter des fonctions non triviales.

# Indications

## Partie I

5 Effectuer un bilan massique avec une masse entrante et une masse sortante.

7 Calculer proprement la force de pression qui s'applique sur la surface latérale.

13 Réécrire l'équation de dispersion tel que $k = \mathrm{i}k''$ et donner une condition pour que ce polynôme ait des solutions réelles.

## Partie II

19 Utiliser le fait que $\mathrm{Z}_{\mathrm{air}} \ll \mathrm{Z}_{\mathrm{eau}}$.

20 Appliquer le principe fondamental de la dynamique à la masse $m$ en faisant attention aux signes pour les forces de pression et en considérant que le ressort ramène la masse à sa position d'équilibre en $x = 0$.

23 Donner la valeur maximale du gain ainsi que le comportement asymptotique.

## Partie III

28 L'onde, pour une corde fixée à ses extrémités, est stationnaire.

29 L'excitation des cordes s'effectue par résonance.

32 S'intéresser à la courbe du retard de phase.

33 Écrire la phase d'une onde plane à un instant donné.

36 Voir qu'on est dans le cadre d'une équation de d'Alembert classique.

38 Séparer l'équation différentielle en sa partie réelle et sa partie imaginaire.

39 Ne garder que la solution positive.

40 Préciser le domaine de définition de la fonction $g$.

41 Effectuer une séparation des variables avant d'intégrer sans chercher à remplacer la fonction $g$ par son expression dans un premier temps.

43 Penser à étudier $20 \log |\underline{h}(x,t)|$.

# Étude de la mécanique de l'audition humaine

## I. L'oreille externe : un pavillon acoustique

**1** Le repère choisi est un repère cylindrique $(\mathrm{O}, \overrightarrow{e_r}, \overrightarrow{e_\theta}, \overrightarrow{e_z})$. Les différentes grandeurs physiques ne dépendent spatialement que de la variable $z$ si la variation du rayon R de la section S est lente par rapport à la variation de $z$ ce qui se traduit par

$$\boxed{\left|\frac{\mathrm{dR}}{\mathrm{d}z}\right| \ll 1}$$

**2** Une transformation thermodynamique est isentropique si l'entropie ne varie pas, à savoir si elle n'est ni créée ni échangée. Comme l'entropie créée vient de l'irréversibilité de la transformation et que l'entropie est échangée par l'intermédiaire de la chaleur,

$$\boxed{\text{La transformation doit être adiabatique réversible.}}$$

> Une autre possibilité pourrait être que l'entropie créée par l'irréversibilité est dissipée sous forme de chaleur. Cependant ce cas est difficile à contrôler expérimentalement.

**3** Le coefficient de compressibilité isentropique $\chi_0$ est défini par

$$\boxed{\chi_0 = -\frac{1}{\mathrm{V}}\left(\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{dP}}\right)_{\mathcal{S}}}$$

où V désigne le volume du système et $\mathcal{S}$ l'entropie.

**4** On peut réécrire la définition précédente avec la grandeur $\rho = m/\mathrm{V}$, en prenant une masse de fluide $m$ constante. D'où

$$\chi_0 = -\rho\,\frac{\mathrm{d}(1/\rho)}{\mathrm{dP}}$$

$$= \frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{dP}}$$

Soit, au 1er ordre,

$$\chi_0 \simeq \frac{1}{\rho}\frac{\rho_a}{p}$$

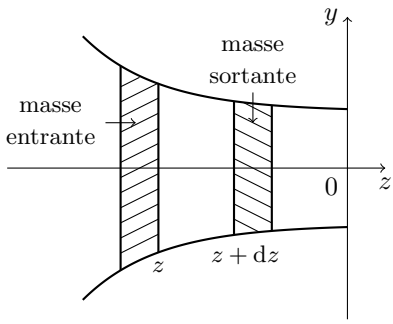
Ainsi,

$$\boxed{\rho_a(z,t) \simeq \chi_0\,\rho_0\,p(z,t)}$$

**5** Effectuons un bilan de masse $m(z,t)$ sur le volume de fluide compris entre l'abscisse $z$ et l'abscisse $z + \mathrm{d}z$ pendant $\mathrm{d}t$ :

$$m(z, t+\mathrm{d}t) = m(z,t) + m_\mathrm{e}(z,t) - m_\mathrm{s}(z+\mathrm{d}z, t)$$

où $m_\mathrm{e}$ et $m_\mathrm{s}$ désignent respectivement la masse entrant dans le système entre $t$ et $t + \mathrm{d}t$ et celle sortant du système, comme indiqué sur la figure ci-après.




Or,
$$\begin{cases} m(z,t+\mathrm{d}t) = \rho(z,t+\mathrm{d}t)\,\mathrm{S}(z)\,\mathrm{d}z \\ m(z,t) = \rho(z,t)\,\mathrm{S}(z)\,\mathrm{d}z \\ m_\mathrm{e}(z,t) = \rho(z,t)\,\mathrm{S}(z)\,v(z,t)\,\mathrm{d}t \\ m_\mathrm{s}(z+\mathrm{d}z,t) = \rho(z+\mathrm{d}z,t)\,\mathrm{S}(z+\mathrm{d}z)\,v(z+\mathrm{d}z,t)\,\mathrm{d}t \end{cases}$$

En ne gardant que les termes dominants des développements limités au voisinage de $z$ et de $t$, on a

$$\boxed{\mathrm{S}(z)\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\,\mathrm{S}\,v)}{\partial z} = 0}$$

> On reconnaît l'équation de conservation de la masse vue dans le cours sur les ondes acoustiques en supposant que la section $\mathrm{S}(z)$ est constante.

**6** À l'ordre le plus bas, l'équation s'écrit

$$\boxed{\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \frac{\rho_0}{\mathrm{S}(z)}\frac{\partial(\mathrm{S}\,v)}{\partial z} = 0}$$

**7** Effectuons un bilan de quantité de mouvement $\overrightarrow{\mathcal{P}}(z,t)$ en appliquant le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel terrestre supposé galiléen sur le volume compris entre $z$ et $z+\mathrm{d}z$. D'où

$$\overrightarrow{\mathcal{P}}(z,t+\mathrm{d}t) = \overrightarrow{\mathcal{P}}(z,t) + \overrightarrow{\mathcal{P}_\mathrm{e}}(z,t) - \overrightarrow{\mathcal{P}_\mathrm{s}}(z+\mathrm{d}z,t) + \overrightarrow{\mathrm{F}}\,\mathrm{d}t$$

où $\overrightarrow{\mathcal{P}_\mathrm{e}}$ et $\overrightarrow{\mathcal{P}_\mathrm{s}}$ sont respectivement les quantités de mouvement entrante et sortante du système pendant $\mathrm{d}t$. $\overrightarrow{\mathrm{F}}$ désigne la résultante des forces qui s'applique sur le système et qui crée de la quantité de mouvement pendant $\mathrm{d}t$. Pour ce problème, on néglige le poids et les forces dues à la viscosité. Il ne reste donc que les forces de pression.

$$\overrightarrow{\mathrm{F}} = \mathrm{P}(z,t)\,\mathrm{S}(z)\,\overrightarrow{e_z} - \mathrm{P}(z+\mathrm{d}z,t)\,\mathrm{S}(z+\mathrm{d}z)\,\overrightarrow{e_z} + \overrightarrow{\mathrm{F}_\mathrm{pl}}$$

avec $\overrightarrow{\mathrm{F}_\mathrm{pl}}$ les forces de pression sur la surface latérale. En notant $\overrightarrow{u_\mathrm{n}}(\theta,z)$ le vecteur normal sortant à la surface latérale, comme représenté sur la figure ci-après, on a

$$\overrightarrow{\mathrm{F}_\mathrm{pl}} = -\int_0^{2\pi}\int_z^{z+\mathrm{d}z} \mathrm{P}(z',t)\,\mathrm{R}(z')\,\overrightarrow{u_\mathrm{n}}(z',\theta)\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}z'$$

# X/ENS Physique B PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (professeur en CPGE) ; il a été relu par Émilie Fremont (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce problème porte sur la détection de l'oscillation des neutrinos. Les questions sont réparties en deux parties indépendantes.

- La première partie est consacrée à une analogie avec la molécule d'ammoniac : l'état d'un neutrino oscille entre deux états différents, appelés saveurs, tout comme la molécule d'ammoniac dont l'atome d'azote peut se situer d'un côté ou de l'autre du plan formé par les atomes d'hydrogène. On détermine d'abord la probabilité de trouver l'atome d'azote à gauche de ce plan, l'autre état quantique étant la position à droite de ce même plan. On calcule ensuite la différence d'énergie entre les deux saveurs du neutrino puis on étudie des résultats expérimentaux liés à la détection des oscillations des neutrinos. Cette partie repose essentiellement sur des notions de mécanique quantique vues en seconde année.
- La seconde partie traite de l'effet Tcherenkov, c'est-à-dire du rayonnement engendré par une particule chargée qui se déplace plus vite que la lumière dans un milieu d'indice $n$. On caractérise d'abord le rayonnement émis puis son spectre. Cette partie fait surtout appel à la compréhension du phénomène étudié.

De longueur raisonnable pour une épreuve X/ENS, ce sujet est difficile : l'interprétation des résultats expérimentaux est loin d'être triviale et il n'y a aucun résultat intermédiaire auquel se raccrocher.

# Indications

## Partie I

2 L'atome d'azote est forcément soit à gauche soit à droite du plan formé par les trois atomes d'hydrogène.

4 À $t = 0$, $\varphi(x,0) = \varphi_{\mathrm{G}}(x,0)$. Utiliser la décomposition de l'énoncé pour exprimer $\varphi_{\mathrm{G}}$ en fonction de $\varphi_+$ et $\varphi_-$.

6 Faire un développement limité de l'énergie à l'ordre le plus bas non nul en $mc/p$.

9 Déterminer le rapport L/E en s'aidant de la figure de l'énoncé.

10 Calculer la valeur de $\ell$ telle que $\mathrm{P_e}(\ell) = 0{,}9$. Faire alors un développement limité du cosinus à l'ordre le plus bas non nul.

11 Comparer L pour un neutrino d'énergie $\mathrm{E} = 4$ MeV aux différentes valeurs expérimentales de $\ell$.

12 Évaluer le nombre de périodes spatiales entre le cœur du Soleil et le détecteur.

## Partie II

14 L'onde émise à un instant $t' > t$ a un retard temporel de $x/v$ par rapport à l'onde émise à l'instant $t$. Considérer également le déphasage dû à la propagation de l'onde.

18 Faire un développement limité de $\cos\theta_{\mathrm{c}}$ à l'ordre 2 en $\theta_{\mathrm{c}}$ où $\theta_{\mathrm{c}}$ est l'angle mesuré lorsque la quantité de mouvement tend vers l'infini.

19 P est homogène à une énergie.

20 La relation entre la puissance par unité de fréquence P et celle par unité de longueur d'onde $\widetilde{\mathrm{P}}$ s'écrit

$$\widetilde{\mathrm{P}}(\lambda)\,|\mathrm{d}\lambda| = \mathrm{P}(\omega)\,\mathrm{d}\omega$$

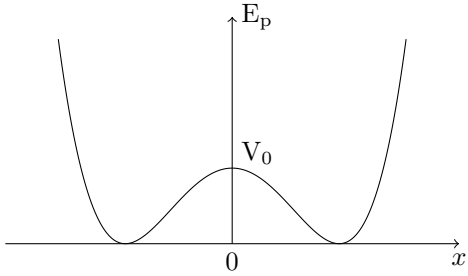
21 Calculer le nombre de photons émis pendant une durée $\mathrm{d}t$ pour un rayonnement de longueur d'onde comprise entre $\lambda$ et $\lambda + \mathrm{d}\lambda$.

26 Introduire l'angle entre le vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ et le vecteur vitesse $\overrightarrow{v}$.

# Détection de l'oscillation des neutrinos

## I. Oscillation de neutrinos

**1** Les deux positions de l'azote représentent des positions d'équilibre. L'énergie potentielle en fonction de sa position $x$ a l'allure suivante :




L'atome d'azote oscille entre ces deux positions si **son énergie d'agitation thermique est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel $V_0$**. Sinon, elle peut visiter les deux positions d'équilibre grâce à **l'effet tunnel**, qui lui permet de franchir la barrière de potentiel même si son énergie est plus petite que $V_0$.

**2** La quantité $|C_i|^2$ $(i = G, D)$ correspond à **la probabilité de trouver l'atome d'azote à la position i** par rapport au plan formé par les trois atomes d'hydrogène.

L'atome d'azote est forcément soit à gauche soit à droite de ce plan. La somme des deux probabilités précédentes est donc égale à 1 :

$$\boxed{|C_G|^2 + |C_D|^2 = 1}$$

**3** Notons $E_\pm$ l'énergie associée à l'état stationnaire $\varphi_\pm$. La fonction d'onde $\varphi_\pm(x,t)$ peut s'écrire

$$\boxed{\varphi_\pm(x,t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_\pm t/\hbar}\,\varphi_\pm(x,0)}$$

On vérifie bien que $|\varphi_\pm(x,t)|^2$ est indépendant du temps.

**4** D'après l'expression de $\varphi_\pm$ donnée dans l'énoncé,

$$\varphi(x,0) = \varphi_G(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_+(x,0) + \varphi_-(x,0)\right]$$

$\varphi_\pm$ sont des états stationnaires. Ces fonctions d'ondes évoluent au cours du temps par un terme de phase globale. On peut alors écrire

$$\varphi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_+(x,t) + \varphi_-(x,t)\right]$$

Avec le résultat de la question précédente,

$$\varphi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_+ t/\hbar}\,\varphi_+(x) + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_- t/\hbar}\,\varphi_-(x)\right]$$

Réutilisons les expressions de $\varphi_\pm$ en fonction de $\varphi_G$ et $\varphi_D$ :

$$\varphi(x,t) = \frac{1}{2}\left[\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_+ t/\hbar} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_- t/\hbar}\right)\varphi_G(x) + \left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_+ t/\hbar} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_- t/\hbar}\right)\varphi_D(x)\right]$$

On en déduit l'expression de $C_G(t)$ :

$$\boxed{C_G(t) = \frac{1}{2}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_+ t/\hbar} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_- t/\hbar}\right)}$$

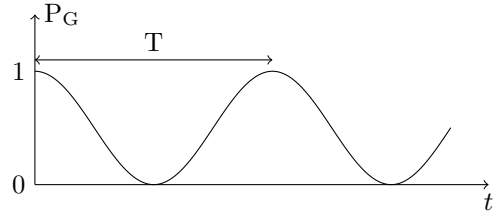
**5** Par définition,

$$\begin{aligned} \mathrm{P_G}(t) &= |\mathrm{C_G}(t)|^2 \\ &= \frac{1}{4}\left|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathrm{E}_+ t/\hbar} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathrm{E}_- t/\hbar}\right|^2 \\ &= \frac{1}{4}\left|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathrm{E}_+ + \mathrm{E}_-)t/2\hbar}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathrm{E}_+ - \mathrm{E}_-)t/2\hbar} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{E}_+ - \mathrm{E}_-)t/2\hbar}\right)\right|^2 \\ &= \frac{1}{4}\left|2\cos\left(\frac{\mathrm{E}_- - \mathrm{E}_+}{2\hbar}\,t\right)\right|^2 \\ &= \cos^2\left(\frac{\mathrm{E}_- - \mathrm{E}_+}{2\hbar}\,t\right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\mathrm{P_G}(t) = \frac{1}{2}\left[1 + \cos\left(\frac{\Delta\mathrm{E}}{\hbar}\,t\right)\right]} \qquad \text{avec } \Delta\mathrm{E} = \mathrm{E}_- - \mathrm{E}_+$$

> L'énoncé ne précise pas la relation d'ordre entre $\mathrm{E}_+$ et $\mathrm{E}_-$. Il faudrait résoudre l'équation de Schrödinger et obtenir les expressions de ces niveaux d'énergie. Après calculs, on peut montrer que $\mathrm{E}_- > \mathrm{E}_+$.

L'allure de la fonction est la suivante :




D'après l'expression obtenue, la période T est

$$\boxed{\mathrm{T} = \frac{2\pi\hbar}{\Delta\mathrm{E}}}$$

**6** Avec l'expression de E donnée,

$$\mathrm{E} = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} = pc\sqrt{1 + \left(\frac{mc}{p}\right)^2}$$

Faisons un développement limité à l'ordre le plus bas non nul en $mc/p$ :

$$\boxed{\mathrm{E} \simeq pc\left(1 + \frac{m^2c^2}{2p^2}\right)}$$

**7** Pour deux neutrinos de même quantité de mouvement $p$,

$$\boxed{\Delta\mathrm{E} = \frac{c^3}{2p}\,\Delta m^2}$$

**8** Reprenons l'analogie avec la molécule d'ammoniac. La probabilité de trouver le neutrino dans l'état $\nu_\mathrm{e}$ correspond à la probabilité de trouver l'atome d'azote à gauche du plan formé par les trois atomes d'hydrogène, c'est-à-dire $\mathrm{P_G}(t)$. Avec $t = \ell/c$,

$$\mathrm{P_e}(\ell) = \mathrm{P_G}\left(\frac{\ell}{c}\right) = \frac{1}{2}\left[1 + \cos\left(\frac{\Delta\mathrm{E}}{\hbar c}\,\ell\right)\right]$$

# X/ENS Chimie PC 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Christelle Serba (professeur en CPGE) ; il a été relu par Alexandre Herault (professeur en CPGE) et Laure-Lise Chapellet (docteur en chimie).

---

Cette épreuve a pour thème le monoxyde de carbone et ses applications en recherche et développement. L'énoncé est divisé en quatre parties, les trois premières portant principalement sur la chimie générale et la quatrième sur la chimie organique.

- Dans une première partie, la structure électronique du monoxyde de carbone est étudiée via ses orbitales moléculaires.
- La deuxième partie porte sur la liaison entre le monoxyde de carbone et un métal de transition au sein d'un complexe. L'énoncé étudie l'influence de la coordination sur la force de la liaison CO, principalement à l'aide de données issues de la spectroscopie infrarouge.
- La partie suivante regroupe différents documents à analyser abordant l'application médicale du monoxyde de carbone en s'attardant sur son mécanisme de libération dans l'organisme par de petites molécules appelées CORMs (CO-*releasing molecules*). L'étude porte sur la cinétique de la libération ainsi que sur la détermination du nombre de ligands carbonyle libérés à l'aide d'études spectroscopiques, UV-visible et infrarouge.
- Enfin, la dernière partie, représentant près de la moitié du sujet, traite de chimie organique : on y étudie différentes synthèses industrielles de l'ibuprofène, analgésique et anti-inflammatoire très courant. On utilise en particulier la chimie des carbonyles et l'activité catalytique des complexes.

Les deux premières parties sont très accessibles. Les questions sont proches du cours et le raisonnement très détaillé. Les deux dernières parties présentent, quant à elles, des questions plus délicates demandant une réflexion plus poussée et une très bonne maîtrise du programme. Il s'agit au final d'un excellent sujet d'entraînement.

# Indications

## Partie 1

4 Raisonner sur la symétrie que doivent présenter les orbitales de type $\pi$ et $\sigma$. Plus une OM présente de plans nodaux, plus elle est haute en énergie.

7 La présence d'un doublet non liant sur un atome donné peut se manifester par l'existence d'une OM non liante ou faiblement (anti)liante développée principalement sur cet atome.

## Partie 2

14 Discuter de la position relative des métaux de transition dans le tableau périodique pour comparer les énergies de leurs OA.

16 Calculer $k_{CO}$ grâce à la technique du champ de force de Cotton-Kraihanzel en considérant une géométrie octaédrique pour le complexe.

18 Utiliser la loi de Hooke et les réponses aux questions 16 et 17.

## Partie 3

21 Le chloroforme $CHCl_3$ joue à la fois le rôle de solvant et de réactif. Déterminer l'atome d'azote le plus nucléophile pour commencer le mécanisme.

22 Les trois groupements pyrazole sont équivalents dans le ligand tpm.

27 Appliquer la loi de Beer-Lambert sachant qu'elle est additive. Exprimer la concentration de Mb en fonction de celle de MbCO. Le coefficient d'extinction molaire de Mb peut être déterminé par lecture de l'absorbance à l'instant initial.

33 Déterminer comment le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale pour identifier l'ordre de la réaction.

## Partie 4

42 La fonction acide carboxylique peut être créée par addition d'un organomagnésien sur du dioxyde de carbone.

46 Le départ du dioxyde de carbone conduit d'abord à un énol qui est ensuite converti en aldéhyde grâce à l'équilibre céto-énolique.

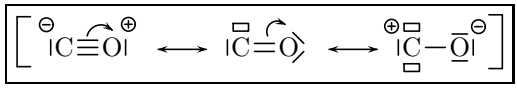
56 Deux des réactions à proposer sont hors-programme mais sont introduites dans le sujet. La troisième est une adaptation d'une réaction au programme appliquée aux composés carbonylés.

62 L'épimérisation nécessite une déprotonation en alpha du carbonyle.

# Des propriétés du monoxyde de carbone aux applications en recherche et développement

## 1. Structure électronique du monoxyde de carbone

**1** Il est possible de proposer ces trois formules mésomères pour le monoxyde de carbone :



**La formule la plus représentative est la première**, celle où tous les atomes respectent la règle de l'octet et où l'ordre de liaison est maximal.

> La troisième formule mésomère représente un très faible poids statistique dans la structure réelle. Il est habituel de présenter seulement les deux premières formules mésomères pour le monoxyde de carbone.

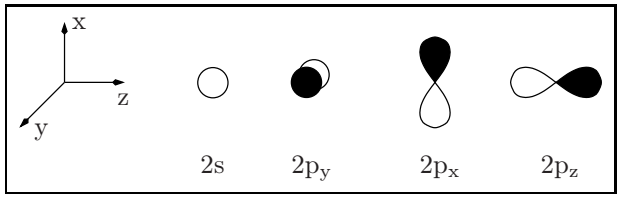
**2** D'après la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund, les configurations électroniques du carbone et de l'oxygène à l'état fondamental sont

$$\mathrm{C(Z{=}6)} : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

et

$$\mathrm{O(Z{=}8)} : 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

Les orbitales atomiques (OA) impliquées dans la liaison sont les orbitales de valence, c'est-à-dire les orbitales 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ du carbone et de l'oxygène :




**3** **L'électronégativité augmente de gauche à droite sur une ligne** du tableau périodique. Ainsi, l'oxygène, qui est à droite du carbone, est plus électronégatif et **ses orbitales sont donc plus basses en énergie que celles du carbone**.

**4** Les orbitales $\sigma$ présentent une symétrie axiale autour de l'axe internucléaire alors que les orbitales $\pi$ présentent une antisymétrie par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. En outre, plus les orbitales sont élevées en énergie, plus le nombre de plans nodaux augmente. Grâce à ces deux arguments, il est possible d'identifier les différentes orbitales moléculaires (OM) :

| Orbitales | Énergie (eV) | Attribution | Caractère liant |
|---|---|---|---|
| $4\sigma$ | 5,369 | A | antiliant |
| $\pi_x^*$ et $\pi_y^*$ | 1,227 | E et F | antiliant |
| $3\sigma$ | −13,120 | B | non liant |
| $\pi_x$ et $\pi_y$ | −16,902 | H et G | liant |
| $2\sigma$ | −22,096 | C | non liant |
| $1\sigma$ | −42,417 | D | liant |

Il reste à justifier le caractère liant, non liant, antiliant des OM en observant l'allure des orbitales moléculaires :

- Les OM liantes présentent une forte densité électronique entre les noyaux, ce que l'on retrouve dans les orbitales D, G et H.
- Les OM antiliantes présentent un plan nodal entre les noyaux, ce que l'on retrouve dans les orbitales A, E et F.
- Les OM non liantes présentent une faible densité électronique entre les noyaux et sont principalement développées vers l'extérieur, ce que l'on retrouve dans les orbitales B et C.

> Les OM H et E sont issues d'une interaction à deux orbitales entre les OA $2p_x(O)$ et $2p_x(C)$. Les OM G et F sont issues d'une interaction à deux orbitales entre les OA $2p_y(O)$ et $2p_y(C)$. Enfin, les OM A, B, C et D sont issues d'une interaction à quatre orbitales, entre les OA 2s(O), 2s(C), $2p_z(O)$ et $2p_z(C)$. Plus précisément,
>
> - l'orbitale A est principalement issue d'un recouvrement négatif entre les orbitales $2p_z(O)$ et $2p_z(C)$ mais également d'un recouvrement négatif entre les orbitales 2s(O) et 2s(C) : il s'agit d'une orbitale antiliante ;
> - l'orbitale B est principalement issue d'un recouvrement positif entre les orbitales $2p_z(O)$ et $2p_z(C)$ mais également d'un faible recouvrement négatif entre les orbitales 2s(O) et 2s(C) : l'OM B est faiblement liante, considérée comme non liante ;
> - l'orbitale C est principalement issue d'un recouvrement négatif entre les orbitales 2s(O) et 2s(C) mais également d'un faible recouvrement positif entre les orbitales $2p_z(O)$ et $2p_z(C)$ : l'OM C est faiblement antiliante, considérée comme non liante ;
> - l'orbitale D est principalement issue d'un recouvrement positif entre les orbitales 2s(O) et 2s(C) mais également d'un recouvrement positif entre les orbitales $2p_z(O)$ et $2p_z(C)$ : il s'agit d'une orbitale liante.

**5** D'après la question 2, le carbone apporte 4 électrons de valence et l'oxygène en apporte 6. Ainsi, on remplit les orbitales moléculaires du monoxyde de carbone par ordre d'énergie croissante, ce qui aboutit à la configuration

$$\boxed{\mathrm{CO} : (1\sigma)^2\ (2\sigma)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (3\sigma)^2}$$

**6** L'ordre de liaison est défini comme la demi-différence du nombre d'électrons peuplant des orbitales moléculaires liantes et le nombre d'électrons peuplant des orbitales moléculaires antiliantes. Dans le cas du monoxyde de carbone, d'après les questions 4 et 5, l'ordre de liaison vaut

$$\boxed{\mathrm{I} = \frac{6-0}{2} = 3}$$

L'ordre de liaison étant de 3, on retrouve que **la première formule mésomère décrite à la question 1 est bien la plus représentative** du monoxyde de carbone.

> En considérant les OM B et C comme (faiblement) liante et antiliante respectivement, on retrouve le même résultat :
>
> $$\boxed{\mathrm{I} = \frac{8-2}{2} = 3}$$