

PC
Physique · Modélisation · Chimie
2020

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

Claire BESSON
enseignant-chercheur à l'université

Gaëlle DUMAS
professeur agrégé

Vincent FREULON
professeur en CPGE

Raphaël GALICHER
enseignant-chercheur à l'université

Amélie GAY
ENS Lyon

Alexandre HERAULT
professeur en CPGE

Augustin LONG
professeur en CPGE

Étienne MARTEL
ENS Paris-Saclay

Tom MOREL
professeur en CPGE

Christelle NOVOA-SERBA
professeur en CPGE

Jean-Christophe TISSERAND
professeur en CPGE

Sommaire thématique de physique

2015 – 2020

e3a MP Physique et Chimie																				
e3a PC Physique et Chimie																				
e3a PSI Physique et Chimie	•	•			•		•					••								
CCINP MP Physique			•	••	••		•••				•••	•••	•••	••						••
CCINP MP Physique et Chimie	••	••			•		••				•	••								•
CCINP PC Physique	••	•		•	••		•••	••		•	••	••	••	••						
CCINP PC Modélisation Phys-Chimie	•	••		•			••											•	•••	
CCINP PSI Physique et Chimie	••	••		•	•••	••	••	••	••	•	••	••	•							
CCINP PSI Modélisation numérique	•	••			••	••	•	••			••									••
Centrale MP Physique et Chimie 1	••	••	•	•	••		•••				••								••	
Centrale MP Physique et Chimie 2	•	•		••	•		••				••	••	••						•	
Centrale PC Physique 1	•			••	•		•	••		••	••	••	••	••					••	
Centrale PC Physique 2	••	•	•	••	•		••	••	••	••	••			••	••				••	
Centrale PSI Physique et Chimie 1	••	••		••	••	••	••	••			••									
Centrale PSI Physique et Chimie 2	•••	••			••	•	••	••	••	•	••	•								
Mines MP Physique 1	••	•			••		••			••	••	••	••	•					•	
Mines MP Physique 2	••	•	••	••	•		••				••			••	•				••	
Mines PC Physique 1	••	•			••		••	••		••	••	••	••	•						
Mines PC Physique 2	••	•		•			••	••	••	••	••	••	••	••	••				••	
Mines PSI Physique 1	•	•			••		••	••	••	••	••	••	••	•						
Mines PSI Physique 2	•				••	••	••	••	••	••	••	••	••							
X/ENS MP Physique	••		•				•••			•	••	••								
X/ENS MP Physique et SI	•	•			••		•••			•	•	••	••						•	
X/ENS PC Physique A	••				•		•••		•	•	••	••	••	••					••	
X/ENS PC Physique B				••			••	••	••	••	••	••							•	
X/ENS PSI Physique	•	•		••	••	•	••			••	•								•	
X/ENS PSI Physique-Modélisation	•	•		•	••	••	••	••	••		•									••
	Thermodynamique générale	Phénomènes diffusifs	Physique statistique	Électrostatique et magnéto-statique	Électronique	Conversion de puissance	Mécanique du point et du solide	Mécanique des fluides	Ondes mécaniques et sonores	Électromagnétisme	Optique	Physique quantique	Informatique pour tous							

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
CONCOURS COMMUN INP			
Physique	Aspects physiques dans l'aviation. <i>mécanique des fluides, thermodynamique, mécanique, électrostatique</i>	11	25
Modélisation Physique et Chimie	Calcul de la contribution de la rotation interne du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane. <i>chimie organique, mécanique quantique, analyse numérique</i>	45	60
Chimie	Synthèse de la (+)-synargentolide. Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 . <i>chimie organique, thermodynamique, cinétique chimique, orbitales moléculaires, oxydoréduction</i>	71	87
CENTRALE-SUPÉLEC			
Physique 1	Étude de la force de van der Waals. <i>dipôles électrostatiques, mécanique du point, mécanique quantique, électromagnétisme, lasers</i>	109	117
Physique 2	Du neuf dans les sillages. <i>mécanique des fluides, mécanique du point, incertitudes de mesures, bilan énergétique, optique géométrique, optique physique, acoustique</i>	138	148
Chimie	Biomimétisme. <i>solutions aqueuses, cinétique chimique, chimie organique</i>	171	187

MINES-PONTS

Physique 1	Au temps des Mayas. <i>ondes, électronique, thermodynamique, optique</i>	210	221
Physique 2	Microscopie optique. <i>mécanique, physique ondulatoire, optique géométrique, lasers</i>	233	243
Chimie	Synthèse totale de la fusarisétine A. Le cobalt aux degrés d'oxydation +II et +III. <i>chimie organique, orbitales moléculaires, chimie de coordination, solutions aqueuses, diagramme E-pH, cristallographie, cinétique chimique</i>	260	283

POLYTECHNIQUE-ENS

Physique A	La lumière ralentie. <i>mécanique, électromagnétisme, physique quantique</i>	305	312
Physique B	Ondes de gravité dans un fluide. <i>mécanique des fluides, mécanique, ondes</i>	325	333
Chimie	Synthèse d'un complexe de platine (II). Synthèse d'un alcaloïde. <i>solutions aqueuses, cinétique chimique, thermodynamique, chimie organique, orbitales moléculaires, chimie de coordination</i>	349	367

FORMULAIRES

Constantes chimiques	388
Constantes physiques	391
Formulaire d'analyse vectorielle	392
Classification périodique	396

SESSION 2020



PC2P

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE**Lundi 4 mai : 14 h - 18 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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
 - Ne pas utiliser de correcteur.
 - Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
-

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé d'un problème constitué de trois parties indépendantes.

Leurs poids respectifs sont approximativement de :

40 % pour la **partie I**

19 % pour la **partie II**

41 % pour la **partie III**

PROBLÈME

De la physique de l'aéronef

Ce problème aborde certains aspects de la physique appliqués à un avion dans trois parties indépendantes. Dans la **partie I**, on s'intéresse à la mécanique du vol avec trois sous-parties indépendantes. Après avoir précisé des généralités dans la **sous-partie I.1**, on étudie la trajectoire d'un avion dans la **sous-partie I.2** puis le décollage d'un avion dans la **sous-partie I.3**. La **partie II** aborde des problématiques d'instrumentation et est constituée de deux sous-parties indépendantes avec des études théoriques du tube de Pitot (**sous-partie II.1**) et de la mesure du givre (**sous-partie II.2**). Enfin, la **partie III** traite de la propulsion. On calcule d'abord la force de propulsion (**sous-partie III.1**), puis on aborde l'étude du cycle thermodynamique de Brayton pour un turboréacteur simple flux (**sous-partie III.2**), et on termine par le fonctionnement de la tuyère (**sous-partie III.3**).

Les effets de la gravité sur l'air seront négligés dans l'ensemble du problème.

Partie I - Mécanique du vol

La **figure 1** représente un schéma simplifié des principales caractéristiques géométriques du profil d'une aile d'avion. L'extrados est la surface supérieure du profil et l'intrados est la surface inférieure du profil. La distance L entre le bord d'attaque et le bord de fuite est appelée corde du profil.

On travaille dans le référentiel de l'aile. Dans ce référentiel, loin de l'aile, la vitesse de l'air est notée \vec{v}_∞ . L'angle entre la corde et \vec{v}_∞ est l'angle d'incidence i . La vitesse de l'avion par rapport à l'air est notée \vec{V}_a avec $V_a = \|\vec{V}_a\| = \|\vec{v}_\infty\| = v_\infty$.

Dans cette partie, la vitesse de l'avion sera suffisamment faible devant la célérité du son dans l'air pour considérer l'air en écoulement incompressible.

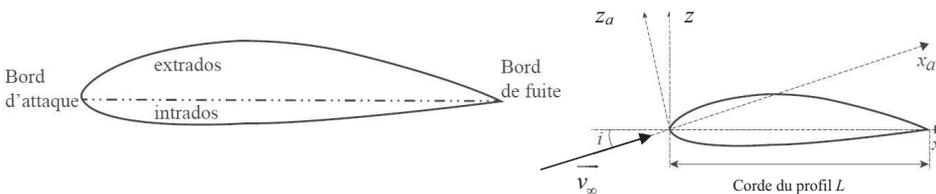


Figure 1 - Caractéristiques géométriques du profil d'une aile d'avion

I.1 - Généralités

- Q1.** Définir la notion de ligne de courant associée aux particules de fluide. Est-ce une description de nature eulérienne ou lagrangienne ?
- Q2.** Dans la **figure 2** sont représentées les lignes de courant pour un profil donné. En analysant ces lignes de courant, expliquer pourquoi l'écoulement stationnaire de l'air, supposé parfait, homogène et incompressible, génère une force de portance de l'avion.

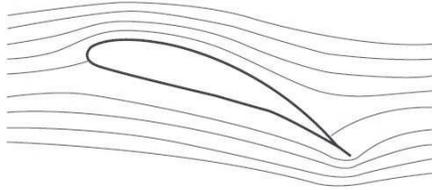


Figure 2 - Lignes de courant autour du profil d'une aile d'avion

- Q3.** En pratique, pour étudier la répartition de pression P le long de l'intrados et de l'extrados, on définit une pression adimensionnée appelée coefficient de pression :

$$C_p = \frac{P - P_\infty}{\frac{1}{2} \cdot \rho_\infty \cdot v_\infty^2},$$

où P_∞ , ρ_∞ et v_∞ sont respectivement la pression, la masse volumique et la vitesse de l'écoulement incident loin de l'aile. On représente C_p pour l'intrados et l'extrados en fonction de x/L la position par rapport à la corde (**figure 3**). Justifier à quelle courbe, C_{p1} ou C_{p2} , on associe l'intrados et l'extrados.

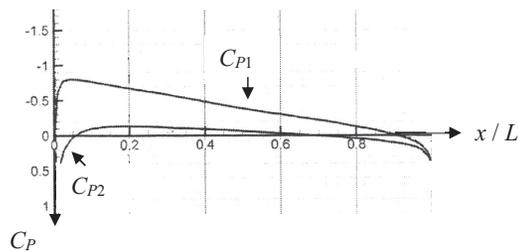


Figure 3 - Coefficient de pression sur l'intrados et l'extrados

- Q4.** Pourquoi observe-t-on toujours $C_p \leq 1$?

CCINP Physique PC 2020 — Corrigé

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

Cette épreuve traite de la physique d'un aéronef. Elle est divisée en trois parties relativement indépendantes qui peuvent être étudiées séparément.

- La première partie s'intéresse à la physique des ailes d'avion. Elle propose d'étudier les forces de portance et de traînée ainsi que les notions de finesse et de polaire, qui sont spécifiques à l'aérodynamique. Ces questions font appel à des connaissances générales en mécanique des fluides.
- La deuxième partie traite de l'instrumentation dans un avion. Dans un premier temps, un appareil permettant de déterminer la vitesse de l'avion, appelé tube de Pitot, est analysé. Dans une seconde sous-partie, un condensateur plan modifié, permettant de détecter la présence d'une couche de glace et de mesurer son épaisseur, est étudié à l'aide des lois de l'électrostatique.
- La troisième partie se concentre sur la propulsion de l'avion en étudiant un turboréacteur d'un point de vue thermodynamique et dynamique. La force propulsive est calculée à l'aide d'un bilan de quantité de mouvement et le fonctionnement du turboréacteur est modélisé par un cycle de Brayton. Enfin, la dynamique d'une tuyère est développée dans une dernière sous-partie.

Ce sujet est intéressant et constitue un excellent moyen de réviser de nombreuses parties des programmes de première et deuxième années. Sa difficulté est raisonnable mais il nécessite de faire preuve d'initiative car, dans de nombreuses questions, l'énoncé ne précise pas en fonction de quels paramètres la grandeur physique recherchée doit être exprimée.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Penser à utiliser la relation de Bernoulli sur une ligne de courant.
- 3 Utiliser le théorème de Bernoulli sur une ligne de courant.
- 6 Se souvenir que l'intégrale s'interprète comme l'aire sous la courbe d'une fonction.
- 9 La consommation de kérosène est le critère principal lors d'un vol.
- 10 Appliquer le principe fondamental de la dynamique à l'avion lorsque le mouvement est rectiligne uniforme.
- 15 Dessiner au préalable un schéma du vol entre A et B en ajoutant la vitesse du vent \vec{v}_v et les vitesses de l'avion à l'aller \vec{V}_a et au retour \vec{V}_r .
- 16 Utiliser le théorème de l'énergie cinétique entre le départ et l'instant où l'avion quitte le sol.

Partie II

- 18 Utiliser la loi de Bernoulli sur deux lignes de courant bien choisies.
- 21 Calculer le champ électrique à l'aide du théorème de Gauss après avoir fait une étude des symétries et des invariances de la distribution de charge.
- 22 Déterminer la capacité C du condensateur en utilisant le lien entre le champ électrostatique et la différence de potentiel.

Partie III

- 27 Utiliser la définition de la dérivée d'une fonction.
- 30 Penser au principe des actions réciproques ou à la troisième loi de Newton.
- 32 Calculer la pression P_2 à l'aide de la loi de Laplace.
- 34 Penser que le travail fourni à la turbine est l'opposé de celui reçu par l'air de la part du compresseur.
- 36 Utiliser la définition de la puissance d'une force.
- 39 Appliquer la loi de Laplace pour déterminer la relation entre la pression $P(x)$ et la masse volumique $\rho(x)$ au niveau de l'abscisse x .
- 40 Trouver le profil de la tuyère à l'aide de la conservation du débit massique D_m .
- 42 Utiliser la conservation du débit massique.
- 43 Relier la pression P_e et la masse volumique ρ_e à la température T_e à l'aide de la loi des gaz parfaits.

PARTIE I - MÉCANIQUE DU VOL

1 En mécanique des fluides, une ligne de courant est, par définition, une ligne de champ de vitesse $\vec{v}(M, t)$ du fluide. Elle correspond à un lieu de points M tels que la vitesse soit colinéaire au vecteur déplacement élémentaire $d\vec{OM}$. Ainsi

$$\vec{v}(M, t) \wedge d\vec{OM} = \vec{0}$$

Cette notion correspond à une description **eulérienne** de l'écoulement du fluide car elle fait appel au champ de vitesse $\vec{v}(M, t)$.

Une description lagrangienne correspond à une description avec les trajectoires d'une particule fluide, ce qui se confond avec la description eulérienne si l'écoulement est stationnaire, c'est-à-dire si le champ de vitesse $\vec{v}(M, t)$ ne dépend pas explicitement du temps t .

2 Si l'air, assimilé à un fluide parfait, est en écoulement incompressible, stationnaire et homogène, l'équation de Bernoulli s'écrit sur une ligne de courant

$$\frac{1}{2} \rho v^2 + P + \rho g z = C_\infty$$

où P est la pression de l'air en un point de la ligne de courant, ρ la masse volumique en ce point, v la vitesse de l'écoulement et C_∞ une constante déterminée loin de l'aile d'avion. Sachant que les effets de la gravité sont négligés dans l'ensemble de cette partie, on a simplement

$$\frac{1}{2} \rho v^2 + P = C_\infty$$

La constante C_∞ est alors identique pour toutes les lignes de courant. Or, les lignes de courant au niveau de l'extrados sont plus resserrées que les lignes de courant au niveau de l'intrados. La vitesse v_E au niveau de l'extrados est, par conséquent, supérieure à la vitesse v_I au niveau de l'intrados. Puisque $\rho v_E^2/2$ est supérieur à $\rho v_I^2/2$, on en déduit, d'après la relation de Bernoulli, que la pression P_I sous l'aile est globalement supérieure à la pression P_E sur l'aile, d'où l'existence d'**une force de portance ascendante** à cause de cette différence de pression.

3 Il faut faire attention à l'orientation de l'axe des ordonnées dans cette question. En effet, l'axe est orienté vers le bas sur la figure.

D'après la question 2, la relation de Bernoulli sur une ligne de courant est

$$\frac{1}{2} \rho v^2 + P = C_\infty = \frac{1}{2} \rho_\infty v_\infty^2 + P_\infty$$

où ρ_∞ , P_∞ et v_∞ sont respectivement la masse volumique, la pression et la vitesse de l'écoulement loin de l'aile. Par conséquent, le coefficient de pression C_p s'écrit de façon équivalente sous la forme

$$C_p = \frac{P - P_\infty}{\rho_\infty v_\infty^2/2} = 1 - \frac{\rho v^2}{\rho_\infty v_\infty^2}$$

L'écoulement étant homogène, la masse volumique est uniforme et on aboutit à

$$C_p = 1 - \frac{v^2}{v_\infty^2}$$

D'après la question précédente, la vitesse v_E au niveau de l'extrados est globalement supérieure à la vitesse v_I au niveau de l'intrados. Ainsi

$$\frac{v_E^2}{v_\infty^2} > \frac{v_I^2}{v_\infty^2}$$

et

$$1 - \frac{v_E^2}{v_\infty^2} < 1 - \frac{v_I^2}{v_\infty^2}$$

Le coefficient de pression de l'extrados est par conséquent inférieur à celui de l'intrados. En conclusion, C_{p1} renvoie à l'extrados et C_{p2} à l'intrados.

4 D'après la question 3, le coefficient de pression s'écrit sous la forme

$$C_p = 1 - \frac{v^2}{v_\infty^2}$$

Puisque v^2/v_∞^2 est toujours positif ou nul, on en déduit que

$$C_p \leq 1$$

5 Les dimensions d'une vitesse, d'une masse volumique, d'une surface et d'une force sont les suivantes

$$[v_\infty] = \text{L.T}^{-1} \quad [\rho_\infty] = \text{M.L}^{-3} \quad [S_{\text{ref}}] = \text{L}^2 \quad [F_z] = \text{M.L.T}^{-2}$$

Ainsi, la dimension du coefficient de portance est

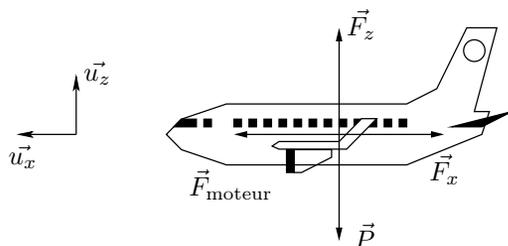
$$C_z = \frac{[F_z]}{[S_{\text{ref}} \rho_\infty v_\infty^2]} = \frac{\text{M.L.T}^{-2}}{\text{L}^2 \times \text{M.L}^{-3} \times (\text{L.T}^{-1})^2} = 1$$

En conclusion, le coefficient de portance C_z est sans dimension.

6 Puisque le coefficient de portance C_z est calculé en intégrant la différence des coefficients de pression entre l'intrados et l'extrados, plus cette différence est marquée plus la valeur du coefficient de portance est importante. Or, sur la figure 5, la différence entre les coefficients de pression est plus grande pour une inclinaison de 6° que pour une inclinaison de 2° . Ainsi, le coefficient de portance avec une inclinaison de 6° est plus élevée qu'avec une inclinaison de 2° .

7 D'après la question 6, en augmentant l'inclinaison, on augmente le coefficient de portance. Ainsi, pour faire décoller l'avion, le pilote doit sortir les volets pour augmenter la force de portance.

8 Comme on peut le voir ci-dessous, lors d'un vol en palier, quatre forces s'exercent sur l'avion pour maintenir à la fois son vecteur vitesse et son altitude constants.



CCINP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Gaëlle Dumas (professeur agrégé); il a été relu par Virgile Andreani (ENS Ulm) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Ce sujet propose l'étude de la contribution de la rotation interne du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane en considérant différents modèles : celui de la rotation libre, celui de l'oscillateur harmonique et celui de la rotation empêchée.

- La première partie de cette épreuve concerne l'étude des conformations de l'éthane, en particulier le lien entre l'évolution de l'énergie potentielle associée à la rotation du groupe méthyle et la géométrie de la molécule dans l'espace. Cette partie est très courte et ne présente pas de difficulté particulière hormis une imprécision dans l'énoncé sur la définition de l'angle qui paramétrise la rotation du groupe méthyle.
- Dans la seconde partie, beaucoup plus longue, on s'intéresse au calcul de la contribution du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane. On considère d'abord le modèle de la rotation libre dans lequel cette contribution dépend du moment d'inertie du groupe méthyle en rotation autour de la liaison C – C. Ensuite, le modèle de l'oscillateur harmonique est utilisé pour obtenir la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule. Une simplification de l'équation de Schrödinger est d'abord faite, puis une méthode numérique, dite de Numerov, est utilisée pour résoudre cette équation. Les questions finales permettent de comparer les modèles.

Cette épreuve utilise des notions de chimie organique, de mécanique quantique et de résolution numérique d'équations différentielles. Elle ne demande qu'une bonne connaissance du cours et des techniques usuelles. Les études analytiques des modèles de la rotation libre et de l'oscillateur harmonique sont assez calculatoires, il faut donc être méthodique pour ne pas perdre le fil des calculs. La partie d'analyse numérique est d'une difficulté raisonnable et l'utilisation de la librairie `numpy` est encouragée sans toutefois être exigée par l'énoncé; les codes demandés peuvent être écrits sans l'utiliser, mais il faut être cohérent tout au long de l'épreuve sur les types de variables utilisés. Deux questions d'algorithmique permettent d'expliquer les méthodes en français ou en pseudo-code avant d'écrire le code proprement dit.

INDICATIONS

Partie I

- 3 Attention à ne pas se laisser déstabiliser par l'angle de torsion qui n'est pas défini dans l'énoncé et par la courbe de l'évolution de l'énergie potentielle qui est décalée par rapport à celle vue généralement en cours.

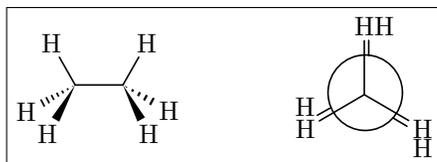
Partie II

- 5 Ne pas oublier de comparer des valeurs qui ont la même unité.
- 7 Faire un schéma permet d'expliquer simplement le calcul effectué.
- 10 Il faut justifier l'indépendance de la fonction d'onde Ψ par rapport à r et z .
- 13 Dans cette question, il faut veiller à utiliser la variable x et non la variable ξ .
- 14 Dans cette question, comme dans la question suivante, les formules de Taylor doivent être écrites proprement, en précisant bien l'ordre à laquelle on les utilise, avant de passer à la discrétisation.
- 22 Dans cette question on peut utiliser la fonction `np.linspace` donnée en annexe ou remplir itérativement le tableau.
- 23 Attention à bien démontrer l'égalité des valeurs des tableaux, grâce à la parité de la fonction d'onde.
- 25 Ici et dans la question 27 un algorithme est demandé, il ne faut donc pas écrire du code Python.

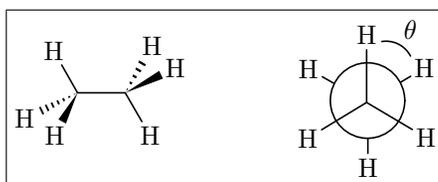
I. ÉTUDE DES CONFORMATIONS DE LA MOLÉCULE D'ÉTHANE

1 Deux espèces dont la structure diffère par rotation autour de liaisons simples sont des **stéréoisomères de conformation**.

2 Pour la conformation éclipsée ($\theta = 0$), les représentations de Cram (à gauche) et de Newman (à droite) sont



Pour la conformation décalée ($\theta = 60^\circ$), les représentations sont



3 Les variations d'énergie potentielle observées proviennent de l'évolution de la **gêne stérique** lorsque θ varie : plus les liaisons C–H sont proches, plus les nuages électroniques se repoussent. Les minima correspondent à la conformation la plus stable, la conformation **décalée**, alors que les maxima correspondent, eux, à la conformation **éclipsée** qui est la moins stable.

L'angle de torsion n'est pas parfaitement défini dans l'énoncé. C'est usuellement l'angle dièdre représenté sur le schéma de la figure précédente. L'énergie potentielle est donc normalement maximale à $\theta = 0$. La courbe de l'énoncé devrait être décalée de 60° sur l'axe des abscisses.

4 On lit sur la courbe que la barrière d'énergie potentielle est de **11,2 kJ.mol⁻¹**. Le phénomène est périodique de période **120°**. L'énergie potentielle évolue sinusoidalement entre 0 et V_{\max} autour de la valeur moyenne $V_{\max}/2$ et avec une périodicité de $2\pi/3$, ce qui donne une expression de la forme

$$V = \frac{V_{\max}}{2} (1 + \cos 3\theta)$$

Cette expression ne correspond pas rigoureusement à la représentation erronée de l'énoncé mais c'est celle qui correspond avec le maximum en $\theta = 0$. Si l'on veut donner l'équation de la courbe de l'énoncé, il faut décaler de $\pi/3$:

$$V = \frac{V_{\max}}{2} \left[1 + \cos \left(3 \left(\theta - \frac{\pi}{3} \right) \right) \right]$$

II. CONTRIBUTION DE LA ROTATION INTERNE DU GROUPE MÉTHYLE À L'ENTROPIE DE LA MOLÉCULE D'ÉTHANE

5 On calcule numériquement

$$V_{\max} = 11,2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 11,2 \cdot 10^3 / N_A = 1,86 \cdot 10^{-20} \text{ J (.molécule}^{-1}\text{)}$$

- à $T = 100 \text{ K}$, $k_B T = 1,38 \cdot 10^{-21} \text{ J} < V_{\max}$: à très basse température, la rotation est empêchée ;
- à $T = 2000 \text{ K}$, $k_B T = 2,76 \cdot 10^{-20} \text{ J} > V_{\max}$: à très haute température, la rotation est libre.

On peut aussi faire ce raisonnement en exprimant les énergies en J.mol^{-1} . Dans ce cas à $T = 100 \text{ K}$, $k_B T = 1,38 \cdot 10^{-21} \times N_A = 0,831 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et à $T = 2000 \text{ K}$, $k_B T = 2,76 \cdot 10^{-21} \times N_A = 16,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces valeurs sont alors à comparer directement avec $V_{\max} = 11,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour conclure sur la possibilité ou non de la rotation.

6 L'atome de carbone du groupe méthyle se situe sur l'axe de rotation de ce groupe, confondu avec l'axe de la liaison C-C. La distance r_C entre cet atome et sa projection orthogonale sur l'axe de rotation est donc nulle. Ainsi, l'atome de carbone ne contribue pas au moment d'inertie du groupe méthyle.

Ce raisonnement suppose que l'atome de carbone est un point matériel, de rayon nul. En toute rigueur, cet atome a un rayon fini et a donc un moment d'inertie non nul par rapport à l'axe de rotation. Cependant, le rayon du noyau de l'atome de carbone (qui concentre toute la masse de l'atome) est très petit par rapport à la distance r_H entre un atome d'hydrogène du groupe méthyle et l'axe de rotation. Si on prend une taille caractéristique de l'ordre de 10^{-15} m pour le rayon du noyau de l'atome de carbone, on peut calculer le moment d'inertie I_C de l'atome de carbone comme celui d'une boule pleine de masse $m_C = 12 \times 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$:

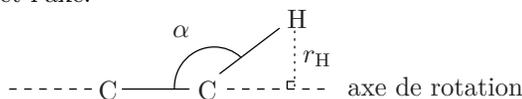
$$I_C = \frac{2}{5} m_C R^2 = 0,4 \times 1,99 \cdot 10^{-26} \times 10^{-30} = 7,96 \cdot 10^{-57} \text{ kg.m}^2$$

Le moment d'inertie de l'atome de carbone est donc non nul mais négligeable devant celui des atomes d'hydrogène du groupe méthyle que l'on calcule dans la question suivante.

7 Le groupe méthyle contient 3 atomes d'hydrogène équivalents, son moment d'inertie s'écrit alors, en notant m la masse d'un atome d'hydrogène et r_H la distance d'un de ces atomes à l'axe de rotation,

$$I = 3 m r_H^2$$

Sur le dessin suivant, l'angle C-C-H vaut $\alpha = 111,4^\circ$, ce qui permet de déterminer l'angle entre C-H et l'axe.



Finalement, le moment d'inertie du groupe méthyle vaut numériquement

$$I = 3 \times 1,6737 \cdot 10^{-27} \times (0,1094 \cdot 10^{-9} \times \sin(180 - 111,4))^2 = 5,209 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

Attention aux chiffres significatifs : la valeur de l'angle C-C-H en possédant quatre, il n'en faut donc pas plus pour exprimer le moment d'inertie.

CCINP Chimie PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (enseignant-chercheur à l'université); il a été relu par Augustin Long (professeur en CPGE) et Alexandre Hérault (professeur en CPGE).

Ce sujet est composé de deux parties de tailles approximativement égales. La première est un problème typique de chimie organique centré sur la synthèse d'un composé naturel, la (+)-synargentolide B. La seconde s'intéresse au tétrahydroborate de sodium, connu comme un réducteur des groupes carbonyle mais étudié ici sous l'angle de ses propriétés énergétiques.

- La première partie comprend plusieurs questions très classiques de stéréochimie et de spectroscopie IR et RMN. Seuls deux mécanismes de réaction doivent être entièrement développés. Cependant, une solide connaissance des réactions courantes est nécessaire pour répondre aux questions demandant une séquence réactionnelle de plusieurs étapes. Une attention particulière est également portée à la pratique expérimentale.
- La deuxième partie est organisée en plusieurs blocs indépendants faisant appel à des notions d'électrochimie, de thermochimie, de cinétique, de cristallographie et d'atomistique. Les questions 30, 31 et 42 de cette partie ne sont pas formulées de manière très rigoureuse et demandent un effort d'interprétation pour arriver à une solution raisonnable. Les questions 47 à 50, concernant les orbitales moléculaires de différents borohydrures, sont très peu dirigées et présentent elles aussi certaines imprécisions dans leur formulation.

À l'exception des questions 47 à 50, ce sujet très abordable reste assez proche du cours. Comme souvent pour les sujets de CCINP, il est assez long et fait appel à de nombreux concepts, ce qui en fait un bon outil pour réviser l'ensemble du programme de première et de deuxième année.

INDICATIONS

Partie 1

- 6 L'avancement volumique de la réaction est simplement égal à la concentration du β -D-ribopyranose. Il est également nécessaire d'introduire plusieurs autres paramètres expérimentaux, par exemple la concentration initiale en α -D-ribopyranose.
- 7 Certaines espèces peuvent servir de solvant aussi bien que de réactif.
- 13 Penser aux pKa respectifs d'une amine et d'un alcool.
- 16 L'utilité de LiAlH_4 n'est pas limitée à la réduction des groupes carbonyle. Un ion hydrure peut également intervenir dans une réaction de substitution nucléophile.
- 19 Ne pas oublier de protéger les fonctions acides pour éviter la protonation de l'organomagnésien.
- 20 Question peu claire. On peut sans doute rester très descriptif.
- 22 L'emploi d'un réactif énantiopur peut aussi augmenter un excès diastéréomérique.

Partie 2

- 26 Les électronégativités du bore et de l'hydrogène sont fournies en fin d'énoncé.
- 30 Bien que l'énoncé demande de calculer l'énergie massique de combustion, on pourra supposer que la transformation a lieu à pression constante et se limiter au calcul de l'enthalpie massique de combustion.
- 31 Même chose qu'à la question 30.
- 34 Le signe de l'entropie standard de réaction et l'optimisation de la réaction sont deux questions complètement indépendantes.
- 37 Une molécule tétraédrique de type AX_4E_0 peut être assimilée à une sphère de rayon $r = r_A + 2r_X$.
- 39 Il est normal de trouver une valeur qui paraît très élevée.
- 42 On pourra considérer que les activités de toutes les espèces chimiques présentes sont égales à l'unité.
- 47 Deux orbitales de fragments interagissent si leurs énergies sont proches et leur recouvrement est non nul.
- 48 On ignore l'orbitale 1s du bore, trop basse en énergie et trop contractée autour du noyau pour intervenir dans la formation de liaisons.
- 50 Ne pas hésiter à être imaginatif : de nombreuses géométries sont raisonnablement envisageables.

1. SYNTHÈSE DE LA (+)-SYNARGENTOLIDE

1 La (+)-synargentolide B est **dextrogyre** : une solution de cette molécule fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement dans le sens horaire pour un observateur recevant le faisceau lumineux. Cette propriété est due à la **chiralité** de la molécule, qui est non superposable à son image dans un miroir, par suite de la présence dans sa structure d'atomes de carbone asymétriques et de l'absence d'un plan ou d'un centre de symétrie.

Une molécule peut présenter plusieurs atomes de carbone asymétriques et être néanmoins achirale : c'est le cas par exemple d'un composé *meso*. Il existe aussi d'autres types de chiralité que ceux résultant de la présence d'un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques, comme la chiralité axiale, dont un exemple est le (*R*)-binol introduit à la question 22.

2 L'acide (*S*)-lactique, l'acide (2*S*,3*S*)-tartrique et le D-mannitol sont des molécules naturelles qui peuvent être facilement obtenues sous formes d'**énantiomères purs**. Le chimiste les utilisant comme produits de départ pour la formation de la synargentolide B peut obtenir ce composé sous forme d'un unique énantiomère à condition d'employer des **réactions diastéréosélectives** ; au moins une étape énantiosélective serait nécessaire en partant d'un mélange racémique ou d'une molécule achirale.

3 Le nom systématique du ribose, sous sa forme linéaire et en ignorant les descripteurs de chiralité, est 2,3,4,5-tétrahydroxypentanal. La configuration des atomes de carbone asymétriques, numérotés à partir de la fonction aldéhyde, suit les règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog :

pour C², $-OH > -C^1HO > -C^3HOH- > H$

C² est de stéréodescripteur *R*.

pour C³, $-OH > -C^2H(OH)-C^1HO > -C^4H(OH)-C^5H_2(OH) > H$

C³ est de stéréodescripteur *R*.

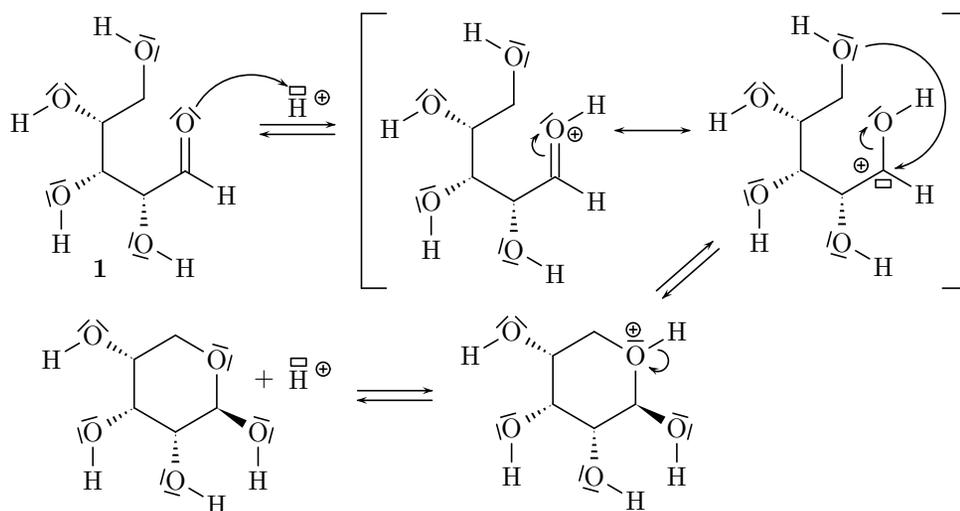
pour C⁴, $-OH > -C^3H(OH)- > -C^5H_2(OH) > H$

C⁴ est de stéréodescripteur *R*.

Le nom du ribose linéaire est donc, en nomenclature systématique,

(2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-tétrahydroxypentanal

4 Les dérivés cycliques du ribose sont obtenus par des réactions d'**hémiacétalisation** impliquant la fonction aldéhyde et la fonction alcool portée par le carbone C⁴ (formation des furanoses) ou par le carbone C⁵ (formation des pyranoses). Le mécanisme de cette réaction est représenté ci-dessous dans le cas particulier de la formation du β-D-ribofuranose :

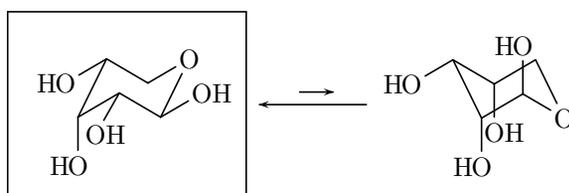


La réaction d'addition nucléophile de la fonction alcool sur la fonction aldéhyde n'est pas parfaitement diastéréosélective. L'addition sur la face inférieure donne le β -D-ribofuranose, ci-dessus. L'addition sur la face supérieure donne l' α -D-ribofuranose, produit minoritaire.

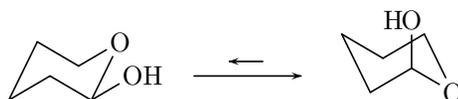
5 L' α -D-ribofuranose et le β -D-ribofuranose sont **diastéréoisomères**.

Les deux composés ne diffèrent que par la stéréochimie d'un unique atome de carbone (C^1) : ce cas particulier de diastéréoisomérisation est appelé épimérie ; l' α et le β -D-ribofuranose sont épimères.

Des deux conformations chaise du β -D-ribofuranose représentées ci-dessous, celle de gauche est la plus stable, parce qu'une **majorité des groupes hydroxyle sont en position équatoriale**.



En réalité, la question est quelque peu plus difficile à trancher que ne le suggère l'énoncé. En effet, lorsqu'un hétéroatome (ici l'oxygène) est substitué dans un cyclohexane, les groupes adjacents à cet hétéroatome ont tendance à préférer la position axiale plutôt que la position équatoriale à laquelle on s'attendrait pour des raisons stériques (effet anomérique). Par exemple, dans l'équilibre ci-dessous, le conformère le plus stable est celui de droite.



Centrale Physique 1 PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Étienne Martel (doctorant en physique); il a été relu par Jean-Christophe Tisserand (professeur en CPGE) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Ce problème est consacré à la mesure de la force de van der Waals s'exerçant entre deux atomes de rubidium. Chaque partie développe un point théorique permettant d'affiner la description des atomes de Rydberg utilisés pour cette expérience. Le sujet parcourt une vaste gamme de modélisations d'un atome.

- La première partie s'ouvre avec des résultats proches du cours concernant les dipôles électrostatiques. Les premières questions permettent de tester la connaissance du cours et introduisent la notion de polarisabilité avant de présenter la force de van der Waals dont la mesure est le but du sujet.
- La partie II traite des atomes de Rydberg qui ont été utilisés pour l'expérience, l'objectif premier étant de comprendre comment ils peuvent acquérir un moment dipolaire. La première sous-partie traite du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène tandis que la seconde permet d'élargir ce modèle au cas d'un atome hydrogénoïde. Enfin, la dernière sous-partie est composée d'une question ouverte qui permet de faire le lien avec les atomes de Rydberg.
- La dernière partie de ce sujet débute avec le modèle de l'électron élastiquement lié soumis à un champ extérieur, l'objectif étant d'étudier les transferts de puissance mis en jeu avant de se poursuivre avec la description d'un piège atomique de type pince optique en revenant sur quelques points de cours concernant les lasers. La fin du sujet se concentre sur l'interprétation de l'expérience qui a permis la mesure des forces de van der Waals.

Ce problème est peu calculatoire mais demande beaucoup de réflexion sur les interprétations physiques. Il permet de travailler efficacement la partie de cours sur les moments dipolaires en électrostatique. Une partie non négligeable du problème est consacrée à l'étude d'un oscillateur harmonique amorti, en y ajoutant quelques notions d'électromagnétisme. Une bonne connaissance du cours sur les lasers est également indispensable pour traiter la dernière partie. Enfin, le sujet nécessite une bonne compréhension des modèles atomiques rencontrés dans le cours et dans les TD pendant l'année (modèle de Thomson, modèle de Bohr, modèle de l'électron élastiquement lié), ainsi que quelques points de mécanique quantique.

INDICATIONS

Partie I

- 6 Pour justifier le signe de α , il faut réfléchir au déplacement des charges présentes dans l'atome sous l'effet du champ électrique extérieur.
- 7 Commencer par calculer le champ électrique produit par le noyau grâce aux deux premières hypothèses du modèle de Thomson.
- 11 Travailler avec les deux dipôles disposés sur un même axe permet d'ignorer les dépendance en θ et de se ramener à une situation unidimensionnelle.
- 12 Réutiliser l'expression du champ précédemment trouvée et remplacer \vec{p}_2 par son expression en fonction de \vec{E}_1 .

Partie II

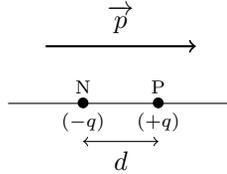
- 15 Utiliser la conservation de l'énergie mécanique.
- 23 Exploiter la configuration électronique dans l'état fondamental.
- 24 Modéliser l'atome comme une boule de rayon r_n , puis comparer son diamètre à la largeur d de la fente pour conclure sur la capacité de l'atome à traverser la fente.

Partie III

- 29 Utiliser les complexes permet de répondre à cette question efficacement.
- 31 Interpréter le terme dissipatif, incarné par γ , avec une force. La puissance absorbée par l'atome correspond à celle perdue par cette force.
- 42 Exploiter les questions précédentes pour étudier les dérivées partielles secondes de $I(r, z)$ dans les directions r et z .
- 43 Utiliser l'angle défini par $\lambda/\pi W_0$ et l'appliquer à la nouvelle largeur W'_0 . Relier ensuite l'angle à la distance focale.
- 46 Estimer la pente pour une des 3 courbes du graphiques en choisissant un couple de points. Les échelles sont logarithmiques.
- 47 Supposer une dépendance en de U en n de la forme n^α et évaluer α en le calculant deux fois, pour deux couples de courbes, en choisissant des couples de points ayant la même abscisse pour chaque courbe.

I. ÉTUDE DE LA FORCE DE VAN DER WAALS

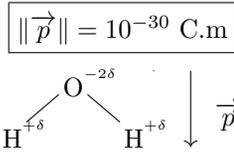
1 Un dipôle électrostatique est un ensemble de 2 charges ponctuelles opposées, situées en 2 points distincts. Cela permet de modéliser toute distribution de charges dans laquelle les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus. Si la charge positive est $+q$ avec $q > 0$, alors la charge négative est $-q$.



Le moment dipolaire \vec{p} associé aux deux charges séparées d'une distance $d = NP$, N repérant la charge négative et P la charge positive est

$$\vec{p} = q \overrightarrow{NP}$$

2 Du fait de la différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène, les barycentres des charges positives et négatives dans une molécule d'eau (dont la géométrie est coudée) ne sont pas confondus. Par conséquent, cette molécule présente un moment dipolaire permanent qui vaut (en prenant une longueur de 1 Å pour la liaison OH et une charge partielle $\delta \approx 0,1 e$)



3 Le point M se trouve à grande distance de O si

$$r \gg d$$

avec $r = \|\overrightarrow{OM}\|$ et d la distance entre les barycentres des charges positives et négatives du dipôle.

Il s'agit de l'approximation dipolaire, qui consiste à étudier le champ et le potentiel à grande distance du dipôle en se limitant au premier terme non nul dans le développement limité en d/r .

4 Avec les coordonnées de l'énoncé et en notant $p = \|\vec{p}\|$

$$V(M) = \frac{\vec{p} \cdot \overrightarrow{OM}}{4\pi\epsilon_0 \|\overrightarrow{OM}\|^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Le champ électrique $\vec{E}(M)$ et le potentiel $V(M)$ sont reliés par $\vec{E}(M) = -\overrightarrow{\text{grad}} V(M)$. La formule du gradient est donnée dans le formulaire du sujet, si bien que

$$\vec{E}(M) = - \left(-\frac{2p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{e}_r - \frac{p \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{e}_\theta \right)$$

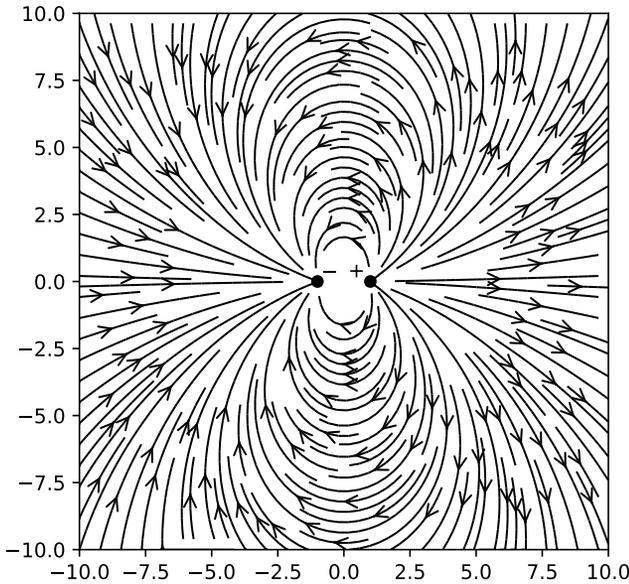
$$\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(2p \cos \theta \vec{e}_r + p \sin \theta \vec{e}_\theta \right)$$

L'expression du champ électrique peut être donnée de manière générale, en introduisant $r = \|\vec{OM}\|$ et le vecteur unitaire $\vec{u} = \vec{OM}/r$

$$\vec{E}(\text{M}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left[3 \left(\vec{p} \cdot \vec{u} \right) \vec{u} - \vec{p} \right]$$

On remarque une décroissance du champ en $1/r^3$.

5 Les lignes de champ divergent de la charge + et convergent vers la charge -.



6 En appliquant un champ extérieur \vec{E}_{ext} , les charges positives sont légèrement déplacées dans le sens du champ du fait de l'interaction électrostatique $\vec{F} = q \vec{E}_{\text{ext}}$, tandis que les charges négatives sont déplacées dans le sens opposé. Dès lors, l'atome passe d'une situation où les barycentres des charges négatives et positives sont confondus à une situation où ils ne le sont plus, entraînant ainsi l'apparition d'un moment dipolaire proportionnel à \vec{E}_{ext} , ce qui justifie que $\alpha > 0$. Par ailleurs, la relation $\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_{\text{ext}}$ est linéaire, car on suppose que le champ extérieur est suffisamment faible pour négliger tout effet non linéaire. Enfin, α correspond à la déformation du nuage électronique de l'atome et dépend donc de l'atome considéré. **Son unité dans le système SI est m^3 .**

On peut noter que pour un atome, α est un scalaire, car le déplacement des charges est directement proportionnel au champ extérieur (seule la direction du champ compte dans la réponse de l'atome contrairement à une molécule où la géométrie et l'orientation de celle-ci peut l'influencer).

Au vu de l'unité de α , on parle de volume de polarisabilité plutôt que de polarisabilité.

Centrale Physique 2 PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Raphaël Galicher (enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Amélie Gay (ENS Lyon) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Le sujet étudie la forme des sillages que les bateaux laissent derrière eux à la surface de l'eau. Il s'appuie sur un article scientifique donné dans l'annexe 1. Le problème est composé de trois parties indépendantes, qu'il est néanmoins conseillé de traiter dans l'ordre pour se familiariser avec les résultats.

- La première partie est divisée en cinq sous-parties qui n'utilisent que les connaissances de base des différents domaines abordés.
 1. Dans la première sous-partie, il suffit de lire l'annexe et de savoir son cours en mécanique des fluides et mécanique du point.
 2. La deuxième sous-partie consiste à faire des mesures sur des images en estimant les incertitudes. Il faut travailler soigneusement et propager correctement les incertitudes.
 3. La troisième sous-partie introduit le nombre de Weber, qui caractérise les écoulements à l'interface entre un fluide et un gaz. La définition du coefficient de tension de surface est demandée.
 4. Dans la quatrième sous-partie, il faut faire un bilan d'énergie et de puissance pour obtenir l'expression de la force de traînée de vague.
 5. La cinquième sous-partie utilise l'optique géométrique et physique (diffraction). Les informations utiles sont dans l'annexe 2.
- La deuxième partie, composée de deux sous-parties, propose une modélisation hydrodynamique des ondes de surface. Il s'agit de questions classiques de mécanique des fluides.
 1. La première sous-partie étudie la forme des ondes à partir de la linéarisation de l'équation d'Euler.
 2. Dans la deuxième sous-partie, on établit l'équation de dispersion et l'expression de la vitesse de phase.
- La troisième partie, divisée en deux sous-parties, étudie la forme du sillage laissé par un bateau.
 1. La première sous-partie étudie le comportement des ondes acoustiques dans un fluide unidimensionnel. Il faut établir et résoudre l'équation de propagation des ondes. Ensuite, l'énoncé demande d'expliquer l'effet Doppler et la forme d'une onde de choc à partir de représentations graphiques.
 2. La deuxième sous-partie est la plus originale de tout l'énoncé. Elle introduit le concept de phase stationnaire et demande d'en déduire les caractéristiques du sillage observé derrière les bateaux. La difficulté tient dans la compréhension des figures 2 et 4 de l'énoncé et de la figure 2 de l'annexe 1. Une fois ces représentations comprises, le problème est relativement simple, à l'exception de la dernière question qui demande une interprétation globale du phénomène et qui est par conséquent assez difficile.

Le sujet ne présente pas de grandes difficultés si l'on prend le temps de lire soigneusement l'annexe 1, qui contient des informations essentielles. Il est cependant un peu long et quelques questions sont calculatoires.

INDICATIONS

Partie I

- 4 Utiliser uniquement l'image de 500 pixels pour une estimation au premier ordre de L et de α . La vitesse U est déduite de la mesure de λ_g et de la relation (I.1). Le sujet original permet de mesurer pour le segment de 100 m une longueur comprise avec certitude entre 4,2 cm et 4,3 cm.
- 10 Considérer une vague dont le bas est au niveau zéro pour simplifier les calculs.
- 11 La fréquence de production des vagues dépend de la vitesse U du bateau et de la longueur d'onde λ . Pour la largeur, observer les images de la figure 3.
- 12 La puissance est égale à l'énergie rayonnée par unité de temps.
- 19 $N_O = f/D$ et non l'inverse comme indiqué dans l'annexe 2.

Partie II

- 24 Développer l'équation d'Euler au premier ordre.
- 26 Injecter les expressions de \vec{v}_1 et \underline{p}_1 dans l'équation d'Euler linéarisée.
- 30 Considérer la vitesse du fluide selon (Oz) en $z = -h$.
- 31 Exprimer l'énergie cinétique de l'onde en fonction de $\overrightarrow{\text{grad}} \phi$.
- 32 Montrer que
- $$\frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -\frac{1}{g} \frac{\partial^2 g}{\partial z^2}$$

En déduire que les deux membres sont égaux à une constante C^{te} . Déterminer d'abord f en utilisant le résultat de la question 31. Cela fixe le signe de la constante et permet d'obtenir l'expression de g .

- 35 Pour établir la première relation, faire apparaître le gradient de ϕ dans l'équation d'Euler de la question 24. Dériver cette relation par rapport au temps.
- 36 Utiliser l'expression de ϕ obtenue à la question 33.
- 39 Établir que $\tanh(k h_\infty) = (1 - e)^2$ et utiliser l'expression de l'arctangente hyperbolique donnée dans le formulaire.

Partie III

- 49 Mesurer les distances parcourues par l'onde et par l'avion entre l'instant où l'onde est émise et celui où elle est reçue par l'observateur.
- 51 Un sillage stationnaire dans le référentiel du bateau ne dépend que de \vec{r}' .
- 53 Considérer le cas particulier $\theta = 0$, puis le cas général θ quelconque.
- 55 Estimer les distances parcourues par l'onde et le bateau entre $t = 0$ et t .
- 57 Le point P se déplace avec le paquet d'onde, donc à la vitesse v_g .
- 58 Exprimer la tangente de β dans le triangle OMN, puis la tangente de $\beta - \alpha$ dans le triangle PMN.
- 60 Prendre la tangente de l'expression de α obtenue à la question 59.
- 61 Tout angle α strictement inférieur à α_{max} correspond à deux longueurs d'onde et deux vitesses de propagation.

DU NEUF DANS LES SILLAGES

I. ANALYSE DES DONNÉES DE SILLAGES

1 Il est écrit dans l'annexe 1 que le nombre de Froude $Fr = U/\sqrt{gL}$ « compare la vitesse U du bateau à la vitesse $v_\phi(L)$ des ondes de gravité ayant pour longueur d'onde la longueur L du bateau ». On en déduit

$$v_\phi(L) = \sqrt{gL}$$

2 L'énergie cinétique de l'objet en chute libre à l'instant t est

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v(t)^2$$

Son énergie potentielle de pesanteur est

$$\mathcal{E}_p = m g z(t)$$

Considérons l'instant initial où la vitesse de l'objet est nulle et son altitude est $z = L$, puis, l'instant final où l'objet est en $z = 0$ avec la vitesse v_{chute} . Par conservation de l'énergie mécanique du système, on trouve

$$\frac{1}{2} m v_{\text{chute}}^2 = m g L$$

Cela implique que

$$v_{\text{chute}} = \sqrt{2gL}$$

La vitesse de chute libre d'une hauteur L est $\sqrt{2}$ fois plus grande que la vitesse des ondes de gravité de la question 1. Elles sont donc du même ordre de grandeur.

On peut également appliquer le principe fondamental de la dynamique à l'objet en chute libre dans le référentiel terrestre qui est supposé galiléen. L'accélération de l'objet est égale à l'accélération de pesanteur \vec{g} qui est dirigée vers le centre de la Terre. L'accélération dirigée selon l'axe (Oz) vaut

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -g$$

L'objet est lâché sans vitesse initiale, ce qui implique

$$v_z(t) = \frac{dz}{dt} = -gt$$

Enfin, l'objet est à la hauteur L à l'instant initial, d'où

$$z(t) = L - \frac{1}{2} g t^2$$

L'objet arrive en $z = 0$ à l'instant $t_{\text{chute}} = \sqrt{2L/g}$. À cet instant, la norme de la vitesse est $v_{\text{chute}} = \sqrt{2gL}$.

3 En mécanique des fluides, on utilise également le nombre de Reynolds \mathcal{R} qui compare les forces d'inertie (numérateur) aux forces visqueuses (dénominateur) :

$$\mathcal{R} = \frac{\rho U L}{\eta}$$

avec η la viscosité dynamique.

Le nombre de Reynolds compare la norme du vecteur densité de convection de quantité de mouvement (ρU^2 en ordre de grandeur) et la norme du vecteur densité de courant de diffusion de quantité de mouvement ($\eta U/L$).

- 4 | Les mesures suivantes sont faites sur le sujet original dont on trouvera une version au format exact sur le site Doc-Solus.fr.

Sur l'image de 500 pixels, la longueur $\mathcal{L}_{100\text{ m}}$ du segment de 100 m est comprise avec certitude entre $a_{100\text{ m}} = 4,2$ cm et $b_{100\text{ m}} = 4,3$ cm. En supposant que la longueur du segment de 100 m a une probabilité uniforme de se trouver dans l'intervalle de certitude, on déduit que cette longueur est

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{100\text{ m}} &= \mathcal{L}_{100\text{ m},0} \pm u(\mathcal{L}_{100\text{ m}}) \\ \mathcal{L}_{100\text{ m}} &= \frac{a_{100\text{ m}} + b_{100\text{ m}}}{2} \pm \frac{b_{100\text{ m}} - a_{100\text{ m}}}{\sqrt{12}} \\ \mathcal{L}_{100\text{ m}} &= (4,250 \pm 0,029) \text{ cm}\end{aligned}$$

Les formules de la deuxième ligne (incertitudes de type B) seront utilisées dans toute la suite de cette question pour estimer la valeur la plus probable et l'incertitude sur une grandeur dont on détermine l'intervalle de certitude.

Sur la même image, la longueur $\mathcal{L}_{\text{bateau}}$ du bateau est comprise avec certitude entre $a_{\text{bateau}} = 0,7$ cm et $b_{\text{bateau}} = 0,9$ cm. En suivant le même raisonnement que pour $\mathcal{L}_{100\text{ m}}$, on trouve

$$\mathcal{L}_{\text{bateau}} = \mathcal{L}_{\text{bateau},0} \pm u(\mathcal{L}_{\text{bateau}}) = (0,800 \pm 0,058) \text{ cm}$$

Par proportionnalité, la longueur L du bateau est

$$L = \frac{\mathcal{L}_{\text{bateau}}}{\mathcal{L}_{100\text{ m}}} 100 \text{ m}$$

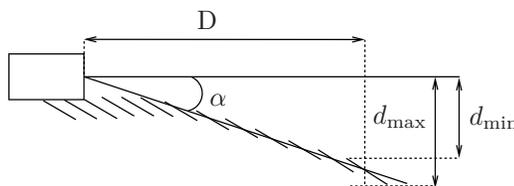
L'incertitude relative sur $\mathcal{L}_{\text{bateau}}$ est environ 10 fois plus grande que celle sur $\mathcal{L}_{100\text{ m}}$ que l'on néglige pour écrire

$$u(L) = \frac{100}{\mathcal{L}_{100\text{ m}}} u(\mathcal{L}_{\text{bateau}})$$

Finalement,

$$L = \frac{100}{4,250} (0,800 \pm 0,058) = (18,8 \pm 1,4) \text{ m}$$

L'angle du sillage α est estimé en mesurant la distance d entre le sillage et l'axe horizontal passant par le bateau quand on est à la distance D de l'arrière du bateau.



On a $\tan(\alpha) = \frac{d}{D}$

Pour D compris avec certitude entre 5,5 cm et 5,6 cm, d est compris avec certitude entre $d_{\min} = 1,6$ cm et $d_{\max} = 2,0$ cm. Il vient

$$d = (1,80 \pm 0,12) \text{ cm} \quad \text{et} \quad D = (5,550 \pm 0,029) \text{ cm}$$

Centrale Chimie PC 2020 — Corrigé

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

Cette épreuve se compose de deux problèmes indépendants ayant pour thème le biomimétisme et les applications catalytiques. Si le premier porte essentiellement sur la chimie générale et le second principalement sur la chimie organique, la scission entre ces deux domaines est très peu marquée (voire absente) dans ce sujet.

Le premier problème s'intéresse à l'étude de la 2-hydroxypyridine, un catalyseur bifonctionnel, et à certaines de ses applications. Il est constitué de cinq sous-parties.

- Dans un premier temps, on présente la réaction de mutarotation du glucose, et on utilise la polarimétrie pour réaliser une étude thermodynamique et cinétique.
- On étudie ensuite le catalyseur utilisé sous différentes formes. Une discussion autour d'une de ses applications catalytiques est menée, puis sa réactivité dans une réaction de méthylation est abordée.
- Enfin, une étude mécanistique et cinétique d'une substitution nucléophile aromatique mettant en jeu ce catalyseur est proposée.

Le second problème étudie la synthèse d'un complexe catalysant l'hydratation de l'acétonitrile. Il contient trois sous-parties indépendantes et de même longueur.

- Quelques étapes de synthèse du ligand sont présentées, avec des questions classiques de chimie organique (synthèse et analyse spectroscopique).
- La formation du catalyseur métallique est ensuite abordée, avec une description de sa structure suivie d'une étude thermodynamique, par titrage calorimétrique isotherme, de la réaction de formation du complexe.
- L'application du catalyseur ainsi synthétisé est enfin détaillée à travers l'étude du cycle catalytique de la réaction d'hydratation de l'acétonitrile.

Ce sujet peut paraître déstabilisant au premier abord avec l'absence de séparation claire entre chimie organique et chimie générale. Les questions de chimie organique se trouvent tout le long du sujet, et il est donc particulièrement important de prendre le temps de bien parcourir l'énoncé avant de commencer à composer. En effet, les questions de cours et applications directes alternent avec les questions où la réflexion est plus poussée et où les réponses demandent plus de temps. Le sujet s'intéressant à la catalyse, la proportion de cinétique de première année qu'il aborde est assez grande pour la partie de chimie générale. Dans l'ensemble, cette épreuve présente de nombreux résultats expérimentaux et techniques qu'il est demandé d'expliquer en utilisant les notions abordées dans les programmes des deux années.

Ce sujet contient par ailleurs quelques erreurs ou omissions qui pouvaient rendre la résolution de certaines questions compliquée. Bien qu'il soit avare en chiffres significatifs, il propose aussi des applications numériques et régressions linéaires sans grandes difficultés, qui pouvaient être réalisées avec la calculatrice autorisée. Il s'agit tout de même d'un bon entraînement pour revoir la cinétique chimique, aussi formelle que mécanistique ou sous des aspects de catalyse, voire pour approfondir en se confrontant à des problématiques proches de la recherche actuelle en catalyse.

INDICATIONS

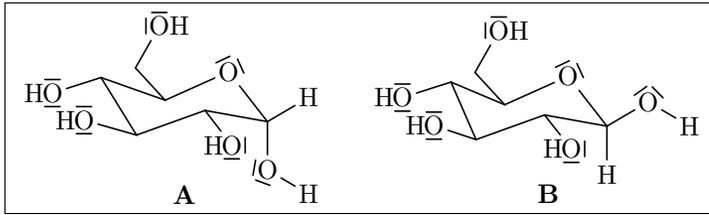
Partie I

- 5 Exprimer la concentration de chacun des isomères à l'équilibre avec la loi de Biot.
- 6 Établir puis résoudre l'équation différentielle qui régit l'évolution de la concentration en isomère α , sans oublier le sens inverse de la réaction. Trouver un lien entre les concentrations (à l'instant initial, à un instant quelconque et à l'équilibre) et les pouvoirs rotatoires.
- 8 Étudier les variations de la fonction $k = f([\text{H}_3\text{O}^+])$.
- 9 Traduire la force relative des acides et des bases par le rapport de leur constante d'acidité K_a .
- 10 Le passage de la forme lactime à lactame est analogue à celui entre un énol et un carbonyle.
- 11 Identifier les liaisons formées et rompues pour établir un bilan thermodynamique.
- 12 La représentation de la N-méthylpyridone **5** est erronée : les atomes de carbone et d'azote n'y respectent en effet pas la règle de l'octet.
- 14 Mettre à profit les propriétés de l'atome d'azote et du groupe hydroxyle afin de proposer un acte concerté pour l'ouverture de l'acétal.
- 17 L'énolate est un nucléophile interagissant avec sa HO sous contrôle orbitalaire.
- 23 Donner l'expression de la vitesse de formation du produit.
- 24 Comment s'écrit la loi de vitesse si le rapport est très grand (ou petit) devant 1 ?
- 26 Déterminer la concentration en produit en fonction du temps en comparant les concentrations initiales des deux réactifs. Quelle simplification peut-on faire lorsque t est petit ?

Partie II

- 30 Comparer les groupes partants pour cette synthèse de Williamson.
- 31 À quelle famille de composés s'apparentent les organolithiens ?
- 32 Identifier le type de réaction mis en jeu au cours de cette étape.
- 35 Rappeler la relation entre les quantités de matière de produit et réactif et le rendement pour chaque étape.
- 36 La présence d'un axe de symétrie de la molécule conduit à des groupes de protons équivalents sur le spectre de RMN.
- 37 Discuter de la rigidité du fragment OCH_2O : a-t-on un équilibre conformationnel ?
- 40 Proposer un lien entre symétrie de la molécule et équivalence des protons.
- 41 Établir le lien entre puissance thermique et énergie thermique.
- 44 Écrire la constante d'équilibre de la réaction en fonction des concentrations. Utiliser la conservation de la matière en ligand L et en cation.
- 45 Comparer les quantités de matière des deux réactifs au point d'inflexion.
- 48 Représenter les différentes formules mésomères de l'ion imidazolium.
- 51 L'imidazole joue le rôle de base pour la réaction acido-basique. Proposer une attaque de l'atome d'oxygène sur l'atome de carbone du groupe CN pour l'addition.
- 52 Comparer la quantité d'éthanamide formé dans la première phase à la quantité de catalyseur utilisé. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante du cycle ?

3 Les conformations chaises des deux diastéréoisomères sont



4 La conformation chaise la plus stable est celle où un maximum de groupements sont en **position équatoriale**, minimisant la gêne stérique avec les groupements axiaux. L'isomère β , qui est le plus stable, possède ainsi le groupement hydroxyle de l'hémiacétal en position équatoriale. Il s'agit de l'**isomère B** représenté à la question précédente. Par opposition, l'isomère α (composé **A**), où ce même groupement est en position axiale, est moins stable.

5 Notons $C_{m,\alpha}$ et $C_{m,\beta}$ les concentrations massiques respectives en isomère α et β . À l'équilibre, le rapport des concentrations s'écrit

$$Q_{\text{éq}} = \frac{C_{\beta,\text{éq}}}{C_{\alpha,\text{éq}}} = K^\circ$$

où C_α et C_β sont les concentrations molaires. Comme les masses molaires des deux diastéréoisomères sont égales ($M_\alpha = M_\beta$), en négligeant toute forme ouverte du D-glucose, la conservation de la matière en glucopyranose s'exprime par

$$\frac{C_{m,0}}{M_\alpha} = C_\beta + C_\alpha = \frac{C_{m,\beta}}{M_\beta} + \frac{C_{m,\alpha}}{M_\alpha}$$

donc

$$C_{m,0} = C_{m,\alpha} + C_{m,\beta}$$

où $C_{m,0} = 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Par ailleurs, la loi de Biot, à l'équilibre avec $\alpha_{\text{éq}} = 10,5^\circ$, fait intervenir les concentrations massiques et vérifie

$$\alpha_{\text{éq}} = [\alpha]_\alpha \ell C_{m,\alpha,\text{éq}} + [\alpha]_\beta \ell C_{m,\beta,\text{éq}}$$

soit

$$\alpha_{\text{éq}} = [\alpha]_\alpha \ell C_{m,0} + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \ell C_{m,\beta,\text{éq}}$$

d'où

$$C_{m,\beta,\text{éq}} = \frac{\alpha_{\text{éq}} - [\alpha]_\alpha \ell C_{m,0}}{\ell ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha)}$$

Ainsi,

$$C_{m,\alpha,\text{éq}} = C_{m,0} - C_{m,\beta,\text{éq}} = \frac{[\alpha]_\beta \ell C_{m,0} - \alpha_{\text{éq}}}{\ell ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha)}$$

Finalement,

$$K^\circ = \frac{C_{\beta,\text{éq}}}{C_{\alpha,\text{éq}}} = \frac{C_{m,\beta,\text{éq}}}{C_{m,\alpha,\text{éq}}} = \frac{\alpha_{\text{éq}} - [\alpha]_\alpha \ell C_{m,0}}{[\alpha]_\beta \ell C_{m,0} - \alpha_{\text{éq}}}$$

AN:

$$K^\circ = \frac{10,5 - 112 \times 2 \times 0,1}{18,7 \times 2 \times 0,1 - 10,5}$$

$$K^\circ = 1,76 \approx 2$$

L'énoncé est avare en chiffres significatifs pour réaliser l'application numérique: il convient d'en utiliser un seul ici.

On retrouve le fait que l'isomère β est plus stable que l'isomère α puisque la constante d'équilibre K° est plus grande que 1. La valeur calculée ici correspond à des proportions à l'équilibre de 36 % en isomère α et de 64 % en isomère β .

Mines Physique 1 PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Freulon (professeur en CPGE) ; il a été relu par Guillaume Maimbourg (professeur en CPGE) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Ce sujet est composé de deux parties indépendantes s'articulant autour de la civilisation maya.

La première partie porte sur l'étude de l'écho d'un claquement de mains après réflexion sur l'escalier d'une pyramide maya. Cet écho ressemble à s'y méprendre au chant d'un quetzal, oiseau sacré pour les Mayas. Après quelques rappels sur les spectres de signaux périodiques et leur résolution expérimentale, on étudie le spectre du cri d'un quetzal en fonction du temps. On s'attache alors à montrer que la réflexion de l'onde sonore produite par le claquement de mains sur les marches de la pyramide maya présente un spectre analogue. Pour ce faire, l'étude du déphasage entre les ondes réfléchies par les marches successives, est réalisée. On montre que les interférences entre les différentes ondes sélectionnent des fréquences, réfléchies les unes après les autres, conduisant effectivement à un spectre semblable au chant du quetzal.

Dans la partie II, on s'intéresse à la visibilité et à la couleur de la Lune, astre majeur chez les Mayas, au cours d'une éclipse. Alors qu'elle est entièrement plongée dans l'ombre de la Terre, la Lune reste visible. Une première explication possible de cet effet serait la diffraction des rayons solaires par la Terre. Une estimation rapide permet de l'écarter. La seconde raison envisagée est la réfraction des rayons du Soleil par l'atmosphère terrestre. À l'aide du modèle de l'atmosphère isotherme et en s'appuyant sur l'électromagnétisme pour modéliser la lumière, on décrit l'interaction entre les molécules de l'atmosphère et le rayonnement solaire. La déviation des rayons lumineux par l'atmosphère est alors estimée et il apparaît qu'elle permet d'expliquer la visibilité de la Lune.

Cette épreuve, dont la thématique est originale, n'en demeure pas moins classique dans sa construction. Elle est abordable en deuxième année dès que les chapitres sur la numérisation des signaux, les ondes électromagnétiques et la loi de l'hydrostatique ont été traités.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Le gain en dB de a_2 par rapport à a_1 est défini par $G_{\text{dB}} = 20 \log(a_2/a_1)$.
- 9 Traduire la condition d'interférences constructives entre l'onde ayant parcouru la distance $2d_n$ et celle ayant parcouru $2d_{n+1}$.
- 10 Commencer par montrer que

$$d_{n+1}^2 - d_n^2 = 2ab + 2b^2(2n+1) \simeq 2d_n(d_{n+1} - d_n)$$

Partie II

- 17 Utiliser les lois de l'hydrostatique et du gaz parfait. Intégrer à T constante.
- 19 La polarisation de l'onde correspond à la direction de son champ électrique. La relation de structure des ondes électromagnétiques planes dans le vide permet de déterminer $\vec{B}(M, t)$.
- 20 L'intensité I_0 est égale à la valeur moyenne de la norme du vecteur de Poynting.
- 22 Remarquer que $I(x)S$ se répartit entre trois termes.
- 23 Développer $I(x + dx)$ à l'ordre 1 en dx . Reconnaître une équation différentielle linéaire du premier ordre. Injecter la solution proposée, identifier d'_0 .
- 25 Développer le rapport r^2/r_0^2 à l'ordre 1 en Z/R_T et Z_0/R_T . Différencier la relation fournie entre $n(Z)$ et $\rho_a(Z)$ et celle établie à la question 17.
- 26 Injecter les expressions de dn , $d\rho_a$ obtenues à la question précédente dans celle de θ_d fournie. Remarquer que $n \rightarrow 1$ lorsque $u \rightarrow \infty$. Effectuer le changement de variable $v = u/H_c$.
- 27 Différencier l'expression obtenue à la question précédente et éliminer $\delta\varepsilon_\lambda$ au profit de $\delta\lambda$ grâce à la relation de l'énoncé.
- 28 Le Soleil possède un rayon supérieur à la celui de la Terre, donc le rayon extrême, qui est vu sous un angle de $16'$, n'est pas incliné comme sur la figure 11.

AU TEMPS DES MAYAS

I. ÉCHO DE LA GRANDE PYRAMIDE DE CHICHÉN ITZÁ

1 Sur la figure 3, on lit

$$f_1 = 1,5 \text{ kHz}$$

Le pic 2, à la fréquence $f_2 = 3,0 \text{ kHz}$, a une amplitude de 50 dB inférieure à celle du pic 1. On en déduit que

$$-50 = 20 \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$$

d'où

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1 \times 10^{-5/2} \\ &= 10^2 \times 10^{-3+1/2} \\ &= 10^2 \times 10^{-3} \times 3,16 \end{aligned}$$

Il vient

$$a_2 = 0,316 \text{ mV}$$

2 D'après le critère de Shannon, pour échantillonner correctement un signal dont la fréquence la plus élevée est f_2 , il faut

$$f_e > 2f_2$$

Ici $f_2 = 3,0 \text{ kHz}$, donc

$$f_e > 6,0 \text{ kHz}$$

Puisque $T_a = 1/\delta f$, on choisit une durée d'acquisition T_a telle que

$$T_a = 10,0 \text{ ms}$$

3 La transformée de Fourier discrète, effectuée pour tracer le spectre d'une acquisition, est calculée sur la durée T_a , donc c'est la durée T_a qui fixe la résolution δf et pas la durée totale de l'enregistrement τ .

L'axe des temps est découpé en intervalles de durée T_a . Il y a τ/T_a intervalles de temps. L'axe des fréquences est découpé en intervalles de largeur δf . Il y a $f_M/\delta f$ tels intervalles. Par conséquent, on compte

$$\frac{\tau f_M}{T_a \delta f} = \tau f_M = 0,5 \times 3,5 \cdot 10^3 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ pixels}$$

4 Pour pouvoir suivre la dérive en fréquence, il faut que cette dérive soit quasiment négligeable à l'échelle d'une acquisition de durée T_a . Cela n'est possible que si

$$\tau_d \gg T_a$$

Il faut également que la résolution verticale du spectre soit suffisante pour permettre de visualiser la dérive de f'_1 sur la durée τ . Pour pouvoir nettement distinguer ces deux fréquences (et les valeurs intermédiaires prises par f'_1), on doit avoir

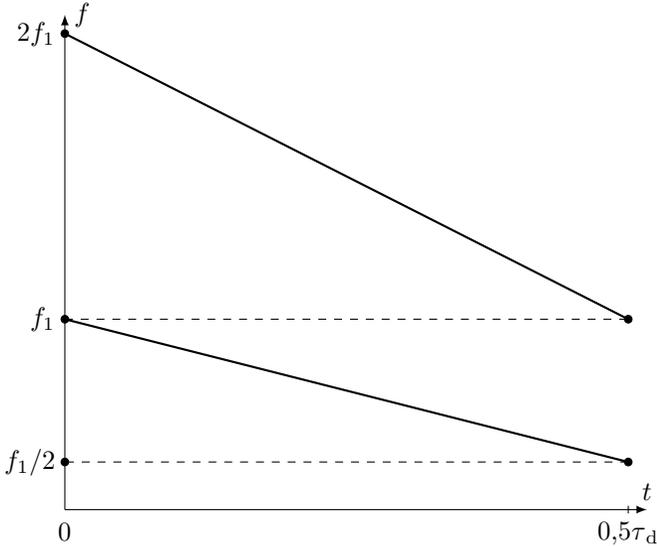
$$\delta f \gg f'_1(0) - f'_1(\tau) \quad \text{soit} \quad \tau_d \ll \frac{f_1 \tau}{\delta f}$$

Le sonogramme est alors constitué de deux segments de droite d'équations :

$$\begin{cases} f'_1(t) = f_1 (1 - t/\tau_d) \\ f'_2(t) = 2f_1 (1 - t/\tau_d) \end{cases}$$

en particulier
$$\begin{cases} f_1'(0) = f_1 \\ f_2'(0) = 2f_1 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} f_1'(\frac{\tau_d}{2}) = \frac{f_1}{2} \\ f_2'(\frac{\tau_d}{2}) = f_1 \end{cases}$$

Le sonogramme correspondant présente l'allure suivante :



5 Le chant débute vers 60 ms et s'arrête vers 210 ms donc

$$\tau_q \simeq 150 \text{ ms}$$

À la date $t = 140$ ms, le fondamental et les harmoniques sont aux fréquences :

i	1	2	3	4
f_{qi} (kHz)	0,5	1,1	1,6	2,2

6 En S_n l'onde a accumulé le retard d_n/c_s par rapport à son instant d'émission. Comme on néglige toute atténuation due à la propagation,

$$\Psi(S_n, t) = \Psi\left(S, t - \frac{d_n}{c_s}\right)$$

donc

$$\Psi(S_n, t) = s\left(t - \frac{d_n}{c_s}\right)$$

Elle accumule de nouveau un retard d_n/c_s pour revenir au point S. En prenant en compte le coefficient de réflexion κ , il vient

$$\Psi'(S, t) = \kappa \Psi\left(S, t - \frac{2d_n}{c_s}\right) = \kappa s\left(t - \frac{2d_n}{c_s}\right)$$

7 D'après la question précédente,

$$\phi_n'(t) = \omega\left(t - \frac{2d_n}{c_s}\right)$$

Mines Physique 2 PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (professeur en CPGE) ; il a été relu par Raphaël Galicher (enseignant-chercheur à l'université) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur la microscopie. Il est composé de quatre parties indépendantes.

- La première partie s'intéresse à l'instrument d'optique le plus commun : l'œil. On détermine la résolution de l'œil en prenant en compte la taille des cellules réceptrices et la diffraction à travers la pupille.
- L'étude du microscope de Van Leeuwenhoek est réalisée dans la deuxième partie. On calcule tout d'abord la distance focale d'une lentille biconvexe. Ensuite, on ajoute au dispositif une mire de transmittance sinusoïdale afin de déterminer la taille du plus petit objet détectable à travers cette lentille.
- La troisième partie est consacrée au microscope à contraste de phase. On étudie dans un premier temps l'effet de l'ajout d'un matériau, d'indice optique différent de celui du milieu environnant, sur la propagation d'une onde plane. Ensuite, on améliore le dispositif en ajoutant un filtre déphaseur dans le plan focal image de la lentille : cette technique, qui permet de filtrer l'énergie associée à certaines fréquences spatiales de l'objet dont on fait l'image, porte le nom de strioscopie et permet d'étudier des objets de phase.
- Enfin, le problème s'intéresse à la microscopie à deux photons, basée sur des phénomènes non linéaires. On montre que la prise en compte de la non linéarité du milieu engendre une onde dont la fréquence est double de celle de l'onde incidente. Afin d'initier cette non linéarité, on utilise un laser pulsé de très haute puissance. Cette dernière partie repose essentiellement sur une étude mécanique de l'interaction entre le laser et l'échantillon et sur les faisceaux gaussiens.

Cette épreuve de longueur raisonnable alterne questions de cours et raisonnements plus difficiles. Elle fait surtout appel aux notions vues en optique géométrique et ondulatoire. Peu de résultats intermédiaires sont donnés ; toutefois, le sujet comporte suffisamment de passages indépendants pour qu'il soit toujours possible de progresser. Notons que de nombreuses applications numériques sont demandées et qu'elles ne sont pas toujours aisées sans calculatrice : il faut s'entraîner régulièrement à pratiquer les calculs numériques approchés.

INDICATIONS

Partie I

- 1 L'œil discerne les deux objets si leurs images se forment sur deux cônes différents.
- 2 À la limite de discernabilité, le maximum de l'intensité de la première image se superpose au premier zéro de la seconde image.

Partie II

- 5 L'approximation de Gauss conduit à utiliser l'approximation des petits angles.
- 6 Déterminer puis résoudre une équation du second degré vérifiée par $x = \overline{CA}$. La solution doit vérifier $\overline{CA'}/\overline{CA} < -1$.

Partie III

- 13 L'intensité est maximale dans le domaine $|X| < |\gamma|b$ et minimale dans le domaine $|X| > |\gamma|b$. Simplifier l'expression obtenue dans le cas $\varphi' \ll 1$.
- 14 L'objet déphaseur n'agit que sur le terme de fréquence nulle. Le nouveau facteur de transmission s'écrit

$$\underline{t}(x) = e^{i\pi/2} - i\tilde{\varphi}(x)$$

- 15 De même, le facteur de transmission devient

$$\underline{t}(x) = |\underline{t}_3| e^{i\pi/2} - i\tilde{\varphi}(x)$$

Partie IV

- 16 Injecter l'expression de $x_1(t)$ dans l'équation différentielle. Les exponentielles complexes forment une famille libre.
- 18 Avec $|x_2(t)| \ll |x_1(t)|$, le terme non linéaire peut s'écrire

$$\vec{f} = -m\beta x^2 \widehat{u}_x \simeq -m\beta x_1^2 \widehat{u}_x$$

En outre, $x_1(t)$ est solution de l'équation différentielle de la question 16.

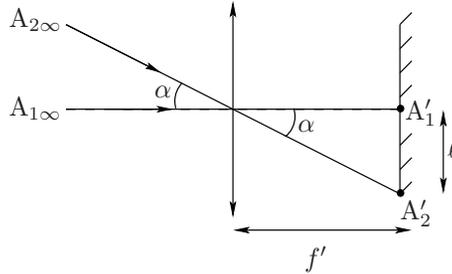
- 20 Utiliser l'expression de $x_1(t)$ obtenue à la question 16.
- 24 La puissance moyenne du laser pulsé est définie par

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T p(t) dt \quad \text{avec} \quad p(t) = \begin{cases} P_m & \text{si } 0 \leq t \leq \tau_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

MICROSCOPIE OPTIQUE

I. POUVOIR DE RÉOLUTION DE L'ŒIL HUMAIN

1 Les rayons des deux objets notés $A_{1\infty}$ et $A_{2\infty}$ proviennent de l'infini : leur image va se former dans le plan focal image de la lentille. Représentons la situation sur le schéma ci-dessous en introduisant l'angle α :



On a
$$\tan \alpha = \frac{\ell}{f'}$$

On se place dans l'approximation des petits angles : $\tan \alpha \simeq \alpha$. Afin d'observer les deux images A'_1 et A'_2 séparées, ces dernières doivent au minimum se situer sur deux cônes successifs, séparées d'une distance $\ell_{\min} = b$. Le document 1 dit que la fovéa contient environ $N = 1,6 \cdot 10^5$ cones.mm⁻². Chaque cône occupe alors la surface $1/N$ sur la fovéa, ce qui correspond à une largeur $1/\sqrt{N}$ des cellules photosensibles. Ainsi,

$$b = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

La condition limite $\ell_{\min} = b$ impose alors

$$\alpha_1 = \frac{b}{f'} = \frac{1}{f' \sqrt{N}}$$

Les objets sont situés à l'infini : un œil emmétrope n'accomode pas et d'après le document, $f' = f'_2 = 17$ mm. Ainsi

$$\alpha_1 = \frac{1}{17 \times \sqrt{16 \cdot 10^4}} = \frac{1}{6,8} \times 10^{-3}$$

Avec $6,8 \simeq 7$,

$$\alpha_1 \simeq 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ rad} \simeq 0,5'$$

L'hypothèse $\alpha \ll 1$ est vérifiée.

2 Chaque objet engendre une figure de diffraction par la lentille. On se retrouve donc dans la situation décrite par le document 3. Prenons le critère d'indiscernabilité suivant : si la distance entre les deux maxima est plus petite que le rayon de la tache de diffraction, alors les deux figures sont indiscernables. L'angle minimal α_2 vérifiant le critère d'indiscernabilité vaut, dans l'approximation des petits angles,

$$\alpha_2 \simeq \tan \alpha_2 = \frac{d}{f'}$$

avec d le rayon de la tache centrale de diffraction. D'après le document 2, on a $d = 1,22 \bar{\lambda} f' / D$. Par conséquent,

$$\alpha_2 = \frac{1,22 \bar{\lambda}}{D}$$

$$\text{AN:} \quad \alpha_2 = \frac{1,22 \times 5 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-3}} \simeq 2 \cdot 10^{-4} \text{ rad} \simeq 1'$$

On a $\alpha_2 \simeq 2 \alpha_1$: le pouvoir de résolution de l'œil est donc limité par le phénomène de diffraction.

On remarque qu'il y a deux cellules réceptrices par élément de résolution. Le « détecteur » œil respecte le critère de Shannon pour échantillonner correctement la figure de diffraction.

3 Le plus petit détail est observé quand on place l'objet au punctum proximum (PP), c'est-à-dire à la distance $\ell_{\text{PP}} = 25 \text{ cm}$ de la pupille. D'après le schéma, avec $\alpha_2 \ll 1$,

$$\alpha_2 \simeq \tan \alpha_2 = \frac{a_1}{\ell_{\text{PP}}}$$

d'où

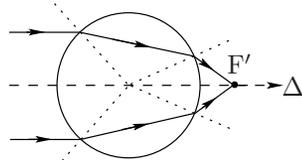
$$a_1 = \ell_{\text{PP}} \alpha_2$$

$$\text{AN:} \quad a_1 \simeq 25 \cdot 10^{-2} \times 2,9 \cdot 10^{-4} \simeq 75 \mu\text{m}$$

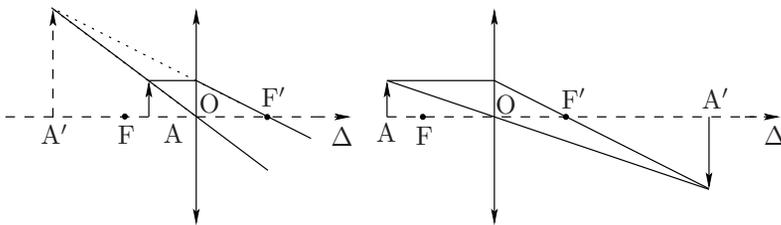
Le diamètre d'un cheveu dont l'épaisseur est d'environ $100 \mu\text{m}$ est de l'ordre de grandeur de a_1 .

II. MICROSCOPE DE VAN LEEUWENHOEK

4 Une lentille boule est une lentille convergente. En effet, le schéma ci-contre montre qu'un faisceau incident parallèle converge en un point de l'axe situé après la lentille.



Elle permet d'obtenir **un grandissement supérieur à 1** (en valeur absolue) à partir d'un objet réel, comme on peut le voir sur les figures simplifiées ci-dessous.



L'intérêt d'une lentille boule est sa symétrie sphérique : tout axe passant par le centre peut faire office d'axe optique. On peut aussi évoquer sa facilité de fabrication.

5 Dans l'approximation des petits angles, la loi de Descartes de la réfraction appliquée au niveau des deux dioptries s'écrit

$$i_1 = n r_1 \quad \text{et} \quad i_2 = n r_2$$

Or, le triangle ICJ est isocèle en C : les angles à la base sont égaux, c'est-à-dire $r_1 = r_2$. La loi de Descartes de la réfraction impose

$$i_1 = i_2$$

Mines Chimie PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (enseignant-chercheur à l'université) et Alexandre Herault (professeur en CPGE); il a été relu par Mickaël Profeta (professeur en CPGE).

Ce problème est composé de deux parties indépendantes, comme c'est généralement le cas au concours Mines-Ponts. La première traite de chimie organique, la seconde de chimie générale.

- La première partie est une étude partielle de la synthèse totale de la (–)-fusarisétine A, molécule intéressante pour ses propriétés anticancéreuses. Elle est plus courte que les parties de chimie organique des années précédentes. Les questions, à l'exception des trois dernières, sont simples et classiques. La réactivité des alcools et des composés carbonyles est centrale dans ce problème. Notons également la présence d'une étude poussée de la stéréochimie d'une réaction de Diels-Alder. Les trois dernières questions, les plus difficiles, concernent une analyse de deux documents présentant des résultats expérimentaux de chimie de coordination. Il convenait de ne pas y passer trop de temps, et d'y revenir en fin d'épreuve si on en avait l'occasion.
- La deuxième partie contient une grande variété de sous-parties indépendantes faisant appel à plusieurs domaines de la chimie des deux années de prépa, en particulier la chimie des solutions, la cinétique et la cristallographie. La plupart des questions sont très abordables, même si certaines demandent d'analyser un volume significatif de données complexes (questions 31 et 32), ou font appel à des notions de physique plutôt que de chimie (question 38). Un autre aspect notable est que les questions peuvent être de longueurs très variables : celles de chimie des solutions sont souvent très longues, avec de multiples sous-questions, tandis que les questions de cinétique sont plus courtes. Il pouvait donc être intéressant de se concentrer d'abord sur les questions courtes.

Cette épreuve est représentative du concours Mines-Ponts, avec des questions simples, qu'il convenait de repérer et de traiter rapidement, mais aussi des questions qui demandent un raisonnement plus poussé. La difficulté est croissante dans chaque partie. La longueur du sujet était bien adaptée à la durée de l'épreuve.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Envisager une coupure oxydante et une réduction d'aldéhyde.
- 2 Le toluène est non miscible avec l'eau : il y a formation d'un hétéroazéotrope lors du chauffage.
- 3 La stéréochimie de la double liaison formée n'est pas contrôlée.
- 5 La réduction de l'ester est complète.
- 7 Il s'agit de la déprotection de l'alcool sous forme d'éther silylé.
- 8 Déterminer les positions des substituants sur les atomes de carbone notés *R*. Puis utiliser la stéréospécificité de la réaction de Diels-Alder au niveau des positions sur le diène et sur le diénophile.
- 10 Envisager un équilibre céto-énolique.
- 11 Un ester sulfonique permet l'activation électrophile d'un alcool.
- 12 Proposer une attaque par le O de l'énol avec départ d'un ion mésylate.
- 14 Les interactions à deux électrons sont stabilisantes.
- 15 Le complexe X^+ est attaqué par un nucléophile. Quelle est l'orbitale du complexe mise en jeu ?
- 16 Comment est développée l'orbitale du complexe mise en jeu ?
- 17 La transformation qui aboutit au complexe X^+ ressemble à une S_N2 : attaque en *anti* du palladium et départ d'un ion carboxylate.
- 18 Envisager une deuxième réaction qui ressemble à une S_N2 : attaque du nucléophile en *anti* du métal, qui joue le rôle de nucléofuge.

Partie II

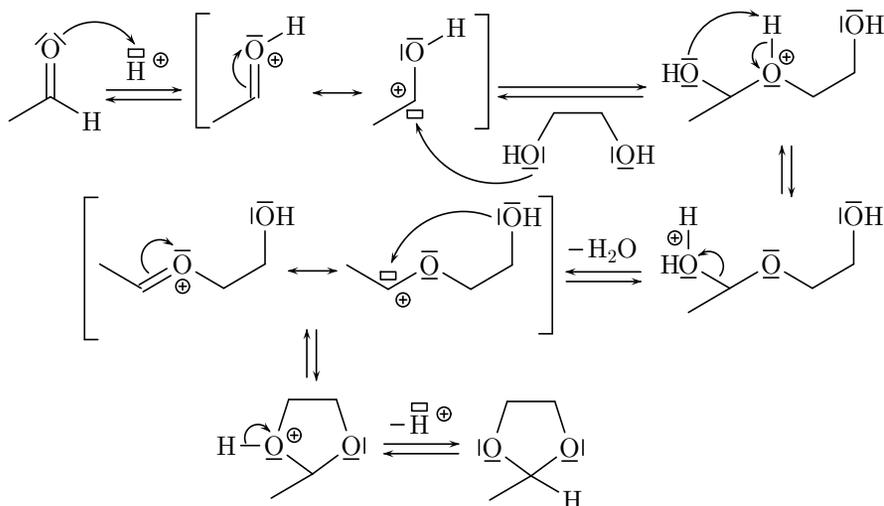
- 20 Ne pas oublier que dans un cation de métal de transition, les orbitales $(n - 1)d$ sont remplies avant l'orbitale *ns*.
- 21 Les espèces à considérer pour les domaines A à D sont Co, Co^{2+} , CoO et Co_2O_3 .
- 22 Calculer la concentration en ammoniac correspondant à une concentration en cobalt(II) soluble $[Co(NH_3)_6^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 25 Comparer la stabilité du complexe vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction et des réactions acido-basiques.
- 27 On considère que l'avancement de la réaction est faible.
- 36 Les enthalpies standard de formation et entropies molaires standard nécessaires sont fournies en fin d'énoncé.
- 37 Relier le volume de Co_3O_4 à α d'une part, et à r d'autre part.
- 39 La relation entre r et α reste la même qu'à la question 37.

SYNTHÈSE TOTALE DE LA FUSARISÉTINE A

1 Pour transformer le citronnellal en **A**, on envisage la stratégie suivante : coupure oxydante de la double liaison C=C, réduction de la fonction aldéhyde obtenue en alcool puis transformation en éther silylé. Il est nécessaire de protéger la fonction aldéhyde du citronnellal pour qu'elle n'entre pas en compétition lors de la réduction. On propose la séquence réactionnelle suivante :

- protection de l'aldéhyde par acétalisation avec les conditions 2 de l'énoncé ;
- coupure oxydante de Lemieux-Johnson : OsO_4 catalytique, NaIO_4 en excès dans un solvant THF/eau ;
- réduction de la fonction aldéhyde précédemment formée par NaBH_4 dans un solvant EtOH/eau ;
- formation de l'éther silylé avec les conditions 1 de l'énoncé ;
- déprotection de l'aldéhyde par hydrolyse acide.

2 On écrit le mécanisme de l'acétalisation dans le cas de l'exemple de l'éthanal, pour simplifier l'écriture :



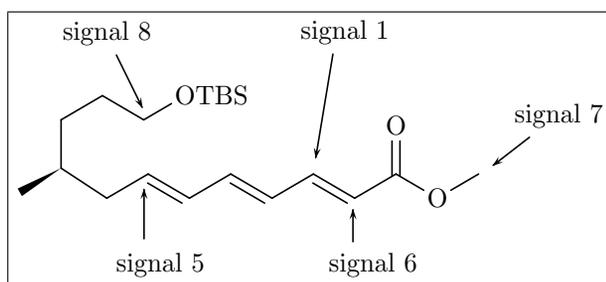
Le toluène est un solvant non miscible avec l'eau ; il forme avec elle un hétéro-azéotrope. Le montage de Dean-Stark permet la distillation hétéroazéotropique de l'eau au fur et à mesure de sa formation, ce qui déplace l'équilibre vers la formation de l'acétal, de sorte que l'on puisse réaliser une transformation quantitative. Par ailleurs, le toluène est moins dense que l'eau, ce qui permet de le remettre facilement dans le milieu réactionnel depuis le bras latéral du Dean-Stark.

3 Cette réaction est similaire à une réaction de **Wittig**. On obtient **deux diastéréoisomères** car la double liaison C=C formée peut être Z ou E.

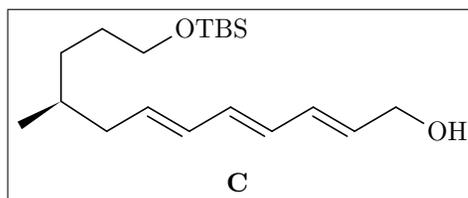
4 On indique l'attribution sur le schéma ci-dessous :

- signal 7, 3,67 ppm, 3H, s : seul signal intégrant pour 3H sans aucun couplage, ce qui donne un singulet déblindé par la fonction ester à proximité ;
- signal 6, 5,78 ppm, 1H, d : seul signal intégrant pour 1H couplé à un seul proton, ce qui donne un doublet déblindé par la double liaison ;

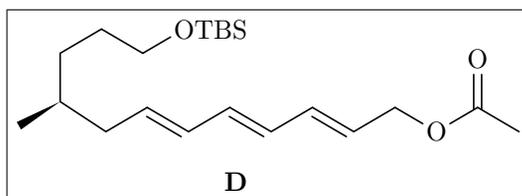
- signal 1, 7,26 ppm, 1H, dd : signal de la forme d'un doublet de doublets, comme les autres H sur le système de doubles liaisons C=C conjuguées. Ici, la constante de couplage de 15,3 Hz indique que ce proton est couplé avec celui du signal 6 : ces deux protons sont donc situés sur des atomes de carbone adjacents, ce qui permet d'attribuer le signal 1, déblindé par la double liaison.
- signal 5, vers 5,8 ppm, 1H, m : le déblindage indique un proton situé sur les doubles liaisons C=C. Le massif traduit des couplages compliqués : il s'agit du proton qui couple avec un proton d'un côté et deux protons de l'autre, c'est-à-dire celui qui se situe sur la double liaison la plus à gauche sur la représentation de la molécule.
- signal 8, 3,53 ppm, 2H, t : seul signal intégrant pour 2H couplé avec deux protons sur un atome de carbone adjacent, ce qui donne un triplet déblindé par l'atome d'oxygène de l'éther silylé.



5 La disparition du pic à 1720 cm^{-1} montre que la double liaison C=O de l'ester **B** a disparu. L'apparition de la bande à 3356 cm^{-1} traduit la formation d'une liaison O-H. On en déduit que l'ester **B** a été réduit en alcool **C** par l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBALH).



6 On forme l'ester **D** par un mécanisme d'addition puis élimination :



Cette structure est confirmée plus loin dans la figure 2 par le composé **F**. Il est toujours intéressant de parcourir la synthèse dans son intégralité car des structures données plus loin peuvent aider à la résolution des questions.

X/ENS Physique A PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (professeur en CPGE) ; il a été relu par Vincent Freulon (professeur en CPGE) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Ce sujet s'intéresse à une expérience de ralentissement de la lumière. Les quatre parties qui composent le sujet dépendent les unes des autres.

- Dans la première partie, on étudie quelques propriétés du dispositif expérimental. Elle nécessite une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu et décrits dans le document.
- Dans la deuxième partie, on s'intéresse à une analogie mécanique du phénomène de transparence induite. On détermine l'expression de l'amplitude complexe des oscillations du système modèle, puis on étudie la puissance moyenne fournie par le terme exciteur. On vérifie enfin que le modèle permet de retrouver les courbes de réponse données dans le document. Cette partie est plutôt calculatoire.
- La partie III utilise l'analogie mécanique de la partie précédente pour l'étude électromagnétique de la transparence induite.
- Enfin, on regarde l'effet de la transparence induite sur le ralentissement de la lumière en étudiant notamment les vitesses de phase et de groupe.

L'étude documentaire est maintenant devenue un classique en PC au concours X-ENS. Ce sujet mélange des questions très proches du cours, moins calculatoires que d'autres, et d'autres qui nécessitent de bien comprendre les expériences en jeu. Même si le sujet peut sembler bref par le nombre de questions posées, certaines d'entre elles demandent un réel effort d'initiative et de compréhension, d'autant que peu d'indications ou de résultats intermédiaires sont fournis.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Faire un bilan de quantité de mouvement en considérant le choc élastique.
- 4 Utiliser l'expression de l'énergie d'agitation thermique.
- 6 La pression est proportionnelle au nombre de particules présentes naturellement dans le dispositif.

Partie II

- 10 On peut utiliser indifféremment les notations complexes

$$\underline{X}_i = \underline{x}_i e^{j\omega t} \quad \text{ou} \quad \underline{X}_i = \underline{x}_i e^{-j\omega t}$$

- 11 Déterminer l'expression de \underline{x}_1 en fonction de l'amplitude F.
- 14 La puissance $p(t)$ de la force peut s'écrire

$$p(t) = F(t) v_1(t) = F(t) \operatorname{Re}(j\omega \underline{X}_1)$$

- 15 La courbe de la figure 2a correspond au cas $K = 0$ donc $\Omega = 0$. La largeur à mi-hauteur est définie par $\langle p(t) \rangle = p_{\max}/2$.
- 19 Interpoler les courbes limites pour $|\delta\omega| \ll \Omega_r$ et $|\delta\omega| \gg \Omega_r$.

Partie III

- 25 La transparence induite apparaît lorsque l'indice optique est égal à 1, c'est-à-dire lorsque $\underline{x}_1 = 0$.

Partie IV

- 26 La vitesse de phase est définie par

$$v_\varphi = \frac{\omega}{\operatorname{Re}(k)}$$

- 27 La vitesse de groupe est définie par

$$v_g = \frac{d\omega}{d[\operatorname{Re}(k)]}$$

- 30 La première impulsion a une vitesse c et la seconde se propage à la vitesse de groupe v_g . Les deux ondes parcourent une distance L.

I. LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1 Lorsque la fréquence perçue par un récepteur, ici l'atome, en mouvement par rapport à un émetteur, ici la source, est décalée par rapport à la fréquence de l'onde émise par la source dans le référentiel de la source, on parle **d'effet Doppler**.

Notons \vec{v} le vecteur vitesse du récepteur dans le référentiel de la source et \vec{u} le vecteur unitaire dirigé de la source vers le récepteur (voir schéma). La relation entre la fréquence perçue f_p et celle émise par la source f_0 est

$$f_p = f_0 \left(1 - \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}}{c} \right)$$


Démonstrons cette relation dans le cas où un récepteur s'éloigne de l'émetteur à une vitesse uniforme V . La source et l'émetteur sont séparés d'une distance d à $t = 0$. De plus, on suppose pour simplifier que l'émetteur émet des bips sonores réguliers avec la période $T_0 = 1/f_0$.

Notons t_1 l'instant de réception du premier bip émis à $t = 0$. Entre $t = 0$ et t_1 , le bip parcourt une distance ct_1 , tandis que le récepteur se déplace de Vt_1 . Le récepteur reçoit donc le bip lorsque

$$d + Vt_1 = ct_1$$

d'où

$$t_1 = \frac{d}{c - V}$$

Le deuxième bip est émis à $t = T_0$. Notons t_2 l'instant de réception du deuxième bip. Le récepteur se situe à la distance $d + Vt_2$ de l'émetteur et l'onde a parcouru une distance $c(t_2 - T_0)$ après son émission. Ainsi, le récepteur reçoit le deuxième bip lorsque

$$d + Vt_2 = c(t_2 - T_0)$$

donc

$$t_2 = \frac{d + VT_0}{c - V}$$

La durée entre deux bips reçus par le récepteur est notée T et vaut

$$T = t_2 - t_1 = T_0 \frac{V}{c - V}$$

La fréquence perçue par le récepteur est par conséquent

$$f = \frac{1}{T} = f_0 \left(1 - \frac{V}{c} \right)$$

Cette relation est aussi valable dans le cas où le récepteur se rapproche de l'émetteur. Dans ce cas, il suffit de remplacer la vitesse V par $-V$. En effet, ce changement revient à changer le signe du produit scalaire $\vec{v} \cdot \vec{u}$.

2 Prenons le système isolé constitué de l'atome et d'un photon. La quantité de mouvement du système est alors conservée et on peut écrire en vertu du principe fondamental de la dynamique

$$\Delta \vec{p}_{\text{atome}} = -\Delta \vec{p}_{\text{photon}}$$

Supposons qu'un photon s'approche de l'atome avec la quantité de mouvement

$$\vec{p}_{\text{photon},i} = -\frac{h}{\lambda} \vec{n}$$

où \vec{n} désigne le vecteur unitaire orienté de l'atome vers le photon. On suppose le choc élastique et frontal. Après le choc, le photon repart dans la direction opposée avec une quantité de mouvement égale à

$$\vec{p}_{\text{photon},f} = \frac{h}{\lambda} \vec{n}$$

d'où
$$\Delta \vec{p}_{\text{atome}} = -\frac{2h}{\lambda} \vec{n} = m \Delta \vec{v}$$

avec m la masse de l'atome et $\Delta \vec{v}$ la variation de sa vitesse.

Si le choc est absorbant, le photon de sortie n'existe plus et il n'y a pas de facteur 2. Dans le cas général, il faut remplacer le facteur 2 par un coefficient α compris entre 1 et 2. Dans la suite, on conserve le facteur 2 ce qui ne change pas l'ordre de grandeur.

Chaque photon contribue alors à diminuer la vitesse de l'atome d'une valeur Δv . Pour N photons, on peut écrire en norme

$$m |\Delta v_{\text{tot}}| = \frac{2Nh}{\lambda} \quad \text{soit} \quad N = \frac{m \lambda |\Delta v_{\text{tot}}|}{2h}$$

Prenons un laser de longueur d'onde 600 nm. Avec $|\Delta v_{\text{tot}}| \simeq 7 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-1}$ et $m = M/N_A$, on parvient à

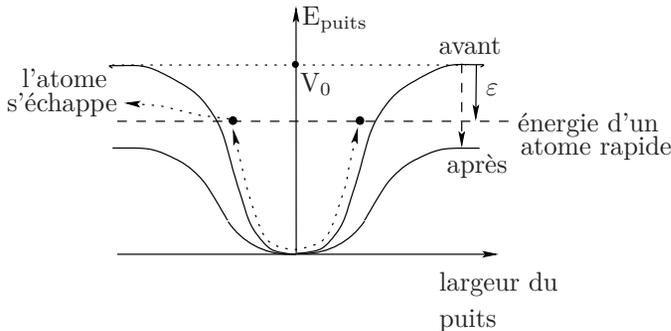
$$N = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 6 \cdot 10^{-7} \times 7 \cdot 10^2}{2 \times 6 \cdot 10^{23} \times 6 \cdot 10^{-34}} \simeq 10^4$$

Il faut environ 10^4 photons pour baisser la vitesse de l'atome de 720 m.s^{-1} à 40 m.s^{-1} .

3 Notons V_0 la profondeur (homogène à une énergie) du puits de potentiel. D'après le théorème de l'énergie cinétique pour un système conservatif, la vitesse v d'une particule piégée est telle, qu'à tout instant au cours de son mouvement,

$$v < \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$$

Considérons le cas où l'énergie totale E de la particule vérifie $V_0 - \varepsilon < E < V_0$ avec ε un paramètre compris entre 0 et V_0 . Lorsqu'on abaisse les bords du puits de $V = V_0$ à $V < V_0 - \varepsilon$, la particule s'échappe à tous les coups (voir le schéma ci-dessous). **En diminuant la profondeur du puits, les atomes plus rapides sont éjectés.**



X/ENS Physique B PC 2020 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Amélie Gay (ENS Lyon) ; il a été relu par Gaëlle Dumas (professeur agrégé) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Ce problème présente deux types d'ondes de gravité : les ondes de surface et les ondes internes. Les deux parties de ce problème sont indépendantes.

- La première partie s'intéresse aux ondes de surface créées par l'oscillation d'un cylindre. La mise en équation du mouvement de celui-ci s'effectue d'abord en supposant qu'il n'y a pas de pertes. Ensuite, l'exploitation d'un document montre un amortissement des oscillations dont la compréhension constitue la suite de cette partie.
- La seconde partie porte sur les ondes internes créées également par l'oscillation d'un cylindre. De nouveau, cette partie commence par la mise en équations du mouvement. Puis, les équations du mouvement du fluide données par l'énoncé sont exploitées pour trouver la relation de dispersion des ondes ainsi que les propriétés des vitesses de phase et de groupe. Enfin, une analogie avec l'optique est proposée pour étudier la réflexion de telles ondes sur une surface.

Ce sujet est de difficulté inégale. Des questions simples sont disséminées au cours des deux parties, notamment parce que certaines questions peuvent être traitées par bloc. Globalement, ce sujet balaie la mécanique des fluides et un peu de mécanique du solide. Il constitue un bon socle de révision et d'approfondissement en ce qui concerne les ondes et leurs propriétés. Il est aussi un bon entraînement à l'exploitation de documents ainsi qu'aux calculs sans calculatrice, grâce à des applications numériques difficiles.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Il faut exploiter les forces en jeu pour l'oscillation du cylindre.
- 3 Il est judicieux de réfléchir avec un schéma, notamment pour trouver le signe de δV_{im} par rapport à u et décomposer les volumes en volumes simples à calculer.
- 6 Pour le facteur de qualité, il faut mesurer de manière approximative le temps caractéristique de décroissance de l'enveloppe exponentielle de l'onde.
- 8 Les grandeurs caractéristiques de l'onde sont issues de l'oscillation du cylindre.
- 9 La force de traînée est, par définition, reliée au coefficient de traînée et s'oppose au mouvement du cylindre.
- 12 Pour interpréter la chronophotographie, on se place à un instant donné, suivant une ligne horizontale, puis à une position donnée, suivant une ligne verticale.
- 13 La fréquence f'_{exp} s'obtient en mesurant la période suivant une ligne horizontale.
- 16 Le comportement limite est pour $kH \ll 1$ et l'asymptotique pour $kH \gg 1$.
- 17 Un milieu non dispersif est un milieu dont la vitesse de phase est indépendante de la longueur d'onde.
- 18 La vitesse de phase est la vitesse du front d'onde.
- 20 Pour obtenir l'énergie potentielle de pesanteur emmagasinée sur une longueur d'onde, il faut intégrer l'énergie élémentaire emmagasinée sur une longueur dx .
- 22 Le volume déplacé par le cylindre correspond à $2 |\delta V_{\text{im}}|$. Le volume des bosses se calcule en considérant deux ondes, l'une se propageant vers la droite et l'autre vers la gauche.
- 23 Le cylindre perd de l'énergie potentielle de pesanteur au cours du temps car il la transmet au fluide par l'intermédiaire du flux Φ_p , sans autre perte d'énergie.

Partie II

- 26 Le calcul de la poussée d'Archimède s'effectue en décomposant l'ordonnée y suivant $y = Y + r \sin \theta$, avec r et θ les coordonnées du repère polaire (G, r, θ, z) .
- 27 La grandeur $\bar{\rho}$ est la moyenne de la masse volumique suivant la verticale.
- 29 Représenter les fronts d'onde d'amplitude nulle pour faire apparaître λ_x et λ_y .
- 33 La relation trouvée doit faire apparaître $\cos \theta$.
- 35 La vitesse de phase est donnée par $\vec{V}_\phi = (\omega/k^2) \vec{k}$, avec k la norme de \vec{k} .
- 36 La vitesse de groupe est définie par

$$\vec{V}_g = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \vec{u}_x + \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \vec{u}_y$$

- 38 Il faut exploiter toutes les propriétés de la question 37.
- 39 Il faut regarder comment évoluent les fronts d'onde définis pour une amplitude de l'onde constante.
- 40 Pour obtenir ω , on utilise la relation de dispersion de la question 32 en mesurant sur la cartographie λ_x la période spatiale de l'onde le long d'une ligne horizontale et λ_y le long d'une ligne verticale.
- 41 Comme le problème est supposé linéaire, la pulsation ω est conservée. De plus, la relation de dispersion s'applique au vecteur d'onde réfléchi.
- 42 Comme à la question précédente, seul l'angle avec l'horizontale est imposé, peu importe l'inclinaison de la paroi.

I. ONDES DE SURFACE

1 Appliquons le principe fondamental de la dynamique au cylindre à l'équilibre dans le référentiel \mathcal{R} supposé galiléen, où \mathcal{V}_c est le volume total du cylindre et $\mathcal{V}_{\text{im,éq}}$ celui du cylindre immergé à l'équilibre.

$$\vec{0} = \rho_c \mathcal{V}_c \vec{g} - \rho \mathcal{V}_{\text{im,éq}} \vec{g}$$

L'action de l'air sur le cylindre est négligée par rapport à celle de l'eau étant donné que la masse volumique de l'air, $\rho_a = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$, est bien plus faible que celle de l'eau, $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Comme on veut que $\mathcal{V}_{\text{im,éq}} = \mathcal{V}_c/2$, il vient que

$$\rho_c = \frac{\rho}{2} = \frac{1 \cdot 10^3}{2} \simeq 5 \cdot 10^2 \text{ kg.m}^{-3}$$

2 Tous les phénomènes dissipant de l'énergie mécanique, comme les effets visqueux et l'influence du fond du canal sur l'écoulement sont négligeables. L'oscillation verticale du cylindre est alors due à une compétition entre son poids et les forces de pression appliquées par les fluides. Bien que ces dernières soient influencées par la dynamique du cylindre, l'énoncé indique qu'elles sont assimilables à la poussée d'Archimède. De plus, comme à la question 1, les forces de pression dues à l'air sont négligeables par rapport à celles dues à l'eau.

Par conséquent, les grandeurs caractéristiques de cette compétition sont l'accélération de la gravité g , les masses volumiques du cylindre ρ_c et de l'eau ρ ainsi que la variation du volume immergé. La longueur permettant de caractériser le mouvement vertical - et donc la variation du volume immergé - est le diamètre du cylindre D , puisque la longueur L du cylindre est une longueur caractéristique horizontale.

La pulsation ω_0 dépend donc potentiellement des 4 grandeurs physiques que sont g , ρ_c , ρ et D . Ainsi, ω_0^2 peut s'écrire

$$\omega_0^2 = g^\alpha D^\beta \rho_c^\gamma \rho^\delta$$

où α , β , γ et δ sont quatre nombres réels. L'analyse dimensionnelle montre alors que

$$\alpha = 1 \quad \beta = -1 \quad \gamma = -\delta$$

soit

$$\omega_0^2 \propto \frac{g}{D} \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right)^\gamma$$

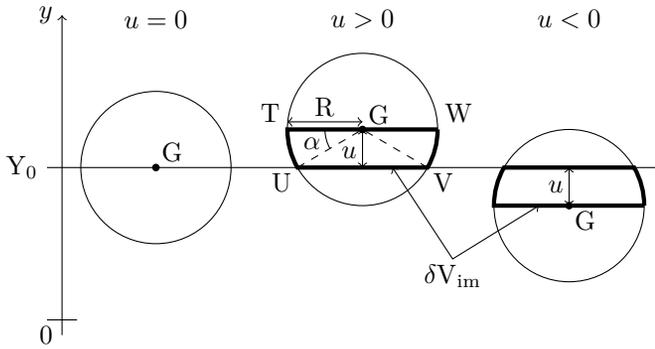
Notons que d'après la question 1, le rapport ρ_c/ρ est fixé tel que $\rho_c/\rho = 1/2$.

3 Prenons le cas où $u > 0$, ce qui n'enlève rien à la généralité de la formule que l'on va trouver. D'après le schéma ci-dessous, la valeur absolue de δV_{im} est la somme des volumes qui ont respectivement pour base

- le secteur TGU : on note ce volume \mathcal{V}_{TGU} ;
- le triangle isocèle UGV (\mathcal{V}_{UGV}) ;
- le secteur VGW (\mathcal{V}_{VGW}).

Par symétrie par rapport au plan vertical passant par G, $\mathcal{V}_{\text{VGW}} = \mathcal{V}_{\text{TGU}}$. Finalement,

$$|\delta V_{\text{im}}| = 2 \mathcal{V}_{\text{TGU}} + \mathcal{V}_{\text{UGV}}$$



Au premier ordre en $|u|/R$ avec $|u| \ll R$, on peut approcher le volume \mathcal{V}_{UGV} :

$$\mathcal{V}_{UGV} = L |u| \sqrt{R^2 + |u|^2} \approx L |u| R$$

Poursuivons avec le calcul de \mathcal{V}_{TGU} au premier ordre en $|u|/R$. Étant donné que l'aire du secteur TGU représente une fraction $\alpha/2\pi$ de l'aire totale πR^2 de la base du cylindre, avec $\alpha = \widehat{TGU}$, on a

$$\mathcal{V}_{TGU} = L \pi R^2 \frac{\alpha}{2\pi} \quad \text{et} \quad \alpha = \text{Arctan} \left(\frac{|u|}{R} \right) \approx \frac{|u|}{R}$$

soit
$$\mathcal{V}_{TGU} \approx \frac{L |u| R}{2}$$

En combinant les expressions des volumes \mathcal{V}_{UGV} et \mathcal{V}_{TGU} , on obtient

$$|\delta V_{im}| \simeq 2LR |u|$$

Or, d'après le schéma ci-dessous, on constate que la variation algébrique du volume immergé par rapport à l'équilibre δV_{im} est de signe opposé par rapport à l'écart à l'équilibre $u = Y - Y_0$. Ainsi,

$$\boxed{\delta V_{im} \simeq -2LR u}$$

Cette expression s'interprète simplement en disant que comme u/R est très petit devant 1, $|\delta V_{im}|$ est assimilable au parallélogramme rectangle de longueur L et de base de côtés $2R$ et $|u|$.

4 Appliquons le principe fondamental de la dynamique au cylindre oscillant de masse $\rho_c \mathcal{V}_c$ dans le référentiel \mathcal{R} supposé galiléen,

$$\rho_c \mathcal{V}_c \frac{d^2 Y}{dt^2} \vec{u}_y = \rho_c \mathcal{V}_c \vec{g} - \rho \mathcal{V}_{im} \vec{g}$$

Soustrayons à cette équation celle caractérisant la position à l'équilibre Y_0 de la question 1 :

$$\rho_c \mathcal{V}_c \frac{d^2(Y - Y_0)}{dt^2} \vec{u}_y = -\rho (\mathcal{V}_{im} - \mathcal{V}_{im,eq}) \vec{g}$$

Soit
$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{\rho}{\rho_c} \frac{\delta V_{im}}{\mathcal{V}_c} g$$

En combinant l'expression de δV_{im} de la question 3, la valeur du rapport $\rho/\rho_c = 2$ de la question 1 et la relation $\mathcal{V}_c = \pi R^2 L$, on obtient

$$\boxed{\frac{d^2 u}{dt^2} + \omega_0^2 u = 0 \quad \text{avec} \quad \omega_0^2 = \frac{8g}{\pi D}}$$

X/ENS Chimie PC 2020 — Corrigé

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

Le sujet est divisé en deux parties indépendantes, la première portant sur la chimie générale et la deuxième sur la chimie organique.

La première partie s'intéresse à la synthèse d'un complexe de platine(II).

- Tout d'abord, la structure électronique du complexe, modélisé par PtH_4^- , est étudiée par interaction d'orbitales de fragments.
- Les propriétés acido-basiques du ligand L-cystéine sont analysées, notamment par l'intermédiaire d'un titrage acido-basique. Les questions s'orientent ensuite sur les conditions de la deuxième étape de la synthèse du complexe.
- La stœchiométrie du complexe est ensuite déterminée par la méthode des variations continues qui exploite l'évolution de l'absorbance en fonction des concentrations initiales.
- La dernière sous-partie porte sur l'étude cinétique de la dernière étape de la synthèse du complexe. L'étude des grandeurs d'activation permet finalement de proposer un mécanisme pour cette étape.

La seconde partie du sujet étudie de manière approfondie la synthèse organique d'un alcaloïde aux propriétés pharmaceutiques intéressantes. Les questions visent à analyser les différentes étapes en demandant non seulement la structure de l'intermédiaire obtenu mais également le mécanisme de sa formation, ainsi que la justification de la sélectivité le cas échéant. Il est également demandé de justifier les choix stratégiques mis en place ainsi que de proposer plusieurs séquences réactionnelles pour finir la synthèse. Un large panel de réactions sont ainsi analysées.

Le sujet est globalement abordable. Des questions, quelques fois simples en apparence, demandent toutefois un raisonnement subtil et approfondi et donc une bonne maîtrise du cours. La première partie nécessite principalement des notions de première année (chimie en solution aqueuse, cinétique) tandis que la seconde balaie les principaux thèmes de chimie organique des deux années de CPGE.

INDICATIONS

Partie A

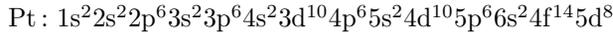
- 3 Attention à étudier suffisamment d'opérations de symétrie. Vérifier que la liste des interactions possibles obtenues est correcte en analysant les recouvrements.
- 10 Étudier l'évolution de la concentration de tous les ions présents en quantité non négligeable.
- 12 Utiliser les données fournies par l'énoncé et analyser les sous-produits de la transformation $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$.
- 15 Exploiter le fait qu'un des réactifs est introduit en large excès par rapport à l'autre et que la constante de formation du complexe est grande.
- 20 Revenir sur les hypothèses faites aux questions 15 et 16.
- 21 La cystéine est un ligand bidenté qui possède trois sites de coordination possibles.
- 26 Déterminer la vitesse de formation de l'intermédiaire de $\mathbf{12}$ en ne prenant en compte que les deux premières étapes.
- 28 Utiliser la réponse à la question 27. On doit obtenir une équation différentielle du premier ordre avec second membre.
- 29 Exprimer la vitesse de formation de \mathbf{D} d'après le mécanisme.
- 30 Un des termes en exponentiel devient négligeable devant l'autre à partir d'un certain temps.

Partie B

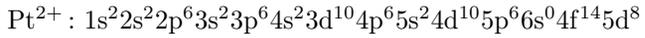
- 37 La double liaison $\text{C}=\text{C}$ est formée par crotonisation.
- 39 Comment évolue l'équilibre entre $\mathbf{2}$ et $\mathbf{2'}$ au cours de la transformation $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$?
- 40 La régiosélectivité de la réaction est donnée par la structure de $\mathbf{6} \pm$ fournie dans la figure 7.
- 42 Donner le composé le plus stable issu de la protonation du produit de la déprotection.
- 43 Il y a probablement une erreur d'énoncé. Il faut donner le mécanisme modélisant la transformation $\mathbf{4} \pm \rightarrow \mathbf{5} \pm$.
- 50 L'alcool est préalablement activé sous forme de groupement partant.
- 56 La transformation $\mathbf{11} \pm \rightarrow \mathbf{12} \pm$ s'effectue en milieu basique. Quel autre proton acide possède le composé $\mathbf{11} \pm$?
- 57 Pour séparer des énantiomères, qui présentent donc les mêmes propriétés physico-chimiques, il faut les transformer (de manière renversable) en diastéréoisomères.

A. SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE DE PLATINE(II)

1] D'après la règle de Klechkowski, le principe de Pauli et la règle de Hund, la configuration électronique du platine ($Z = 78$) dans son état fondamental est



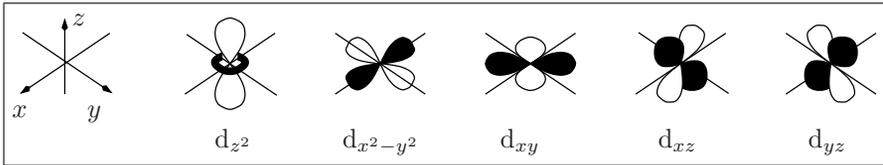
L'ion platine(II) est formé en arrachant les électrons les plus externes, c'est-à-dire ceux de l'orbitale 6s. La configuration de l'ion platine(II) dans son état fondamental est donc



2] Les orbitales moléculaires (OM) sont d'autant plus hautes en énergie qu'elles présentent un nombre important de surfaces nodales. L'OM χ_1 ne possède aucune surface nodale, les OM χ_2 et χ_3 possèdent un plan nodal et l'OM χ_4 possède deux plans nodaux. Notons que les OM χ_2 et χ_3 sont issues d'un recouvrement identique entre deux orbitales s et sont donc de même énergie (χ_2 se déduit de χ_3 par une rotation d'axe Oz et d'angle $\pi/2$). Les OM respectent alors le classement énergétique

$$\chi_1 < \chi_2 = \chi_3 < \chi_4$$

3] Les orbitales d du platine sont représentées ci-après.



Deux orbitales interagissent si elles présentent la même symétrie, c'est-à-dire si elles possèdent le même comportement de parité vis-à-vis d'opérations de symétrie. Étudions alors la parité des orbitales d du platine et des OM de H_4 face aux différents plans de symétrie que présentent le complexe. On notera P1 et P2 les deux plans bissecteurs des axes Ox et Oy.

	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
xOy	S	S	S	S	S	S	S	A	A
xOz	S	S	A	S	S	S	A	S	A
yOz	S	A	S	S	S	S	A	A	S
P1	S			A	S	A	S		
P2	S			A	S	A	S		

Les OM qui ont même symétrie et qui peuvent donc interagir sont

- d_{z^2} et χ_1 ;
- $d_{x^2-y^2}$ et χ_4 .

Notons que les OM χ_2 et χ_3 n'interagissent pas avec les orbitales d du platine.

L'utilisation des règles de symétrie pour déterminer les interactions possibles est très délicate. Il suffit de trouver une opération de symétrie pour laquelle deux orbitales n'ont pas même parité pour en déduire qu'elles n'interagissent pas ensemble. Par contre, il faut que deux orbitales aient même parité pour toutes les opérations de symétrie pour en déduire qu'elles inter-

agissent, ce qui implique de lister **toutes** les opérations de symétrie sans en oublier aucune.

Il est bien sûr possible et recommandé de réaliser un tableau de recouvrement pour vérifier les résultats obtenus avec l'étude des symétries. Cette méthode fonctionne dans tous les cas et reste clairement à privilégier sauf indication contraire de l'énoncé, comme c'est le cas ici.

4 Étudions la parité des orbitales p et s du platine et des OM χ_2 et χ_3 de H_4 face aux différents plans de symétrie que présente le complexe.

	χ_2	χ_3	s	p_z	p_y	p_x
xOy	S	S	S	A	S	S
xOz	S	A	S	S	A	S
yOz	A	S	S	S	S	A

Les OM qui ont même symétrie et qui peuvent donc interagir sont

- p_x et χ_2 ;
- p_y et χ_3 .

Les orbitales χ_2 et χ_3 **n'interagissent pas** avec les orbitales s et p_z du platine.

5 La L-cystéine libre et la L-cystéine acétylée comportent une fonction acide carboxylique appartenant au couple **acido-basique** $RCOOH/RCOO^-$ et qui présente la plus petite valeur de pKa.

6 Les valeurs de pKa mesurées, 1,9 et 3,2 pour la L-cystéine libre et la L-cystéine acétylée respectivement, sont faibles par rapport aux valeurs habituellement observées pour le couple $RCOOH/RCOO^-$ qui se situent entre 4 et 5. Cette différence est due au **caractère électroattracteur de l'atome d'azote** placé sur le carbone en alpha du groupement carboxyle qui permet de stabiliser la charge négative du carboxylate.

On peut également envisager la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'oxygène du carboxylate et le proton porté par l'azote qui stabilise le carboxylate et diminue alors son pKa.

7 L'atome d'azote est particulièrement électroattracteur dans la L-cystéine libre puisqu'il est **chargé positivement** contrairement à celui de la L-cystéine acétylée. La charge négative du carboxylate est d'autant plus stabilisée dans le premier cas, ce qui explique une valeur de pKa plus faible (1,9 contre 3,2).

8 À l'aide des données fournies en annexe, attribuons tout d'abord les pKa de la L-cystéine aux différents couples acido-basiques :

- $pK_{a1} = 1,9$ correspond au couple $RCOOH/RCOO^-$;
- $pK_{a2} = 9,1$ correspond au couple RNH_3^+/RNH_2 ;
- $pK_{a3} = 10,3$ correspond au couple RSH/RS^- .

La forme prédominante de la L-cystéine à $pH = 4$ est représentée ci-contre.

