

ANNALES DES CONCOURS

PC
Physique · Modélisation · Chimie
2015

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 HÉRAULT

Professeur en CPGE

Ancien élève de l'École Normale Supérieure (Cachan)

Par

Virgile ANDREANI
ENS Ulm

Aurélien ARCHEREAU
ENS Ulm

Vincent FREULON
Professeur en CPGE

Alexandre HÉRAULT
Professeur en CPGE

Jérôme LAMBERT
Enseignant-chercheur à l'université

Henri LASTAKOWSKI
ENS Lyon

Rémi LEHE
ENS Ulm

Louis SALKIN
ENS Cachan

Christelle SERBA
Docteur en chimie

Étienne THIBIERGE
Professeur en CPGE

Anna VENANCIO-MARQUES
ENS Lyon

Sommaire thématique de physique

2015

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

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES			
Physique	Thermohydraulique, lunette astronomique et récupération d'énergie vibratoire. <i>diffusion thermique, thermodynamique, mécanique des fluides, optique géométrique, mécanique, électrostatique</i>	11	26
Modélisation Physique et Chimie	Simulation numérique du transfert thermique dans un mur en régime transitoire. <i>diffusion thermique, méthode des différences finies</i>	45	57
Chimie	Autour du calcium. Synthèse de l'amphidinol 3. <i>cristallographie, solutions aqueuses, thermodynamique, cinétique chimique, chimie organique, orbitales moléculaires, chimie de coordination, mélanges binaires</i>	73	87
CENTRALE-SUPÉLEC			
Physique 1	Son et audition. <i>ondes sonores, mécanique des fluides, électronique</i>	105	113
Physique 2	Traitement des eaux usées. <i>électromagnétisme, magnétostatique, mécanique des fluides, mécanique du point, diffusion de particules</i>	133	141
Chimie	Wacker, Heck, Tsuji et le palladium. <i>chimie organique, chimie de coordination, oxydoréduction, cristallographie, orbitales moléculaires, diagrammes E-pH</i>	159	171

MINES-PONTS

Physique 1	Aspects de la propulsion spatiale. <i>thermodynamique, mécanique,</i> <i>électromagnétisme</i>	193	199
Physique 2	Ondes internes en vallée encaissée. <i>mécanique des fluides, thermodynamique,</i> <i>ondes</i>	215	222
Chimie	Chimie atmosphérique. Bétadine. Synthèse totale du (-)-FR182877. <i>solutions aqueuses, cinétique chimique,</i> <i>oxydoréduction, diagrammes E-pH, chimie</i> <i>organique</i>	235	257

POLYTECHNIQUE-ENS

Physique A	Objectif Lune. <i>optique, mécanique du point, mécanique du</i> <i>solide</i>	275	283
Physique B	Trajectoire d'un volant de badminton. <i>mécanique, électromagnétisme, électrostatique</i>	301	305
Chimie	Relations quantitatives entre structures moléculaires et propriétés physico-chimiques. Biosynthèse et synthèse totale des alcaloïdes. <i>thermodynamique, cinétique chimique,</i> <i>oxydoréduction, chimie organique</i>	325	344

FORMULAIRES

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

Sommaire thématique de chimie

2015

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	

SESSION 2015

PCPH003

**CONCOURS COMMUNS
POLYTECHNIQUES****EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC****PHYSIQUE****Durée : 4 heures**

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 trois problèmes sont indépendants.

Leurs poids respectifs sont approximativement de 50 %, 15 % et 35 %.

PROBLEME A : ELEMENTS DE THERMOHYDRAULIQUE

Ce problème a pour objectif d'étudier des aspects de thermohydraulique du combustible nucléaire des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP). Les REP exploitent l'énergie libérée par la fission de noyaux d'uranium 235 provoquée par des flux de neutrons pour chauffer l'eau d'un premier circuit, appelé circuit primaire. Le combustible nucléaire est le siège des réactions de fission. Il est confiné dans des gaines métalliques. La forme chimique de l'uranium qui a été retenue pour le combustible des REP est l'oxyde UO_2 , qui est plus stable chimiquement avec l'eau, en cas de rupture de la gaine.

Si le combustible nucléaire possède généralement une géométrie cylindrique, il peut être parallélépipédique comme dans le présent problème, il est alors qualifié de combustible « plaque ». Pour limiter les températures de la gaine et de l' UO_2 , il faut maintenir une circulation minimale de l'eau du circuit primaire. Ce débit dépend directement des pertes de pression dues à la circulation du fluide.

Dans une première partie, nous allons étudier la thermique simplifiée d'une plaque de combustible nucléaire sans sa gaine. La deuxième partie conduit à l'élaboration du profil radial de température du combustible avec sa gaine. La troisième partie permet l'évaluation des pertes de pression, ce qui fixe une première contrainte quant au dimensionnement de la pompe associée au circuit primaire.

Les trois parties A.1, A.2 (à l'exception de la question A.2.2 liée à la partie A.1) et A.3 sont indépendantes.

A.1- Thermique (simplifiée) d'une plaque de combustible nucléaire sans la gaine

Soit une plaque de combustible nucléaire dans laquelle des réactions nucléaires, réparties uniformément, dégagent une puissance thermique volumique φ_V constante. $\varphi_V = 500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$ est la puissance thermique produite par unité de volume de combustible. Cette plaque parallélépipédique est d'épaisseur $2 \cdot e = 4,0 \text{ mm}$, de largeur $l = 7,5 \text{ cm}$ et de hauteur $H = 1,0 \text{ m}$ (figure 1).

Le combustible nucléaire est un corps solide homogène de masse volumique ρ , de capacité thermique massique c et de conductivité thermique $\lambda = 3,65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Nous supposons que ρ , λ et c sont indépendants de la température. Dans tout ce problème, on se placera en régime permanent, dans le plan (xOz) et à une cote z fixe pour établir les profils de température $T(x)$ selon l'axe des x . On suppose qu'il n'y a pas d'échange d'énergie autre que par conduction et selon la direction x . Dans ces conditions, la plaque est refroidérée à gauche par un fluide 1 qui impose une température de paroi $T_1 = T(x = -e)$ et à droite par un fluide 2 qui impose une température de paroi $T_2 = T(x = e)$.

On rappelle que l'expression générale de l'équation de la chaleur s'écrit : $\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \varphi_V + \lambda \cdot \Delta T$, où ΔT représente le laplacien de la température T . En coordonnées cartésiennes, l'opérateur laplacien ΔT a pour expression : $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$.

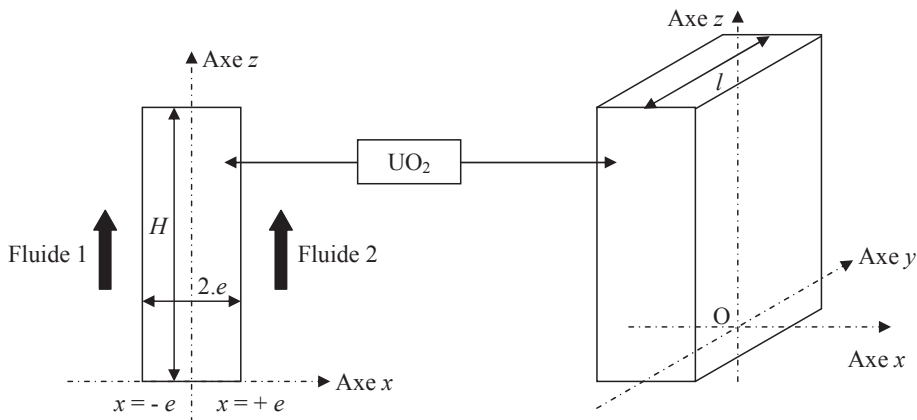


Figure 1 : plaque de combustible nucléaire sans gaine avec son refroidissement

A.1.1- Donner l'expression littérale de la puissance thermique P_{th} produite dans le combustible, puis calculer sa valeur.

A.1.2- Donner l'expression littérale de $T(x)$ en fonction de φ_V , T_1 , T_2 , e et λ . En déduire l'expression littérale de x_{max} , valeur de x pour laquelle la température est maximale, ainsi que cette dernière, T_{max} , en fonction de φ_V , T_1 , T_2 , e et λ .

CCP Physique PC 2015 — Corrigé

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

Cette épreuve est composée de trois problèmes indépendants.

- Le premier porte sur la thermohydraulique d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée. On étudie tout d'abord quelques aspects thermiques en établissant le profil de température dans le combustible et dans la gaine qui l'isole thermiquement. On décrit ensuite l'écoulement du fluide de refroidissement en cherchant notamment à exprimer ses diverses pertes de charge, qui sont compensées par la pompe couplée au circuit primaire.
- Le deuxième problème aborde le principe de fonctionnement d'une lunette astronomique, notamment au rôle des diaphragmes de champ et d'ouverture de cet instrument.
- Enfin, le troisième problème présente plusieurs systèmes de récupération d'énergie ambiante. Partant d'une structure mécanique résonante, l'énergie récupérée peut alors être convertie par transduction électrostatique au sein d'un circuit comportant un condensateur à capacité variable, ou par transduction électromagnétique en exploitant le phénomène d'induction.

Cette épreuve de difficulté raisonnable aborde de nombreux domaines du programme de première et de deuxième années. Des résultats intermédiaires (équations, valeurs numériques) sont régulièrement fournis, ce qui permet de ne jamais rester bloqué.

INDICATIONS

Partie A

A.1.4 L'utilisation du premier principe pour un système ouvert en régime permanent permet de comparer les vitesses v_1 et v_2 .

A.2.1 Exploiter la continuité de la température et du flux thermique.

A.3.5.b Pour l'évaluation de ΔP_{acc} , remarquer que

$$\rho(z)v(z)^2 = \frac{G^2}{\rho(z)}$$

A.3.5.e Chercher la puissance W_{pompe} sous la forme

$$W_{\text{pompe}} = \Delta P_t^\alpha D_m^\beta \rho_e^\gamma$$

puis déterminer α , β et γ par analyse dimensionnelle.

A.3.5.f Penser à une analogie électrocinétique.

Partie B

B.1.1 Une lunette astronomique est utilisée pour observer des objets à l'infini.

B.1.2 Pour le tracé de rayons, positionner les foyers des lentilles et utiliser des rayons auxiliaires. Dans les conditions de Gauss (petits angles), $\tan \theta \simeq \theta$ et $\tan \theta' \simeq \theta'$.

B.2 La comparaison des diamètres D et D_2 permet de conclure.

Partie C

C.1.3 On pourra prendre pour le smartphone une puissance $P = 5 \text{ W}$.

C.2.2 Attention à ne pas oublier les forces d'inertie dans un référentiel non galiléen.

C.2.3 Passer l'équation différentielle en notation complexe. Comme pour l'étude d'un filtre électrique, analyser les comportements asymptotiques de la fonction de transfert à basse et haute fréquences.

C.3.1.c Connaissant le champ électrique, en déduire la différence de potentiel U aux bornes du condensateur.

C.3.3.b Puisque le condensateur fonctionne à charge constante, le champ électrique et la densité volumique d'énergie électrostatique w restent également constants pendant le cycle. Utiliser l'expression de w établie à la question précédente.

C.4 Remarquer que la bobine est en déplacement relatif par rapport à l'aimant permanent posé au fond du boîtier.

A. ÉLÉMENTS DE THERMOHYDRAULIQUE

A.1.1 La puissance thermique P_{th} s'obtient en intégrant la puissance thermique volumique φ_V sur le volume de la plaque combustible :

$$P_{\text{th}} = \int_{x=-e}^e \int_{y=-\ell/2}^{\ell/2} \int_{z=0}^H \varphi_V \, dx \, dy \, dz$$

Puisque φ_V est uniforme dans la plaque, il vient après intégration

$$P_{\text{th}} = 2e \ell H \varphi_V = 1,5 \cdot 10^5 \text{ W}$$

A.1.2 En régime permanent, l'équation de la chaleur se simplifie selon

$$\Delta T = -\frac{\varphi_V}{\lambda}$$

Puisque la température ne dépend que de la variable x :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{\varphi_V}{\lambda}$$

L'intégration de cette équation différentielle permet d'obtenir

$$T(x) = C_1 + C_2 x - \frac{\varphi_V}{2\lambda} x^2$$

où les constantes d'intégration C_1 et C_2 sont déterminées à l'aide des conditions aux limites $T(-e) = T_1$ et $T(e) = T_2$:

$$\begin{cases} T_1 = C_1 - C_2 e - \frac{\varphi_V}{2\lambda} e^2 \\ T_2 = C_1 + C_2 e - \frac{\varphi_V}{2\lambda} e^2 \end{cases}$$

La somme de ces deux équations permet d'accéder à C_1 :

$$T_1 + T_2 = 2C_1 - \frac{\varphi_V}{\lambda} e^2$$

soit

$$C_1 = \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2}$$

La différence des équations du système donne la valeur de C_2 :

$$C_2 = \frac{T_2 - T_1}{2e}$$

Le profil de température s'écrit finalement

$$T(x) = \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2} + \frac{T_2 - T_1}{2e} x - \frac{\varphi_V}{2\lambda} x^2$$

La température est extrême lorsque sa dérivée première s'annule ; x_{max} vérifie alors

$$\frac{dT}{dx}(x_{\text{max}}) = \frac{T_2 - T_1}{2e} - \frac{\varphi_V}{\lambda} x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = \frac{\lambda(T_2 - T_1)}{2e \varphi_V}$$

On en déduit finalement $T_{\max} = T(x_{\max})$:

$$\begin{aligned} T_{\max} &= \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2} + \frac{T_2 - T_1}{2e} x_{\max} - \frac{\varphi_V}{2\lambda} x_{\max}^2 \\ &= \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2} + \frac{\lambda}{\varphi_V} \left(\frac{T_2 - T_1}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{8} \right) \end{aligned}$$

donc

$$T_{\max} = \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2} + \frac{\lambda}{8\varphi_V} \left(\frac{T_2 - T_1}{e} \right)^2$$

L'étude du signe de la dérivée seconde permet de vérifier que cet extremum de température est bien un maximum :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{\varphi_V}{\lambda} < 0$$

Après cette question assez calculatoire, il est conseillé de s'assurer de la pertinence des expressions obtenues : vérification des conditions aux bords, homogénéité, analyse du cas symétrique $T_1 = T_2$.

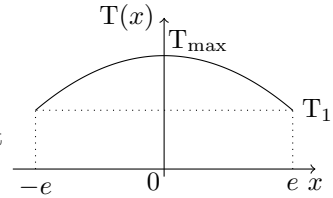
A.1.3 Pour $T_1 = T_2 = 540$ K, on retrouve par symétrie $x_{\max} = 0$, puis

$$T_{\max} = \frac{T_1 + T_2 + \varphi_V e^2 / \lambda}{2} = 814 \text{ K}$$

Le profil de température, de la forme

$$T(x) = T_{\max} - \frac{\varphi_V}{2\lambda} x^2$$

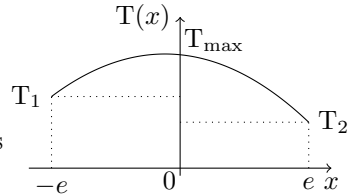
correspond graphiquement à une parabole concave et paire.



A.1.4 Pour $T_1 = 580$ K et $T_2 = 540$ K,

$$x_{\max} = -7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \quad \text{et} \quad T_{\max} = 834 \text{ K}$$

Puisque $x_{\max} \ll e$, le sommet de la parabole reste très proche de l'axe $x = 0$.



Sous l'effet de la puissance thermique produite dans le combustible, les fluides en écoulement voient leur température augmenter. D'après le premier principe pour les systèmes ouverts en régime permanent, en négligeant toute source de dissipation (viscosité), ainsi que les variations d'énergie cinétique et potentielle macroscopiques :

$$\Delta h = q$$

avec Δh la variation d'enthalpie massique et q le transfert thermique massique reçu. En introduisant le débit massique D_m , il vient

$$D_m \Delta h = P_{\text{th}}$$

où P_{th} est la puissance thermique reçue. Si on considère le fluide comme une phase condensée, sa variation d'enthalpie massique est reliée à sa variation de température par la relation $\Delta h = c_f \Delta T$, avec c_f la capacité thermique massique du fluide. Ainsi, pour une puissance thermique reçue identique, l'écoulement de plus fort débit subit une variation de température plus faible.

Avec $T_1 > T_2$, on en déduit $v_1 < v_2$.

CCP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2015 — Corrigé

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

Ce sujet de modélisation est une nouveauté de cette année. Il a pour but d'évaluer les capacités des candidats à formaliser un problème physique, puis à implémenter plusieurs algorithmes décrits dans le sujet et relatifs à la simulation du système en question. Ici, il s'agit de résoudre numériquement l'équation de la chaleur à une dimension avec les conditions aux limites de Dirichlet (température fixée aux frontières du domaine). Il s'agit d'un problème classique souvent utilisé pour tester des solveurs et schémas numériques car il est relativement simple (équation linéaire, restriction facile à une seule dimension) mais peut s'étendre à la résolution de problèmes plus complexes (plusieurs dimensions, différents types de conditions aux limites, schémas numériques d'ordre supérieur...).

- Dans une courte première partie, le sujet pose les bases du problème du point de vue physique et amène à le résoudre analytiquement en régime stationnaire.
- La deuxième partie mène à l'implémentation de deux schémas numériques, et du programme principal qui appelle l'un ou l'autre d'entre eux. On discrétise tout d'abord le problème en temps et en espace, ce qui conduit à réécrire les équations sous une forme adaptée à la simulation numérique. Puis on écrit la fonction de simulation utilisant l'un des schémas.

Le schéma concerné divergeant dans certains cas, on en développe un deuxième qui nécessite la résolution d'un système linéaire à chaque pas de la simulation. La matrice associée à ce système possède une structure particulière que l'on exploite grâce à un algorithme, fourni par le sujet, dont on ne demande que l'implémentation.

Enfin, les dernières questions guident l'élaboration du programme principal. Celui-ci demande à l'utilisateur de choisir l'une ou l'autre des fonction de simulation et trace les graphes correspondants.

La difficulté de ce sujet ne réside ni dans l'étude préliminaire du problème, très proche du cours, ni dans la conception d'algorithmes puisque ceux-ci sont élémentaires et fournis. Elle consiste plutôt à écrire des programmes corrects sur papier. Dans le cadre de révisions, on peut s'autoriser l'aide d'un ordinateur à partir de la question II.B.2.j. Ce sujet constitue également une bonne introduction à la résolution numérique d'équations différentielles.

INDICATIONS

Partie I

I.C.3 Les profils doivent être intermédiaires entre les deux régimes permanents, pour trouver leur allure se demander dans quel sens se propage la variation de température.

Partie II

- II.B.2.j.(i) D'autres paramètres que ceux mentionnés par l'énoncé peuvent être pertinents, en particulier ceux concernant les conditions aux limites ainsi que la taille des vecteurs.
- II.B.2.j.(ii) On pourrait utiliser par exemple le système d'exceptions de Python pour interrompre le programme.
- II.B.2.j.(v) Il serait pertinent de ne pas avoir à réécrire le même code ici qu'à la question II.B.2.j.(vii) et donc de dès maintenant définir une fonction que l'on appellera aux deux endroits.
- II.B.3.e.(v) S'aider de l'équation établie par l'énoncé avant la question II.B.3.d.

SIMULATION NUMÉRIQUE DU TRANSFERT THERMIQUE DANS UN MUR EN RÉGIME TRANSITOIRE

I.A.1 On peut considérer que la température à l'intérieur du mur est uniforme selon les coordonnées y et z si **les dimensions caractéristiques sur ces axes sont très grandes devant l'épaisseur e du mur.**

I.A.2 Calculons de deux manières différentes la variation d'énergie interne dU d'un volume dV du mur pendant une durée dt . D'une part,

$$dU = \rho c_p dT dV$$

et d'autre part,

$$dU = \lambda \Delta T dt dV$$

d'où

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \Delta T}$$

Or, par définition,

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Comme $\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$,

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}} \quad (*)$$

I.B.1 Dans le premier cas, la température est imposée en $x = 0$ et $x = e$, aux valeurs respectives T_{int} et T_{ext} , soit

$$\boxed{T(0, t) = T_{\text{int}} \quad \text{et} \quad T(e, t) = T_{\text{ext}}}$$

Dans le second cas, on peut considérer que l'équation de la question précédente s'applique toujours en $x = e$, mais avec une conductivité beaucoup plus faible que dans le reste du mur, c'est-à-dire avec une valeur de λ quasiment nulle. Par conséquent, la dérivée temporelle de la température à la limite extérieure du mur est nulle :

$$\boxed{T(0, t) = T_{\text{int}} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{e, t} = 0}$$

I.C.1 En régime permanent, la dérivée temporelle de T est nulle, et l'équation (*) se simplifie par suite en

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

La température du mur en un point donné de celui-ci est donc constante dans le temps et suit une fonction de x dont la dérivée seconde est nulle : c'est une fonction affine. Par conséquent,

$$T(x, t) = ax + b$$

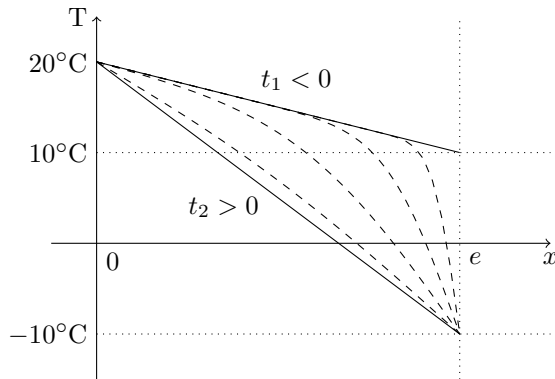
Pour toute valeur de t , on a $T(t, 0) = T_{\text{int}}$, soit $b = T_{\text{int}}$. La température en e valant $T_{\text{ext}1}$ ou $T_{\text{ext}2}$ selon le signe de t , on a finalement

$$a = \frac{T_{\text{ext}} - T_{\text{int}}}{e}$$

soit
$$\boxed{T(x, t_1) = \frac{T_{\text{ext}1} - T_{\text{int}}}{e} x + T_{\text{int}} \quad \text{et} \quad T(x, t_2) = \frac{T_{\text{ext}2} - T_{\text{int}}}{e} x + T_{\text{int}}}$$

où t_1 et t_2 , définis dans l'énoncé, sont deux instants respectivement antérieur à $t = 0$ et très éloigné dans le futur.

I.C.2 Ces deux profils sont ceux de fonctions affines.



I.C.3 Entre ces deux régimes permanents, le changement de température se propage de la paroi extérieure du mur vers l'intérieur de la maison, ce qui est représenté sur le graphe par les courbes pointillées.

II.A.1 D'après le résultat de la question I.A.2,

$$\alpha = \frac{c_p \rho}{\lambda}$$

II.A.2 On détermine b en utilisant $T(0, 0) = T_{\text{int}}$, puis l'on déduit la valeur de a de l'équation $T(e, 0) = T_{\text{ext1}}$, d'où

$$a = \frac{T_{\text{ext1}} - T_{\text{int}}}{e} \quad \text{et} \quad b = T_{\text{int}}$$

II.B.1.a On compte $N + 1$ intervalles Δx dans l'épaisseur e du mur, d'où

$$\Delta x = \frac{e}{N + 1}$$

II.B.1.b Le i^{e} point se situe en $x_i = i \Delta x$.

II.B.2.a Le développement de Taylor à l'ordre 3 de la fonction $T(x, t)$ en x s'écrit

$$T(x + \Delta x, t) = T(x, t) + \Delta x \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x,t} + \frac{\Delta x^2}{2} \left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{x,t} + \frac{\Delta x^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 T}{\partial x^3} \right|_{x,t} + o(\Delta x^3)$$

Similairement, en remplaçant Δx par $-\Delta x$,

$$T(x - \Delta x, t) = T(x, t) - \Delta x \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x,t} + \frac{\Delta x^2}{2} \left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{x,t} - \frac{\Delta x^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 T}{\partial x^3} \right|_{x,t} + o(\Delta x^3)$$

CCP Chimie PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Aurélien Archereau (ENS Ulm); il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE), Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Laure-Lise Chapellet (ENS Lyon).

Le sujet comporte deux parties : l'une, de chimie générale, étudie le calcium ; l'autre, de chimie organique présente une synthèse de l'amphidinol 3.

- La première partie est composée de 6 sous-parties totalement indépendantes, qui abordent des thèmes variés tous en rapport avec le calcium : atomistique, radioactivité, cristallographie, diagrammes de phases, solubilité et thermochimie. Ce découpage permettait de ne pas rester bloqué, quitte à revenir plus tard sur certaines questions.
- La seconde partie fait appel aux réactions de chimie organique des deux années. Notons la présence de questions de spectroscopie (IR et RMN) ainsi que d'analyse d'orbitales moléculaires.

L'équilibre entre chimie générale et chimie organique est toujours vérifié au concours CCP, il ne faut donc pas faire d'impasse. La présence de documents est en revanche une nouveauté de la session 2015. L'énoncé en comporte cinq, pour un total de quatre pages, qui sont utilisés dans les deux parties. Les questions faisant appel à ces documents le précisent, mais il est recommandé de les parcourir avant de se lancer dans la résolution des problèmes. L'ensemble est de difficulté moyenne et peut être traité intégralement en quatre heures.

INDICATIONS

Partie A

- A.1.1 La notation ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ donne des indications sur le noyau.
- A.2.1 Résoudre l'équation différentielle d'ordre 1 que vérifie $P_M(t)$. Attention au signe. Pour trouver la relation entre T et k , mettre en équation la définition de la demi-vie T .
- A.2.4 Il faut utiliser l'hypothèse énoncée dans le document, donc manipuler les équations pour faire apparaître le rapport défini.
- A.5.1 Écrire les formes mésomères de l'anion carbonate.
- A.5.3 Étudier les propriétés acidobasiques de l'anion carbonate. À faible pH, quelle est la forme prédominante ?
- A.5.5 Déterminer sous quelle forme les ions carbonate sont présents à $\text{pH} = 8$. CO_2 est un acide, écrire la réaction de sa solubilisation dans H_2O .
- A.6.3 Les grandeurs de réaction sont associées à l'écriture du bilan de la réaction. Attention au signe.
- A.6.4 Pour que la réaction soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K alors que le réactif est introduit à 300 K, il faut qu'elle soit exothermique. Étudier le signe de $\Delta_r H^\circ$.
- A.6.5 Quelle grandeur thermodynamique renseigne sur l'avancement d'une réaction ? La calculer à 1 000 K et étudier sa variation avec la température.

Partie B

- B.1.1 Représenter les deux conformations chaises. Choisir la plus stable en fonction du nombre de substituants en positions axiales et équatoriales.
- B.1.7 Raisonner en terme de nucléophilie et d'électrophilie des espèces.
- B.1.8 La saponification est l'autre nom de l'hydrolyse basique des esters.
- B.1.9 Le deutérium D est un isotope de l'hydrogène, et possède donc des propriétés très voisines de ce dernier.
- B.1.15 Les protons en alpha de la fonction carbonyle sont acides car la base conjuguée est stabilisée par effet mésomère.
- B.1.18 Identifier la nature de la liaison détruite et de la liaison formée lors d'un réarrangement de Pummerer (document 4). Attention à une contrainte sur le carbone impliqué.
- B.2.3 Le LDA est un amidure, donc une base très forte, à connaître.
- B.2.8 Étudier le critère de symétrie.

A. AUTOUR DU CALCIUM

A.1.1 Le nombre de masse est 40, le calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ contient donc 40 nucléons (protons et neutrons). Le numéro atomique est 20, ce qui correspond à **20 protons**. Par conséquent, il y a également **20 neutrons**.

On parle de la composition du noyau : il n'est donc pas question du nombre d'électrons dans cette question.

A.1.2 L'atome ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ contient 20 protons, donc 20 électrons. D'après la règle de Klechkowski, la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, on détermine la configuration électronique :

$$\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$$

Les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique n le plus grand (ici les deux électrons $4s$) ainsi que les électrons appartenant aux sous-couches incomplètes (absents dans cette configuration). L'atome ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ possède par conséquent **2 électrons de valence**.

L'atome ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ possède un nombre quantique n maximal égal à 4, il se trouve donc dans la **quatrième ligne** de la classification périodique. Comme il possède deux électrons de valence, il se trouve donc dans la **deuxième colonne**.

A.2.1 La population $P_M(t)$ de nucléide M suit un mode de désintégration nucléaire d'ordre 1, d'où l'équation différentielle :

$$\frac{dP_M(t)}{dt} = -k P_M(t)$$

Par conséquent,
$$\frac{dP_M(t)}{P_M(t)} = -k dt$$

En intégrant entre 0 et t :
$$\ln\left(\frac{P_M(t)}{P_M(0)}\right) = -k(t - 0)$$

d'où

$$P_M(t) = P_M(0) \exp(-kt)$$

Par définition,
$$P_M(T) = \frac{P_M(0)}{2}$$

Par ailleurs,
$$P_M(T) = P_M(0) \exp(-kT)$$

Ainsi,
$$\frac{1}{2} = \exp(-kT)$$

soit
$$-\ln(2) = -kT$$

donc

$$k = \frac{\ln(2)}{T}$$

A.2.2 D'après le document 1, le potassium est consommé par les deux réactions 1 et 2, qui sont simultanées. On obtient donc l'équation différentielle

$$\frac{dP_K(t)}{dt} = -k_1 P_K(t) - k_2 P_K(t) = -(k_1 + k_2) P_K(t)$$

Par analogie avec la question précédente avec $k = (k_1 + k_2)$, on obtient

$$P_K(t) = P_K(0) \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

A.2.3 L'équation différentielle que vérifie la population d'argon est

$$\frac{dP_{\text{Ar}}(t)}{dt} = k_2 P_{\text{K}}(t)$$

En remplaçant l'expression de $P_{\text{K}}(t)$ obtenue précédemment, il vient

$$\frac{dP_{\text{Ar}}(t)}{dt} = k_2 P_{\text{K}}(0) \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

Résolvons cette équation par la méthode de séparation des variables :

$$dP_{\text{Ar}}(t) = k_2 P_{\text{K}}(0) \exp[-(k_1 + k_2)t] dt$$

En intégrant entre 0 et t :

$$P_{\text{Ar}}(t) - P_{\text{Ar}}(0) = k_2 P_{\text{K}}(0) \left[\frac{-1}{k_1 + k_2} \left(\exp[-(k_1 + k_2)t] - 1 \right) \right]$$

Selon le document 1, la quantité d'argon au temps initial est nulle, soit :

$$P_{\text{Ar}}(t) = k_2 P_{\text{K}}(0) \left[\frac{-1}{k_1 + k_2} \left(\exp[-(k_1 + k_2)t] - 1 \right) \right]$$

Par identification de $P_{\text{K}}(t)$ dans l'expression précédente :

$$P_{\text{Ar}}(t) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (P_{\text{K}}(0) - P_{\text{K}}(t))$$

d'où

$$P_{\text{K}}(0) = P_{\text{K}}(t) + \frac{k_2 + k_1}{k_2} P_{\text{Ar}}(t)$$

A.2.4 En divisant par $P_{\text{K}}(t)$ l'expression obtenue à la question précédente, on a

$$\frac{P_{\text{K}}(0)}{P_{\text{K}}(t)} = 1 + \frac{k_2 + k_1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$$

Le rapport $\frac{P_{\text{K}}(0)}{P_{\text{K}}(t)}$ est connu via l'expression de $P_{\text{K}}(t)$ obtenue à la question A.2.2 :

$$\exp[(k_1 + k_2)t] = 1 + \frac{k_2 + k_1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$$

En supposant (voir doc. 1) que le rapport $\frac{k_2 + k_1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$ est très petit devant 1, on a

$$\exp[(k_1 + k_2)t] \approx 1$$

Par conséquent, un développement limité de l'exponentielle au premier ordre est justifié :

$$\exp[(k_1 + k_2)t] \approx 1 + (k_1 + k_2)t$$

En remplaçant cette expression dans la relation obtenue précédemment, il vient

$$1 + (k_1 + k_2)t \approx 1 + \frac{k_2 + k_1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$$

d'où

$$(k_1 + k_2)t \approx \frac{k_2 + k_1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$$

soit

$$t \approx \frac{1}{k_2} \frac{P_{\text{Ar}}(t)}{P_{\text{K}}(t)}$$

Centrale Physique 1 PC 2015 — Corrigé

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

Ce problème propose d'étudier certains des mécanismes physiques mis en œuvre dans le processus d'audition. Il se compose de quatre parties globalement indépendantes, organisées en suivant la structure biologique de l'oreille.

- La première partie traite de la propagation des ondes acoustiques dans un fluide et du fonctionnement de l'oreille externe. Elle commence par des questions de cours permettant d'établir les équations de propagation dans le cadre de l'approximation acoustique et de rappeler les notions utiles d'impédance acoustique et d'intensité sonore. Les conditions de résonance d'un tuyau sonore sont ensuite exploitées pour modéliser l'oreille externe et un trombone à coulisse. Il est à noter que la sous-partie traitant du trombone à coulisse se présente sous forme de questions ouvertes, peu guidées, recourant à l'analyse de plusieurs documents.
- L'oreille moyenne fait l'objet de la deuxième partie. De nouvelles questions de cours abordent la réflexion et la transmission d'une onde acoustique à une interface. L'analyse de ces phénomènes permet de mettre en évidence l'importance de la chaîne d'osselets.
- La courte troisième partie se focalise sur l'oreille interne. Le modèle du résonateur de Helmholtz y est utilisé pour modéliser le comportement de la membrane de la cochlée, dont la réponse aux ondes acoustiques diffère selon l'endroit excité de la membrane.
- Enfin, la propagation de l'influx nerveux est au cœur de la quatrième partie. Celle-ci commence par une modélisation électromagnétique d'une fibre nerveuse en termes de résistance et capacité linéiques. Un modèle electrocinétique à constantes réparties qui s'en déduit est ensuite étudié, en régime stationnaire puis en régime dépendant du temps. Ce modèle permet d'analyser l'atténuation de l'influx nerveux le long de la fibre.

Une bonne partie de ce sujet est composée de questions proches du cours et présentant peu de difficultés supplémentaires. Seule la dernière partie est plus originale. La propagation des ondes acoustiques constitue naturellement le thème le plus utilisé par le problème, qui traite l'ensemble chapitre. Des notions d'électromagnétisme des milieux conducteurs et de propagation dispersive des ondes sont nécessaires pour aborder la quatrième partie.

Il est à noter que la partie I.D, posée sous forme de questions peu guidées et s'appuyant sur une étude de documents, peut être abordée indépendamment du reste du problème. Un lecteur souhaitant seulement se familiariser avec ce type d'exercice peut donc décider de la travailler isolément.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.3. Écrire la loi de Laplace en fonction de la masse volumique et calculer sa différentielle.
- I.A.5. La provenance d'un son est identifiée grâce au décalage temporel perçu lors de la réception par les deux oreilles.
- I.B.3. Le déplacement de fluide associé à l'onde sonore est relié à la vitesse d'écoulement par intégration.
- I.C.2. Certaines hypothèses sont implicites : l'onde incidente est supposée harmonique et elle est imposée à une extrémité du tuyau.
- I.D.1. Exploiter d'une part le fait que les fréquences de deux notes séparées d'un ton sont dans un rapport 8/9 et, d'autre part, la condition de quantification des fréquences de résonance d'un tuyau sonore.

Partie II

- II.A.2. L'onde réfléchie se propageant dans le sens des x décroissants, la relation entre surpression et vitesse acoustique s'écrit avec un signe moins.
- II.B.2. Utiliser le lien entre intensité sonore et surpression établi à la question I.B.2.

Partie III

- III.A. Étudier la variation de masse volumique puis la surpression induites dans la cavité par un petit déplacement ξ du bouchon fluide emplissant le tube d'ouverture. Appliquer ensuite le principe fondamental de la dynamique connaissant les pressions exercées à chaque extrémité du bouchon.

Partie IV

- IV.A.3. L'hypothèse de la question IV.A.2 permet d'utiliser astucieusement le résultat de la question IV.A.1 pour calculer la conductance de fuite.
- IV.B.3. Attention, l'équation différentielle est différente de celle d'un oscillateur harmonique. Utiliser si besoin l'équation caractéristique pour la résoudre.
- IV.C.4. Les vitesses de phase et de groupe sont définies à partir de la partie réelle du vecteur d'onde complexe.

SON ET AUDITION

| N.B. La lecture de l'ensemble des documents est conseillée avant d'entamer la composition car ils sont utiles dès les premières questions.

I. ONDES ACOUSTIQUES ET OREILLE EXTERNE

I.A.1 L'approximation acoustique considère l'onde acoustique comme une petite perturbation par rapport à l'état de repos du fluide. Traduit mathématiquement, cela signifie que $p/P_0 \ll 1$ et $\mu/\rho_0 \ll 1$. En outre, cela suppose également que la vitesse typique de l'écoulement induit par l'onde acoustique est faible devant la célérité de l'onde.

La surpression dépend de l'intensité sonore. Elle vaut typiquement 10^{-5} Pa au seuil d'audition, 10^{-2} Pa à 60 dB et 60 Pa au seuil de douleur de 130 dB.

I.A.2 En notant $\vec{v}(x, t)$ le champ de vitesse de l'écoulement induit par l'onde acoustique, l'équation d'Euler s'écrit

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right) = - \overrightarrow{\text{grad}} P$$

Notons v^* l'échelle de vitesse typique de l'écoulement, t^* l'échelle de temps et L^* l'échelle de longueur. Alors,

$$\left| \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right| \sim \frac{v^*}{t^*} \quad \text{et} \quad \left| (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right| \sim \frac{v^{*2}}{L^*}$$

Ainsi, l'accélération convective est négligeable devant l'accélération locale dès lors que $v^* \ll L^*/t^*$. Supposons cette condition vérifiée.

Pour une onde plane harmonique, L^* correspond à sa longueur d'onde et t^* à sa période. La condition se reformule alors en

$$v^* \ll c$$

où c est la célérité de l'onde acoustique, introduite dans la suite de la question. L'approximation acoustique considère en outre que v^*/c est un infiniment petit du même ordre que p/P_0 et μ/ρ_0 .

Par ailleurs, le champ de pression P ne dépend par hypothèse que de x , soit

$$\overrightarrow{\text{grad}} P = \frac{\partial P}{\partial x} \vec{e}_x$$

Comme le fluide est initialement au repos, les projections de l'équation d'Euler sur \vec{e}_y et \vec{e}_z permettent d'en déduire que le champ de vitesse est porté par \vec{e}_x

$$\vec{v}(x, t) = v(x, t) \vec{e}_x$$

| Ce résultat peut sembler évident mais n'était pas prouvé jusqu'ici.

L'équation d'Euler projetée sur \vec{e}_x s'écrit par conséquent

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{\partial P}{\partial x}$$

ce qui devient, en ne gardant que les termes du premier ordre,

$$\boxed{\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x}}$$

Dans le membre de gauche, le terme $\mu \partial v / \partial t$ est un terme du second ordre, alors que dans le membre de droite le terme P_0 du champ de pression est constant et sa dérivée est donc nulle.

Considérons maintenant l'équation de conservation de la masse

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Comme le champ de vitesse est un terme du premier ordre porté par \vec{e}_x , cette équation se linéarise en négligeant les termes d'ordre supérieur en

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial \mu}{\partial t} = 0$$

Enfin, les champs de pression et de masse volumique sont reliés par une équation thermodynamique. Le coefficient de compressibilité est défini par

$$\chi_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S$$

qui s'écrit au premier ordre $\chi_S = \frac{1}{\rho} \frac{\delta \rho}{\delta P}$

d'où

$$\mu = \rho_0 \chi_S p$$

Par analogie avec d'autres phénomènes ondulatoires, les champs de vitesse v et de surpression p apparaissent comme les grandeurs couplées caractéristiques des ondes acoustiques. Les équations d'Euler et de conservation de la masse réécrites en termes de surpression sont les équations couplées, les constantes de couplage étant la masse volumique au repos ρ_0 et la compressibilité isentropique χ_S .

Établissons maintenant l'équation de propagation pour la surpression. Commençons par combiner les équations thermodynamique et de conservation de la masse pour substituer la surpression à la masse volumique,

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial x} + \rho_0 \chi_S \frac{\partial p}{\partial t} = 0$$

Dérivons ensuite cette équation par rapport au temps

$$\rho_0 \frac{\partial^2 v}{\partial t \partial x} + \rho_0 \chi_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$$

et l'équation d'Euler par rapport à x

$$\rho_0 \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial t} = -\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Comme les variables d'espace et de temps sont indépendantes, le lemme de Schwartz permet d'inverser les dérivées partielles croisées, ce qui conduit à

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho_0 \chi_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$$

Il s'agit d'une équation de d'Alembert de célérité

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \chi_S}}$$

Centrale Physique 2 PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Henri Lastakowski (ENS de Lyon) ; il a été relu par Olivier Frantz (Professeur agrégé en école d'ingénieurs) et Jérôme Lambert (Enseignant-chercheur à l'université).

Ce sujet étudie un processus de traitement des eaux usées principalement selon deux axes : la mesure d'un débit volumique de liquide et l'élimination de particules solides présentes dans l'eau.

- La partie I.A présente un débitmètre électromagnétique. Elle nécessite des connaissances élémentaires en magnétostatique (étude de symétries, théorème d'Ampère) et en induction (champ électromoteur de Lorentz).
- Dans les parties I.B et I.C, on s'intéresse à la mesure du débit par analyse de la hauteur de la surface libre d'un liquide soumis à diverses sollicitations au sein d'un canal, l'écoulement étant supposé parfait.
- Dans la partie II, on s'intéresse à la chute d'un objet sphérique au sein d'un liquide visqueux en faisant appel aux lois de la mécanique du point.
- Dans la partie III.A, on considère la sédimentation de particules pour lesquelles la diffusion n'est plus négligeable. On caractérise ensuite un profil de densité particulaire en régime stationnaire.
- Dans la partie III.B, on étudie la sédimentation de boues concentrées, au sein desquelles la vitesse de chute des particules est fonction de leur concentration.

Les parties sont indépendantes. I.A et II ne présentent pas de difficulté particulière, les questions restant très proches d'exercices de cours. Les parties I.B, I.C et III nécessitent quant à elles une compréhension plus fine des notions (écoulements parfaits, diffusion de particules).

INDICATIONS

Partie I

- I.A.2.c Projeter sur \vec{u}_z les différentes contributions au champ \vec{B} .
- I.A.3.b Intégrer le champ électromoteur de Lorentz $\vec{E}_m = \vec{v} \wedge \vec{B}$ entre les points A et B. Cette notion, nécessaire à la résolution de la question, est hors programme.
- I.A.3.d Se servir du fait qu'une tension parasite est linéaire en \vec{E}_P et \vec{B}_P .
- I.B.1.b Utiliser la conservation du débit volumique.
- I.B.1.b Appliquer le théorème de Bernoulli entre un point de la surface libre en amont de la pelle et un point quelconque au niveau de la pelle.
- I.C.1.a Appliquer le théorème de Bernoulli entre deux points de la surface libre.
- I.C.2.c Utiliser la conservation de la charge sur le graphe représentant $H_B(h)$ et $H_b(h)$. En déduire l'inégalité $h_2 < h_1$.
- I.C.2.d Montrer que $H \simeq h_1$ et $H = H_c$.

Partie II

- II.A.2 Utiliser le principe fondamental de la dynamique avec $\vec{v} = C^{\text{te}} \vec{u}_z$.

Partie III

- III.A.1.c Il y a une erreur d'énoncé ici. Il faut montrer que $\frac{\partial n^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^*}{\partial z^2} - v_\ell \frac{\partial n^*}{\partial z}$.
- III.A.2.a Il s'agit d'une équation différentielle linéaire du premier ordre en $\frac{dn_\infty^*}{dz}$.
- III.B.3.b Attention aux signes de v_ℓ , v_0 et j .
- III.B.3.b Effectuer un bilan de flux de particules de deux manières. D'une part en considérant les densités de flux de particules, d'autre part en considérant le déplacement du front.
- III.B.4.b Tracer l'allure du profil initial de concentration $n^*(z)$, puis regarder comment se déplace chaque surface grâce à la connaissance de v_{iso} .

I. DÉBITMÈTRES POUR EAUX USÉES

I.A.1.a Considérons un point P situé sur l'axe (Ox), repéré par l'abscisse x . Le plan (xPy) est un plan de symétrie pour la distribution de courant, donc un plan d'antisymétrie pour le champ magnétique \vec{B} . On en déduit que \vec{B} est orthogonal à ce plan, ce qui entraîne qu'il est porté par le vecteur \vec{u}_z :

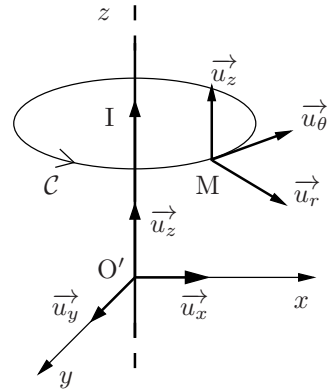
$$\vec{B}(P) = B(x) \vec{u}_z$$

I.A.1.b Considérons un point M situé sur l'axe (Oz), repéré par la cote z . Les plans (zM_y) et (zM_x) sont des plans d'antisymétrie pour la distribution de courant, donc des plans de symétrie pour \vec{B} . $\vec{B}(M)$ est alors contenu à la fois dans les plans (zM_y) et (zM_x), donc $\vec{B}(M)$ est parallèle à l'axe (Mz) :

$$\vec{B}(M) = B(z) \vec{u}_z$$

I.A.2.a Considérons un point M quelconque, repéré par ses coordonnées (r, θ, z) en coordonnées cylindriques. La distribution de courant est un fil infini d'axe (Oz) parcouru par un courant I comme représenté ci-contre. Comme le plan (M, \vec{u}_r, \vec{u}_z) est un plan de symétrie pour la distribution de courant, donc d'antisymétrie pour \vec{B} , $\vec{B}(M) = B(r, \theta, z) \vec{u}_\theta$. Par ailleurs, le système est invariant par rotation autour de l'axe (Oz) et par translation suivant z , donc

$$\vec{B}(M) = B(r) \vec{u}_\theta$$



Choisissons comme contour le cercle C d'axe (Oz), passant par M, orienté dans le sens des θ croissants. Le théorème d'Ampère utilisé avec ce contour donne :

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I$$

Comme $d\vec{\ell} = r d\theta \vec{u}_\theta$,

$$\int_0^{2\pi} r B(r) d\theta = \mu_0 I$$

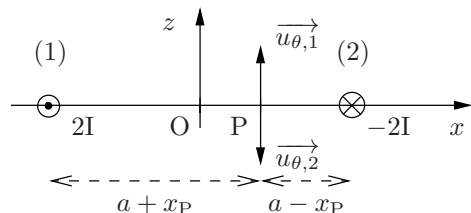
soit

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

Ainsi,

$$\vec{B}(M) = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{u}_\theta$$

I.A.2.b D'après l'énoncé, on peut considérer les segments disposés du même côté de la canalisation comme confondus. Puisque l'on néglige les champs créés par les parties non rectilignes du circuit, le dispositif se réduit à deux fils infinis portés par les droites $x = -a$ (fil (1)) et $x = a$ (fil (2)) et parcourus respectivement par les courants $2I$ et $-2I$ comme sur le dessin.



Le champ magnétique $\vec{B}(P)$ est alors la somme des contributions des deux fils infinis. Ces deux parties apportant une contribution valant \vec{B}_1 pour le fil (1) (pour lequel $\vec{u}_{\theta,1}$ coïncide avec \vec{u}_z),

$$\vec{B}_1 = \frac{2\mu_0 I}{2\pi(a - x_P)} \vec{u}_z$$

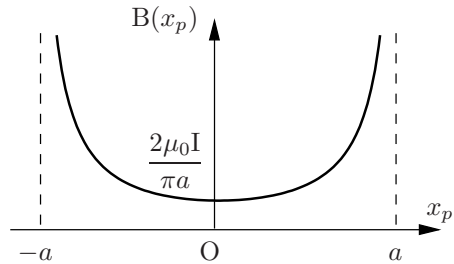
et valant \vec{B}_2 pour le fil (2) (pour lequel $\vec{u}_{\theta,2}$ coïncide avec $-\vec{u}_z$):

$$\vec{B}_2 = \frac{-2\mu_0 I}{2\pi(a + x_P)} (-\vec{u}_z)$$

Il vient alors

$$\vec{B}(x_P) = \frac{\mu_0 I}{\pi} \left(\frac{1}{a - x_P} + \frac{1}{a + x_P} \right) \vec{u}_z$$

soit
$$\vec{B}(x_P) = \frac{2\mu_0 a I}{\pi(a^2 - x_P^2)} \vec{u}_z$$

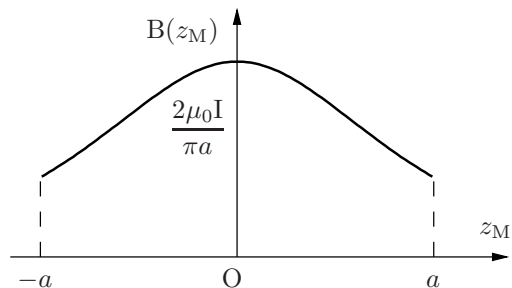
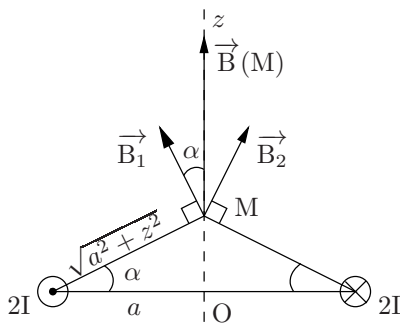


I.A.2.c Le point M est situé à une distance $r_M = \sqrt{a^2 + z_M^2}$ de chacun des tronçons rectilignes parcourus par une intensité $2I$. On a démontré à la question I.A.1.b que $\vec{B}(M)$ est orienté suivant \vec{u}_z . Pour calculer le champ total créé au point M, il convient alors de ne sommer que les composantes suivant \vec{u}_z du champ magnétique engendré par chaque fil, soit

$$\vec{B}(M) = 2B_1(M) \cos(\alpha) \vec{u}_z$$

où $B_1(M)$ est l'intensité du champ magnétique en M créé par un des tronçons rectilignes, et α l'angle défini sur la figure ci-dessous. Par conséquent,

$$\vec{B}(M) = \frac{2\mu_0 a I}{\pi(a^2 + z_M^2)} \vec{u}_z$$



I.A.2.d Le long du diamètre AB, d'après le graphe représenté à la question I.A.2.b, le champ magnétique est maximal en $x_P = R$. On en déduit que

$$\frac{\Delta B}{B(O)} = \frac{B(x_P = R) - B(x_P = 0)}{B(x_P = 0)} = \frac{a^2}{a^2 - R^2} - 1 = \frac{R^2}{a^2 - R^2}$$

$$\frac{\Delta B}{B(O)} = \frac{1}{\frac{a^2}{R^2} - 1}$$

Centrale Chimie PC 2015 — Corrigé

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

Ce sujet est axé sur la chimie du palladium.

- La première partie aborde brièvement des notions de classification périodique, de configurations électroniques, ainsi que de structure cristallographique.
- La deuxième partie est la plus complète. Une section plutôt classique est dédiée aux solutions aqueuses, mettant en jeu des notions d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation, le tout à travers l'étude d'un diagramme potentiel- pCl . Une deuxième section se penche sur la construction, guidée, d'un diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe plan carré.
- La troisième partie s'intéresse, par une étude de documents, à la réaction de Heck. Elle fait appel à une bonne vision de la formation de liaison C-C au programme ainsi qu'aux notions de chimie de coordination.
- La dernière partie est dédiée à une synthèse organique. Elle met en jeu la réactivité d'une α -énone, l'activation électrophile d'un alcool, la réaction de Wittig et celle d'aldolisation-crotonisation, utilise l'action d'organomagnésiens et repose sur plusieurs mécanismes d'addition-élimination. Une étude d'un protocole expérimental et l'analyse d'un spectre RMN 1H sont également proposées.

De nombreux aspects du programme sont ainsi mobilisés, ce qui fait de ce problème un bon outil de révision.

INDICATIONS

Partie I

- I.B.1 Raisonner sur la proximité énergétique des orbitales $5s$ et $4d$.
- I.B.1 Utiliser les données cristallographiques.

Partie II

- II.A.4 Voir la définition d'économie d'atomes en fin d'énoncé.
- II.B.1.a Calculer la constante d'équilibre de la réaction de dismutation de Cu^+ .
- II.B.1.b Appliquer la formule de Nernst.
- II.B.2.a Les espèces riches en Cl nécessitent une forte concentration en Cl^- , c'est-à-dire de petites valeurs de $p\text{Cl}$.
- II.B.2.b S'aider du diagramme E- $p\text{Cl}$ pour établir l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre. Appliquer ensuite la formule de Nernst.
- II.B.3.a Traduire la prédominance par une inégalité sur les concentrations.
- II.B.3.b Identifier la condition sur $p\text{Cl}$ pour que les domaines des espèces considérés soient disjoints.
- II.C.2.b Proposer une orbitale liante selon l'axe Mx et l'orbitale antiliante correspondante. Procéder de même selon l'axe My .
- II.C.2.e Identifier les orbitales antiliantes, sachant que leur remplissage est défavorable d'un point de vue énergétique.
- II.C.2.g Il s'agit des orbitales moléculaires voisines en énergie aux orbitales atomiques d .
- II.C.2.h Identifier l'approche permettant le meilleur recouvrement entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile.

Partie III

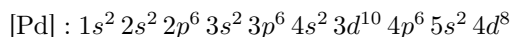
- III.B.1 Attention, la fonction aldéhyde est plus électrophile que la fonction ester.
- III.C.4 Montrer qu'il y a une donation électronique du ligand vers le métal (effet de l'orbitale liante π) et une rétrodonation vers l'orbitale antiliante de l'alcène (effet de l'orbitale π^*).

Partie IV

- IV.A.1 Identifier les sites électrophiles de l' α -énone de la décalone **3**.
- IV.A.3 Identifier un doublet non liant accessible. Noter la perte de disponibilité d'un doublet non liant par délocalisation.
- IV.A.4 Le groupe -OMs est un bon groupe partant, il y a activation de l'électrophilie de l'alcool. Pour plus d'indications, calculer le nombre d'insaturations du composé **5**.
- IV.A.5.d Pour attribuer les pics, utiliser tout d'abord l'information donnée par l'intégration des pics, puis la multiplicité et enfin lever les dernières incertitudes à l'aide des déplacements chimiques.
- IV.A.6 Il s'agit d'une réaction permettant le passage d'une $\text{C}=\text{O}$ en $\text{C}=\text{C}$.
- IV.B.1.a Faire une méthylation en discutant de sa sélectivité, puis une substitution nucléophile suivie d'une saponification. La dernière étape est une cyclisation intramoléculaire.
- IV.B.2 Il y a ouverture du cycle, puis fermeture par aldolisation et crotonisation.

I. LE PALLADIUM MÉTALLIQUE

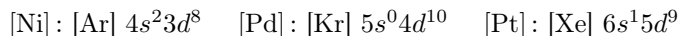
I.A Afin de positionner le palladium dans la classification périodique, on établit sa configuration électronique à l'aide de la règle de Klechkowski et de son numéro atomique, $Z = 46$, sans se préoccuper des exceptions à la règle de Klechkowski.



Le nombre quantique principal, ici $n = 5$, donne la ligne de la classification périodique. Le nombre total d'électrons des couches s et p de plus grand nombre quantique n , et de la couche d de nombre quantique $n - 1$, donne la colonne du tableau périodique, ici la dixième. Le palladium est ainsi dans **la cinquième ligne et la dixième colonne du tableau périodique**.

I.B.1 L'appartenance du palladium à la dixième colonne du tableau périodique est confirmée par le raisonnement de la question I.A. La configuration électronique atypique mentionnée par Wikipédia peut s'expliquer par une exception à la règle de Klechkowski avec la promotion de deux électrons $5s$ en électrons $4d$ ($5s^2 4d^8$ devient $5s^0 4d^{10}$). Cette exception provient de la proximité énergétique des orbitales $5s$ et $4d$. Notons que la proximité entre la $4s$ et la $3d$ n'est pas suffisante pour provoquer une exception à la règle de Klechkowski pour le nickel, qui appartient au même groupe mais à la ligne précédente. Le grand nombre d'orbitales $4d$ et la proximité entre les orbitales $5s$ et $4d$ permet d'expliquer que le palladium possède un grand nombre d'états d'oxydation possibles. Finalement, le palladium appartenant à la même colonne que le platine, il semble raisonnable de supposer que les deux éléments possèdent des caractéristiques physico-chimiques similaires.

Les exceptions à la règle de Klechkowski se trouvent en grande partie dans le bloc d du tableau périodique. Sont notamment concernés le groupe du chrome et celui du cuivre. Pour la 10^e colonne, la situation est plus délicate :



I.B.2 La structure cristalline du palladium étant cubique à faces centrées, on a

- une population de 4 atomes,
- un contact des atomes modélisés par des sphères dures de rayon r qui se fait selon la demi-diagonale du carré de côté a .

On aboutit à la relation

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

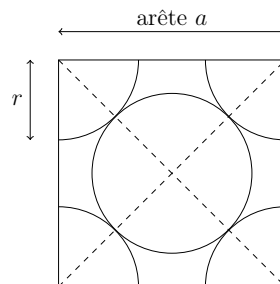
or l'énoncé donne $r = 140$ pm

ce qui conduit à $a = 396$ pm

La masse volumique est

$$\rho = \frac{NM}{\mathcal{N}_A a^3}$$

avec N la population, M la masse molaire, \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro et a l'arête.



$$\rho = \frac{4 \times 106}{6,02 \cdot 10^{23} \times (3,96 \times 10^{-8})^3} = 11,3 \text{ g.cm}^{-3}$$

On retrouve bien l'ordre de grandeur proposé dans les données fournies par l'énoncé.

I.B.3 Les informations données par le site Wikipédia indiquent que le palladium peut « absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante ». Calculons le volume V_{Pd} d'un kilogramme de palladium

$$V_{\text{Pd}} = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{12,0} = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

car $\rho = 12,0 \text{ g.cm}^{-3} = 12,0 \text{ kg.L}^{-1}$.

| On reprend la valeur de la masse volumique donnée par l'énoncé.

Ceci conduit au volume V de dihydrogène absorbé

$$V = 900 V_{\text{Pd}} = 75,0 \text{ L}$$

| La réflexion sur les chiffres significatifs n'est pas forcément évidente, selon que l'on considère que 900 soit un ordre de grandeur fourni par l'énoncé ou au contraire un nombre précis avec 3 chiffres significatifs.

Calculons le volume molaire d'un gaz parfait, à partir de la formule $P V = n R T$ donnant la pression P et le volume V en fonction de la quantité de matière n de la constante R et la température T . Au final, la masse m de dihydrogène absorbé à pression (10^5 Pa) et température ambiante (298 K) est :

$$m = n M = \frac{P V}{R T} M = \frac{75,0 \times 10^{-3} \times 10^5 \times 2,02}{8,31 \times 298} = 6,12 \text{ g}$$

| Il est également possible d'utiliser la valeur du volume molaire V_m , soit directement, si elle est connue, soit à l'aide de la formule

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R T}{P}$$

| Le volume molaire d'un gaz parfait est de 22 L.mol^{-1} dans les conditions normales de température et de pression ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atmosphère), et de 24 L.mol^{-1} à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère.

I.B.4 L'absorption du dihydrogène par le palladium permet d'expliquer l'utilisation de ce dernier comme **catalyseur**, pour réaliser des réactions d'hydrogénation par exemple. Par ailleurs, on peut envisager de mettre à profit les propriétés de ce métal pour réaliser soit un **stockage** du dihydrogène, soit une **filtration** de gaz.

| L'absorption du dihydrogène par le palladium est intéressante car elle est réversible et très sélective. Une étude cristallographique plus approfondie montre que les atomes d'hydrogène occupent aléatoirement les sites interstitiels octaédriques dans les mailles cubiques faces centrées.

| Le stockage de l'hydrogène est fondamental lorsque l'on considère le potentiel du dihydrogène en termes de ressources énergétiques, notamment dans l'alimentation de moteurs. Par ailleurs, PdH_x est parfois utilisé comme supraconducteur.

Mines Physique 1 PC 2015 — Corrigé

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

Cet énoncé présente deux méthodes de propulsion : la propulsion chimique, qui est utilisée par les fusées, et la propulsion par moteur ionique, utilisée pour les satellites et les sondes spatiales.

- La première partie étudie la force de poussée, indépendamment du mode de propulsion. Son expression est obtenue par la loi de la quantité de mouvement appliquée à un système ouvert. On justifie ensuite l'utilisation de fusées à deux étages, plutôt qu'un seul : cette configuration permet d'atteindre des vitesses plus élevées. On calcule enfin le rendement propulsif du moteur d'une fusée en utilisant des méthodes de calcul adaptées à l'étude des systèmes ouverts.
- C'est la propulsion chimique qui fait l'objet de la seconde partie. Après avoir écrit le premier principe de la thermodynamique en système ouvert, on évalue la vitesse maximale des gaz de propulsion.
- La troisième partie étudie le mouvement de particules chargées dans un champ électromagnétique. On abandonne la physique des systèmes ouverts pour se concentrer, d'abord, sur le mouvement d'un électron d'un plasma froid, soumis à une onde électromagnétique. C'est l'occasion d'utiliser la force de Lorentz, mais aussi les équations de Maxwell. On en déduit les caractéristiques (puissance, consommation et force de poussée) du moteur ionique. On montre que l'utilisation d'une onde électromagnétique permet d'accélérer les électrons du plasma, mais limite sa densité.
- Dans la courte quatrième partie, on cherche à déterminer si le moteur ionique qui fait l'objet de la partie précédente permet le maintien d'un satellite sur son orbite. Cette partie fait appel au cours de mécanique sur les mouvements à force centrale.

Ce sujet, commun aux trois filières, fait appel aux programmes de première et de deuxième année. Le spectre des thèmes abordés n'est pas très large. Il contient peu de discussions physiques et d'analyses de données, mais fait appel à des méthodes de résolution particulières et à des points de cours. En ce sens, ce sujet constitue un bon problème de révision.

INDICATIONS

Partie I

- 1 On traite la fusée comme un système ouvert.
- 2 Le gaz qui est éjecté durant dt fait partie de la fusée à l'instant t .
- 8 La masse m_{c1} correspond à la propulsion chimique et m_{c2} à la propulsion ionique.
- 9 Dans le référentiel terrestre, la vitesse des gaz éjectés est $\vec{u} + \vec{v}$. Exprimer P_{jet} en fonction de D_m , v , u et dt . Utiliser l'expression de F obtenue à la question 3 pour obtenir P_F .
- 10 Faire appel à la formule $\eta = P_F / (P_{\text{jet}} + P_F)$.

Partie II

- 12 Les quantités W , W' et Q sont échangées pendant la durée élémentaire dt .
- 13 Ici, $\Delta(h + e_c) = 0$. Dans le cas d'un gaz parfait,

$$\Delta h = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)} \Delta T$$

- 14 Le gaz éjecté est de la vapeur d'eau de masse molaire 18 g.mol^{-1} .

Partie III

- 15 La force de Lorentz magnétique peut être négligée. On le justifie en s'appuyant sur une des équations de Maxwell.
- 16 Écrire la loi de la quantité de mouvement. Se placer en régime sinusoïdal forcé.
- 17 Utiliser l'équation de Maxwell-Gauss et la formule d'analyse vectorielle fournie.
- 18 Pour avoir propagation, il faut k réel. En déduire une propriété pour k^2 .
- 19 Montrer que $m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e \vec{v}_e \wedge B_0 \widehat{u}_z$.
- 20 Remarquer qu'une onde polarisée rectilignement est la somme de deux ondes polarisées circulairement. Repartir de l'expression de la vitesse obtenue à la question précédente et appliquer la méthode de variation de la constante.
- 21 On veut que l'onde se propage dans le milieu lorsque sa pulsation est ω_c ; il faut donc que $k^2(\omega_c) > 0$.
- 22 L'énergie d'un photon de pulsation ω est $\hbar\omega$.
- 23 Raisonner par analyse dimensionnelle.
- 24 Traduire la conservation de l'énergie mécanique pour exprimer v en fonction de V_a , puis l'expression de F en fonction de D_m et u .
- 26 Se contenter d'un ordre de grandeur pour évaluer P_{jet} . On peut, par exemple, utiliser la valeur de v fournie à la question 8.

Partie IV

- 30 Calculer la durée d'une révolution (à l'aide de l'analogie de la troisième loi de Kepler). Utiliser la valeur de P_{jet} estimée à la question 26.

ASPECTS DE LA PROPULSION SPATIALE

I. GÉNÉRALITÉS

1 Par définition, la quantité de mouvement $\vec{p}_f(t')$ de la fusée, à l'instant t' , est le produit de sa masse $m(t')$ à cet instant par sa vitesse $\vec{v}(t')$ au même instant, dans le référentiel d'étude. Ainsi, en prenant successivement $t' = t$, puis $t' = t + dt$, il vient

$$\vec{p}_f(t) = m(t) \vec{v}(t) \quad \text{et} \quad \vec{p}_f(t + dt) = m(t + dt) \vec{v}(t + dt)$$

La masse $D_m dt$ de gaz, éjectée entre les instants t et $t + dt$, possède une vitesse à l'instant $t + dt$ notée \vec{u} par rapport à la fusée. La vitesse de la fusée par rapport au sol est $\vec{v}(t + dt)$. Par composition des vitesses, la vitesse du gaz éjecté par rapport au sol est $\vec{u} + \vec{v}(t + dt)$. Il s'ensuit que

$$\vec{p}_g = D_m dt \left[\vec{u} + \vec{v}(t + dt) \right] = D_m dt \left[v(t + dt) - u \right] \widehat{u}_z$$

L'énoncé est déroutant lorsqu'il demande de prendre « pour système la fusée à l'instant t » (ce qui laisse penser que la fusée est vue comme un système fermé), puis invite à la traiter comme un système ouvert. C'est bien cette seconde approche que l'on choisit.

2 Le système {fusée+gaz} est un système fermé entre t et $t + dt$. On peut donc lui appliquer la loi de la quantité de mouvement dans le référentiel terrestre supposé galiléen. La somme des forces extérieures à ce système se réduit à son poids $m \vec{g}$. Notons $\vec{\pi}(t)$ la quantité de mouvement de ce système à l'instant t , dans le référentiel d'étude, alors

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\vec{\pi}(t + dt) - \vec{\pi}(t)}{dt} = m \vec{g} \quad (*)$$

Mais $\vec{\pi}(t) = \vec{p}_f(t)$ et $\vec{\pi}(t + dt) = \vec{p}_f(t + dt) + \vec{p}_g$

Remplaçons les quantités de mouvement par leur expression établie précédemment,

$$\begin{aligned} \vec{\pi}(t + dt) - \vec{\pi}(t) &= \vec{p}_f(t + dt) - \vec{p}_f(t) + D_m dt \left[\vec{u} + \vec{v}(t + dt) \right] \\ &= m(t + dt) \vec{v}(t + dt) - m(t) \vec{v}(t) + D_m dt \left[\vec{u} + \vec{v}(t + dt) \right] \end{aligned}$$

Par conservation de la masse $m(t + dt) = m(t) + D_m dt$, il apparaît que

$$\vec{\pi}(t + dt) - \vec{\pi}(t) = m(t) \left[\vec{v}(t + dt) - \vec{v}(t) \right] + D_m dt \vec{u}$$

Injectons cette expression dans l'équation (*),

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + D_m \vec{u} = m \vec{g}$$

Projetons cette équation sur \widehat{u}_z et utilisons $\vec{u} = -u \widehat{u}_z$,

$$m \frac{dv}{dt} = D_m u - m g \quad (1)$$

3 L'expression établie à la question précédente montre que la fusée est soumise à deux forces : l'une est son poids et l'autre correspond au terme $D_m u$, qui s'identifie à la poussée des gaz éjectés. Cette force est bien orientée vers le haut. Ainsi,

$$\boxed{F = D_m u}$$

Pour que la fusée décolle, il faut que l'accélération soit positive. On en déduit que

$$\boxed{D_m u > m g}$$

Puisque $m(t)$ est une fonction décroissante de t , cette condition peut aussi être réécrite en utilisant $m(0) = m_0$,

$$D_m u > m_0 g$$

4 L'impulsion spécifique I_s est la durée pendant laquelle m est éjectée, donc

$$D_m = \frac{m}{I_s}$$

car le débit est constant. La poussée est supposée égale au poids utilisé pour définir I_s , si bien que

$$D_m u = \frac{m}{I_s} u = m g$$

d'où

$$\boxed{I_s = \frac{u}{g}}$$

On doit s'assurer rapidement que I_s possède bien la dimension d'un temps :

$$[I_s] = \frac{\text{L} \cdot \text{T}^{-1}}{\text{L} \cdot \text{T}^{-2}} = \text{T}$$

5 Divisons l'équation (1) par $m(t)$ et séparons les variables,

$$dv = \frac{D_m u}{m(t)} dt - g dt$$

Comme

$$dm = -D_m dt$$

Il vient

$$dv = -\frac{dm u}{m} - g dt$$

Intégrons entre l'état initial en $t = 0$ et l'état à l'instant t :

$$v(t) - v(0) = u \ln \left[\frac{m_0}{m(t)} \right] - g(t - 0)$$

d'où

$$\boxed{v(t) = u \ln \left[\frac{m_0}{m(t)} \right] - g t}$$

On peut également résoudre cette question en s'appuyant plus explicitement sur la conservation de la masse : $m(t) + D_m t = m_0$. Cela conduit à intégrer l'équation :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{D_m u}{m(t)} - g = \frac{D_m u}{m_0 - D_m t} - g$$

qui conduit au même résultat.

Mines Physique 2 PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Freulon (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Henri Lastakowski (ENS Lyon) et Stéphane Ravier (Professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur l'étude des mouvements verticaux de masses d'air dans la partie basse de l'atmosphère et sur l'impact du relief sur ces mouvements.

- Dans la première partie, on décrit l'évolution d'une particule de fluide constituée d'air. En combinant des approches thermodynamique et mécanique, on établit que les particules de fluide, soumises à leur poids et à la poussée d'Archimède, peuvent osciller verticalement autour d'une altitude d'équilibre.
- À partir des équations de la mécanique des fluides, la deuxième partie établit la relation de dispersion des ondes internes, dont la propagation repose sur le mécanisme d'oscillations étudié dans la première partie. Pour ce faire, on réalise un développement perturbatif des équations de la dynamique, au premier ordre.
- Dans la troisième partie, on interprète les résultats de simulations numériques de telles ondes dans une vallée encaissée en s'appuyant notamment sur la relation de dispersion établie dans la partie précédente. S'ensuit une analyse qualitative de différents phénomènes nuageux liés aux mouvements verticaux des masses d'air.

Cette épreuve est globalement difficile : certaines questions sont calculatoires et la physique de l'ascension des particules d'air y est à peine expliquée. Dès lors, il est facile de se perdre dans des expressions mathématiques, parfois lourdes, sans pouvoir réellement en dégager le sens physique. La troisième partie est redoutable : bien que les calculs soient sans difficulté, l'interprétation des documents fournis nécessite un peu d'habitude et beaucoup de jugeote.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Utiliser l'expression de la température obtenue à la question précédente.
- 3 Exprimer ρ en fonction de z grâce à l'expression de $p(z)$. Montrer que

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/\chi} = \left(\frac{\rho}{\rho(0)}\right)^{1/(\chi-1)}$$

- 4 Exprimer la masse d'une coquille sphérique de troposphère, de rayon $R_t + z$. Remarquer que $R_t \ll z$.
- 5 Linéariser χ_S .
- 6 Développer l'expression de la poussée d'Archimède à l'ordre 1 en ξ .
- 8 Il faut réexprimer χ_S (pour l'air de la bulle d'air) en fonction de $\rho_{\mathcal{B}}$. Effectuer alors un changement de variables $\rho_{\mathcal{B}}(z) = \rho_{\mathcal{B}}(p, S)$. Remarquer que l'évolution de l'air dans la bulle est supposé adiabatique réversible.

Partie II

- 10 Remarquer que $|\rho_0| \gg |\varepsilon\rho_1|$.
- 12 Calculer la divergence de l'équation obtenue à la question 11. Permuter l'opérateur divergence et la dérivée partielle par rapport au temps.
- 13 Projeter l'équation obtenue à la question 11 sur la verticale et en calculer le laplacien. Permuter les dérivées partielles par rapport à l'espace avec celle par rapport au temps.
- 15 Constater que $k_z^2 \geq 0$ car k_z est réel par hypothèse.

Partie III

- 20 Il faut se placer à t fixé pour déterminer la période spatiale selon Ox . De la même manière, il faut se placer à x fixé pour déterminer la période temporelle. On constate alors graphiquement que c_x est égal à la pente r_x .
- 21 Exprimer les nombres d'onde k_x , k_y et k_z en fonction de r_x , r_y et r_z .
- 24 Que se passe-t-il si l'atmosphère stratifiée n'est pas le siège d'oscillations verticales des particules d'air ?
- 25 Quelle est la conséquence de l'élévation de particules d'air humide ?

ONDES INTERNES EN VALLÉE ENCAISSÉE

I. ATMOSPHÈRE STABLEMENT STRATIFIÉE

1 Intégrons la relation fournie :

$$T(z) = -Cz + T(0)$$

d'où

lieu	T (K)	t (°C)
Chamonix	281,9	8,7
Mont-Blanc	259,3	-13,9

La conversion K \rightarrow °C est effectuée en retranchant 273,15 à la valeur obtenue en kelvins.

2 La relation de l'hydrostatique projetée sur la verticale ascendante s'écrit

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

Or, d'après la loi des gaz parfaits, $p = \frac{\rho RT}{M}$

donc
$$\frac{dp}{dz} = -\frac{gM}{RT} p = -\frac{gM}{RC} \frac{p}{T(0)/C - z}$$

où l'on a utilisé l'expression de la température établie à la question précédente. On reconnaît une équation différentielle du premier ordre en p . Après intégration, il vient

$$p(z) = p(0) \exp \left[-\int_0^z \frac{\chi}{T(0)/C - z'} dz' \right] = p(0) \exp \left[\chi \ln \left(1 - \frac{Cz}{T(0)} \right) \right]$$

ou encore

$$p(z) = p_0 \left[1 - \frac{Cz}{T(0)} \right]^\chi \quad (\text{avec } p(0) = p_0)$$

Numériquement,

lieu	p (hPa)
Chamonix	893
Mont-Blanc	555

3 D'après la loi des gaz parfaits,

$$\rho(z) = \frac{Mp(z)}{RT(z)} = \frac{Mp_0}{RT(0)} \frac{[1 - Cz/T(0)]^\chi}{1 - Cz/T(0)}$$

Remarquons que

$$\rho(0) = \frac{Mp_0}{RT(0)}$$

Ainsi

$$\rho(z) = \rho(0) \left[1 - \frac{Cz}{T(0)} \right]^{\chi-1}$$

Le résultat de la question 2 montre que

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^{1/\chi} = 1 - \frac{Cz}{T(0)} = \left(\frac{\rho}{\rho(0)} \right)^{1/(\chi-1)}$$

ce qui prouve que

$$p \rho^{-\alpha} = C^{\text{te}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\chi}{\chi-1} = 1,2$$

La valeur de γ dépend de la température. Si on considère que dans les conditions de température considérées, $\gamma = 7/5 = 1,4$, on a bien

$$1 \leq \alpha \leq \gamma$$

4 Considérons une coquille sphérique, de rayon $R_t + z$, d'épaisseur dz découpée dans la troposphère. La masse dm_{tr} de cette coquille est

$$dm_{\text{tr}} = 4\pi (R_t + z)^2 \rho(z) dz$$

Intégrons sur z compris entre 0 et z_{tr} :

$$m_{\text{tr}} = 4\pi \int_0^{z_{\text{tr}}} (R_t + z)^2 \rho(z) dz$$

où $\rho(z)$ est une fonction de z (d'après la question 3). Pour estimer cette intégrale, notons que pour tout z dans $[0; 12 \text{ km}]$, $R_t \gg z$. Par conséquent,

$$\begin{aligned} m_{\text{tr}} &\simeq 4\pi \int_0^{z_{\text{tr}}} R_t^2 \rho(z) dz \\ &\simeq 4\pi R_t^2 \rho(0) \int_0^{z_{\text{tr}}} \left[1 - \frac{Cz}{T(0)}\right]^{\chi-1} dz \end{aligned}$$

d'où

$$m_{\text{tr}} \simeq \frac{4\pi R_t^2 \rho(0) T(0)}{C\chi} \left[- \left(1 - \frac{Cz}{T(0)}\right)^{\chi} \right]_{z=0}^{z_{\text{tr}}}$$

Remplaçons χ dans la fraction, par son expression introduite à la question 2,

$$m_{\text{tr}} \simeq \frac{4\pi R_t^2 p_0}{g} \left[1 - \left(1 - \frac{Cz_{\text{tr}}}{T(0)}\right)^{\chi} \right] = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

5 Linéarisons l'expression de χ_S en remplaçant la dérivée par le taux de variation :

$$\delta V = -\chi_S V_0 \delta p$$

D'après la loi de l'hydrostatique (elle aussi linéarisée), on a

$$\frac{\delta p}{\xi} = -\rho_0 g$$

donc

$$\delta V = \chi_S V_0 \rho_0 g \xi$$

On utilise la compressibilité isentropique car on suppose que les mouvements des masses d'air sont rapides devant les durées caractéristiques des échanges thermiques entre la bulle d'air et l'air qui l'entoure. C'est pour cette raison que l'évolution est supposée adiabatique. Comme en sus, elle est réversible (absence d'amortissement ou de dissipation), elle est isentropique.

6 Par définition, la poussée d'Archimède $\vec{\Pi}$, à l'altitude $z_0 + \xi$, est égale à l'opposé du poids du fluide déplacé par la bulle, de volume $V_0 + \delta V$ à cette altitude, d'où

$$\vec{\Pi} = \rho(z_0 + \xi) (V_0 + \delta V) g \vec{u}_z$$

Mines Chimie PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Laure-Lise Chapellet (ENS Lyon).

Cette épreuve comporte trois problèmes indépendants, les deux premiers de chimie générale, le dernier de chimie organique.

- Le premier problème s'intéresse à la chimie atmosphérique. Il est composé de deux sous-parties : on étudie dans un premier temps la structure de deux polluants classiques (H_2O_2 et HONO), puis on réalise une étude cinétique de réactions mettant en jeu l'ozone.
- Le deuxième problème a pour thème la Bétadine, qui est un antiseptique courant contenant du diiode comme agent actif antibactérien. On s'intéresse à la synthèse de la povidone, le polymère transporteur de diiode le plus utilisé dans l'industrie, et présent dans la Bétadine, puis on réalise un dosage afin de déterminer le rapport des quantités de diiode et de polymère. Ce problème fait appel aux connaissances sur l'oxydoréduction et sur les dosages en solution aqueuse.
- Le troisième problème étudie une synthèse totale du (–)-FR182877, une molécule intéressante pour son activité antitumorale. De nombreux mécanismes sont demandés, aussi bien pour des réactions classiques au programme que pour des réactions plus complexes pour lesquelles l'énoncé ne donne pas spécialement d'indications.

Le sujet est assez long mais pouvait être abordé dans son ensemble par les candidats les plus rapides, quitte à sauter quelques questions qui demandent un temps de réflexion trop long. Des questions classiques d'application directe du cours se mêlent à des questions vraiment délicates. Cette hétérogénéité se retrouve régulièrement dans les épreuves du concours des Mines.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Penser à la délocalisation électronique pour le conformère coudé.
- 2 Raisonner sur les angles de liaison, réels ou attendus, dans la molécule cyclique.
- 4 On ne passe pas d'un énantiomère à un autre par simple rotation.
- 7 Les formes stables sont des minima d'énergie.
- 8 La situation est analogue à l'analyse conformationnelle du butane.

Il est conseillé de ne pas s'attarder sur les questions 9, 10 et 11 qui portent sur des détails de la publication scientifique support de ce problème.
--
- 10 La situation de répulsion autour de O est plus complexe, la courbe qui correspond à θ_2 peut être plus compliquée.
- 11 La longueur de la liaison centrale varie plus que celle des liaisons terminales en raison de la modification importante de son caractère de double liaison.
- 14 On peut considérer que la concentration de DMS ne varie pas.
- 16 Remarquer que le cyclohexane n'a quasiment pas d'effet sur la réaction (3) mais que l'effet sur la réaction (4) est notable.
- 17 S'aider de la modification d'ordonnée du point à $t = 4$ h pour les droites du haut.

Partie II

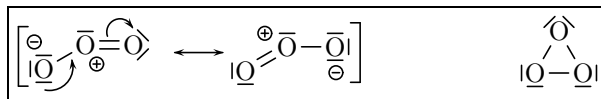
- 22 Faire une combinaison linéaire entre les demi-équations électroniques.
- 23 Les domaines des espèces IO_3^- et I^- sont disjoints.
- 24 À la limite, les potentiels standard apparents sont égaux.
- 28 Utiliser les masses pour obtenir la quantité de matière du monomère. La masse molaire de l'iode n'est pas donnée dans l'énoncé.

Partie III

- 33 La fonction alcool pourrait être impliquée dans d'autres réactions.
- 36 Quel sont les effets des gaz atmosphériques ou de l'humidité de l'air ?
- 38 Former un électrophile à partir du triéthoxyéthane en milieu acide, puis additionner la fonction alcool de 4.
- 40 Il y a deux états de transition selon que la chaîne portant le groupe OTBS est en position axiale ou équatoriale.
- 41 Les positions relatives sont conservées, on obtient les configurations Z ou E.
- 42 Sous contrôle cinétique, le produit majoritaire passe par l'état de transition le plus stable.
- 44 Associer 6 avec l'atome d'aluminium de DIBAL-H, puis faire la réduction par addition d'un ion hydruure.
- 47 Déprotoner 7 puis réaliser une addition nucléophile sur l'aldéhyde C.
- 54 Le diazoacétate d'éthyle réalise une addition nucléophile sur la fonction aldéhyde.
- 56 On réalise une aldolisation/crotonisation intramoléculaire.
- 58 La réaction la plus rapide est celle qui se produit entre les atomes ayant les extensions les grosses en valeur absolue dans les orbitales HO et BV.
- 59 Penser à la règle d'Alder.
- 62 Réaliser une addition/élimination entre les ions carboxylate et la double liaison $\text{C}=\text{N}$ du réactif de Mukaiyama.

CHIMIE ATMOSPHÉRIQUE

- 1 On propose deux structures de Lewis pour l'ozone, l'une coudée, l'autre cyclique.

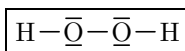


La structure coudée présente une délocalisation électronique que l'on représente par deux formules mésomères équivalentes.

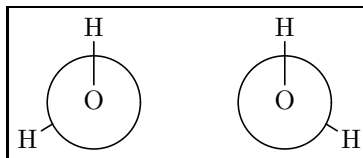
- 2 L'isomère linéaire est de type AX_2E_1 , sa géométrie est **coudée**. Les deux liaisons sont équivalentes du fait de la délocalisation électronique, l'angle de liaison est voisin de 120° (légèrement inférieur à cause de la répulsion un peu plus importante du doublet non-liant).

Les atomes dans la structure cyclique sont de type AX_2E_2 , ce qui implique normalement des angles de liaison voisins de 109° . La forme cyclique en triangle équilatéral impose des angles de 60° , très différents des angles attendus, ce qui montre que cette structure est fortement déstabilisée.

- 3 La structure de Lewis de l'eau oxygénée H_2O_2 est

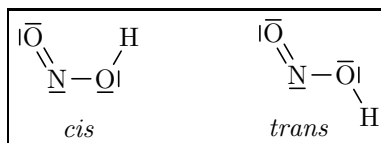


- 4 Les trois liaisons de la molécule ne sont pas coplanaires et forment un angle dièdre, positif ou négatif, qui donne lieu à deux conformations dites « gauche » et « droite ».



On ne peut cependant **pas parler de chiralité** car la barrière énergétique pour passer d'une conformation à une autre est faible, il suffit de réaliser une rotation autour de la liaison O—O.

- 5 La molécule HONO est plane, les conformères *cis* et *trans* se rapportent aux positions relatives des atomes O et H terminaux.

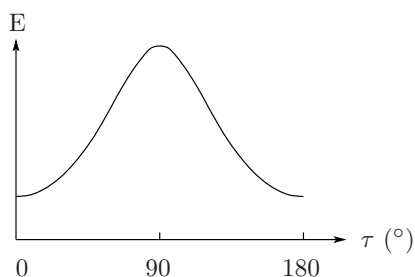


- 6 L'angle de torsion τ est l'**angle dièdre formé par les deux plans représentés sur le schéma de l'énoncé**. Les deux conformères sont donnés à la question précédente.

On constate sur le tableau fourni dans l'énoncé que les données sont en accord avec ce que l'on attend d'après les théories de Lewis et Gillespie (VSEPR) :

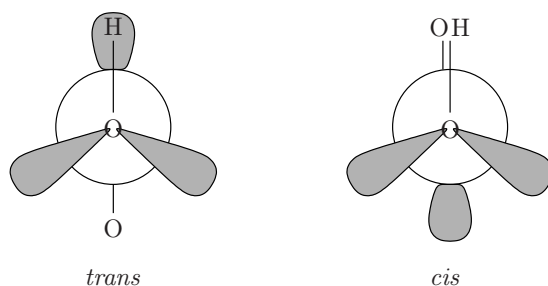
- La longueur R_2 (liaison simple) est supérieure à R_1 (liaison double plus courte).
- L'atome d'azote N est de type AX_2E_1 et on attend donc un angle θ_1 légèrement inférieur à 120° (du fait de la répulsion plus importante du doublet non-liant).
- L'atome d'oxygène en milieu de chaîne est de type AX_2E_2 et on attend donc un angle θ_2 légèrement inférieur à 109° .

7 Lorsque la molécule se déforme, l'angle de torsion varie de 0 à 180° lors du passage de la forme *cis* à la forme *trans*. Ces deux conformères étant stables, ce sont des minima d'énergie potentielle. Pour passer d'une forme à l'autre, il faut vaincre une barrière de potentiel dont le maximum doit se situer au voisinage de $\tau = 90^\circ$.



Pour simplifier, on a représenté sur ce dessin les deux conformères stables sur le même niveau d'énergie. L'énoncé précise cependant dans la question suivante que le conformère *trans* est en réalité un peu plus stable, ce qui implique qu'il est en fait un peu plus bas en énergie que le conformère *cis*.

8 Représentons les projections de Newman pour les deux conformères :



On constate que dans la géométrie *cis*, les liaisons sont en position éclipsée et les doublets non-liants sont globalement dans la même région de l'espace. En revanche, dans la conformation *trans* les liaisons sont en position *anti* et les doublets non-liants sont plus éloignés les uns des autres. Ces deux effets expliquent que le conformère *trans* soit plus stable.

9 On constate que la liaison centrale N–O (de longueur R_2) est un peu plus courte dans la forme *cis* (les autres liaisons sont un peu plus longues). Cela montre que le caractère de double liaison de cette liaison centrale est un peu plus marqué dans la forme *cis* que dans la forme *trans*. Parallèlement à ce renforcement de la liaison centrale dans la forme *cis*, la répulsion entre les atomes terminaux dans cette position est plus importante, ce qui a pour effet d'allonger les liaisons terminales et d'augmenter un peu les angles.

En ce qui concerne les angles de liaison, le fait que la liaison centrale soit plus courte accentue la répulsion électronique, ce qui a pour effet d'augmenter légèrement les angles dans la forme *cis* par rapport à la forme *trans*.

Cette question, ainsi que les deux suivantes, sont d'un niveau trop élevé et ne présentent que très peu d'intérêt dans un problème de concours. Elles portent sur des points de recherche scientifique qu'il est difficile de commenter sans avoir travaillé dans le domaine. Il est recommandé de sauter ce genre de question le jour d'une épreuve car les points alloués à ces questions ne peuvent pas compenser le temps perdu à essayer d'y répondre.

X Physique A PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jérôme Lambert (Enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Rémi Lehe (ENS Ulm) et par Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Ce problème porte sur la mesure des variations de la distance Terre-Lune par télémétrie laser et sur la physique de ces variations. Il s'appuie sur la lecture d'un article consacré à ces questions, à laquelle le candidat était prié de consacrer une petite demie-heure.

- Les trois premières parties sont consacrées à la technique de mesure de la distance Terre-Lune, qui est basée sur la mesure du temps d'aller et retour d'une impulsion laser émise depuis la Terre et réfléchi sur la Lune. Ce temps est influencé par l'indice de l'atmosphère terrestre (Partie I) et par des effets gravitationnels dus à la présence du Soleil (Partie II). Du fait de différents facteurs le faisceau émis depuis la Terre est très fortement atténué à son retour, ce qui rend l'utilisation d'un laser obligatoire (Partie III).
- La Partie IV traite des variations de la distance Terre-Lune à l'échelle d'une journée et de la possibilité de déduire la latitude de l'observatoire terrestre de ces variations.
- La partie V aborde les variations de la distance à l'échelle du mois. C'est l'occasion d'analyser l'orbite de la Lune autour de la Terre.
- La dernière partie s'intéresse à des tests rendus possibles par la grande précision de l'expérience étudiée.

Certaines parties ne sont pas aussi simples que leur énoncé pourrait le laisser supposer. La partie I nécessite par exemple que l'on complète les informations données par l'énoncé pour parvenir à poser un modèle convaincant. Les parties IV et V, basées sur l'analyse d'un document, demandent de la rigueur sur la portée de l'interprétation des résultats qui sont proposés. Elles contiennent en outre quelques calculs numériques un peu fastidieux (les calculettes étaient interdites).

Ce problème est très intéressant et bien construit. Il est bien dans l'optique des nouveaux programmes, ce dont témoignent deux facteurs : il repose sur l'étude d'un article, dont les figures font l'objet d'une analyse approfondie, et il comporte des questions relativement ouvertes. Ceci peut être déstabilisant, il faut donc s'y entraîner. Ainsi, et bien que cela ne soit pas demandé dans l'énoncé, il est vivement conseillé de commencer la réponse à une question en posant le cadre dans lequel on choisit de travailler. De même, il faut s'appuyer sur des schémas pour faire apparaître toutes les grandeurs nécessaires à la résolution.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Calculer $\rho(z)$ pour une atmosphère isotherme et en déduire les variations de l'indice en fonction de l'altitude.
- 5 Dans l'atmosphère « modèle » d'indice constant n_0 et d'épaisseur H , considérer que le rayon incliné parcourt une plus grande distance que le rayon vertical.

Partie II

- 6 Exprimer les dimensions de l'énergie en s'inspirant de l'expression d'une énergie cinétique de translation.

Partie III

- 11 Que devient un rayon porté par \vec{u} lorsqu'il est réfléchi sur un miroir dont la normale est \vec{e}_x ? Comment peut-on disposer les deux autres miroirs du catapote?
- 16 Relire les lignes 59 à 89 pour avoir une idée de ce que sont devenus les photons manquants. L'absorption de l'atmosphère et le rendement des détecteurs peuvent aussi être pris en compte.

Partie IV

- 18 À quelle heure le soleil atteint-il son zénith? Ceci permet-il de placer la Lune par rapport au Soleil et à la Terre?
- 19 Doit-on vraiment prendre en compte le mouvement de la Lune durant l'intervalle de temps de la mesure? Quel phénomène a un temps d'évolution proche de la durée de la mesure?
- 20 L'énoncé précise que l'on peut considérer que les réflecteurs sont placés au centre de la face visible de la Lune.

Partie V

- 22 Les lignes 117 à 121 sont assez utiles pour voir qu'il n'est pas évident que la Terre et la Lune se comportent comme des masses ponctuelles.

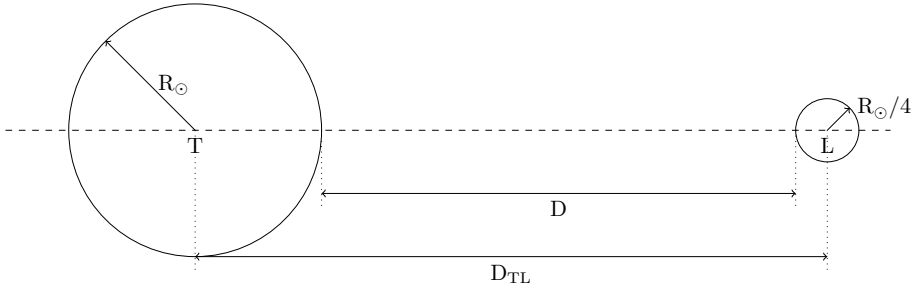
Partie VI

- 26 Même si G varie, la force d'attraction gravitationnelle reste une force centrale.

OBJECTIF LUNE

1 Les lignes 5 à 7 de l'article donnent l'ordre de grandeur de la durée Δt que met la lumière, dont la vitesse est c , pour parcourir l'espace séparant la surface de la Terre de la surface de la Lune dans les deux sens ($\Delta t = 2,5$ ms). On en déduit que la distance D entre le télescope émetteur et les cataphotes est de l'ordre de

$$D = \frac{c\Delta t}{2} = 3,7 \cdot 10^8 \text{ m}$$



Ajoutons les rayons de la Terre et de la Lune à D pour obtenir la distance D_{TL} entre les centres des deux astres considérés comme sphériques :

$$D_{TL} = D + R_\oplus + R_L = 3,8 \cdot 10^5 \text{ km}$$

Le texte ne donnait pas la valeur de la vitesse de la lumière c , qui fait donc partie des grandeurs à connaître.

I. TRAVERSÉE DE L'ATMOSPÈRE

2 La mesure de la distance Terre-Lune est ici basée sur une mesure de temps de parcours de la lumière. Par conséquent, ce que l'on mesure par cette méthode est, à proprement parler, la longueur du chemin optique L , et non la distance réelle D . Pour un tir vertical, le chemin optique entre la Terre et la Lune s'écrit :

$$L = \int_0^D n(z) dz$$

La différence δD entre ce chemin optique et la distance réelle D s'écrit donc :

$$\delta D = L - D = \int_0^D (n(z) - 1) dz$$

3 Comme $n(z) - 1$ est proportionnel à $\rho(z)$, calculons l'évolution de la densité volumique de l'air dans le champ de pesanteur terrestre. La température T varie typiquement de quelques dizaines de kelvins sur l'épaisseur de l'atmosphère, ce qui est relativement faible par rapport à sa valeur absolue au sol T_0 de l'ordre de 300 K. Dès lors, faisons l'hypothèse que la température T est une constante T_0 sur toute l'épaisseur de l'atmosphère (modèle dit de l'atmosphère isotherme), que l'on considère comme un gaz parfait. Puisque l'air est considéré comme un gaz parfait à la température constante T_0 , on a

$$P(z) = \rho(z) \frac{RT_0}{M}$$

D'autre part, la loi de l'hydrostatique s'écrit

$$\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g \quad (\text{avec } \vec{g} = -g\vec{e}_z)$$

Remplaçons $P(z)$ dans cette expression par celle qui est issue de la loi des gaz parfaits pour obtenir l'équation différentielle vérifiée par $\rho(z)$

$$\frac{d\rho(z)}{dz} + \rho(z) \frac{Mg}{RT_0} = 0$$

après factorisation par RT_0/M . Résolvons cette équation du premier ordre à coefficients constants. Il vient

$$\rho(z) = \rho(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

avec

$$H = \frac{RT_0}{Mg}$$

On interprète ici H comme étant l'épaisseur caractéristique sur laquelle ρ varie notablement, que l'on identifie à la longueur caractéristique demandée par l'énoncé. Par hypothèse, $n(z) - 1$ est proportionnel à $\rho(z)$, si bien que l'on obtient :

$$n(z) - 1 = (n_0 - 1) \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

Injectons ce résultat dans l'expression de δD pour obtenir :

$$\delta D = \int_0^D (n_0 - 1) \exp\left(-\frac{z}{H}\right) dz$$

Puisque H représente maintenant l'épaisseur sur laquelle l'indice de l'atmosphère est distinct de celui du vide, il est raisonnable de poser que $H \ll D$. On peut donc changer la borne supérieure de l'intégrale en $+\infty$. Dès lors, on obtient

$$\delta D = H(n_0 - 1)$$

Tout se passe comme si l'atmosphère avait un indice optique uniforme n_0 et une épaisseur H .

Il était ici indispensable de faire une hypothèse sur l'évolution de T , car l'évolution de $\rho(z)$ dépend clairement de celle de $T(z)$, et l'énoncé ne donne pas d'information sur celle-ci. De plus, le fait de proposer une hypothèse de manière spontanée est ici conforme à l'esprit de ce type d'épreuve. En effet, l'énoncé précise dans son préambule que « Les hypothèses des modélisations doivent être clairement précisées et toutes les approximations doivent être explicitées et justifiées. »

4 Utilisons les valeurs numériques données pour trouver

$$H = \frac{RT_0}{Mg} = 8,5 \text{ km}$$

Ce résultat confirme que l'hypothèse $H \ll D$ était justifiée. On en déduit que

$$\delta D = H(n_0 - 1) = 2,5 \text{ m}$$

en accord avec le texte (ligne 176), qui mentionne un écart de « plusieurs mètres ».

X/ENS Physique B PC 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Rémi Lehe (ENS Ulm) ; il a été relu par Julien Dumont (Professeur en CPGE) et Jimmy Roussel (Professeur en CPGE).

Ce sujet comporte deux parties entièrement indépendantes, portant respectivement sur la mécanique et sur l'électromagnétisme.

- Dans la première partie, on étudie la trajectoire d'un volant de badminton. On s'intéresse en particulier à la portée d'un tir de badminton. Le mouvement du volant ne pouvant pas toujours être calculé analytiquement, on est amené à décomposer le mouvement en plusieurs phases pendant lesquelles différentes approximations s'appliquent. Ces approximations sont discutées en détail, et leurs prédictions sont confrontées à la trajectoire expérimentale d'un volant.
- Dans la deuxième partie, on s'intéresse à un hypothétique terme supplémentaire dans les équations de Maxwell. En particulier, on montre que ce terme supplémentaire peut être relié à une hypothétique masse non nulle du photon. On se demande si ce terme supplémentaire peut avoir des conséquences mesurables, ce qui constituerait ainsi une mesure indirecte de la masse du photon. Dans ce contexte, deux types de mesures expérimentales sont considérées. L'une est fondée sur la mesure du temps de propagation des signaux provenant d'un pulsar, objet astronomique lointain envoyant des bouffées d'ondes électromagnétiques régulières. L'autre est fondée sur des mesures de tension au sein d'une sphère métallique. À l'issue de cette partie, on est amené à estimer laquelle de ces deux méthodes permettrait la mesure la plus fine du terme supplémentaire considéré.

La première partie de ce sujet est relativement proche du cours (mouvement dans le champ de pesanteur uniforme, influence de la résistance de l'air), tandis que la deuxième nécessite un certain recul. De manière générale, les calculs demandés ne sont ni difficiles, ni longs. La difficulté du sujet réside plutôt dans l'autonomie dont les candidats devaient faire preuve pour certaines questions (détermination de la démarche à suivre et des théorèmes à appliquer sans que le sujet le précise).

Une autre difficulté, de forme cette fois, est de parvenir à conserver en permanence une vision d'ensemble du problème et des méthodes employées. Ceci est particulièrement vrai pour la première partie, tout au long de laquelle une série d'approximations est continuellement discutée. Ce sujet constitue un bon entraînement à la mécanique et à l'électromagnétisme, et représente une bonne occasion d'apprendre à analyser un sujet de concours et comprendre sa logique interne.

INDICATIONS

Partie I

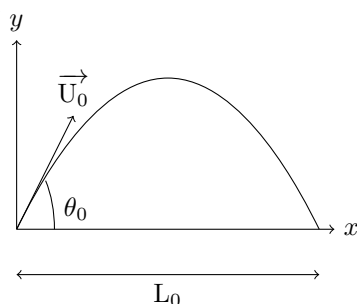
- I.1 Afin de trouver la portée du tir, appliquer le principe fondamental de la dynamique et obtenir la trajectoire du volant. Chercher ensuite la position à laquelle il touche le sol.
- I.6 L'accélération est nulle dans le cas d'un mouvement rectiligne uniforme. Chercher la solution de l'équation du mouvement dans ce cas.
- I.8 Remarquer que, dans le cas où l'on néglige le poids, l'accélération est toujours purement tangentielle. En déduire la nature de la trajectoire.
Par ailleurs, afin d'obtenir une équation sur la norme U , prendre le produit scalaire par \vec{U} de part et d'autre de l'équation du mouvement.
- I.9 On peut estimer la vitesse sur le chronographe en mesurant la distance entre deux points consécutifs et en divisant cette distance par $\Delta t = 50$ ms.
- I.10 Prendre en compte le fait que la trajectoire est rectiligne (avec un angle θ_0 par rapport à l'horizontale) afin de trouver la relation entre dx/dt et U .
- I.15 Vérifier que la portée du tir est inférieure à celle obtenue à la question I.1, du fait de la force de freinage. On pourra former le ratio de ces deux portées et montrer qu'il est de la forme $\ln(\chi)/(4\chi)$ où χ est une quantité grande devant 1.
- I.17 Justifier que la distance recherchée ne peut dépendre que de g et U_∞ . Chercher les valeurs de α et β telles que $g^\alpha U_\infty^\beta$ ait la dimension d'une longueur.
- I.19 Afin d'estimer le temps de montée, utiliser les résultats des questions I.8 et I.12. Pour le temps de descente, évaluer la hauteur qu'atteint le volant au sommet de sa trajectoire et remarquer que le volant tombe approximativement à vitesse constante depuis cette hauteur.

Partie II

- II.3 Afin de trouver la pulsation d'un champ \vec{E} uniforme, utiliser la relation de dispersion dans le cas $k = 0$.
- II.5 Appliquer la relation $t = L/v_g$ pour deux longueurs d'onde différentes et en déduire Δv en fonction du retard Δt entre les deux longueurs d'onde. Prendre en compte le fait que la vitesse de propagation est très proche de c (dans le cas $\mu \ll k$) afin de simplifier l'expression finale, puis composer les incertitudes.
- II.9 Remarquer que l'équation (1) n'est valide que dans le vide et que l'équation (2) que dans le cas où les champs sont indépendants du temps. Comparer les équations dans le cas où ces deux conditions sont remplies.
- II.11 Afin d'obtenir le champ \vec{E} à l'intérieur de la sphère, intégrer l'équation (2) à l'intérieur d'une surface de contrôle bien choisie, de la même manière que l'on intègre l'équation de Maxwell-Gauss afin d'obtenir le théorème de Gauss.

I. TRAJECTOIRE D'UN VOLANT DE BADMINTON

I.1 Puisqu'on néglige la poussée d'Archimède ainsi que la force de freinage, le volant n'est considéré soumis qu'à la force de pesanteur. Son mouvement est donc uniformément accéléré, et **sa trajectoire est une parabole**. Cette parabole a l'allure ci-contre, sur laquelle on a également indiqué la portée L_0 . Afin d'obtenir l'expression de la portée L_0 , étudions le mouvement du volant dans le référentiel terrestre, supposé galiléen. Appliquons le principe fondamental de la dynamique au volant, soumis à la seule force de pesanteur.



$$m \frac{d\vec{U}}{dt} = m \vec{g}$$

où \vec{g} est un vecteur pointant vers le bas: $\vec{g} = -g \vec{e}_y$. En projetant alors cette relation selon l'axe des x et des y , et en simplifiant la masse m , on obtient

$$\frac{dU_x}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dU_y}{dt} = -g$$

La vitesse faisant initialement un angle θ_0 avec l'axe des x , les conditions initiales sont $U_x(0) = U_0 \cos \theta_0$ et $U_y(0) = U_0 \sin \theta_0$. Intégrons les équations différentielles ci-dessus en utilisant ces conditions initiales. On obtient

$$U_x(t) = U_0 \cos \theta_0 \quad \text{et} \quad U_y(t) = -gt + U_0 \sin \theta_0$$

Afin d'obtenir les positions en fonction du temps, intégrons à présent les équations

$$\frac{dx}{dt} = U_x \quad \text{et} \quad \frac{dy}{dt} = U_y$$

avec les conditions initiales $x(0) = 0$ et $y(0) = 0$. On obtient alors

$$x(t) = U_0 \cos \theta_0 t \quad \text{et} \quad y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + U_0 \sin \theta_0 t$$

Dans le but de trouver la portée L_0 , cherchons l'instant t_0 auquel le volant touche le sol ($y(t_0) = 0$). D'après l'expression de $y(t)$ ci-dessus, on a

$$-\frac{1}{2}gt_0^2 + U_0 \sin \theta_0 t_0 = 0$$

c'est-à-dire
$$t_0 \left(-\frac{1}{2}gt_0 + U_0 \sin \theta_0 \right) = 0$$

En excluant la solution triviale $t_0 = 0$ correspondant au fait que le volant est considéré initialement au sol, l'instant recherché est

$$t_0 = \frac{2U_0 \sin \theta_0}{g}$$

La portée L_0 correspond à la valeur de x à cet instant. En utilisant l'expression de $x(t)$ précédente, on parvient à

$$L_0 = x(t_0) = \frac{2U_0^2 \cos \theta_0 \sin \theta_0}{g}$$

I.2 Dans l'expression précédente, U_0 s'exprime en m.s^{-1} et g en m.s^{-2} , tandis que les sinus et cosinus sont sans dimension. Par conséquent, $2U_0^2 \cos \theta_0 \sin \theta_0 / g$ s'exprime en mètre, tout comme L_0 . **L'expression obtenue est donc bien homogène.** Vérifions cette expression dans plusieurs cas limites :

- **Influence de la vitesse U_0 :** On peut tout d'abord remarquer que lorsque $U_0 = 0$, la portée L_0 est bien nulle (cas du volant sans vitesse initiale, c'est-à-dire qui n'a pas été lancé). Par ailleurs, on observe que la portée L_0 croît de manière monotone avec U_0 , ce qui est cohérent. Ainsi, plus on frappe le volant fort, plus il va loin.
- **Influence de l'angle θ_0 :** On observe que pour $\theta_0 = \pi/2$, la portée est nulle, ce qui est à nouveau cohérent car cela correspond à un tir vertical. De même, pour $\theta_0 = 0$, ce qui correspond à un tir au ras du sol, la portée est bien nulle.
- **Influence de la pesanteur g :** On peut constater que lorsque g diminue, la portée L_0 augmente. Cela est cohérent avec le fait que, sur la Lune (où la pesanteur g est plus faible), les astronautes peuvent parcourir de grandes distances en un seul saut.

I.3 On peut remarquer que L_0 peut se réécrire comme

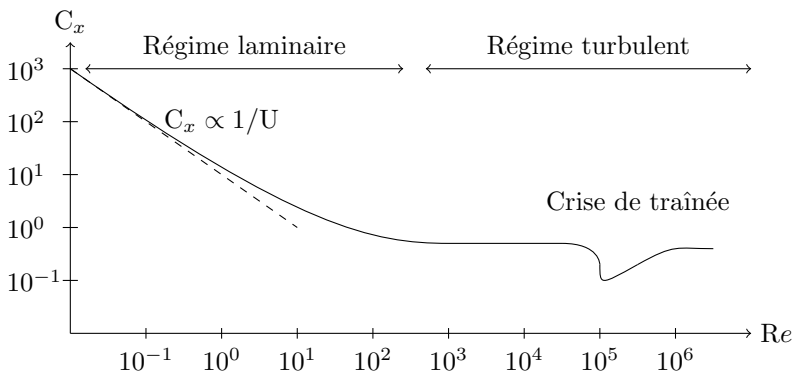
$$L_0 = \frac{U_0^2 \sin(2\theta_0)}{g}$$

Le sinus atteignant son maximum pour $2\theta_0 = \pi/2$, la portée est maximale lorsque

$$\theta_0 = \frac{\pi}{4}$$

On aurait également pu chercher le maximum de L_0 en dérivant son expression par rapport à θ_0 et en cherchant la valeur entre $\theta_0 = 0$ (tir horizontal) et $\theta_0 = \pi/2$ (tir vertical) pour laquelle la dérivée s'annule.

I.4 Considérons l'expression de la force de traînée. La norme du vecteur \vec{U} s'exprime en m.s^{-1} , S en m^2 et ρ en kg.m^{-3} , et le produit $\rho S U \vec{U}$ s'exprime donc en kg.m.s^{-2} , c'est-à-dire en newtons. Afin que l'expression de \vec{F} soit homogène, il faut donc que C_x **soit sans dimension**. Par ailleurs, C_x a l'allure suivante :



I.5 Au début du mouvement, la vitesse vaut $U_0 = 58 \text{ m.s}^{-1}$, d'où

$$Re = \frac{LU_0}{\nu} = 2 \cdot 10^5$$

X/ENS Chimie PC 2015 — Corrigé

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

Le sujet s'articule autour de deux thématiques : chimie organique physique et synthèse organique.

Le premier problème introduit le principe de chimie organique physique, par l'analyse des résultats de Louis Hammett et de Robert Taft sur la thermodynamique et la cinétique de réactions impliquant des composés aromatiques.

- La première partie définit la constante de Hammett pour l'analyse de l'acidité des acides benzoïques substitués.
- La relation de Hammett est alors appliquée à l'étude de l'équilibre acido-basique des phénols substitués.
- La troisième partie applique ensuite la relation à l'étude cinétique de la formation de semicarbazones à partir de benzaldéhydes substitués, permettant notamment l'identification de l'étape cinétiquement déterminante.
- Enfin, les réactions d'oxydoréduction sont modélisées par la relation de Hammett, permettant ainsi d'identifier des intermédiaires réactionnels.

Le deuxième problème s'intéresse aux synthèse et biosynthèse des alcaloïdes, des molécules naturelles azotées.

- La première partie concerne deux étapes de la biosynthèse des alcaloïdes faisant intervenir la chimie des imines.
- La synthèse de l'allosédamine est ensuite analysée, impliquant notamment une étude RMN et l'utilisation d'une réaction de métathèse cyclisante.
- Enfin, la dernière partie porte sur la synthèse de la fawcettimine, en faisant appel à la chimie des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène.

Ce sujet relativement long est d'un niveau très élevé. Il présente la particularité d'introduire des notions nouvelles, hors programme, que les candidats devaient assimiler et mettre en œuvre en s'aidant des connaissances au programme. Les questions sont cependant précises et détaillées, de sorte que l'épreuve restait accessible aux candidats bien préparés. Aucune connaissance hors programme préalable n'était nécessaire.

INDICATIONS

Premier problème

- 5 Le substituant N^+Me_3 a-t-il un effet mésomère ?
- 6 La constante de Hammett dépend des effets mésomère et inductif. L'effet mésomère est plus ou moins important suivant la position du substituant.
- 8 Déterminer les constantes σ' et σ'' et les comparer aux données du tableau 2.
- 12 Pour déterminer le pK_a du 3,4,5-trichlorophénol avec la relation de Hammett, il convient de déterminer $\sigma(3, 4, 5 - trichloro)$ en supposant que les effets électroniques du chlore s'additionnent.
- 14 Comparer les formes mésomères de l'ion *para*-nitrophénolate avec celles de l'ion *para*-nitrobenzoate.
- 21 Un déficit ou un excès électronique est-il généré au niveau du centre réactionnel dans la dissociation de l'acide benzoïque ?
- 22 Appliquer l'équation de Hammett à $k_{obs}(di - OMe)$. Pour éliminer l'inconnue $k_{obs}(H)$, appliquer l'équation de Hammett à $k_{obs}(p - CN)$ et le résultat de la question 20.
- 25 Il y a seulement deux étapes qui peuvent être cinétiquement déterminantes, l'une générant un excès électronique et l'autre un déficit électronique. Utiliser la réponse à la question 21.
- 27 Appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux intermédiaires **4-i-R**, **5-i-R** et **6-i-R**⁺.
- 28 Simplifier l'expression de $k(i - R)$ selon l'étape cinétiquement déterminante.
- 35 Utiliser la réponse à la question 31.
- 36 Le premier potentiel d'oxydoréduction respecte-t-il la corrélation de Hammett ?
- 37 Le groupement nitro peut être lui-même réduit.
- 38 Le groupement obtenu après réduction de la fonction nitro possède des effets inductif et mésomère différents.
- 39 Supposer que le groupement Z respecte la corrélation de Hammett.

Deuxième problème

- 3 Raisonner sur les pK_a de la lysine donnés en fin d'énoncé pour écrire correctement la structure de **6** à pH neutre.
- 11 Quelle est la seule voie où la position du carbone 14 dans la lysine influe sur sa position dans le cycle final ?
- 18 Il y a inversion de configuration lors de la substitution.
- 22 Il y a une erreur dans le cycle catalytique. Le produit final est le cyclopentène.
- 25 La présence d'acide permet de cliver partiellement l'acétal.
- 28 Les données RMN indiquent la disparition de l'aldéhyde et l'apparition d'une double liaison carbone-carbone.
- 31 L'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque est un réactif électrophile.
- 34 La première étape consiste en l'addition de la triphénylphosphine sur le DEAD qui déprotone ensuite l'espèce acide.
- 36 Le thiophénolate s'additionne sur le cycle benzénique rendu électrophile par le groupement nitro.

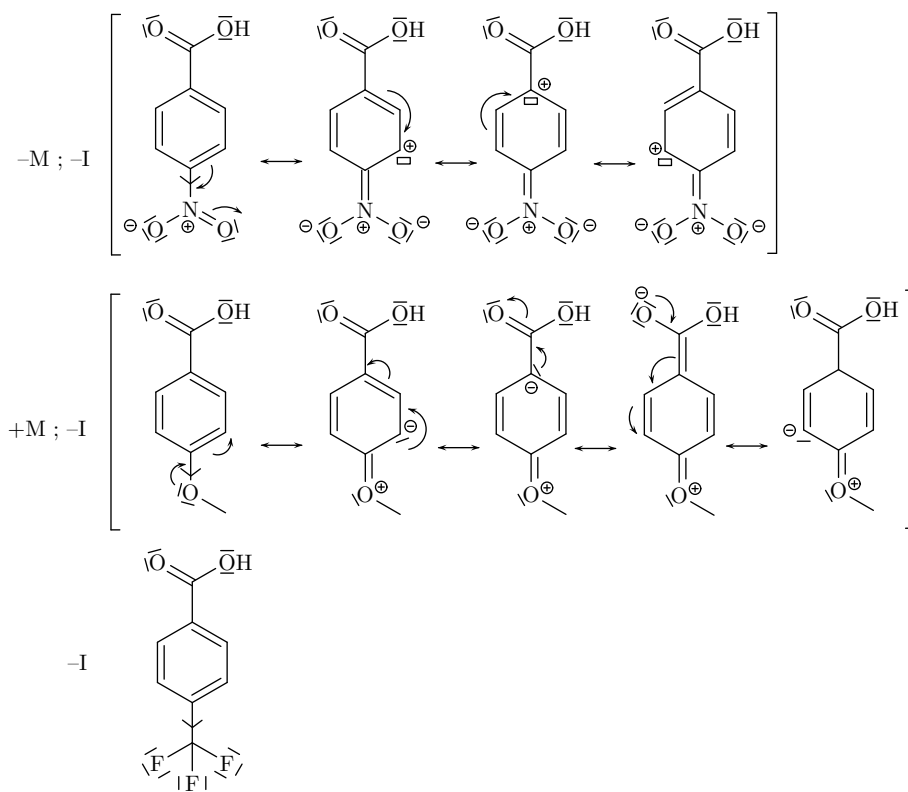
LES RELATIONS QUANTITATIVES ENTRE STRUCTURES MOLÉCULAIRES ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

1 La liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes est polarisée. L'atome le plus électronégatif présentera un effet inductif attracteur en attirant les électrons de la liaison, tandis que l'atome le moins électronégatif aura un effet inductif donneur en cédant ses électrons. L'effet inducteur d'un groupe d'atomes dépend de l'électronégativité de chaque atome et de son impact sur la densité électronique (donc l'électronégativité) de l'atome formant la liaison avec le reste de la molécule.

Un atome ou groupe d'atomes présente un effet mésomère s'il permet l'apparition de nouvelles formes de résonance en délocalisant ses électrons sur le reste de la molécule (donneur) ou en recevant des électrons du reste de la molécule (attracteur).

Il est important de noter également que l'effet inductif diminue avec l'éloignement alors que l'effet mésomère est stable tout au long de la délocalisation.

Ces effets inductif (I) et mésomère (M) peuvent être illustrés par les trois substituants suivants : nitro, méthoxy et trifluorométhyle.

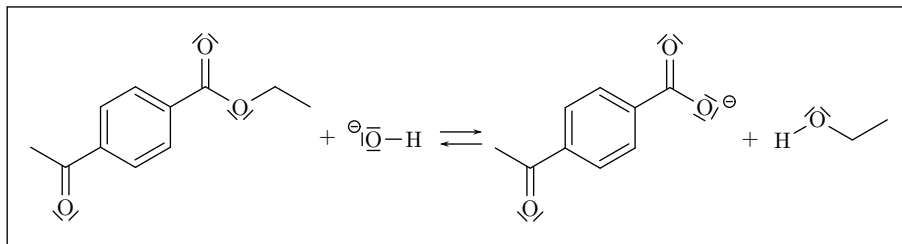


Le groupement nitro est mésomère attracteur et inductif attracteur de par l'électronégativité de l'azote. Le groupement méthoxy est mésomère donneur et inductif attracteur du fait de l'électronégativité élevée de l'oxygène. Comme l'électronégativité des trois atomes de fluor appauvrit la densité électronique de l'atome de carbone, le groupement trifluorométhyle est fortement inductif attracteur ; il n'a pas d'effet mésomère.

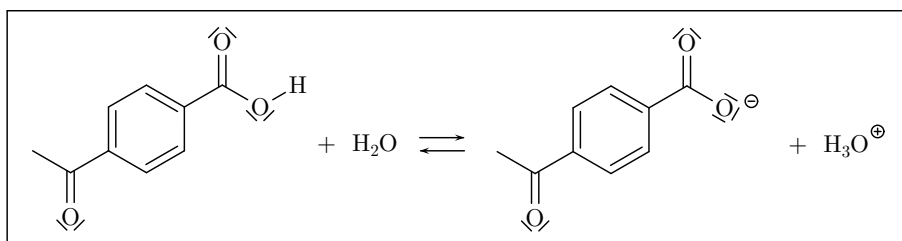
Pour répondre à cette question, il est possible de s'inspirer des exemples de substituants donnés en tableau 1 avec leurs effets électroniques.

2 L'hydrolyse des esters a été réalisée en milieu éthanol aqueux basique. La manipulation d'éthanol, de soude et d'acide benzoïque nécessite d'utiliser des gants, des lunettes de protection et une hotte. Les conditions expérimentales (température, concentration, durée) doivent être identiques pour tous les esters afin de pouvoir comparer le seul effet de la substitution du noyau aromatique.

L'équation de la réaction d'hydrolyse du benzoate d'éthyle substitué en *para* par un groupement acétyle est



L'équation de la réaction associée à la constante d'acidité $K_a(p\text{-COCH}_3)$ est



Le groupement acétyle est inductif attracteur et mésomère attracteur, comme le groupement nitro. Ainsi, comme *p*-nitro, le point de valeurs $[\log K_a(p\text{-COCH}_3), \log k(p\text{-COCH}_3)]$ se trouvera dans la **partie supérieure droite** du graphe de la figure 1. En effet, le groupement acétyle attracteur permet de stabiliser la charge négative portée par l'ion benzoate acétylé et donc de diminuer sa basicité par rapport à l'ion benzoate ($R=H$). De plus, les substituants en *para* semblent être regroupés sur une droite, le groupement *p*-COCH₃ devrait alors se situer en haut de cette droite.

Pour avoir une hydrolyse rapide du benzoate d'éthyle substitué en *méta*, il est possible de choisir le substituant **nitro** qui possède la constante de vitesse la plus élevée des groupements en *méta*.

3 D'après la figure 1, les substituants en *méta* et *para* semblent suivre une relation linéaire commune entre $\log k$ et $\log K_a$. Les substituants en *ortho* présentent un comportement aléatoire et induisent globalement une diminution de la vitesse d'hydrolyse et une augmentation de l'acidité par rapport aux positions *para* et *méta*.

L'acidité et la vitesse d'hydrolyse augmentent avec le caractère attracteur (inductif et mésomère) des substituants et diminuent avec leur caractère donneur (inductif et mésomère).

4 Les constantes $\sigma(i-R)$ sont obtenues par la détermination des constantes d'acidité de l'acide benzoïque et de ses dérivés. Cette détermination peut être effectuée, par exemple, par l'utilisation d'une courbe de titrage de l'acide par de la soude indiquant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé. À la demi-équivalence, $\text{pH} = \text{p}K_a$.