

ANNALES DES CONCOURS

PC
Physique · Modélisation · Chimie
2016

Sous la coordination de

Julien DUMONT
Professeur en CPGE
Ancien élève de l'École Normale Supérieure (Cachan)

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

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

Par

Virgile ANDREANI ENS Ulm	Henri LASTAKOWSKI ENS Lyon
Claire BESSON Docteur en chimie	Augustin LONG ENS Lyon
Vincent FREULON Professeur en CPGE	Tom MOREL Professeur en CPGE
Raphaël GALICHER Enseignant-chercheur à l'université	Louis SALKIN ENS Cachan
Margaux GALLAND ENS Lyon	Christelle SERBA Docteur en chimie
Cyril JEAN ENS Ulm	Jean-Christophe TISSERAND Professeur en CPGE

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES			
Physique	Le haut-parleur électrodynamique. Radioactivité alpha. <i>induction, mécanique, physique quantique, régime sinusoïdal forcé</i>	11	25
Modélisation, Physique et Chimie	Détermination du coefficient de transfert d'un polluant dans une colonne d'absorption. <i>thermodynamique, bilans de matière, modélisation, algorithmes numériques</i>	45	61
Chimie	Étude du radical hydroxyle. Synthèse de l'oséltamivir. <i>orbitales moléculaires, oxydoréduction, thermodynamique, cristallographie, chimie organique</i>	72	90
CENTRALE-SUPÉLEC			
Physique 1	L'effet dynamo, origine du champ géomagnétique ? <i>magnétostatique, électromagnétisme dans les milieux conducteurs, induction</i>	108	119
Physique 2	Vers une nouvelle définition du kelvin. <i>thermodynamique, électricité, acoustique, physique quantique, spectroscopie</i>	135	146
Chimie	Chimie verte. <i>diagrammes E-pH, courbes courant-potentiel, oxydoréduction, cinétique chimique, chimie organique, orbitales moléculaires</i>	168	184

MINES-PONTS

Physique 1	Le Millenium Bridge. <i>mécanique du point, ondes</i>	204	211
Physique 2	De la physique dans le tunnel de Fréjus. <i>diffusion thermique, physique quantique</i>	223	230
Chimie	L'urée. Synthèse du 2-thiocyanatoneopupukeanane. <i>thermodynamique, cinétique chimique, chimie organique</i>	246	267

POLYTECHNIQUE-ENS

Physique A	Miroir à atomes. <i>électromagnétisme, physique quantique, mécanique, optique géométrique</i>	289	297
Physique B	Histoires d'eau ou quelques aspects de la physique des gouttes. <i>mécanique des fluides</i>	310	317
Chimie	Stockage de l'énergie. Autour des allènes. <i>thermodynamique, oxydoréduction, mélanges binaires, chimie organique, orbitales moléculaires</i>	336	352

FORMULAIRES

Constantes chimiques	376
Constantes physiques	379
Formulaire d'analyse vectorielle	380
Classification périodique	384

Sommaire thématique de chimie

2015 – 2016

e3a PSI Physique et Chimie		•	•	•	•		••				
CCP MP Physique et Chimie	••	•	•	•	••	•	••				
CCP PC Chimie	••	•	•	•			••	•	••	••	•
CCP PC Modélisation Phys-Chimie											
CCP PSI Physique et Chimie	•	•		••	•	•					
Centrale MP Physique et Chimie 1	•										
Centrale MP Physique et Chimie 2	•	•	•	••	•	••	•				
Centrale PC Chimie	•		•	••	••	•			••	••	•
Centrale PSI Physique et Chimie 1	•			•							
Centrale PSI Physique et Chimie 2		•		•	•	•	•				
Mines MP Chimie	••	••		••	•	••	••				
Mines PC Chimie		•	••	•	•		•		••		
Mines PSI Chimie	••	••		••	•	••	••				
X/ENS PC Chimie			•	••			••	•	••	•	
	Cristallographie	Solutions aqueuses	Cinétique chimique	Oxydoréduction	Diagrammes E-pH	Courbes courant-potentiel	Thermodynamique	Mélanges binaires	Chimie organique	Orbitales moléculaires	Chimie de coordination

**CONCOURS COMMUNS
POLYTECHNIQUES****EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC****PHYSIQUE****Mercredi 4 mai : 8 h - 12 h**

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

Les calculatrices sont autorisées

Les deux problèmes sont indépendants.

Leurs poids respectifs sont approximativement de 45 % et 55 %.

Problème A : le haut-parleur électrodynamique

Un haut-parleur électrodynamique, schématisé en figure 1, est constitué d'un châssis sur lequel est fixé le circuit magnétique. Sur cet ensemble rigide est fixé l'élément actif du haut-parleur : l'équipage mobile formé de la membrane et de la bobine mobile. La liaison avec le châssis est assurée, près du centre par le spider, pièce de toile rigidifiée par du plastique et qui joue le rôle d'un ressort et sur le pourtour par une suspension périphérique. L'ensemble de la suspension assure le rappel vers la position d'équilibre et le guidage en translation parallèlement à l'axe $z'z$. Le circuit magnétique, constitué d'aimants permanents, génère un champ magnétique \vec{B} radial et uniforme ($B = 1,05 \text{ T}$) dans l'entrefer. La longueur totale du bobinage de la bobine mobile vaut $l = 3,81 \text{ m}$. La masse de l'équipage mobile vaut $m = 4,0 \text{ g}$.

Les parties **A.1-**, **A.2-** et **A.3-** ne sont que très partiellement liées.

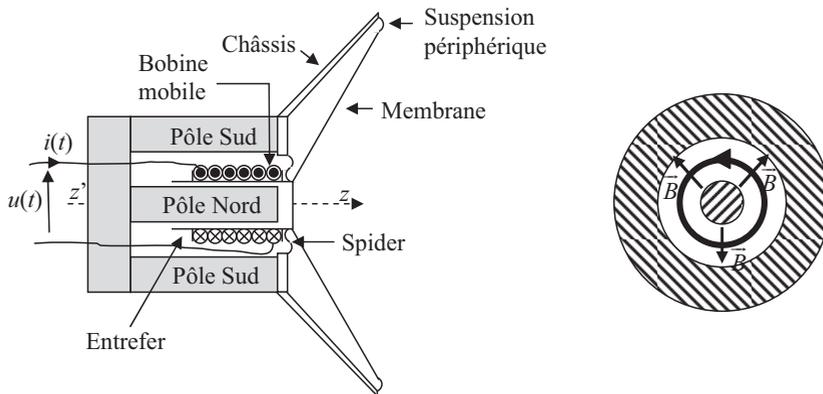


Figure 1 : schéma de principe du haut-parleur électrodynamique

A.1- Etude temporelle du fonctionnement

A.1.1- Pourquoi qualifie-t-on le haut-parleur de convertisseur électromécanique ?

A.1.2- On applique aux bornes de la bobine une tension variable $u(t)$. La bobine est alors traversée par un courant d'intensité $i(t)$ et la membrane se déplace avec la vitesse $v(t)$.

A.1.2.1- Justifier précisément l'apparition d'une f.é.m. induite $e(t)$ aux bornes de la bobine.

A.1.2.2- Le schéma électrique équivalent de la bobine est donné en figure 2, page suivante. Donner la relation qui lie $u(t)$ à $i(t)$, $i'(t) = \frac{di(t)}{dt}$ et $e(t)$. Que représente chacun des termes de cette équation dite électrique ? Pour la suite du problème, on posera $e(t) = v(t) \cdot B \cdot l$.

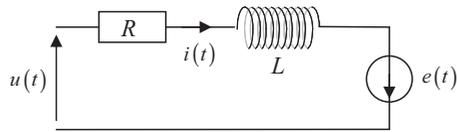


Figure 2 : schéma électrique de la bobine

A.1.3- Donner l'expression de la force élémentaire de Laplace $d\vec{f}_L$ exercée sur une portion de conducteur de longueur dl en fonction de $i(t)$, dl , B et \vec{u}_z .

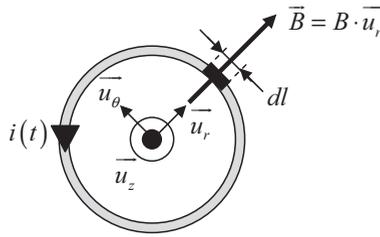


Figure 3 : portion de conducteur soumise à la force de Laplace

A.1.4- En prenant l'origine des z comme étant la position d'équilibre du centre d'inertie de l'équipage mobile (bobine + membrane), le principe fondamental de la dynamique appliqué à ce système donne la relation suivante : $m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -i(t) \cdot l \cdot B \cdot \vec{u}_z - k \cdot z(t) \cdot \vec{u}_z - \lambda \cdot \vec{v}$. Interpréter les différents termes de cette relation.

En déduire une équation reliant $i(t)$ à $z(t)$ et ses dérivées $z'(t) = \frac{dz(t)}{dt}$ et $z''(t) = \frac{d^2z(t)}{dt^2}$. L'équation ainsi obtenue est appelée équation mécanique.

A.2- Régime sinusoïdal forcé

La tension appliquée est supposée sinusoïdale, de fréquence f : $u(t) = U_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$ et $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$. Nous utiliserons le formalisme complexe qui, à toute fonction sinusoïdale du type $a(t) = A_m \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi)$ associe la fonction complexe $\underline{a}(t) = A_m \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}$. On rappelle que j est le nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

A.2.1- Ecrire les équations mécanique et électrique en utilisant le formalisme complexe.

A.2.2- En déduire l'expression de l'impédance du haut-parleur $\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{u}(t)}{\underline{i}(t)}$.

CCP Physique PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jean-Christophe Tisserand (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Raphaël Galicher (Enseignant-chercheur à l'université) et Tom Morel (Professeur en CPGE).

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants. Le premier porte essentiellement sur le programme d'induction de première année et le second, sensiblement plus long et difficile, sur la mécanique quantique. Ces deux problèmes peuvent être étudiés séparément.

- Le premier problème traite du haut-parleur et de son étude dynamique. Il se compose de trois parties. Dans la première, les équations mécanique et électrique couplant la vitesse et le courant sont établies. Le haut-parleur est ensuite étudié en régime sinusoïdal forcé. Enfin, dans la dernière partie, les aspects énergétiques sont abordés.
- Le second problème s'intéresse au phénomène de radioactivité α . Après une première partie de généralités sur la particule α et les noyaux père et fils, une étude du modèle historique de Gamow (datant de 1928) est menée. Elle aboutit à une estimation de la probabilité de désintégration α . Un second modèle analytique est ensuite développé ; il permet de comparer le coefficient de transmission avec celui précédemment obtenu. Dans la troisième partie, le bilan énergétique de la réaction est étudié. Enfin, le sujet se termine par une ouverture sur la radioprotection et les risques liés à la radioactivité α .

Ce sujet constitue un excellent moyen de réviser l'induction et les régimes sinusoïdaux forcés de première année. Le second problème permet de vérifier sa compréhension de la partie mécanique quantique des deux années.

INDICATIONS

Problème A

A.2.1 Utiliser pour une grandeur sinusoïdale complexe \underline{a} les propriétés suivantes

$$\frac{d\underline{a}}{dt} = j\omega \underline{a}$$

A.2.2 Supprimer des équations mécanique et électrique l'intensité i .

A.3.1 Faire le produit de l'équation électrique par $i(t)$.

A.3.2 Multiplier l'équation mécanique par la vitesse v de l'équipage mobile.

A.3.3 Éliminer la puissance des forces de Laplace des deux bilans énergétiques.

A.3.4 Se souvenir que la vitesse v , la position z et le courant d'intensité i sont des fonctions sinusoïdales de même pulsation ω .

Problème B

B.1.1 Ne pas confondre le noyau et l'atome d'hélium.

B.1.3 Appliquer le théorème de l'énergie mécanique à l'électron.

B.2.3 La force coulombienne est égale à l'opposé du gradient d'énergie électrostatique V .

B.2.4.3 Déterminer au préalable la durée moyenne τ_α entre deux chocs de la particule α sur la barrière de potentiel.

B.2.5.1 Comparer, pour les différentes zones, son énergie potentielle avec l'énergie E_α de la particule.

B.2.5.2 Déterminer le sens de propagation de la particule α après avoir traversé la barrière.

B.2.5.5 Reprendre les valeurs numériques trouvées à la question B.2.4.1.

B.3.1 Utiliser la définition de la quantité de mouvement.

B.3.3 Utiliser la question B.3.1 pour déterminer la vitesse du noyau fils.

B.4.1.2 Relier la portée des particules α dans l'eau à celle dans l'air.

B.4.2 Ne pas oublier que l'échelle des ordonnées est logarithmique et comparer la constante radioactive λ avec celle obtenue à la question B.2.4.4.

B.4.3 Discuter l'influence du nombre initial de noyaux radioactifs.

B.4.4 Comparer les activités massiques de l'uranium et du plutonium.

PROBLÈME A : LE HAUT-PARLEUR ÉLECTRODYNAMIQUE

A.1.1 La tension u est imposée et un courant d'intensité i circule dans le bobinage. Le courant et le champ magnétique \vec{B} créent alors une force de Laplace qui met en mouvement l'équipage mobile et la membrane à la vitesse v . Par conséquent, le haut-parleur est qualifié de convertisseur électromécanique car **il reçoit de l'énergie électrique et la convertit en énergie mécanique.**

Les vibrations de la membrane par l'intermédiaire de la force de frottement fluide émettent alors une onde sonore. Cette dernière est à l'image du signal initial u . Finalement, la puissance électrique $P_S = u i$ est convertie en puissance acoustique. Le phénomène inverse est également possible : le haut-parleur peut convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique.

A.1.2.1 Lorsque la bobine est en mouvement, le flux total Φ du champ magnétique permanent $\vec{B} = B \vec{u}_r$ au travers de la surface latérale S est par définition

$$\Phi = B S$$

La surface balayée étant variable dans le temps, le flux varie et, par conséquent, **d'après la loi de Faraday, une force électromotrice induite apparaît.**

Il existe une seconde force électromotrice induite e_i . Si on assimile la bobine à un solénoïde infiniment long, le courant d'intensité variable $i(t)$ crée un champ magnétique variable \vec{B}_i dirigé selon l'axe \vec{u}_z . Par conséquent le flux propre Φ_i qui traverse la bobine est variable et a pour expression

$$\Phi_i(t) = N B_i(t) S_i$$

où N est le nombre total de spires de la bobine et S_i sa section transverse. Or, le champ magnétique \vec{B}_i créé par un courant d'intensité i dans un solénoïde infiniment long est constant à l'intérieur de celui-ci et nul à l'extérieur. Ainsi, à l'intérieur, on a

$$\vec{B}_i = \mu_0 n i \vec{u}_z$$

où μ_0 est la permittivité du vide et n représente le nombre de spires par unité de longueur. Finalement, puisque le champ magnétique est directement proportionnel au courant d'intensité i , le flux propre se met sous la forme

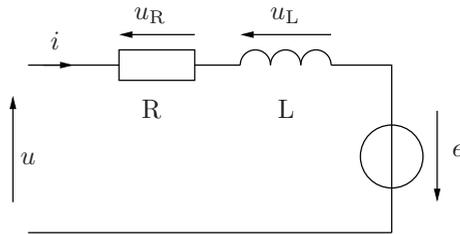
$$\Phi_i(t) = L i(t) \quad \text{avec} \quad L = \mu_0 N n S_i$$

où L est une constante appelée auto-inductance du bobinage. La seconde force électromotrice induite $e_i(t)$ s'écrit

$$e_i(t) = -\frac{d\Phi_i}{dt} = -\frac{d(Li)}{dt} = -L \frac{di}{dt}$$

A.1.2.2 Appliquons la loi des mailles dans le circuit ci-dessous,

$$u = u_R + u_L - e$$



Puisque la résistance et la bobine sont placées en convention récepteur, on a

$$u_R = R i \quad \text{et} \quad u_L = L \frac{di}{dt}$$

Finalement on obtient l'équation électrique suivante

$$u = R i + L \frac{di}{dt} - e$$

avec

- **R** : la **résistance** des fils du bobinage.
- **L** : l'**inductance propre** de la bobine.
- **e** : la **force électromotrice induite**.

A.1.3 Par définition, la force de Laplace élémentaire s'écrit

$$d\vec{f}_L = i d\vec{\ell} \wedge \vec{B}$$

Or, en coordonnées cylindriques,

$$d\vec{\ell} = dl \vec{u}_\theta \quad \text{et} \quad \vec{B} = B \vec{u}_r$$

donc

$$d\vec{f}_L = iB dl \vec{u}_\theta \wedge \vec{u}_r$$

La force élémentaire de Laplace s'écrit

$$d\vec{f}_L = -iB dl \vec{u}_z$$

A.1.4 Le principe fondamental de la dynamique appliqué au système {membrane + bobine} donne dans le référentiel terrestre supposé galiléen

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f}_L + \vec{F}_r + \vec{F}_A$$

avec :

- La **force de Laplace** $\vec{f}_L = -iB \ell \vec{u}_z$ intégrée sur l'ensemble du bobinage.
- La **force de frottement de l'air** $\vec{F}_A = -\lambda \vec{v}$ sur l'ensemble de la membrane.
- La **force de rappel du ressort** $\vec{F}_r = -kz \vec{u}_z$ (la constante de raideur k modélise le spider).

La projection de cette équation sur l'axe horizontal \vec{u}_z donne

$$m \frac{dv}{dt} = -iB \ell - kz - \lambda v$$

Avec $v = \frac{dz}{dt}$,

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -iB \ell - kz - \lambda \frac{dz}{dt}$$

CCP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2016 — Corrigé

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

Le thème de ce sujet est l'étude du transfert d'un polluant dans une colonne d'absorption. Il est le prétexte, après une partie théorique, à l'implémentation de divers algorithmes d'optimisation non linéaire (l'algorithme de Nelder-Mead en une dimension), d'intégration d'un système d'équations différentielles ordinaires (l'algorithme d'Euler explicite) et enfin d'intégration numérique (la méthode des trapèzes).

- La première partie, très détaillée, ne demande pas de code et consiste en l'établissement des bilans de matière dans un dispositif similaire à la colonne. Elle ne présente pas de difficulté conceptuelle particulière, et est constituée de deux moitiés très semblables qui diffèrent seulement par la présence ou l'absence du réactif dans le liquide.
- La seconde partie, longue de vingt-trois questions, entreprend la modélisation informatique du transfert. L'objectif général est la calibration de deux paramètres à l'aide de valeurs expérimentales. Divers outils sont requis dont un optimiseur non linéaire et un intégrateur d'équations différentielles. Le pseudo-code du premier (l'algorithme de Nelder-Mead) est fourni, et le sujet guide l'écriture du deuxième (l'algorithme d'Euler explicite). Deux questions demandent une certaine familiarité avec deux algorithmes vus en cours, le tri par sélection (rappelé par l'énoncé) et la méthode des trapèzes pour l'intégration numérique.

De manière générale, le sujet est très peu clair ; l'organisation des questions, le fait que les données numériques sont disséminées dans tout le texte, ainsi que la redéfinition de symboles en cours de partie rendent sa lecture difficile. Ni la partie théorique, ni la partie informatique ne présentent un intérêt extraordinaire et l'originalité de l'algorithme de Nelder-Mead n'est même pas exploitée puisque la tâche se limite à en recopier le pseudo-code. Il est concevable qu'une analyse détaillée des propriétés de l'algorithme (comme sa convergence, problème très complexe et pas encore résolu en dimension supérieure à 1) dépasse le cadre de ce sujet de modélisation. En revanche, alors qu'un sujet de concours devrait encourager la production d'un code exemplaire, les contraintes artificielles que celui-là impose (interdiction de définir des fonctions sauf lorsque c'est explicitement demandé, manque de généralité de celles qu'il demande de définir, choix algorithmiques parfois peu inspirés et enfin constantes numériques insérées « en dur » dans le programme au lieu d'utiliser des variables, que l'on aurait pu imaginer être définies de manière globale), sont plutôt une bonne série d'exemples à ne pas suivre.

INDICATIONS

Partie II

- 1.7 Pour le changement de variable, se ramener à une simple équation de décroissance exponentielle.
- 2.5 Attention ici aussi au signe.

Partie III

- 3.2 On pourra éventuellement utiliser les capacités de vectorisation de `numpy` pour éviter d'avoir à écrire une boucle.
- 3.3.b Faire en sorte que la fonction `f` soit appliquée un nombre minimum de fois, l'exécution de celle-ci pouvant être longue.
- 3.4 Ici aussi, il est possible d'utiliser `numpy` pour simplifier le programme.
- 3.8.f Faire très attention aux instants auxquels on doit enregistrer la valeur de C_A .
- 3.15 L'intégration par la méthode des trapèzes consiste à additionner les aires des trapèzes droits délimités par l'axe des abscisses, les deux droites verticales qui correspondent à deux abscisses consécutives dans `t_exp`, et celle qui passe par les points d'intersection de la courbe et de ces deux droites verticales.

II. MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES

1.1 Pour obtenir une concentration à partir d'une pression et de la constante de Henry, il faut diviser la première par la seconde :

$$C_A^* = \frac{P_A^*}{H}$$

Numériquement,

$$C_A^* = 38,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.2 On obtient la dimension de l'expression considérée en remplaçant chacun de ses facteurs par leur dimension respective :

$$[k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}] = \frac{\text{L}}{\text{T}} \frac{\text{L}^2}{\text{L}^3} \frac{\text{N}}{\text{L}^3} \text{L}^3 = \frac{\text{N}}{\text{T}}$$

On trouve une quantité de matière divisée par un temps, soit un débit molaire.

1.3 C_A suit une croissance monotone jusqu'à sa valeur d'équilibre C_A^* et reste donc inférieure à celle-ci à tout instant. Par conséquent, le terme $k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}$ est **toujours positif**.

1.4 En prenant comme système de contrôle l'ensemble de la phase gazeuse à un instant t , la loi de conservation de la matière appliquée au polluant permet d'égaliser la dérivée temporelle de la quantité de matière du polluant, $\frac{dn_A}{dt}$, à la somme des termes d'entrée et de sortie, avec des signes respectivement positif et négatif.

L'entrée de polluant s'effectue par voie gazeuse avec un débit molaire F_A , comme indiqué figure 2. Sa sortie du volume de contrôle se fait vers le liquide, avec le débit molaire F_A^* . Par conséquent,

$$\frac{dn_A}{dt} = F_A - F_A^*$$

L'énoncé précise que la phase gazeuse est considérée comme étant en régime stationnaire, ce qui annule la dérivée. Par conséquent,

$$F_A = F_A^* = k_L a (C_A^* - C_A) V_{\text{liq}}$$

1.5 La phase liquide ne perd pas de matière mais elle en acquiert par son interaction avec la phase gazeuse, on peut donc écrire

$$\frac{dV_{\text{liq}} C_A}{dt} = F_A^*$$

soit

$$\frac{dV_{\text{liq}} C_A}{dt} = k_L a (C_A^* - C_A) V_{\text{liq}}$$

1.6 L'équation devient

$$\frac{dC_A}{dt} = k_L a (C_A^* - C_A)$$

1.7 La concentration C_A^* étant définie par la pression partielle de polluant P_A^* qui reste constante, elle ne change pas non plus au cours du temps. On peut effectuer le changement de variable $D = C_A^* - C_A$, qui donne

$$\frac{dD}{dt} = -k_L a D \quad \text{avec} \quad D(0) = C_A^*$$

d'où

$$D(t) = C_A^* e^{-k_L a t}$$

finalement

$$C_A(t) = C_A^* (1 - e^{-k_L a t})$$

1.8 On a trouvé à la question précédente que

$$C_A(t) = \frac{P_A^*}{H} (1 - e^{-k_L a t})$$

On peut vérifier que C_A est bien monotone croissante, initialement nulle et se stabilise à sa valeur d'équilibre C_A^* .

1.9 En réutilisant l'équation de la question 1.4, on obtient pour F_A

$$F_A = k_L a \frac{P_A^* V_{\text{liq}}}{H} e^{-k_L a t}$$

dont la dimension est

$$[F_A] = \frac{\frac{L}{T} \frac{L^2}{L^3} P L^3}{\frac{P L^3}{N}} = \frac{N}{T}$$

1.10 Comme on pouvait s'en douter, F_A tend vers 0 pour des temps longs et conjointement, C_A se stabilise à C_A^* .

2.1 L'ajout de B ne change ni le terme d'entrée F_A , ni le terme de sortie F_A^* , ni le fait que la phase gazeuse reste en régime stationnaire. Le bilan sur celle-ci n'est donc **pas modifié**.

2.2 Calculons la dimension de r_{app} :

$$[r_{\text{app}}] = \frac{L^2}{L^3} \frac{N}{L^3} \sqrt{\frac{L^2}{T} \frac{L^3}{NT} \frac{N}{L^3}} = \frac{N}{TL^3}$$

C'est une concentration divisée par un temps, qui se note en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3 On a cette fois-ci un terme de perte qui représente le taux de polluant consommé par la réaction, soit $r_{\text{app}} V_{\text{liq}}$. Son signe est négatif puisqu'il s'agit d'une perte. L'équation de la question 1.5 est donc modifiée en

$$\frac{dV_{\text{liq}} C_A}{dt} = F_A^* - r_{\text{app}} V_{\text{liq}}$$

2.4 L'équation devient

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_A^*}{V_{\text{liq}}} - r_{\text{app}}$$

CCP Chimie PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Margaux Galland (ENS de Lyon) ; il a été relu par Christelle Serba (Docteur en chimie) et Alexandre Herault (Professeur en CPGE).

Le sujet est classiquement composé de deux problèmes indépendants, l'un portant sur la chimie générale, l'autre sur la chimie organique.

Le premier problème s'intéresse au radical hydroxyle HO^\bullet à travers l'étude de documents. Il s'agit d'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre et électriquement neutre est très réactif. Il peut être facilement généré et est impliqué dans de nombreux procédés à l'échelle industrielle.

- Une première partie concerne l'étude théorique et la détection expérimentale de ce radical à travers l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires et de données spectroscopiques.
- Une deuxième partie étudie la réactivité de ce radical en milieu biologique grâce à de la thermodynamique en solution.
- Une troisième partie traite de la génération de ce radical par radiolyse de l'eau et fait appel à de nombreux documents fournis par l'énoncé.
- Enfin, une quatrième partie aborde sa génération par photocatalyse et, plus particulièrement, l'étude cristallographique du dioxyde de cérium qui est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur.

Le deuxième problème a pour sujet la synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir, qui est un médicament antiviral utilisé pour le traitement et la prévention des gripes A et B.

- Une première partie étudie les 13 étapes impliquées dans la synthèse industrielle à partir de l'acide shikimique.
- Une deuxième partie traite de la modification de cette synthèse afin d'éviter l'utilisation de composés trop dangereux.

Ce sujet peut sembler compliqué au premier abord mais les questions sortant du cadre du programme sont bien guidées grâce aux documents fournis et aux données en annexe.

INDICATIONS

Premier problème

- 2 Employer les conditions d'interactions entre orbitales pour déterminer quelles OA combiner.
- 7 Utiliser la relation de Planck-Einstein liant l'énergie E d'une transition électronique et la longueur d'onde λ de cette transition.
- 13 Utiliser $\Delta_r G'^{\circ} = -n \mathcal{F} E'^{\circ}$ avec n nombre d'électrons échangés.
- 14 Utiliser la relation liant $\Delta_r G'^{\circ}$ et K° .
- 16 Trouver le lien entre pH et pKa afin d'obtenir le rapport des concentrations.
- 18 Pour commenter le signe de $\Delta_r S^{\circ}$, déterminer comment évolue le désordre.
- 20 Comparer les potentiels standard E'° .
- 21 Trouver le lien entre la constante de vitesse de désintégration k et le temps de demi-vie T .
- 23 Le radical HO^{\bullet} absorbe à 234 nm.
- 25 Utiliser le document 8 pour interpréter le document 7 et en déduire l'allure de la courbe d'absorption.

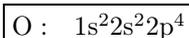
Deuxième problème

- 37 La triéthylamine est une base.
- 38 Comparer les forces des bases proposées grâce aux pKa.
- 39 Comparer le pouvoir nucléofuge du mésylate et de l'hydroxyde. Raisonner sur la probabilité de perdre la stéréochimie avec l'amélioration du pouvoir nucléofuge.
- 43 La réaction formant **9** est la première étape de la réaction de Staudinger décrite dans le document 12.
- 44 La dernière étape est une substitution nucléophile libérant l'oxyde de triphénylphosphine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$.
- 45 L'acide phosphorique effectue une réaction acido-basique avec **11** pour donner le phosphate d'oséltamivir.
- 46 Quelles sont les types de réactions qui peuvent altérer les fonctions présentes sur **10**? Il faut également former la fonction amide.
- 49 Attention, la représentation de **14** donnée par l'énoncé ne permet pas de répondre avec les informations fournies. Considérer que le groupement phényle est situé du même côté du plan de la double liaison que la paire libre de l'azote. La détermination de la configuration de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ se fait comme pour une double liaison $\text{C}=\text{C}$. Le doublet non-liant de l'azote est le dernier groupe en terme de priorité.
- 50 Le carbone de la fonction imine est très électrophile.

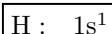
AUTOUR DU RADICAL HYDROXYLE

I. APPROCHE THÉORIQUE ET DÉTECTION EXPÉRIMENTALE DU RADICAL HYDROXYLE

1 Les configurations électroniques dans les états fondamentaux sont obtenues en appliquant les règles de Klechkowski, Hund et Pauli. Le numéro atomique Z de l'oxygène est égal à 8 et sa configuration électronique dans l'état fondamental est



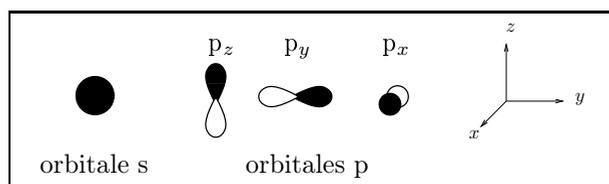
De même l'hydrogène a pour numéro atomique $Z = 1$ et pour configuration électronique dans l'état fondamental



Les orbitales de valence sont les orbitales **2s et 2p pour l'oxygène** et **1s pour l'hydrogène**. Les nombres quantiques associés à ces orbitales sont les suivants :

orbitale	nombre quantique principal n	nombre quantique secondaire ou azimutal ℓ	nombre quantique magnétique m_ℓ
1s	1	0	0
2s	2	0	0
2p	2	1	-1, 0 ou 1

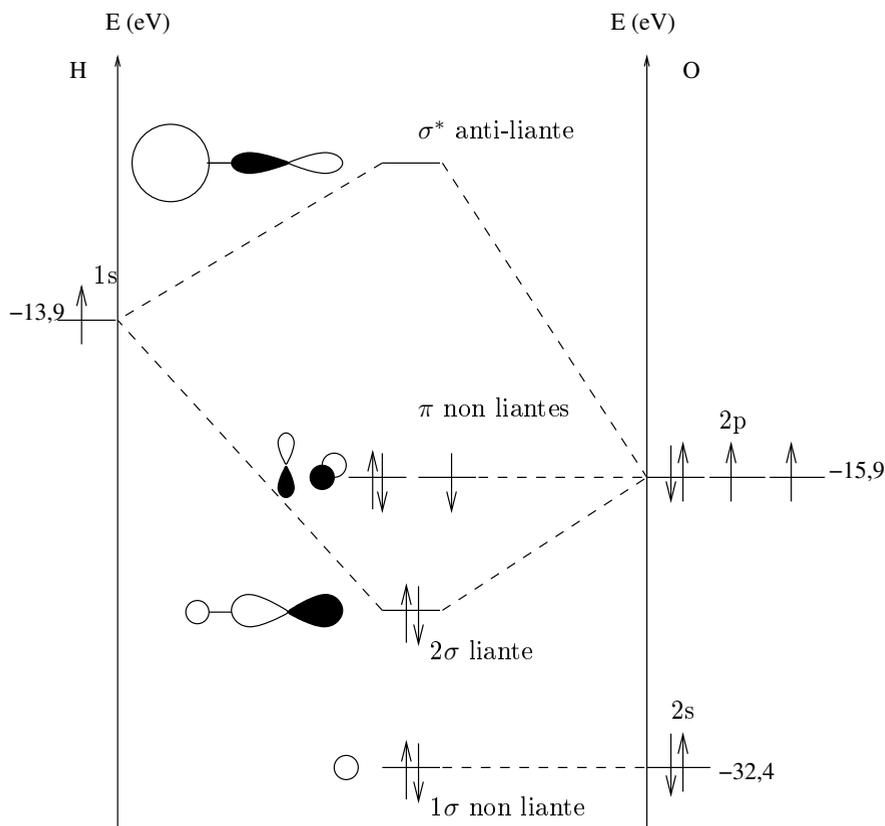
2 Les orbitales de valence ont pour forme



Pour interagir, deux orbitales doivent avoir la même symétrie, un recouvrement non nul et être proches en énergie. D'après les valeurs d'énergie données en annexe, la différence d'énergie entre l'orbitale 2s de l'atome d'oxygène et l'orbitale 1s de l'hydrogène est $\Delta E = 18,8$ eV. Par conséquent, **l'interaction entre ces deux orbitales est négligeable**. De plus, en prenant y comme axe internucléaire, le recouvrement entre l'orbitale 1s de l'hydrogène et les orbitales de l'oxygène $2p_x$ d'une part et $2p_z$ d'autre part sont nuls.

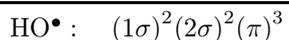
Les seules orbitales interagissant entre elles sont la 1s de H et la $2p_y$ de O.

3 Le diagramme d'orbitales moléculaires complet est le suivant



Les orbitales issues des orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_z$ de l'oxygène sont **non liantes et de symétrie respectivement σ et π** . L'orbitale issue du recouvrement positif entre les orbitales $1s$ de H et $2p_y$ de O est **liante et de symétrie σ** . Celle issue du recouvrement négatif de ces orbitales est **anti-liante et de symétrie σ** .

La configuration électronique du radical HO^\bullet est



4 D'après le diagramme et les énergies des orbitales fournies en annexe les orbitales de l'oxygène sont plus basses en énergie que celle de l'hydrogène, l'oxygène est alors plus électronégatif que l'hydrogène. De plus, la contribution de l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène dans l'orbitale 2σ est plus importante que celle de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Les électrons sont donc schématiquement plus proches de l'oxygène. **L'oxygène possède donc une charge partielle δ^-** . Par conséquent **l'hydrogène porte une charge partielle δ^+** .

L'électron célibataire est situé sur les orbitales π issues des orbitales p de l'oxygène n'interagissant pas. **Cet électron est ainsi porté par l'oxygène.**

5 L'indice de liaison I est donné par

$$I = \frac{\text{nombre d'e}^- \text{ dans OM liantes} - \text{nombre d'e}^- \text{ dans OM anti-liantes}}{2}$$

Centrale Physique 1 PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Cyril Jean (ENS Ulm) ; il a été relu par Tom Morel (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Le problème étudie les conséquences du mouvement d'un fluide conducteur électrique en présence de champ magnétique. Il se focalise sur l'effet dynamo et tente d'expliquer l'origine du champ magnétique terrestre.

- La première partie, de magnétostatique, présente le dispositif de type « bobines de Helmholtz » qui permet de mesurer le champ magnétique terrestre. Les propriétés du dispositif sont discutées à partir du champ magnétique produit par une spire sur son axe, puis on explique comment l'utilisation d'un dipôle magnétique couplé avec les « bobines de Helmholtz » permet une mesure du champ géomagnétique.
- La deuxième partie est dédiée à l'effet dynamo. Elle commence par évoquer les différentes hypothèses qui ont été avancées au fil des siècles, pour tenter d'expliquer l'origine du champ magnétique terrestre. On étudie par exemple le moment magnétique induit par la rotation d'un objet chargé. Ces hypothèses sont discutées à l'aide d'un document d'information sur le noyau terrestre et les matériaux magnétiques. La deuxième sous-partie introduit l'effet dynamo et le nombre de Reynolds magnétique en étudiant la création de champs magnétiques induits lorsqu'une particule de fluide chargée électriquement est en mouvement. La troisième sous-partie présente la dynamo de Bullard, un système expérimental modèle tentant de reproduire certaines caractéristiques du champ géomagnétique. On établit le système d'équations différentielles couplant le mouvement mécanique de la dynamo et le champ magnétique induit. On discute ensuite les caractéristiques du champ magnétique terrestre reproduites par ce modèle expérimental. La dernière sous-partie est consacrée à la discussion du document de l'annexe 2 qui présente un autre modèle expérimental de l'effet dynamo, l'expérience VKS2.
- La dernière partie est consacrée à l'équation fondamentale de la magnétohydrodynamique. Les équations de Maxwell dans un milieu conducteur, la loi d'Ohm locale ainsi que la loi de conservation de la charge électrique sont utilisées pour obtenir l'équation d'évolution du champ magnétique, ou équation d'induction, dans un fluide en mouvement. On réalise ensuite une interprétation énergétique de l'équation d'induction et on discute du cas limite de diffusion. On termine en introduisant un nombre caractéristique de l'induction magnétique dans un fluide conducteur qui fait écho au nombre de Reynolds magnétique introduit dans la partie précédente.

C'est un sujet long et presque exclusivement consacré à l'électromagnétisme, ce qui peut être déstabilisant. Le thème est attractif et correspond à une thématique de recherche actuelle et complexe. L'ensemble est peu calculatoire, à l'exception de la dernière partie, et de nombreuses questions exigent un traitement qualitatif du problème.

INDICATIONS

Partie I

- I.A \vec{B} est un pseudo-vecteur. Pour trouver la direction du champ au point M, il faut trouver des plans de symétrie de la distribution de courant auxquels appartient M.
- I.C.2 Les points d'inflexion sont des points pour lesquels la dérivé première présente un extremum, c'est-à-dire que la dérivé seconde de la fonction s'anule.
- I.E Appliquer le théorème du moment cinétique à l'aiguille écartée d'un petit angle θ de l'axe d'équilibre.

Partie II

- II.A.2.b Découper la boule en spires élémentaires puis sommer les moments magnétiques élémentaires.
- II.A.2.c Dans le cadre de ce modèle, qu'est-ce qui peut provoquer des changements de sens du champ magnétique ?
- II.B.2.b La dimension d'un rotationnel est l'inverse d'une longueur.
- II.B.3.b Une infinité de champs induits est générée. Il faut donc sommer ces champs.
- II.C.3.a Calculer le flux du champ magnétique uniforme \vec{B}_1 sur le disque puis utiliser la loi d'Ohm électrique.
- II.C.5 Appliquer la loi des mailles au circuit équivalent.
- II.C.7 Utiliser le théorème du moment cinétique et un couplage électromécanique parfait entre le disque et le circuit.
- II.C.9 Multiplier, respectivement par Ω et i , les première et deuxième lignes de l'équation II.6 donnée dans l'énoncé pour faire apparaître des termes quadratiques en Ω et en i .

Partie III

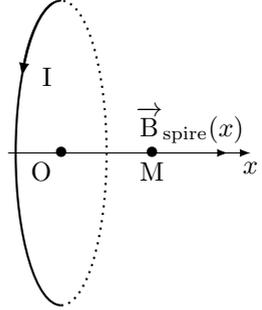
- III.B.1 Utiliser la loi d'Ohm locale puis la loi de Maxwell-Gauss.
- III.B.2 Comparer le temps caractéristique de l'évolution de la densité de charge à un temps caractéristique de l'expérience comme la période de rotation des turbines par exemple.
- III.D Appliquer le rotationnel à l'équation de Maxwell-Ampère.
- III.E Multiplier l'équation d'induction par \vec{B}/μ_0 .
- III.G Comparer l'expression trouvée au nombre de Reynolds magnétique introduit dans l'annexe 2.

L'EFFET DYNAMO, ORIGINE DU CHAMP GÉOMAGNÉTIQUE ?

I. UNE MESURE DU CHAMP GÉOMAGNÉTIQUE

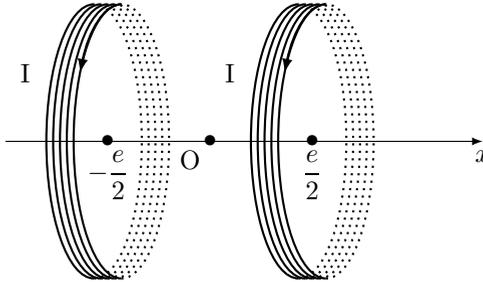
I.A Tout plan orthogonal au plan de la spire et contenant le point M est un plan d'antisymétrie de la distribution de courant. Comme le champ magnétique \vec{B}_{spire} est un pseudo-vecteur, \vec{B}_{spire} appartient à l'intersection de tous ces plans et est donc dirigé selon le vecteur \vec{u}_x . Par ailleurs, comme la spire est orientée positivement par rapport à \vec{u}_x (en suivant la règle de la main droite), \vec{B}_{spire} est selon $+\vec{u}_x$. Finalement,

$$\vec{B}_{\text{spire}} = \frac{\mu_0 I}{2R} \left(1 + \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right)^{-3/2} \vec{u}_x$$



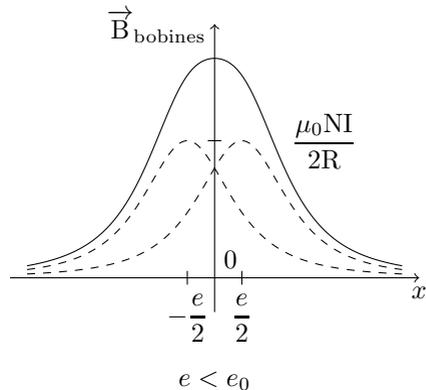
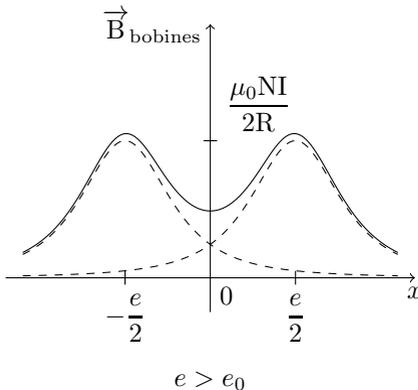
I.B Par translation du centre de chaque bobine de $\pm e/2 \vec{e}_x$ et par linéarité des équations de Maxwell, le champ magnétique $\vec{B}_{\text{bobines}}(x)$ créé en un point M d'abscisse x de l'axe commun aux deux bobines est

$$\vec{B}_{\text{bobines}}(x) = \frac{\mu_0 NI}{2R} \left[\left(1 + \left(\frac{x - e/2}{R} \right)^2 \right)^{-3/2} + \left(1 + \left(\frac{x + e/2}{R} \right)^2 \right)^{-3/2} \right] \vec{u}_x$$



┆ Ces deux bobines constituent un dispositif de « bobines de Helmholtz ».

I.C.1 Dans le cas où la séparation e entre les deux bobines est supérieure à la distance critique e_0 , le champ magnétique total présente deux maxima distincts autour de $x = -e/2$ et $x = e/2$ ainsi qu'un minimum local en $x = 0$.



Dans l'autre cas, lorsque la séparation entre les deux bobines est inférieure à la distance critique e_0 , le champ magnétique total ne présente plus qu'un maximum en $x = 0$.

En passant d'un minimum local à un maximum local en $x = 0$ lorsque la séparation entre les bobines diminue, on passe par un cas critique où la courbe est plate : le champ magnétique est alors localement uniforme entre les deux bobines. **Pour $e = e_0$, le champ magnétique est localement uniforme entre les deux bobines.**

Lorsque les courants dans les deux bobines ont des sens opposés (dispositif « anti-Helmholtz »), le champ magnétique autour du centre du dispositif a une dépendance linéaire en x . On obtient un piège magnétique qui a notamment permis certaines des premières expériences de piégeages d'atomes au milieu des années 1980.

I.C.2 La fonction B_{spire} est paire et présente un maximum en $x = 0$. Comme la dérivée d'une fonction paire est impaire, on sait que la dérivée B'_{spire} de B_{spire} est telle que, pour tout x ,

$$B'_{\text{spire}}(x) = -B'_{\text{spire}}(-x)$$

De plus, la dérivée seconde B''_{spire} de B_{spire} est paire. B''_{spire} s'annule en deux points symétriques qui correspondent aux pentes minimales et maximales de la courbe représentative de B_{spire} . On pose e_0 la distance telle que pour $e = e_0$, B''_{spire} s'annule en $x = \pm e_0/2$. On a donc

$$B''_{\text{spire}}(-e_0/2) = B''_{\text{spire}}(e_0/2) = 0$$

Par ailleurs, la dérivée troisième B'''_{spire} de B_{spire} est impaire. On considère donc deux bobines placées en $x = -e_0/2$ et $x = e_0/2$ qui produisent respectivement un champ $B_{-e_0/2}$ et $B_{e_0/2}$. Le développement limité à l'ordre 3 de ces deux champs autour de zéro s'écrit

$$\begin{cases} B_{-e_0/2}(\varepsilon) = B_{-e_0/2}(0) + B'_{-e_0/2}(0)\varepsilon + B''_{-e_0/2}(0)\frac{\varepsilon^2}{2} + B'''_{-e_0/2}(0)\frac{\varepsilon^3}{6} + O(\varepsilon^4) \\ B_{e_0/2}(\varepsilon) = B_{e_0/2}(0) + B'_{e_0/2}(0)\varepsilon + B''_{e_0/2}(0)\frac{\varepsilon^2}{2} + B'''_{e_0/2}(0)\frac{\varepsilon^3}{6} + O(\varepsilon^4) \end{cases}$$

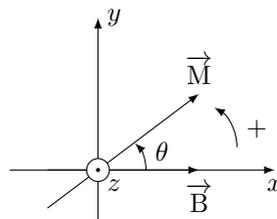
avec $B'_{-e_0/2}(0) = -B'_{e_0/2}(0)$, $B'''_{-e_0/2}(0) = -B'''_{e_0/2}(0)$ et $B''_{e_0/2}(0) = B''_{-e_0/2}(0) = 0$. Le champ résultant d'un dispositif de Helmholtz, $B_{\text{bobines}}(\varepsilon) = B_{e_0/2}(\varepsilon) + B_{-e_0/2}(\varepsilon)$ vaut donc

$$B_{\text{bobines}}(\varepsilon) = B_{e_0/2}(0) + B_{-e_0/2}(0) + O(\varepsilon^4)$$

La fonction B_{bobines} est donc constante à l'ordre 3 au voisinage de 0 pour une séparation particulière $e = e_0$.

I.D On applique le théorème du moment cinétique à l'aiguille aimantée dans le référentiel galiléen terrestre. En supposant que la liaison pivot selon z est parfaite, l'aiguille aimantée n'est soumise qu'au couple magnétique $\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}$. On a

$$J\ddot{\theta}\vec{u}_z = \vec{M} \wedge \vec{B}$$



Centrale Physique 2 PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Raphaël Galicher (Maître de conférences) ; il a été relu par Jean-Christophe Tisserand (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Le sujet porte sur l'étude de plusieurs méthodes de mesure de la constante de Boltzman k_B . Il comporte trois parties indépendantes qui permettent de tester ses connaissances sur différents domaines de la physique : loi des gaz parfaits, effet Doppler-Fizeau, solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger, effet tunnel puis solutions d'équations de D'Alembert pour une ligne électrique et un résonateur acoustique.

Dans la première partie, une courte sous-partie étudie une atmosphère isotherme dans un champ de pesanteur uniforme. Le reste de cette partie traite de l'agitation thermique dans un circuit électrique. On explique comment obtenir une mesure de k_B à partir de la tension efficace d'ondes stationnaires dans une ligne électrique.

Dans la deuxième partie, on exprime la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans un gaz parfait en fonction de k_B , puis on étudie les ondes stationnaires dans un résonateur sphérique.

La troisième partie commence par l'étude quantique de la molécule d'ammoniac en considérant un modèle simple d'énergie potentielle à double puits infinis. Puis, un modèle à double puits infinis à saut fini permet d'expliquer l'inversion de la configuration de la molécule d'ammoniac par effet tunnel. Enfin, le sujet explique l'élargissement par effet Doppler-Fizeau de la raie spectrale d'absorption d'une molécule d'ammoniac.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.3 Comparer énergie d'agitation thermique et énergie potentielle de pesanteur.
- I.B.1 Estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de déplacement des électrons libres dans un métal.
- I.B.2 Écrire la loi des mailles et la loi des nœuds.
- I.B.3.a Utiliser le résultat de la question I.B.2.
- I.B.3.c Utiliser une des équations de la question I.B.3.a pour trouver R_c .
- I.B.4.a Écrire la solution générale de l'équation de d'Alembert et appliquer les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = D$. Montrer que $\sin(KD) = 0$.
- I.B.4.b Utiliser que les fréquences f_n sont proportionnelles à $2D\Delta f/c_e$.
- I.B.4.c Exprimer la dérivée spatiale de i_n à partir d'une équation de la question I.B.3.a et intégrer.
- I.B.5.a L'énergie est emmagasinée dans la capacité γdx et l'auto-inductance λdx .
- I.B.6.a Penser que $u_n^2 = 2u_{\text{eff}n}^2$.
- I.B.6.b Utiliser le résultat de la question I.B.4.b.
- I.B.7.a Vérifier l'évolution de u_{eff} avec R en remarquant que les échelles du graphique sont logarithmiques. Mesurer les pentes des droites et exprimer $U_{\text{eff}}^2/(R\Delta f)$ en fonction de k_B , T et A .
- I.B.7.b Noter l'ordre de grandeur des tensions mesurées.

Partie II

- II.A.1 Trouver la densité volumique maximale de particules et en déduire la pression maximale.
- II.A.3. Exprimer k_B à partir de l'expression de c_a^2 trouvée à la question II.A.2.b.
- II.B.1.a Calculer le rotationnel du champ de vitesses. Utiliser l'équation d'Euler pour relier $\phi(r, t)$ et $\pi(r, t)$.
- II.B.1.b Remplacer $\pi(r, t)$ dans l'équation de d'Alembert par l'expression trouvée à la question II.B.1.a.
- II.B.3 Pour interpréter, noter que les ondes dans le résonateur sont stationnaires.
- II.B.4 Utiliser l'expression de $\phi(r, t)$ dans l'équation de d'Alembert de la question II.B.1.b. Se souvenir que $\sin x/x = 1$ en $x = 0$.
- II.B.5 Appliquer la condition aux limites trouvée à la question II.B.2 et faire apparaître la fonction $x \cos x - \sin x$.
- II.B.6 Comparer l'incertitude $\delta c_a/c_a$ à la valeur trouvée à la question II.A.3.
- II.B.7 Appliquer les résultats de la question II.A.3. en supposant un gaz parfait.

Partie III

- III.A.1 Étudier la symétrie du potentiel créé par les trois atomes d'hydrogène. Se demander quelle quantité d'énergie il faut fournir pour arracher l'atome d'azote. Étudier l'équilibre de cet atome en $x = 0$ et en déduire l'existence des positions d'équilibre stable $\pm x_0$.

- III.A.2 Se rappeler que l'énergie E_{eV} exprimée en eV est reliée à l'énergie E en J par $E_{eV} = E/e$.
- III.B.2.a Penser à la position de la particule décrite par la fonction d'onde.
- III.B.2.b Relier la fonction d'onde à la densité de probabilité que la mesure de la position de la particule soit x à l'instant t .
- III.B.2.c Penser à la probabilité de trouver la particule dans le domaine de localisation.
- III.B.3.a Appliquer les conditions aux limites de la question III.B.2.b et la normalisation de la question III.B.2.c.
- III.B.3.c Commencer par trouver la fonction d'onde à tout instant t et chercher où la densité de probabilité de présence de la particule est non nulle.
- III.B.4 Suivre le même raisonnement qu'à la question III.B.3.a.
- III.B.5.b Se souvenir que la fonction d'onde $\psi(x, t)$ doit être deux fois dérivable.
- III.B.6.a Les fonctions φ_1^{sym} et φ_1^{anti} sont solutions orthogonales de l'équation III.1.
- III.B.6.b Penser à la densité de probabilité de présence des particules décrites par chacune de ces fonctions d'onde.
- III.B.6.c Étudier la dépendance temporelle de la densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$.
- III.B.6.d Se rappeler que l'énergie de la molécule E est inférieure à la barrière de potentiel V_0 .
- III.C.2.a Étudier le module du champ électrique quand x tend vers l'infini.
- III.C.2.b Exprimer la norme du vecteur de Poynting en fonction de la norme du champ électrique.
- III.C.5 Trouver la vitesse v_x d'une molécule qui perçoit la fréquence ν_0 et relier l'incertitude $\delta\nu$ sur cette fréquence en fonction de dv_x .
- III.C.6.a Relier l'ensemble des vitesses v_x possibles à l'ensemble des fréquences qui peuvent être absorbées.
- III.C.6.b Identifier l'expression de δn de la question III.C.5. à l'expression de la gaussienne de la figure 16.
- III.C.6.c Utiliser la largeur naturelle calculée à la question III.C.3.b. Relier l'incertitude relative sur k_B à celle sur $\Delta\nu$ en négligeant les autres.

VERS UNE NOUVELLE DÉFINITION DU KELVIN

I. L'AGITATION THERMIQUE

I.A.1.a Considérons le volume d'atmosphère d'épaisseur dz à l'altitude z_0 . Notons $n_v(z)$ la densité volumique de particules. La loi de la statique des fluides s'écrit

$$n_v(z) m g = - \frac{dP}{dz}(z)$$

D'après la loi des gaz parfaits, $P(z) = n_v(z) k_B T$

Combinons les deux équations pour obtenir l'équation différentielle

$$\frac{dP}{dz}(z) + \frac{m g}{k_B T} P(z) = 0$$

On reconnaît une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants car T est supposée uniforme. La solution qui vérifie la condition $P(z=0) = P_0$ est

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{m g z}{k_B T}\right)$$

I.A.1.b En utilisant l'expression de $P(z)$ dans la loi des gaz parfaits, on trouve

$$n_v(z) = N_0 \exp\left(-\frac{m g z}{k_B T}\right) \quad \text{avec } N_0 = \frac{P_0}{k_B T}$$

Le terme $m g z$ représente l'**énergie potentielle de pesanteur** d'une particule de masse m à l'altitude z .

I.A.2 La hauteur caractéristique de variation de n_v est

$$H = \frac{k_B T}{m g}$$

Considérons une particule tombant de la hauteur H sans vitesse initiale. Par conservation de l'énergie mécanique, on peut écrire :

$$\frac{1}{2} m v_\ell^2 = m g H$$

d'où

$$v_\ell = \sqrt{2 g H}$$

On remplace H par son expression pour trouver la vitesse limite

$$v_\ell = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}$$

qui est une bonne approximation de la vitesse quadratique moyenne v_q ($v_q \simeq 1,22 v_\ell$).

I.A.3 Considérons une balle de masse $m = 100$ g à la température $T = 300$ K. En comparant ses énergies potentielle et thermique, on trouve que la balle pourrait atteindre au maximum l'altitude δz telle que

$$m g \delta z = k_B T$$

Centrale Chimie PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Augustin Long (ENS Lyon) et Laure-Lise Chapellet (Docteur en chimie).

Ce sujet présente divers aspects de la chimie verte, ou chimie durable, qui peut être définie comme une approche de la chimie visant à minimiser les impacts environnementaux des processus, composés et technologies étudiés. Il comporte deux parties de longueurs très inégales. La plus longue est la première, qui s'intéresse à deux types de biopiles utilisant le glucose comme réactif principal.

Bien que traitant de sujets apparemment connexes, les trois sous-parties I.A, I.B et I.C sont totalement indépendantes.

- La sous-partie I.A est une étude cinétique assez classique mêlant exploitation de données expérimentales et étude d'un modèle cinétique simple, dit de Michaelis-Menten, pour l'oxydation catalytique du glucose.
- La sous-partie I.B traite des propriétés d'une pile directement implantée dans un tissu végétal et tirant son énergie de l'oxydation du glucose présent. Après quelques questions proches du cours (I.B.1) sur les propriétés et éléments constitutifs de la pile, le sujet s'engage dans une section (I.B.2) extrêmement confuse où est demandée l'analyse de données expérimentales.
- La pile étudiée dans la sous-partie I.C est une pile de concentration où l'oxydation du glucose ne joue plus qu'un rôle indirect. Le sujet s'intéresse successivement à un diagramme potentiel-pH qu'il faut reconstruire, puis à l'interprétation de courbes intensité-potentiel.

La deuxième partie, sensiblement plus courte, commence par une nouvelle étude cinétique (sous-partie II.A), nécessitant cette fois une prise d'initiative. La dernière sous-partie est un problème standard de chimie organique, avec plusieurs questions de mécanismes (II.B.1.d, 5.b, 6.a), une question de spectroscopie (II.B.2.b) et une étude de régiosélectivité par considération des orbitales frontières (II.B.6.b).

Dans l'ensemble, ce sujet est très long, souvent confus et émaillé de quelques erreurs. Il fait la part belle à l'interprétation de données expérimentales et demande de bonnes capacités de raisonnement et de distance critique. On remarquera que l'énoncé précise, pour les questions les plus ouvertes, que le temps nécessaire pour y répondre est pris en compte dans le barème.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.1.b Deux aspects sont à prendre en compte pour tracer le schéma approprié.
- I.A.2.g L'approximation des états stationnaires appliquée à ES et la conservation de la matière en enzyme (question I.A.2.e) fournissent deux équations dont l'on peut tirer $[ES]$ en fonction de $[E]_0$ et de $[S]$. Il ne reste alors plus qu'à introduire cette relation dans la loi de vitesse obtenue par le mécanisme.
- I.A.2.j Linéarisation du résultat de la question I.A.2.g par passage aux inverses.
- I.B.1.a Électrons et courant circulent en sens opposés.
- I.B.1.c La réaction du glucose est celle étudiée dans la sous-partie I.A. Le dioxygène est réduit en eau.
- I.B.2.b On considérera que l'intensité délivrée à chaque électrode est directement reliée à la concentration en espèce réduite ou oxydée à cette électrode. La justification de ce fait ne peut être attendue du candidat considérant uniquement les données fournies par l'énoncé.
- I.C.1.a Tous les pKa nécessaires sont donnés à la fin de l'énoncé.
- I.C.1.c Considérer l'évolution du potentiel d'électrode en fonction du pH.
- I.C.1.d Dans un premier temps, il n'est pas nécessaire de se préoccuper de la valeur du potentiel de référence.
- I.C.2.a Mêmes considérations qu'à la question I.C.1.c.

Partie II

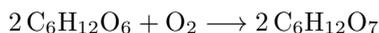
- II.A.3 Résoudre l'équation différentielle en $[DPPH]$ fournie par la loi de vitesse, puis relier cette concentration à l'absorbance de la solution. Ne pas oublier que plusieurs espèces peuvent contribuer à l'absorption à la longueur d'onde considérée.
- II.B.2.c Ignorer les données proposées à la fin de l'énoncé : elles sont fausses. Tout ce qu'il faut savoir de l'hydrogénosulfite de sodium est contenu dans le texte de la question.
- II.B.6.a La triple liaison du phénylacétylène remplace la double liaison du diénoophile d'une réaction de Diels-Alder. Les deux liaisons doubles du diène sont remplacées par une liaison double entre atomes d'azote et un doublet électronique sur le troisième azote.
- II.B.6.b L'interaction prépondérante est celle correspondant à la différence d'énergie la plus faible.

CHIMIE VERTE

I. AUTOUR DES BIOPILES ENZYMATIQUES

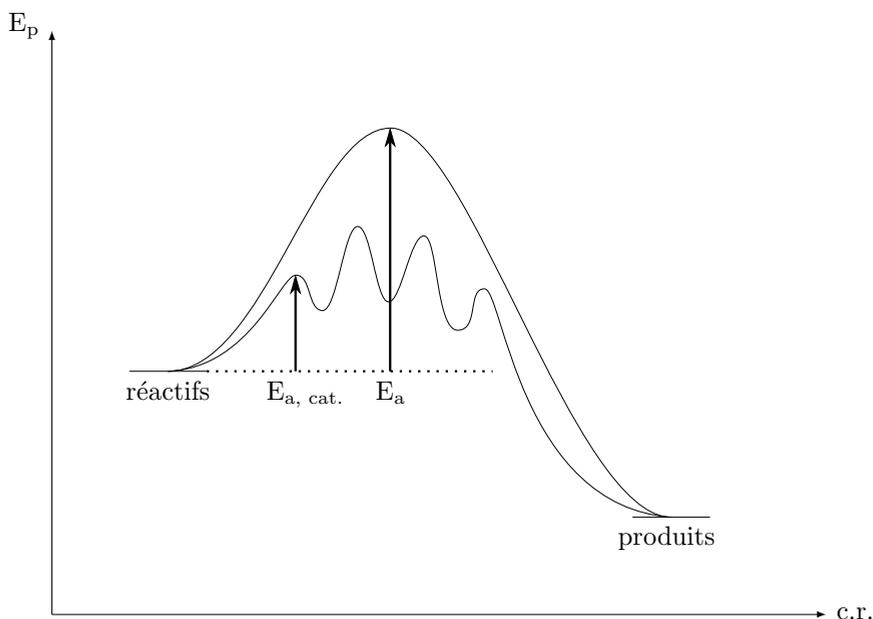
I.A.1.a Le profil réactionnel indique que le **produit (acide gluconique)** est **plus stable que les réactifs (glucose et dioxygène)**, et que la réaction non catalysée s'effectue en **une seule étape**, sans intermédiaire réactionnel.

Ce dernier point est en réalité hautement invraisemblable compte tenu du bilan de la réaction



et de la rareté des étapes réactionnelles trimoléculaires.

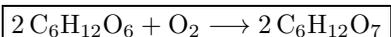
I.A.1.b La réaction catalysée s'effectue en plusieurs étapes, avec une énergie d'activation maximale inférieure à celle de la réaction non catalysée.



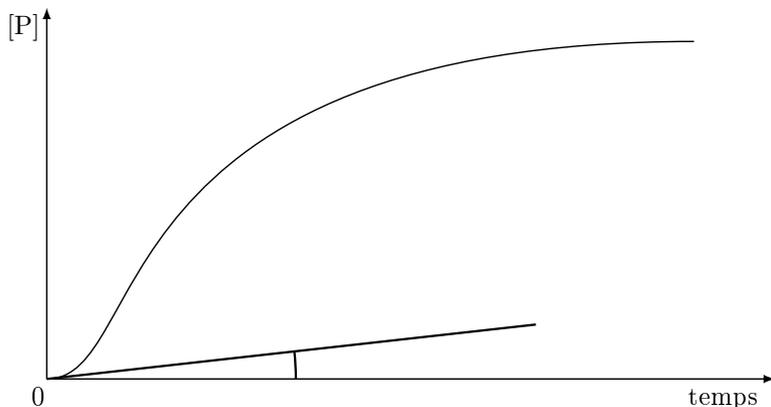
I.A.1.c Une réaction catalysée est **cinétiquement plus rapide** que la même réaction en l'absence de catalyseur, mais **la thermodynamique de la réaction n'est pas affectée**. La catalyse enzymatique n'est sur ce point pas différente de toute autre forme de catalyse.

Les enzymes sont en général des catalyseurs très efficaces, mais aussi extrêmement spécifiques, ce qui peut être un avantage ou un inconvénient. Autre spécificité des enzymes, elles fonctionnent dans des conditions bien précises : solution aqueuse, pH neutre, température biologique, ce qui, là encore, est parfois positif (conditions douces, solvant vert...), parfois négatif (limitation des substrats utilisables...).

I.A.2.a La réaction d'oxydation du glucose en acide gluconique a pour bilan



I.A.2.b La vitesse initiale de la réaction d'oxydation peut être déterminée par lecture de la **pen­te de la tangente à l'origine** d'une courbe décrivant l'évolution temporelle de la concentration en acide gluconique P.



On verra par la suite (questions 2.d à 2.f) que le modèle de Michaelis-Menten s'appuie sur l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au complexe enzyme-substrat ES. Par conséquent, la courte période d'induction nécessaire à la formation initiale de cette espèce n'est en général pas prise en compte, et la vitesse initiale est lue comme la pente maximale de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$, correspondant à l'instant t où $[ES]$ est maximale.

I.A.2.c La courbe $v_0 = f([\text{glucose}]_0)$ peut être considérée linéaire pour une très faible concentration en substrat glucose (tangente à l'origine), conformément à la description de l'énoncé pour un mécanisme de Michaelis-Menten. À forte concentration en glucose, **l'enzyme est saturée en substrat**. Autrement dit, l'équilibre de formation du complexe enzyme-substrat ES est entièrement déplacé dans le sens direct, il n'y a plus d'enzyme libre, et $[ES] = [E]_0$. Dans ce cas, la vitesse de la réaction peut être obtenue par

$$v_{\max} = k_b [ES] = k_b [E]_0$$

devenant ainsi indépendante de la concentration en substrat glucose.

I.A.2.d L'approximation des états quasi-stationnaires peut être appliquée au **complexe enzyme-substrat ES**, dont la concentration reste très faible et par conséquent varie peu tout au long de la réaction, **sauf au tout début**, lorsqu'un temps d'induction est nécessaire à l'établissement du régime stationnaire.

I.A.2.e Par conservation de la concentration en enzyme,

$$[E]_0 = [E] + [ES] \tag{1}$$

I.A.2.f Par conservation de la concentration en substrat glucose, noté S,

$$[S]_0 = [S] + [ES]$$

Par ailleurs,

$$[ES] < [E]_0 \ll [S]_0$$

puisque l'enzyme est introduite en quantité catalytique,

et donc

$$[S] = [S]_0 - [ES] \simeq [S]_0$$

Mines Physique 1 PC 2016 — Corrigé

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

Ce sujet est composé de trois parties qui ont pour fil conducteur l'étude des oscillations du Millenium Bridge, à Londres. D'importantes oscillations avaient conduit à sa fermeture, quelques jours seulement après son inauguration !

- La première partie propose une modélisation simple du pont. Le système est décrit à l'aide d'un oscillateur masse-ressort faiblement amorti. On analyse la réponse de ce système à un échelon, puis à un forçage sinusoïdal qui décrit l'excitation périodique due au passage d'un piéton sur la passerelle. L'étude de la réponse fréquentielle fait ressortir une résonance à la fréquence typique de la marche des piétons. Un dispositif mécanique est alors ajouté pour supprimer le phénomène de résonance. Pour pouvoir conclure quant à l'utilité de cet ajout, on est conduit à analyser finement le contenu spectral de l'excitation du pont par les pas des piétons.
- C'est l'étude des ondes de compression longitudinales à travers la structure du pont qui débute la deuxième partie. S'ensuit l'établissement de l'équation d'onde pour la propagation d'ondes transversales le long d'une corde tendue.
- Dans la troisième partie, on modifie l'équation différentielle établie précédemment pour tenir compte de la rigidité interne de la structure. L'étude des modes propres d'oscillation de la passerelle est alors réalisée.

De difficulté modérée, cet énoncé aborde essentiellement les oscillateurs et les ondes mécaniques. Il est proche du cours et contient peu d'applications numériques. Quelques analyses de courbes nécessitent un peu d'entraînement ou de bon sens.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Remarquer que $x = \ell = \text{OG}$. L'expression de \tilde{x} est obtenue en cherchant la position d'équilibre.
- 2 La prise en compte de l'effet du vent revient à changer α en $\alpha - \beta$.
- 3 On peut poser indifféremment $\underline{F}_1 = F_1$ ou $\underline{F}_1 = -F_1$.
- 4 Inutile de dériver $|\underline{H}|$ par rapport à Ω , il suffit de dériver $(1 - \Omega^2)^2 + 4\xi^2\Omega^2$.
- 5 Remarquer que pour $\xi^2 \ll 1$, $\omega_r \simeq \omega_0$. Utiliser les propriétés d'une résonance aiguë pour estimer graphiquement la valeur de ξ .
- 8 Le spectre d'un signal périodique possède une propriété particulière, que seul un des spectres proposés vérifie. Remarquer que les autres spectres violent le théorème de Shannon (ce qui entraîne l'apparition de pics fantômes).

Partie II

- 11 S'aider d'un schéma pour relier ΔL à $X(x + dx, t)$, $X(x, t)$, x et dx . Effectuer un développement limité à l'ordre 1 en dx . Noter ensuite que $L = dx$.
Invoquer le principe des actions réciproques pour montrer que la force exercée par la partie à gauche de la tranche est $-\vec{F}(x, t)$. Réaliser un développement limité à l'ordre 1 en dx .
- 12 Projeter l'équation vectorielle obtenue sur \widehat{u}_x .
- 13 Projeter l'équation vectorielle obtenue à la question 12 sur \widehat{u}_y . Effectuer un développement limité à l'ordre 1 en dx .

Partie III

- 15 Montrer que $g(t)$ est solution de l'équation $g''(t) - \kappa g(t) = 0$ où κ est une constante. Utiliser l'hypothèse des très petits déplacements (devant h ou b) pour déterminer le signe de κ et reconnaître une équation d'oscillateur harmonique.
- 16 L'équation différentielle vérifiée par f est homogène, linéaire, du quatrième ordre. Le cours de mathématiques indique que f est une combinaison linéaire de quatre fonctions indépendantes. Il suffit alors de montrer que les quatre fonctions apparaissant dans la combinaison linéaire proposée sont bien solutions de l'équation différentielle.
- 17 Commencer par déterminer les valeurs de A et C en utilisant les conditions en $x = 0$. Les conditions en $x = L$ permettent de trouver D, puis la condition de quantification.
- 18 Certains modes semblent présenter une dépendance à la coordonnée z qui n'est pas prise en compte dans le modèle. Les autres modes rappellent ceux de la corde de Melde.

LE MILLENIUM BRIDGE

I. OSCILLATEUR SIMPLE

1 Appliquons la loi de la quantité de mouvement au barycentre G, de masse m , dans le référentiel terrestre supposé galiléen :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\alpha \dot{x} \widehat{u}_x - mg \widehat{u}_x - k(\ell - \ell_0) \widehat{u}_x$$

D'après l'énoncé, $\ell = OG = x$. Projetons cette relation sur \widehat{u}_x :

$$m\ddot{x} = -\alpha \dot{x} - mg - k(x - \ell_0)$$

Divisons cette égalité par m et posons :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{et} \quad 2\xi\omega_0 = \frac{\alpha}{m}$$

Il vient $\ddot{x} + 2\xi\omega_0 \dot{x} + \omega_0^2(x - \ell_0) + g = 0$

Notons \tilde{x} la valeur de x à l'équilibre. Alors,

$$\omega_0^2(\tilde{x} - \ell_0) + g = 0$$

Il s'ensuit que

$$\tilde{x} = \ell_0 - \frac{g}{\omega_0^2}$$

Posons $x(t) = X(t) + \tilde{x}$, où $X(t)$ représente la position de G par rapport à sa position à l'équilibre. L'équation du mouvement devient :

$$\ddot{X} + 2\xi\omega_0 \dot{X} + \omega_0^2 \left(X + \ell_0 - \frac{g}{\omega_0^2} - \ell_0 \right) + g = 0$$

Après simplification, il apparaît que

$$\ddot{X} + 2\xi\omega_0 \dot{X} + \omega_0^2 X = 0 \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\alpha}{2\sqrt{mk}}$$

La constante ω_0 est la **pulsation propre**, c'est la pulsation naturelle de l'oscillateur en l'absence d'amortissement. Le coefficient ξ est le **facteur d'amortissement**, il croît proportionnellement avec le coefficient de frottement α .

2 Pour $\xi = 0$, l'équation du mouvement devient :

$$\ddot{X} + \omega_0^2 X = 0$$

Il s'agit de l'équation de l'**oscillateur harmonique** de pulsation ω_0 . La solution $X(t)$ est de la forme :

$$X(t) = A \cos \omega_0 t + B \sin \omega_0 t$$

Avec les conditions initiales imposées, on obtient que :

$$A = X(0) = X_0 \quad \text{et} \quad B\omega_0 = \dot{X}(0) = V_0$$

Par conséquent,

$$X(t) = X_0 \cos \omega_0 t + \frac{V_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t \quad (\text{pour } \xi = 0)$$

Pour $0 < \xi < 1$, en cherchant des solutions sous forme $X(t) = A e^{pt}$, on aboutit à l'équation caractéristique :

$$p^2 + 2\xi\omega_0 p + \omega_0^2 = 0$$

dont le discriminant est $\Delta = 4\omega_0^2(\xi^2 - 1) < 0$

Il s'ensuit que $p = -\xi\omega_0 \pm i\omega_0\sqrt{1 - \xi^2}$

Ainsi, $X(t)$ est de la forme :

$$X(t) = (A \cos \omega_a t + B \sin \omega_a t) e^{-\xi\omega_0 t} \quad \text{avec} \quad \omega_a = \omega_0 \sqrt{1 - \xi^2}$$

Cette fois, les conditions initiales se traduisent par

$$A = X(0) = X_0 \quad \text{et} \quad -A \xi\omega_0 + B \omega_a = \dot{X}(0) = V_0$$

si bien que

$$X(t) = \left(X_0 \cos \omega_a t + \frac{1}{\omega_a} [V_0 + \xi\omega_0 X_0] \sin \omega_a t \right) e^{-\xi\omega_0 t} \quad \text{avec} \quad \omega_a = \omega_0 \sqrt{1 - \xi^2}$$

On observe des **pseudo-oscillations**.

Enfin, l'ajout d'une force due au vent revient à changer α en $\alpha - \beta$, c'est-à-dire à redéfinir le facteur d'amortissement ξ et à l'écrire :

$$\xi = \frac{\alpha - \beta}{2m\omega_0}$$

Si $\beta > \alpha$, $\xi < 0$ et l'oscillateur devient instable. **Sous l'effet du vent, l'oscillateur peut se mettre à osciller spontanément.**

3 La nouvelle équation du mouvement est

$$\ddot{x} + 2\xi\omega_0\dot{x} + \omega_0^2(x - \ell_0) + mg = -F_0 - F_1 \cos \omega t$$

Divisons par m et introduisons X , comme à la question 1,

$$\ddot{X} + 2\xi\omega_0\dot{X} + \omega_0^2 X = -\frac{F_0}{m} - \frac{F_1}{m} \cos \omega t$$

Comme $X = Y - F_0/(m\omega_0^2)$, il vient :

$$\ddot{Y} + 2\xi\omega_0\dot{Y} + \omega_0^2 Y = -\frac{F_1}{m} \cos \omega t$$

En régime sinusoïdal forcé (en posant $\underline{F}_1 = -F_1$), on a :

$$\underline{Y}(-\omega^2 + 2i\xi\omega_0\omega + \omega_0^2) = \frac{\underline{F}_1}{m}$$

Par conséquent,

$$\frac{\underline{Y}}{\underline{F}_1} = \frac{1}{-\omega^2 + 2i\xi\omega_0\omega + \omega_0^2}$$

donc

$$\underline{H} = \frac{1/\omega_0^2}{1 - \Omega^2 + 2i\xi\Omega}$$

On aurait aussi pu poser $\underline{F}_1 = F_1$. Dans ce cas,

$$\underline{H} = -\frac{1/\omega_0^2}{1 - \Omega^2 + 2i\xi\Omega}$$

Mines Physique 2 PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Henri Lastakowski (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Guillaume Maimbourg (ENS Cachan) et Tom Morel (Professeur en CPGE).

Ce sujet est divisé en deux parties indépendantes. La première est consacrée à différents phénomènes thermiques dans le sol, la seconde à la description de l'effet tunnel.

- La première partie débute par l'étude de la propagation d'ondes thermiques dans le sol. Elle nécessite une bonne maîtrise du cours afin d'aboutir rapidement à l'équation de la chaleur. On étudie alors la propagation d'une onde plane sinusoïdale dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la profondeur. On s'intéresse ensuite à l'influence des effets géophysiques en prenant en compte les apports thermiques issus des désintégrations radioactives dans la croûte terrestre, et du flux thermique issu du manteau. C'est l'étude des effets de relief qui conclut cette partie : on prend en compte les variations de température en surface.
- Il est nécessaire de bien connaître les bases de la physique quantique pour aborder la seconde partie. Au menu : fonction d'onde, équation de Schrödinger et solutions en ondes stationnaires dans le cas simple d'un potentiel uniforme. L'utilisation des résultats précédents permet d'étudier l'effet tunnel à proximité d'une marche de potentiel. Enfin, cerise sur le gâteau, on montre que l'effet tunnel est à l'origine de la radioactivité α chez certains éléments chimiques.

La partie I propose des problèmes de diffusion assez classiques, proches de certains exercices de cours. La partie II est entièrement dédiée à la mécanique quantique, plus particulièrement à l'effet tunnel. Plusieurs calculs sont relativement fastidieux à mener et nécessitent une grande rigueur.

INDICATIONS**Partie I**

- 2 Contrairement à ce que dit l'énoncé, la quantité d'énergie traversant la surface dS pendant dt est $d\phi_Q dt$.
- 4 Être attentif aux orientations du vecteur surface sur les parois du système.
- 8 Injecter la solution proposée dans l'équation de la chaleur et séparer partie imaginaire et partie réelle.
- 10 Comparer ω pour des variations journalières et annuelles de température.
- 11 Les variations d'énergie interne, nulles en régime stationnaire, sont dues aux flux thermiques échangés et aux désintégrations des éléments radioactifs.
- 15 Chercher une solution de la forme $T(x, z) = T_S + T_1 t_x(x) t_z(z)$.
- 16 Pour une équation linéaire, la solution est la somme de solutions issues des différentes contributions.

Partie II

- 23 Remarquer que la solution de l'équation de Schrödinger est analogue à une onde plane progressive harmonique de forme $\underline{f}(x, t) = \underline{f}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$.
- 28 Simplifier au maximum l'expression de la fonction d'onde avant de mener ce calcul, et remarquer que l'on peut négliger l'influence de la dépendance temporelle. Remarquer également que le calcul dans la zone III est identique à celui dans la zone I.
- 30 En dehors du noyau X, le potentiel $V(x)$ traduit l'interaction électrostatique entre le noyau Y et la particule α .
- 31 Remarquer que pour parvenir en $x + dx$, la particule doit parvenir en x puis franchir une barrière de potentiel de largeur dx et de hauteur $V(x)$.
- 33 $T \ll 1$, par conséquent la probabilité de franchir la barrière au bout de N tentatives est approximativement égale à $N \times T$. Si le système contient un nombre $M(t)$ de particules radioactives à l'instant t , combien se désintègrent pendant dt ? Quelle est alors la loi d'évolution de $M(t)$?

DE LA PHYSIQUE DANS LE TUNNEL DE FRÉJUS

I. TEMPÉRATURE DANS LE TUNNEL DE FRÉJUS

1 La valeur moyenne de la fonction cosinus étant nulle, la moyenne temporelle de la température extérieure en $z = 0$ est égale à θ_0 . Donc

$$\langle T(0, t) \rangle = \theta_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Avec l'expression de $T(0, t)$,

$$T_{\max} = \theta_0 + T_0 \quad \text{et} \quad T_{\min} = \theta_0 - T_0$$

On peut raisonnablement supposer un écart de températures de l'ordre de $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ entre l'hiver et l'été, ce qui correspond à

$$T_0 = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2 Notons $d\vec{S}$ le vecteur surface élémentaire. Le vecteur densité de flux thermique \vec{j}_Q est défini de sorte que

$$d\phi_Q = \vec{j}_Q \cdot d\vec{S}$$

D'après cette expression, **la densité de flux thermique j_Q est homogène à une puissance surfacique.**

L'énoncé définit à tort le flux thermique comme l'énergie traversant la surface dS pendant dt . En toute rigueur, cette énergie est égale à $d\phi_Q dt$. Notons également que le flux ainsi défini correspond au flux thermique traversant la surface dS dans le sens du vecteur $d\vec{S}$.

3 En notant κ la conductivité thermique du sol, la loi de Fourier s'écrit

$$\vec{j}_Q = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T$$

La loi de Fourier est applicable lorsque

- le gradient thermique n'est **pas trop élevé** ;
- le gradient thermique **ne varie pas trop rapidement** ;
- le milieu est **isotrope**.

Par ailleurs, notons Θ la dimension d'une température. L'opérateur gradient étant homogène à l'inverse d'une longueur, il vient

$$[\kappa] = \frac{[\text{puissance}]}{L^2} \times \frac{L}{\Theta}$$

Or $[\text{puissance}] = \frac{[\text{énergie}]}{T} = M.L^2.T^{-3}$

Ainsi

$$[\kappa] = M.L.T^{-3}.\Theta^{-1}$$

4 Le système est invariant par translation suivant x et y , la température ne dépend spatialement que de z , et on peut poser $\vec{j}_Q = j_Q \hat{u}_z$. Le système Σ constitué de la tranche de surface S comprise entre les altitudes z et $z + dz$ ne reçoit des transferts thermiques qu'à travers les surfaces supérieure et inférieure. L'énergie élémentaire mise en jeu ici s'écrit

$$\delta Q = -\phi_{\text{sortant}} dt$$

avec ϕ_{sortant} le flux sortant. Or, d'après la question 2,

$$\phi_{\text{sortant}} = \int_{\Sigma} \vec{j}_Q \cdot d\vec{S}$$

avec \vec{S} le vecteur surface sortant (voir schéma). Entre t et $t + dt$, le système reçoit de l'énergie à travers la surface située en z et celle située en $z + dz$. Le transfert thermique total reçu entre t et $t + dt$ vaut

$$\delta Q = - \left(\vec{j}_Q(z, t) \cdot \vec{S}(z) + \vec{j}_Q(z + dz, t) \cdot \vec{S}(z + dz) \right) dt$$

D'après le schéma, $\delta Q = -(j_Q(z + dz, t) - j_Q(z, t)) S dt$

Finalement

$$\delta Q = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt$$

5 Il est nécessaire d'introduire ici un système de taille mésoscopique. En effet, la température étant inhomogène à l'échelle de la croûte terrestre, il est impossible d'introduire une température globale pour l'ensemble de la croûte. Par conséquent, **le système doit être petit comparé aux échelles de variation de température**. En outre, les lois de la thermodynamique ne sont applicables que pour des systèmes comprenant un très grand nombre de particules. Pour pouvoir définir une température, **le système doit donc être grand comparé à l'échelle atomique**.

6 Le système, défini à la question 4, n'échange pas d'énergie sous forme de travail avec l'extérieur. Le premier principe appliqué à la tranche de solide entre les instants t et $t + dt$ s'écrit donc

$$dU = \delta Q$$

D'après la question 4,

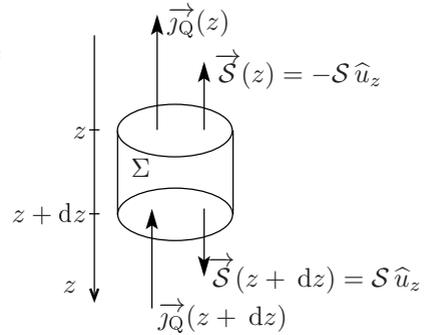
$$dU = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt$$

Par ailleurs, le sol est considéré comme une phase incompressible, indilatable. La capacité thermique de la tranche comprise entre z et $z + dz$ vaut $c_s \rho_s dV$ avec $dV = S dz$. La variation d'énergie interne entre t et $t + dt$ s'écrit

$$dU = c_s \rho_s dV dT = c_s \rho_s dV \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

Par conséquent,

$$dU = c_s \rho_s \frac{\partial T}{\partial t} dz S dt$$



Mines Chimie PC 2016 — Corrigé

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

Le sujet se compose de deux grandes parties indépendantes. La première porte sur la chimie générale, la seconde sur la chimie organique.

- La première partie s'intéresse à l'urée. Elle se compose de cinq sous-parties balayant de nombreux domaines de la chimie générale. Les deux premières traitent de thermodynamique autour de la formation de l'urée. La troisième propose une étude cinétique de la décomposition de l'urée, avec quelques questions mécanistiques. Les deux dernières décrivent la production électrochimique de dihydrogène à partir d'urée. La cinquième sous-partie demande une analyse documentaire de quelques figures d'une publication scientifique ; notons qu'elle est à la fois difficile et peu représentative des questions usuellement posées aux écrits : les candidats qui l'ont sautée ont probablement fait un choix sage.
- La seconde partie décrit la synthèse du (\pm)-2-thiocyanatoneopupekanane, une molécule possédant des propriétés antitumorales, avec un groupement isocyanate et une structure carbonée particulière fondée sur un squelette tricyclique dérivé de l'isotwistane. De nombreux thèmes sont abordés tels la réaction de Diels-Alder, la réactivité des dérivés carbonylés et des énolates associés ou encore l'étude d'un cycle catalytique. Plusieurs réactions mettant en jeu des transpositions sont aussi présentées.

Le sujet est long et contient des questions très variées. On y trouve de nombreuses questions proches du cours, qui en côtoient d'autres assez longues, soit par les calculs qu'elles demandent, soit par la réflexion qu'elles nécessitent, mais s'appuyant toujours sur l'analyse de documents ou sur des protocoles. En admettant au besoin certains résultats ou intermédiaires de synthèse, il était possible pour les candidats les plus rapides de balayer l'essentiel du sujet. Par ailleurs, les applications numériques demandées ne sont pas raisonnables car l'énoncé interdisait les calculatrices ; il fallait se limiter à des calculs d'ordres de grandeur.

INDICATIONS

Partie I

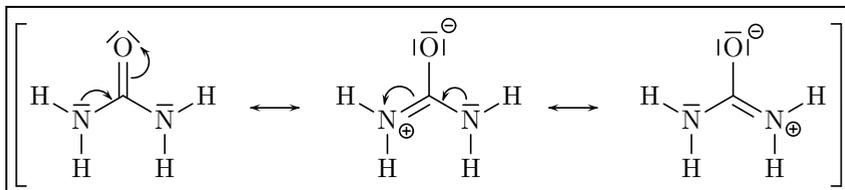
- 1 Ne pas oublier que les deux atomes d'azote participent à la délocalisation électronique.
- 2 Faire un bilan des différentes interactions moléculaires mises en jeu.
- 3 Préciser les phases des composés et écrire un cycle thermodynamique.
- 7 Utiliser la courbe $f(x) = \ln x$ fournie par le sujet et les propriétés de la fonction logarithme pour faire les applications numériques.
- 10 Faire intervenir les fractions molaires pour exprimer les pressions partielles. Trouver une relation entre les pressions totale et initiale et les quantités de matière. Se contenter d'un résultat littéral.
- 13 Comment éliminer un ion ammonium de la molécule ?
- 16 Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques et la loi cinétique de Van't Hoff.
- 17 L'ajout d'acide concentré permet de négliger la dilution.
- 21 Exploiter les pentes du graphe $h_{a,j} = f(t)$.
- 22 Quelle est la tension à appliquer pour réaliser l'électrolyse de l'eau ?
- 25 Comparer les équivalents d'électrons et de dihydrogène formé. Utiliser que 1 kWh vaut $3,6 \cdot 10^6$ J.
- 28 Analyser l'effet de l'ajout d'un constituant actif en excès.
- 30 Commenter les signes et valeurs des enthalpies standard de réaction.

Partie II

- 38 Comment justifier la stabilité d'une molécule ?
- 39 S'appuyer sur le document de l'énoncé pour le décompte électronique.
- 42 La rigidité du composé bicyclique rend les protons du cycle non magnétiquement équivalents et complexifie le spectre.
- 44 Penser à la température de la réaction.
- 45 Analyser l'électronégativité des éléments.
- 47 Comparer les environnements électroniques des atomes de carbone voisins.
- 50 La discussion est identique à la question 47, mais les réactifs sont différents.
- 51 Penser à la stéréosélectivité.
- 52 Le carbocation formé est analogue à celui de la déprotection des acétals. Conserver la molécule de départ pour la représentation du mécanisme, et procéder au « dépliement » à la fin.
- 56 La formule brute permet d'identifier la réaction. Quels régioisomères peut-on envisager et lesquels sont susceptibles de se former ?
- 59 Analyser les différences entre les deux carbonyles.
- 60 Commenter l'encombrement des faces d'attaque.
- 63 Quelle que soit la stéréochimie du réactif, le stéréoisomère obtenu avec le thiocyanate est le même. Quels commentaires faire sur le mécanisme ? Justifier la stabilité des intermédiaires formés. On pourra s'inspirer du mécanisme de la transposition pinacolique.

L'URÉE

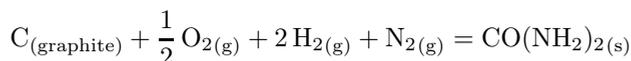
1 La formule de Lewis de l'urée est



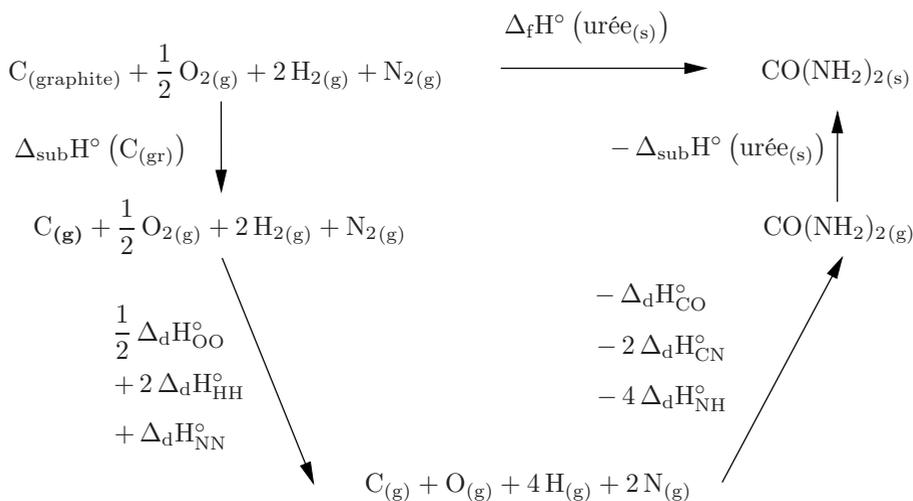
Pour les formes mésomères, la délocalisation électronique se fait des atomes d'azote vers l'atome d'oxygène, plus électronégatif.

2 L'urée est une molécule qui comporte un fragment carbonyle, mais aussi deux atomes d'azote liés à ce carbonyle. La différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène, plus électronégatif, crée un moment dipolaire pour cette liaison. Le caractère δ^+ de l'atome de carbone est aussi accentué par la présence des deux atomes d'azote plus électronégatifs. Par conséquent, la molécule d'urée est **polaire**. De plus c'est un composé **protique**. L'atome d'oxygène peut accepter une liaison hydrogène avec l'eau, tandis que les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote peuvent donner une liaison hydrogène à l'atome d'oxygène de l'eau. Ces interactions moléculaires permettent d'expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

3 L'enthalpie standard de formation de l'urée solide est l'enthalpie de la réaction de formation de l'urée à partir des éléments la constituant pris dans leur état standard de référence. Elle s'écrit :



Par ailleurs, les enthalpies de dissociation de liaison correspondent aux enthalpies de réaction des réactions dans lesquelles les liaisons sont brisées, à l'état gazeux. Écrivons alors un cycle thermodynamique :



D'après la loi de Hess généralisée, on a

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{urée}_{(\text{s})}) &= \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C}_{(\text{gr})}) + \frac{1}{2} \Delta_d H^\circ_{\text{OO}} + 2 \Delta_d H^\circ_{\text{HH}} + \Delta_d H^\circ_{\text{NN}} \\ &\quad - (\Delta_d H^\circ_{\text{CO}} + 2 \Delta_d H^\circ_{\text{CN}} + 4 \Delta_d H^\circ_{\text{NH}}) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{urée}_{(\text{s})}) \end{aligned}$$

En remplaçant par les valeurs numériques on obtient

$$\Delta_f H^\circ (\text{urée}_{(s)}) = 720 + \frac{1}{2} \times 494 + 2 \times 431 + 946 \\ - (735 + 2 \times 293 + 4 \times 389) - 110$$

soit

$$\Delta_f H^\circ (\text{urée}_{(s)}) = -212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \approx -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Les applications numériques exactes ne sont pas raisonnables de tête. Dans la suite du corrigé, et par souci de précision, les valeurs exactes ont été obtenues à l'aide d'une calculatrice, et seuls les ordres de grandeur ont été déterminés de tête.

4 Il existe un grand écart entre la valeur calculée pour l'enthalpie standard de formation de l'urée solide à partir des énergies de liaison et la valeur expérimentale (d'environ $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En effet, dans le calcul de l'enthalpie de réaction faisant intervenir les énergies de liaison, on ne prend pas en compte **la délocalisation électronique** sur la force de liaison. Or, cette délocalisation modifie les énergies des liaisons entre atomes dans l'urée. Dans l'urée, ces énergies ne sont donc pas égales à celles tabulées et données pour deux atomes isolés.

La différence entre les deux valeurs permet d'avoir accès à l'énergie de stabilisation (énergie de résonance) créée par la délocalisation électronique dans l'urée.

5 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{OC}(\text{NH}_2)_2_{(s)}) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3_{(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2_{(g)})$$

Numériquement, $\Delta_r H^\circ = -333,2 - 285,8 + 2 \times 46,1 + 393,5$

soit

$$\Delta_r H^\circ = -133,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \approx -130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de cette réaction étant négative, la réaction est **exothermique**.

6 Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ (\text{OC}(\text{NH}_2)_2_{(s)}) + S^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 S^\circ (\text{NH}_3_{(g)}) - S^\circ (\text{CO}_2_{(g)})$$

Ainsi $\Delta_r S^\circ = 104,6 + 69,9 - 2 \times 192,3 - 213,6 \approx 175 - 600$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = -423,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \approx -425 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'entropie standard de la réaction est fortement négative. En effet, il y a 3 molécules de gaz pour les réactifs contre une de liquide et une de solide pour les produits. Comme le désordre diminue lors de la réaction, il y a baisse de l'entropie au cours de la réaction, ce qui se traduit par une entropie standard de réaction négative.

7 L'enthalpie libre standard de la réaction, à la température T, est liée à l'enthalpie de réaction et à l'entropie de réaction par la relation

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Par hypothèse, les enthalpie et entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température. Il vient alors

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -130 \cdot 10^3 + 298 \times 425$$

soit

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) \approx -5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

X Physique A PC 2016 — Corrigé

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

Ce problème porte sur l'optique atomique et ses applications. Il s'appuie sur un article consacré à ce sujet. Les questions sur ce document sont réparties en quatre parties relativement indépendantes.

- La première partie est consacrée à la transmission d'une onde à travers un prisme et aux conditions pour obtenir une onde évanescente. On utilise des éléments d'optique géométrique concernant la réflexion totale et le passage d'une onde électromagnétique à travers une interface.
- La deuxième partie étudie le rebond des atomes sur le miroir à onde évanescente. Cette partie repose essentiellement sur des calculs d'ordre de grandeur.
- Ensuite, on s'intéresse à l'interaction d'un atome avec le miroir et avec le potentiel créé par l'onde évanescente. Il s'agit de déterminer les différentes conditions pour caractériser l'interaction entre l'atome et la surface.
- Pour finir, la dernière partie traite de la diffraction des atomes par un réseau optique. Cette partie s'appuie essentiellement sur des notions de seconde année comme l'électrostatique et la diffraction.

Intéressant et bien construit, ce sujet reflète l'esprit des nouveaux programmes avec l'analyse d'un document scientifique et des questions relativement ouvertes. Le sujet de l'année dernière était aussi dans cette optique et il faut donc s'attendre dans les années à venir à des sujets analogues, dans lesquels l'initiative du candidat est valorisée.

L'ensemble du sujet est relativement simple pour ce concours, si on est habitué à ce type de questions. Il fait appel aux connaissances de première et de seconde année. Les calculatrices étant interdites, il faut aussi s'entraîner à faire des calculs numériques en ordre de grandeur.

INDICATIONS**Partie I**

- 2 Écrire la continuité du champ électrique total en $z = 0$ puis dire que cette relation est valable pour toute valeur de x .
- 3 Utiliser la norme de k' puis isoler k'_z .

Partie II

- 7 L'énergie potentielle d'un dipôle dans un champ électrique est

$$E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

- 8 Déterminer le signe de α pour avoir une force orientée selon \vec{e}_z .
- 12 La relation entre l'énergie cinétique et l'agitation thermique est

$$E_c = \frac{3}{2} k_B T$$

- 18 Représenter la carte des lignes de champ en présence du dipôle permanent et du dipôle image.

Partie III

- 24 Le seuil de réflexion est atteint à l'intersection entre l'énergie initiale mgh et le maximum du potentiel total.
- 25 Quelle est la nature de l'onde dans la barrière de potentiel si $E_c < V_{\max}$?
- 27 L'effet tunnel est non négligeable si l'onde à l'intérieur de la barrière n'est pas fortement atténuée.

Partie IV

- 28 Noter que R est un coefficient de réflexion en énergie.
- 29 L'amplitude totale est la somme de l'amplitude de l'onde évanescente issue du laser incident et de celle de l'onde issue du laser après réflexion sur le miroir.
- 34 Au vu des valeurs numériques attendues, $R \ll 1$.
- 35 Écrire la formule des réseaux en incidence normale en identifiant la longueur d'onde de l'onde envoyée et le pas du réseau optique utilisé.

MIROIR À ATOMES

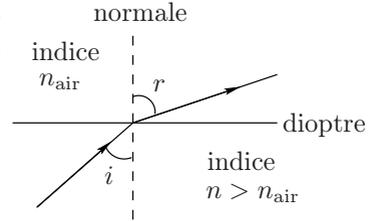
I. ONDE ÉVANESCENTE

1 Avec les notations du schéma, la loi de Descartes s'écrit

$$n \sin i = n_{\text{air}} \sin r$$

Si $n > n_{\text{air}}$, l'angle de réfraction atteindra $\pi/2$ avant l'angle d'incidence. Notons i_ℓ l'angle d'incidence tel que $r = \pi/2$. Alors pour $i > i_\ell$, il y a réflexion totale. Dans le cas $n = 2$ avec $n_{\text{air}} = 1$,

$$i_\ell = \text{Arcsin} \left(\frac{1}{n} \right) = 30^\circ$$



2 Prenons un champ électrique incident sous la forme

$$\vec{E}_i(x, z, t) = \vec{E}_{i0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Lorsque l'onde incidente arrive au niveau de l'interface en $z = 0$, il y a une onde réfléchie et une onde réfractée de même pulsation que l'onde incidente. Dans le domaine $z < 0$, l'onde résultante s'écrit

$$\vec{E}(x, z < 0, t) = \vec{E}_{i0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{E}_{r0} e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

où le second terme caractérise l'onde réfléchie. De même pour $z > 0$,

$$\vec{E}(x, z > 0, t) = \vec{E}_{t0} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Il n'y a aucune charge surfacique en $z = 0$, le champ électrique est donc continu en $z = 0$. Par conséquent,

$$\vec{E}_{i0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{E}_{r0} e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_{t0} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\text{En } z = 0, \quad \vec{E}_{i0} e^{i(k_x x - \omega t)} + \vec{E}_{r0} e^{i(k_r x - \omega t)} = \vec{E}_{t0} e^{i(k'_x x - \omega t)}$$

Les exponentielles complexes forment une famille libre si et seulement si $k_x \neq k'_x$. Les ondes existent si

$$k_x = k'_x$$

3 Par définition, $k = n\omega/c$ et $k' = \omega/c$ donc

$$k = nk'$$

D'après le schéma, on a $k_x = k \sin i$. L'onde restant dans le plan (Oxz) en vertu des lois de Descartes, le module du vecteur d'onde k' s'écrit

$$k'^2 = k_x'^2 + k_z'^2$$

D'après la question 2, $k'_x = k_x = k \sin i$. Il vient

$$k_z'^2 = k'^2 - k_x'^2 = \frac{k^2}{n^2} - k_x^2$$

Comme $k_x^2 = k^2 \sin^2 i$,

$$k_z'^2 = \frac{k^2}{n^2} (1 - n^2 \sin^2 i)$$

4 Il y a réflexion totale si l'onde électrique ne se propage pas selon z , pour $z > 0$. Si k'_z est réel, l'onde se propage sans atténuation selon z ce qui arrive lorsque

$$1 - n^2 \sin^2 i > 0$$

c'est-à-dire

$$\sin i < \frac{1}{n}$$

Dans le cas contraire, k'_z est imaginaire pur si $\sin i > 1/n$ et l'onde est évanescente. Le passage de l'une des configurations à l'autre se fait pour un angle d'incidence limite tel que

$$\sin i_\ell = \frac{1}{n}$$

Dans le cas de l'onde évanescente, introduisons ℓ réel tel que $k'_z = i/\ell$ avec

$$\frac{1}{\ell} = \frac{k}{n} \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}$$

L'onde transmise s'écrit donc

$$\vec{E}(x, z > 0, t) = \vec{E}_{t0} e^{-z/\ell} e^{i(k'_x x - \omega t)}$$

L'exponentielle réelle montre que l'onde ne se propage pas selon z mais décroît selon cette direction. ℓ correspond à la longueur caractéristique de la décroissance, d'où

$$\ell = \frac{n}{k \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}}$$

5 Représentons ℓ en fonction de i pour i compris entre i_ℓ et 90° , valeurs pour lesquelles il y a réflexion totale. Avec $k = n 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde dans le vide, l'expression de ℓ devient

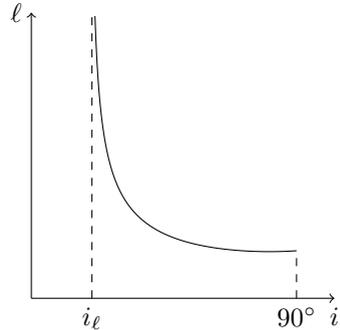
$$\ell = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}}$$

En se plaçant loin de l'angle d'incidence limite, estimons ℓ par exemple avec $n = 2$, pour lequel $i_\ell = 30^\circ$ d'après la question 1, et $i = 60^\circ$. On trouve

$$\ell = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{2}}$$

Comme $\sqrt{2}$ est de l'ordre de 1,

La longueur de décroissance caractéristique ℓ est de l'ordre de $\frac{\lambda}{2\pi}$.



X/ENS Physique B PC 2016 — Corrigé

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

Consacré aux gouttes d'eau, ce sujet est composé de deux parties :

- La première s'intéresse aux efforts mécaniques exercés par la pluie sur un pare-brise d'avion. Après avoir étudié la dynamique de chute d'une goutte d'eau dans l'air, on cherche à exprimer la force exercée par la pluie, modélisée par une assemblée de gouttes de même taille, sur le pare-brise. La prise en compte d'un modèle de distribution de taille des gouttes, comparé à des données météorologiques, permet ensuite d'affiner le raisonnement.
- La seconde partie porte sur la déstabilisation d'un filet d'eau cylindrique en gouttelettes. Plusieurs approches, de difficulté croissante, sont développées afin de comprendre les mécanismes sous-jacents à ce processus. L'établissement d'un critère, portant notamment sur le rayon du cylindre, permet de différencier les régimes d'instabilité et de propagation. On termine en confrontant ces prédictions à des observations expérimentales.

Cette épreuve, entièrement dédiée à la mécanique des fluides, illustre avec élégance la variété des approches d'une démarche scientifique : rechercher des ordres de grandeur, prendre l'initiative de poser un raisonnement de façon rigoureuse à l'aide de graphiques ou de schémas, formuler des hypothèses, comparer des données ou observations expérimentales à des prédictions théoriques... Ce sujet constitue de fait un excellent entraînement à ce type d'épreuve avant les concours.

Signalons que de nombreuses applications numériques sont demandées, notamment dans la première partie. Si l'estimation d'ordres de grandeur est un élément essentiel du raisonnement scientifique, l'absence de calculatrice rend certains calculs relativement pénibles.

INDICATIONS

Partie I

1.c En régime inertiel, la force de traînée s'écrit

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} \pi r^2 C_x \rho_a v^2 \vec{e}_x$$

2.a Poser $V = v/u$ puis exploiter la décomposition en éléments simples

$$\frac{1}{1-V^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+V} + \frac{1}{1-V} \right)$$

2.c Approximer la vitesse aux temps courts, puis l'intégrer pour estimer H^* .

3.a En raisonnant entre les instants t et $t+dt$, calculer le nombre de gouttes venant impacter un disque de surface S au niveau du sol. En déduire la hauteur d'eau recueillie pendant dt , puis l'exprimer différemment à partir de l'intensité I .

3.c Pour simplifier, on peut supposer les gouttes périodiquement espacées de d_0 .

4.b Montrer que le domaine de précipitations a pour volume $V = Su dt \cos \alpha$. En déduire le nombre de gouttes impactant le pare-brise entre les instants t et $t+dt$. Leur variation de quantité de mouvement divisée par dt permet d'exprimer la force exercée par le pare-brise sur la pluie.

6.a Comme pour une distribution discrète, la somme des probabilités vaut 1.

6.c En exploitant à nouveau le passage du discret au continu,

$$\langle r \rangle = \int r dP(r)$$

8.a La force infinitésimale exercée par les dN gouttes s'obtient en remplaçant N_0 par dN et r_0 par r . Intégrer ensuite sur l'ensemble de la distribution.

9.a Prendre le logarithme népérien de la loi de Marshall-Palmer pour pouvoir la comparer aux relevés météorologiques.

Partie II

10.c Exploiter la conservation du volume d'eau afin d'obtenir un critère portant uniquement sur r et R_0 .

11.a La conservation du volume d'eau s'écrit

$$\pi R_0^2 L = \int_0^L \pi R^2(x) dx$$

Compte tenu des hypothèses du problème, intégrer revient à déterminer la valeur moyenne de fonctions simples.

11.b À l'aide du formulaire, montrer que

$$S_\lambda(a) = 2\pi \int_0^L \sqrt{1 + R'(x)^2} R(x) dx$$

Calculer soigneusement l'intégrande à l'ordre 2 en a , connaissant la forme de $R(x)$, et en remplaçant $\langle R \rangle$ par son expression.

12.b Examiner la forme de $\underline{R}(x, t)$ après avoir injecté $\underline{\omega}$: l'exponentielle temporelle est réelle dans un cas, complexe dans l'autre.

13.c Étudier l'influence des différents paramètres sur τ_c .

15.b Si l'onde est figée, cela signifie que la vitesse de phase de l'onde est exactement opposée à celle du filet d'eau.

HISTOIRES D'EAU OU QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSIQUE DES GOUTTES

I. IMPACT MÉCANIQUE DE LA PLUIE

1.a En observant par exemple la chute d'une goutte de pluie sur une vitre, son rayon est de l'ordre de $r = 1 \text{ mm}$; sa vitesse de chute vaut typiquement quelques dizaines de kilomètres par heure, soit $v = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.b En prenant respectivement pour taille et vitesse typiques de l'écoulement le diamètre $2r$ et la vitesse v de la goutte considérée précédemment, le nombre de Reynolds dans l'air s'exprime

$$\text{Re} = \frac{2r \rho_a v}{\eta_a} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 1 \times 10}{2 \times 10^{-5}} = 1 \cdot 10^3$$

Comme $\text{Re} \gg 1$, l'écoulement d'air est plutôt inertiel.

1.c Lors de sa chute, la goutte de pluie est soumise à trois forces :

- son poids

$$\vec{P} = m \vec{g} = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_e g \vec{e}_x$$

après avoir exprimé la masse m de la goutte, supposée sphérique, en fonction de son rayon r ;

- la poussée d'Archimède due au volume d'air déplacé

$$\vec{\Pi} = -\frac{4\pi}{3} r^3 \rho_a g \vec{e}_x$$

- La force de traînée, s'exprimant en régime inertiel

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} S C_x \rho_a v^2 \vec{e}_x$$

où $S = \pi r^2$ correspond à la section droite de la goutte, perpendiculaire à sa direction de chute.

1.d Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la goutte de masse m , dans le référentiel \mathcal{R}_0 supposé galiléen, s'écrit

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{P} + \vec{\Pi} + \vec{F}$$

La masse m est supposée constante. La condition $\rho_a \ll \rho_e$ permet de négliger la poussée d'Archimède devant le poids de la goutte. Après projection sur \vec{e}_x ,

$$m \dot{v} = mg - \frac{1}{2} \pi r^2 C_x \rho_a v^2$$

Après simplification par m , il vient

$$\dot{v} = g - \frac{1}{2m} \pi r^2 C_x \rho_a v^2$$

$$\dot{v} = g - \frac{3C_x \rho_a}{8\rho_e r} v^2 \quad \left(\text{avec } m = \frac{4\pi r^3 \rho_e}{3} \right)$$

d'où
$$\frac{\dot{v}}{g} = 1 - \frac{3C_x \rho_a}{8\rho_e g r} v^2$$

Finalement, la vitesse v de la goutte est solution de l'équation différentielle

$$\frac{\dot{v}}{g} = 1 - \left(\frac{v}{u}\right)^2 \quad \text{avec} \quad u = \sqrt{\frac{8gr\rho_e}{3C_x\rho_a}}$$

En supposant la goutte immobile initialement, l'équation différentielle montre que v croît jusqu'à atteindre la valeur limite $v = u$ lorsque $\dot{v} = 0$.

La vitesse u correspond à la vitesse de chute de la goutte en régime permanent.

2.a Soit la variable adimensionnée $V = v/u$. L'équation différentielle se réécrit

$$\frac{u\dot{V}}{g} = 1 - V^2$$

Pour la résoudre, utilisons la méthode de séparation des variables :

$$\int_{v_0/u}^V \frac{1}{1-V^2} dV = \int_0^t \frac{g}{u} dt$$

L'énoncé précisant que la vitesse initiale v_0 de la goutte est négligeable devant u , posons $v_0/u = 0$ dans la suite. Une décomposition en éléments simples permet de calculer l'intégrale de gauche :

$$\begin{aligned} \int_0^V \frac{1}{1-V^2} dV &= \int_0^V \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+V} + \frac{1}{1-V} \right) dV \\ &= \frac{1}{2} [\ln(1+V) - \ln(1-V)]_0^V \end{aligned}$$

$$\int_0^V \frac{1}{1-V^2} dV = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+V}{1-V} \right)$$

Or,
$$\int_0^t \frac{g}{u} dt = \frac{gt}{u}$$

En réunissant les termes,
$$\frac{1+V}{1-V} = e^{2gt/u}$$

Isolons V :
$$V(e^{2gt/u} + 1) = e^{2gt/u} - 1$$

Avec $v = uV$,
$$v = u \frac{e^{2gt/u} - 1}{e^{2gt/u} + 1}$$

Il est également possible d'écrire v à l'aide des fonctions trigonométriques hyperboliques. En posant la variable adimensionnée $T = gt/u$, il vient

$$v = u \frac{\text{sh } T}{\text{ch } T} = u \text{ th } T$$

où th désigne la fonction tangente hyperbolique.

2.b La solution précédemment déterminée peut se mettre sous la forme

$$\frac{v}{u} = \frac{e^{t/t^*} - 1}{e^{t/t^*} + 1} \quad \text{avec} \quad t^* = \frac{u}{2g}$$

X/ENS Chimie PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Christelle Serba (Docteur en chimie) ; il a été relu par Margaux Galland (ENS Lyon) et Laure-Lise Chapellet (Docteur en chimie).

Le sujet est classiquement composé de deux thématiques, la chimie générale et la chimie organique, abordées dans deux problèmes indépendants.

Le premier problème s'intéresse à l'obtention du métal lithium et à son utilisation dans les batteries à travers une étude de documents.

- Les différents processus de purification du lithium sous forme ionique à partir de saumures, puis leur électrolyse pour conduire au métal lithium, sont étudiés par l'application de notions de thermochimie et d'oxydoréduction.
- La deuxième partie compare les différents types de batteries au lithium, en étudiant l'aspect énergétique ainsi que les structures cristallographiques des électrodes dans lesquelles s'insèrent les ions lithium.

Le second problème étudie la structure et la réactivité des allènes.

- Dans un premier temps, la stéréochimie du propa-1,2-diène est étudiée à travers la construction de son diagramme d'orbitales moléculaires, avant de se concentrer sur sa réactivité dans la cycloaddition de Diels-Alder.
- Une deuxième partie s'intéresse à la synthèse de l'aplysiallène via la chimie des alcools et des carbonyles en passant par l'étude d'un cycle catalytique d'une oxydation au cobalt.

Il s'agit d'un sujet de haut niveau, qui aborde des notions à la limite du programme. Les questions sont cependant bien détaillées et rendent accessible le sujet à des candidats maîtrisant tout le programme. La première partie se distingue par une étude de documents. À noter : la calculatrice n'était pas autorisée.

INDICATIONS

Premier problème

- 1 Supposer la densité des saumures constante.
- 7 Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau n'est autre que l'acide conjugué de la base HCO_3^- .
- 14 Considérer l'équation-bilan de la formation du sel fondu $\text{MCl}_{(\ell)}$ ($\text{M} = \text{Li}$ ou K) comme une réaction d'oxydo-réduction et en déduire une expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels standard des couples impliqués.
- 17 Raisonner sur l'évacuation des différents produits formés.
- 18 Le mélange doit rester liquide bien qu'il risque de s'appauvrir progressivement en chlorure de lithium.
- 26 Pour déterminer l'énergie massique, utiliser la valeur de la tension à vide calculée à la question 23.
- 32 Raisonner sur le nombre d'atomes de lithium que devrait contenir une maille s'il s'agissait d'un alliage d'insertion.
- 34 Pour déterminer l'énergie emmagasinée, il convient de déterminer la tension à vide pour le système à électrode de silicium.

Deuxième problème

- 42 Procéder par élimination en raisonnant sur la symétrie et le nombre de nœuds.
- 43 À partir du diagramme orbitalaire de **1b**, retrouver les orbitales dont est issue l'OM 3 et proposer une décomposition de chacune de ces orbitales sur les orbitales atomiques mises en jeu.
- 50 Il s'agit d'une réaction intramoléculaire.
- 52 L'orthoacétate de triéthyle est l'acétal de l'acétate d'éthyle. La première étape du mécanisme est donc la formation du carbonyle par départ d'une molécule d'éthanol sous catalyse acide pour mener à un intermédiaire activé.
- 58 La dernière étape menant à **K** n'est autre que l'oxydation de Mukaiyama décrite à la figure 12.
- 61 La réaction de Wittig menant à **N** n'est pas stéréosélective ici. On obtient donc les deux stéréoisomères *Z* et *E* en quantité équivalente.
- 63 On retrouve les signaux des trois protons vinyliques et des deux protons alléniques.

STOCKAGE DE L'ÉNERGIE

1 La concentration massique initiale des ions lithium est $C_{m,0}(\text{Li}) = 2 \text{ g.L}^{-1}$. Après l'étape d'évaporation, la saumure est enrichie en lithium à raison de 6 à 6,1%. La densité des saumures initiales vaut $d = 1,25$. Sachant que la masse volumique de l'eau vaut 1 kg.L^{-1} , il vient que la masse volumique des saumures initiales vaut $1,25 \text{ kg.L}^{-1}$. En supposant la masse volumique des saumures constante et en approximant la teneur en lithium des saumures finale à 6 %, il vient

$$\begin{aligned} C_m(\text{Li}) &= \text{pourcentage massique} \times \text{masse volumique} \\ &= 0,06 \times 1,25 \end{aligned}$$

$$C_m(\text{Li}) = 8.10^1 \text{ g.L}^{-1}$$

La concentration massique finale des ions lithium est de 8.10^1 g.L^{-1} . L'augmentation relative r de la concentration massique des ions lithium s'écrit

$$r = \frac{C_m(\text{Li}) - C_{m,0}(\text{Li})}{C_{m,0}(\text{Li})} = 4.10^3 \%$$

L'augmentation relative de la concentration massique en lithium est considérable lors de l'étape d'évaporation. Cette étape est donc essentielle.

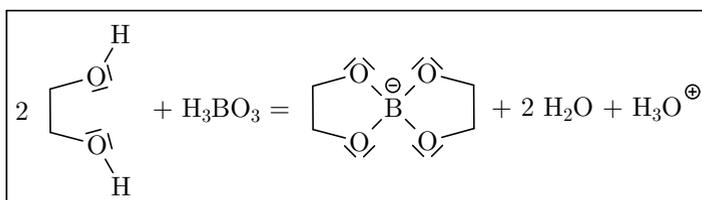
2 Les sels qui précipitent dans les différents bassins sont répertoriés ci-dessous :

Bassin	Sel précipité	log K_s
Halite	NaCl	1,6
Sylvinite	NaCl + KCl	0,9(sylvine, KCl)
Bischofite	MgCl ₂ .6H ₂ O	4,5
Carnallite	(MgCl ₂ + KCl).6H ₂ O	4,3

Le premier sel à précipiter est le moins soluble, NaCl. Il est éliminé. Puis, il se forme de la sylvinite qui est le sel le moins soluble restant. De même, MgCl₂ précipite ensuite, suivie de la carnallite.

3 Étant donnée la nature des sels qui précipitent, les anions présents au départ doivent être les **ions chlorure**. Le schéma 1 indique également la précipitation de CaSO₄.H₂O, ce qui prouve la présence d'**ions sulfate**.

4 Le bore est complexé par un composé organique bidentate tel que l'éthane-1,2-diol qui permet de le solubiliser en phase organique malgré sa charge négative :

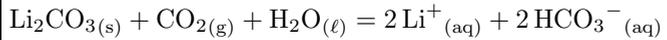


Puis, la mise en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique permet de détruire le complexe et de reformer l'acide borique qui passe alors en phase aqueuse.

5 Le **magnésium** est éliminé par **précipitation** de MgCO_3 , qui est très peu soluble dans l'eau ($\log K_s = -3,4$). Le carbonate est apporté par Na_2CO_3 générant des ions sodium qui seront éliminés plus tard.

6 Le carbonate de lithium est d'autant moins soluble dans l'eau que la température augmente (13 g.L^{-1} à 298 K versus 7 g.L^{-1} à 373 K). Une température élevée permet donc de **favoriser la précipitation du carbonate de lithium**.

7 L'équation de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau est

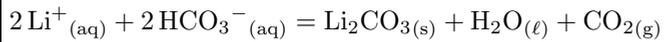


En effet, d'après les données, $\text{LiHCO}_3(\text{s})$ est très soluble dans l'eau (94 g.L^{-1}) contrairement à $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ (13 g.L^{-1}).

Ici, le lithium joue le rôle de contre-ion et ne réagit pas. La réaction mise en jeu est une réaction acido-basique entre la base CO_3^{2-} du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et l'acide H_2CO_3 (forme aqueuse dissoute du CO_2) du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$.

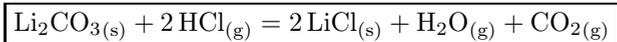
Le document 2 indique que cette étape permet d'éliminer les ions sodium, calcium, magnésium et sulfate. D'après les données de solubilité en fin d'énoncé, on peut identifier certains des sels restant en suspension : MgCO_3 , CaCO_3 et CaSO_4 .

8 L'équation-bilan conduisant au carbonate de lithium purifié (à 99%) est



La réaction ayant lieu à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, l'eau est sous forme liquide.

9 L'équation-bilan conduisant au chlorure de lithium est



La réaction ayant lieu à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, l'eau est sous forme gaz.

10 L'enthalpie standard de cette réaction à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (soit 473 K) est

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(\tilde{T}) d\tilde{T}$$

en notant $T^\circ = 298 \text{ K}$. En supposant les capacités thermiques molaires standard constantes sur la gamme de température considérée, il vient

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + (T - T^\circ) \times \Delta_r C_p^\circ(T^\circ)$$

Ainsi, on peut écrire

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) = & 2 \Delta_f H^\circ(\text{LiCl}(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})) \\ & - 2 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) + (T - T^\circ) \times \left[2 C_{p,m}^\circ(\text{LiCl}(\text{s})) + C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \right. \\ & \left. + C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - C_{p,m}^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})) - 2 C_{p,m}^\circ(\text{HCl}(\text{g})) \right] \end{aligned}$$