

CONCOURS COMMUN SUP 2003
DES ECOLES DES MINES D'ALBI, D'ALES, DOUAI, NANTES

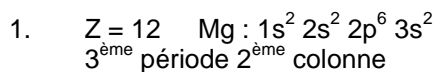
**Épreuve Spécifique de Physique et Chimie
(filère PCSI option PC)**

Proposition de Correction

CHIMIE

Problème 1

I – Propriétés atomiques



2. a) r_{atomique} augmente, plus l'attraction noyau-électron diminue et plus il est facile d'arracher un électron de valence.

b) On a, pour chaque atome, $r_{\text{ionique}}(M^+) < r_{\text{atomique}}(M)$ et donc il sera plus facile d'arracher un électron à M qu'à M^+ .

(On peut aussi raisonner sur le nombre de charge effective qui augmente de M à M^+).

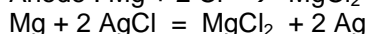
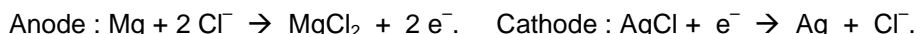
c) Le réducteur le plus fort est Ba (E° le plus faible), c'est aussi l'élément le moins électronégatif.

II – Propriétés réductrices du magnésium

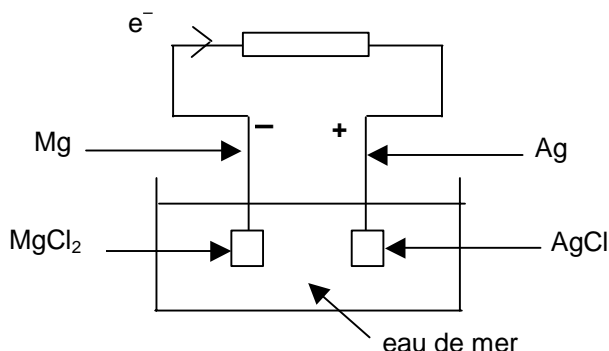
1. $E_1 = E_{\text{MgCl}_2 / \text{Mg}} = E^\circ_{\text{MgCl}_2 / \text{Mg}} + (0,06/2) \cdot \log(1/[\text{Cl}^-]^2) = E^\circ_{\text{MgCl}_2 / \text{Mg}} + 0,06 \cdot \log(1/[\text{Cl}^-])$

$E_2 = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}} = E^\circ_{\text{AgCl} / \text{Ag}} + 0,06 \log(1/[\text{Cl}^-])$

D'où $E_1 - E_2 = E^\circ_1 - E^\circ_2 < 0$: Mg est le pôle -, Ag le pôle +.



2.



(on acceptera la représentation avec deux compartiments séparés par une membrane ou reliés par une jonction).

3. $e = E^+ - E^- = E_2 - E_1 = E^\circ_{\text{AgCl} / \text{Ag}} - E^\circ_{\text{MgCl}_2 / \text{Mg}} = 1,93 \text{ V}$. Ne dépend pas de la concentration en Cl^- .

(le point est accordé si seule la fem est donnée)

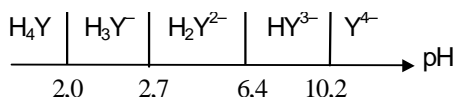
4. L'eau de mer permet à la pile de fonctionner : elle assure la circulation des ions et donc le passage du courant.

III – Dureté de l'eau

A – Préparation des solutions

1. a) $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}, 2\text{H}_2\text{O}) = 372 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $m = c \cdot V \cdot M = 0,05 \cdot 250 \cdot 10^{-3} \cdot 372 = 4,65 \text{ g}$

b)

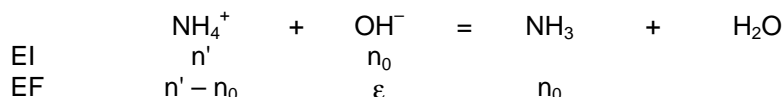


A pH = 10, HY^{3-} prédomine.

(le point est accordé si seuls les domaines de prédominance sont donnés)

2. a) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $K = K_a / K_e = 10^{4,8}$: réaction
(le point est accordé seulement si la constante est juste)

b)



Dans le tampon, $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]) = \text{p}K_a + \log(n_0 / (n' - n_0))$.

D'où $n' = n_0 \cdot (1 + 10^{0,8}) / 10^{0,8}$

D'où $m' = n' \cdot M = 0,116 \cdot 53,5 = 6,2 \text{ g}$

B- Principe du dosage

1. Pour $0 < v < v_e$: $\text{Ca}^{2+} + \text{HY}^{3-} + \text{OH}^- = \text{CaY}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}^{2+} + \text{HY}^{3-} + \text{OH}^- = \text{MgY}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

2. Au PE : tout Ca^{2+} et Mg^{2+} libres ont été consommés ; on consomme Mg^{2+} complexé par In selon la réaction : $\text{MgIn}^{2+} (\text{rose}) + \text{HY}^{3-} + \text{OH}^- = \text{MgY}^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{In} (\text{bleu})$

3. a) $\text{Ca}^{2+} + \text{MgY}^{2-} = \text{Mg}^{2+} + \text{CaY}^{2-}$ (E)

b) $K = 5,0 \cdot 10^{10} / 4,9 \cdot 10^8 = 102$. Intérêt : on forme des ions Mg^{2+} (autant que l'on a rajouté de MgY^{2-}), on renforce l'intensité du virage

(le point est donné pour l'explication).

c) $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ reste constante car la réaction (E) forme autant de Mg^{2+} qu'elle a consommé de Ca^{2+} .

C- Résultats

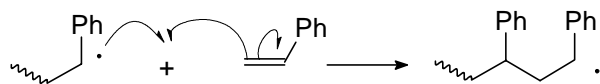
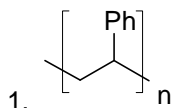
1. Au PE : $(n_{\text{Ca}^{2+}})_0 + (n_{\text{Mg}^{2+}})_0 = (n_{\text{EDTA}})_{\text{ajouté}}$ soit $[\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{Mg}^{2+}]_0 = 3,0 \cdot 0,05 / 10 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. On a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{bouteille}} = 11,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{bouteille}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{bouteille}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{bouteille}} = 15,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Très bon accord (moins de 1% d'erreur).

3. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ existe ssi $Q = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq K_s$.

Ici, $Q_{\text{max}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot (10/20)^2 = 1,7 \cdot 10^{-11} < K_s$.

D- Traitement de l'eau dure



2. Boîtes de compact disques, gobelets en plastique,

Problème 2

I – Synthèse d'un organomagnésien

1. Le chimiste français V. Grignard synthétisa le premier composé organomagnésien à partir de R-X et Mg.

(le point n'est accordé que si Grignard est nommé).

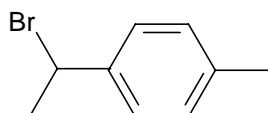
2. Le solvant employé est de l'éthoxyéthane ou du THF anhydre. Ils répondent aux critères suivants : inerte, base de Lewis, aprotique ...

(le point n'est accordé que si un critère est donné).

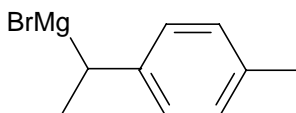
3. Le réfrigérant sert à recondenser les vapeurs de solvant.

II – Un exemple d'utilisation en synthèse organique

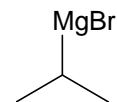
1.



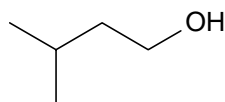
C



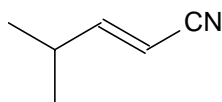
D



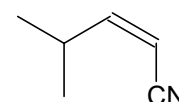
E



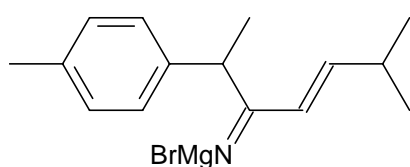
F



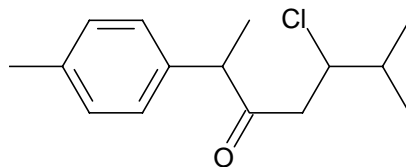
H₁



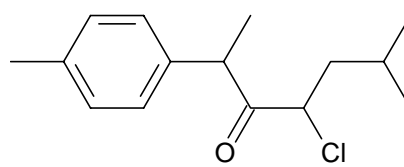
H₂



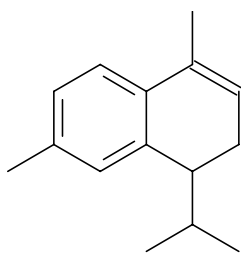
It



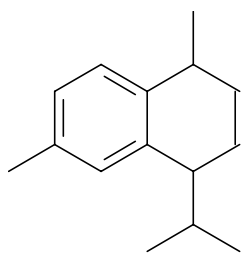
K₁



K₂



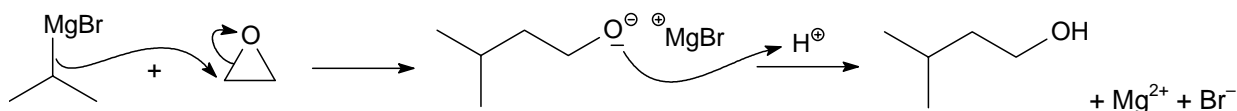
M₁



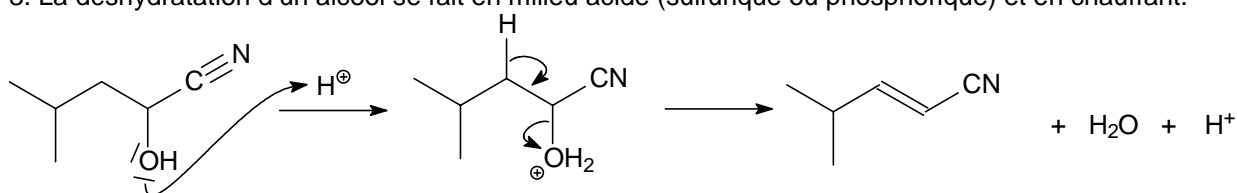
M₂

2. Il y a risque de déshydratation de l'alcool. Cette réaction d'élimination est évitée par l'utilisation d'acide dilué et en refroidissant le milieu réactionnel.

(le point n'est accordé que si les deux réponses sont données).



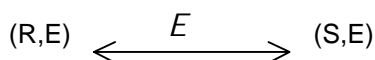
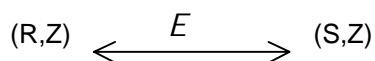
3. La déshydratation d'un alcool se fait en milieu acide (sulfurique ou phosphorique) et en chauffant.



(Le point est aussi accordé si un mécanisme de type E1 est proposé)

La réaction d'élimination obéit à la règle de Saytzeff : elle conduit majoritairement à l'alcène le plus stable ici le composé E (devant le Z).

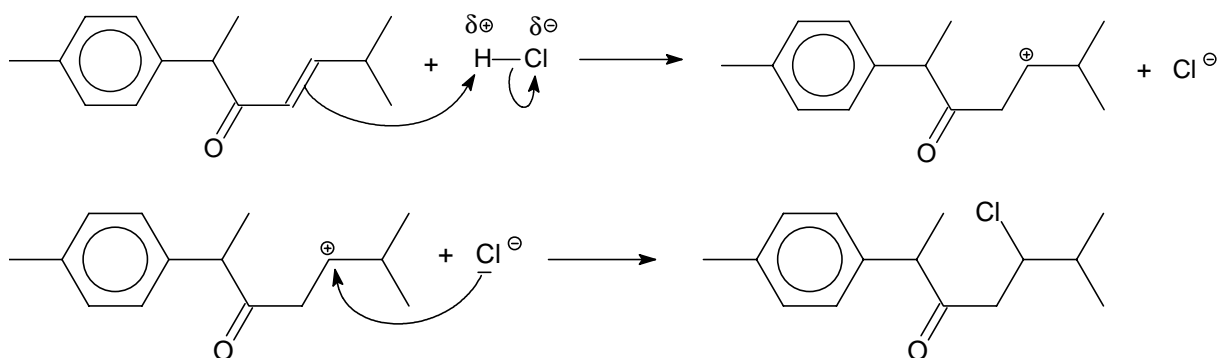
4. **J** possède 4 stéréoisomères :



Les autres relations sont des relations de diastéréoisomérisie.

(1 point est donné pour les désignations, l'autre pour les relations)

5.



L'autre carbocation possible conduit au produit minoritaire : en effet la charge + y est en α d'un carbonyle (groupe attracteur qui déstabilise le cation).

6. **M**₁ est majoritaire devant **M**₂ conformément à la règle de Saytzeff : on obtient majoritairement l'alcène le plus stable, ici le composé conjugué.

(le point est accordé si la réponse est que l'on obtient majoritairement l'alcène le plus substitué).

Piscine à Vagues - Correction

I Chauffage de la piscine à l'aide d'une pompe à chaleur.

1) Cycle dans le diagramme (S, T)

(a) Pour un gaz parfait, lors d'une transformation isobare, on a : $dS = C_p \frac{dT}{T}$. Entre deux points $A(S_3, T_3)$ et $B(S_4, T_4)$ on a $\Delta S = S_4 - S_3 = C_p \ln\left(\frac{T_4}{T_3}\right)$. **1 pt**

(b) Etude des courbes dans le diagramme entropique.

• La transition de phase se fait à température constante égale à T_{ext} . La transformation de 1 vers 2 est donc une isobare, isotherme, la courbe est une droite horizontale. **1 pt** En 2, puisque la vaporisation est totale, le système est vapeur avec une dernière goutte de liquide.

• La transformation de 2 vers 3 est une isentropique, on représente donc une droite verticale. **1 pt** D'après ce qui suit, la température finale est supérieure à T_{eau} .

• De 3 vers 4, transformation isobare pour un gaz donc d'après la question précédente, $S_B - S_A = C_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$; l'équation de la courbe est donc :

$$T = T_3 e^{\frac{S-S_3}{c_p}} \quad \mathbf{1\ pt}$$

• De 4 vers 5, liquéfaction isobare isotherme, la température est donc constante. **1 pt**

• De 5 vers 1, retour aux conditions initiales (allure de la courbe non précisée).
On obtient donc le dessin de la figure 1.

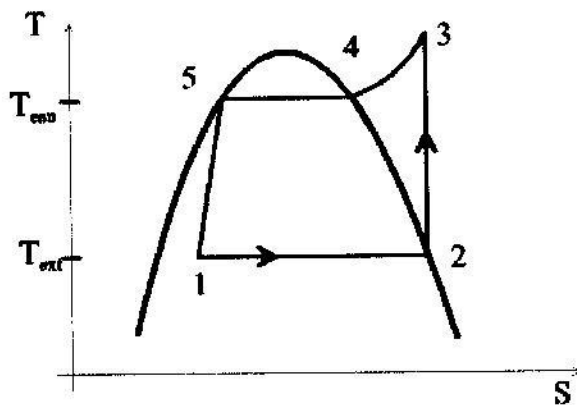


Figure 1

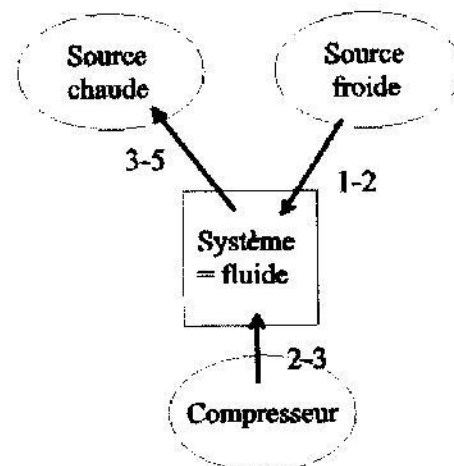


Figure 2

- 2) Le système est le fluide caloporteur. Il reçoit effectivement un flux thermique de la source froide (extérieur) lors de l'étape 1-2. **1 pt** Le système fournit un flux thermique à la source chaude (eau de la piscine) lors de l'étape 3-5. **1 pt** Ces opérations nécessitent un apport extérieur d'énergie : c'est le compresseur qui délivre un travail au fluide (étape 2-3). **1 pt** Un travail plus faible est également reçu de 3 à 5 mais la réponse attendue était 2-3 et c'est cette réponse qui permet l'attribution du point.
- 3) Une vapeur peut libérer de l'énergie en se refroidissant et en se liquéfiant, cette deuxième source d'énergie est dans les conditions usuelles plus importante que la première. En faisant des transitions de phases, on peut donc stocker plus d'énergie dans le fluide que dans un gaz et donc plus en restituer à chaque cycle. **1 pt** Le fluide doit avoir une température de vaporisation comprise entre la température de la source chaude et de la source froide. **1 pt**
- 4) Par définition, l'efficacité thermodynamique d'une pompe à chaleur est

$$\eta = \frac{|Q_c|}{W} = -\frac{Q_c}{W}$$

où Q_c est le flux thermique reçu par le système de la source chaude (donc $Q_c < 0$) et W est le travail reçu par le système. **1 pt**

Soit Q_f le flux thermique reçu par le système de la source froide ($Q_f > 0$).

Le premier principe de la thermodynamique sur un cycle (même état initial et final) donne :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$$

Soit donc $\eta = -\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$.

Le second principe de la thermodynamique sur un cycle en contact avec deux thermostats s'écrit :

$$\Delta S = 0 = \frac{Q_c}{T_{eau}} + \frac{Q_f}{T_{ext}} + S_i$$

$\Delta S = 0$ sur un cycle car S est une fonction d'état et $S_i > 0$ pour une transformation réelle. On a donc $\frac{Q_c}{T_{eau}} + \frac{Q_f}{T_{ext}} < 0$ donc, $1 + \frac{Q_f}{Q_c} > 1 - \frac{T_{ext}}{T_{eau}}$. Finalement pour une transformation réelle, on a

$$\eta < \frac{1}{1 - \frac{T_{ext}}{T_{eau}}} = \eta_c = 18,7 \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

- 5) Pour passer dans la phase vapeur, un gramme d'eau liquide a besoin d'une enthalpie $\Delta H = L_{vap}$; il prend cette enthalpie à l'eau de la piscine restant sous forme liquide. Ce gramme d'eau contribue donc au refroidissement de la piscine. **1 pt**
Ici, on considère le volume et la pression de l'eau comme constants, donc la variation d'énergie de l'eau pendant $\Delta t = 1 \text{ h}$ est

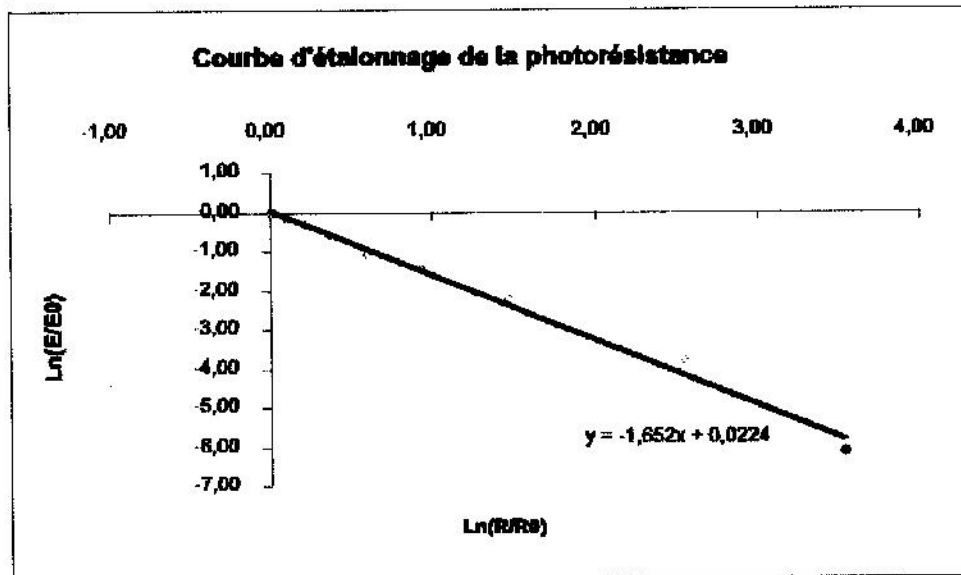
$$\Delta U_{Pisc} = \Delta H_{Pisc} = \alpha S L_{vap} \Delta t$$

L'application numérique donne $\Delta U_{Pisc} = 105 \text{ MJ}$. **1 pt**

- 6) Pour maintenir la température de l'eau constante, la pompe à chaleur, doit fournir un flux thermique $-Q_c$ égal aux pertes de la piscine. Le compresseur doit donc fournir un travail $W = \frac{\Delta U_{Pisc}}{\eta} = 21 \text{ MJ}$. **1 pt**
Avec une simple résistance, on aurait à fournir directement ΔU_{Pisc} , donc une énergie 5 fois plus grande **1 pt**, d'où l'intérêt de la pompe à chaleur.

II Chauffage de la piscine avec des panneaux solaires

- 1) Si on suppose que toute l'énergie solaire est utilisée pour chauffer l'eau des panneaux, l'énergie apportée est $\Delta U = ES' \Delta t = 108 \text{ MJ}$. **1 pt**
- 2) Asservissement :
- (a) On obtient une droite.



1 pt

- (b) Une régression linéaire donne une ordonnée à l'origine quasi-nulle (0,022) **1 pt** et une pente de $-1,65$ **1 pt**.
On en déduit la relation

$$\ln \frac{E}{E_0} = -1,65 \ln \frac{R}{R_0}$$

soit :

$$R(E) \approx R_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-\frac{1}{1,65}}$$

Cette relation nous permet de trouver $R_m = 0,8 \text{ k}\Omega$ et $R_a = 1,2 \text{ k}\Omega$. **1 pt**

- (c) On reconnaît un montage amplificateur inverseur. L'A.O. est en fonctionnement linéaire, donc $V_+ = V_- = 0$, et le courant qui traverse R_1 est $i = \frac{e_1}{R_1} = -\frac{V_1}{R(E)}$ soit finalement :

$$V_1 = -\frac{R(E)}{R_1} e_1 \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

- (d) La première partie du montage permet d'additionner la tension V_1 à la tension e_2 **1 pt** et d'inverser le résultat de l'addition **1 pt**, la tension de sortie de l'AO2 s'écrit :

$$V_s = -(V_1 + e_2)$$

La seconde partie du montage est un inverseur, soit finalement :

$$V_2 = (V_1 + e_2) = -\frac{R(E)}{R_1} e_1 + e_2$$

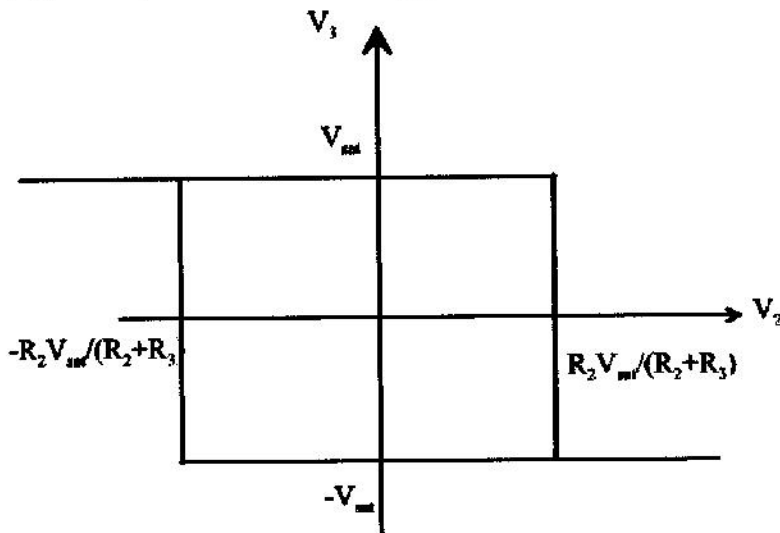
Pour un éclairement E_m , on a donc $V_2 = -\frac{R_m}{R_1} e_1 + e_2 = 2 \text{ V}$ et pour un éclairement E_a , on a donc $V_2 = -\frac{R_a}{R_1} e_1 + e_2 = -2 \text{ V}$. **1 pt**

- (e) Dans ce montage, l'amplificateur opérationnel fonctionne en mode non linéaire. On reconnaît un comparateur à hystérésis. **1 pt**

Dans le montage de la figure 5, V_3 ne peut prendre que deux valeurs V_{Sat} si $V_+ > V_-$ et $-V_{Sat}$ sinon. V_+ s'obtient par la formule du diviseur de tension, $V_+ = \frac{R_2}{R_2 + R_3} V_3$

Supposons que la sortie soit à $+V_{Sat}$, la sortie va basculer **1 pt** à $-V_{Sat}$ pour $V_2 > \frac{R_2}{R_2 + R_3} V_{Sat}$.

Supposons que la sortie soit à $-V_{Sat}$, la sortie va basculer à V_{Sat} pour $V_2 < -\frac{R_2}{R_2 + R_3} V_{Sat}$. **1 pt**



1 pt

- (f) Ce système correspond bien à notre problème. Dès que l'éclairement dépasse E_m , V_2 dépasse 2 V , alors le comparateur passe à $-V_{Sat}$ et la pompe se met en marche. Elle ne s'éteindra que pour un éclairement plus faible, soit $E < E_a$. Un petit nuage passager ne viendra donc pas éteindre la pompe ! Il faut donc régler le comparateur de manière à avoir $\frac{R_2}{R_2 + R_3} V_{Sat} = 2 \text{ V}$. Cela nous donne donc :

$$\frac{R_3}{R_2} = \frac{V_{Sat}}{2 \text{ V}} - 1 = 6,5 \quad \mathbf{1 \text{ pt}}$$

- (g) Il faut insérer par exemple, à la suite du montage de la figure 3, un filtre passe bas de fréquence de coupure inférieure à 100 Hz . **1 pt**

III Production de vagues

- 1) On fait un bilan des forces sur la masse M à l'équilibre.

- Le poids $\vec{P} = Mg\vec{u}_z = \rho V g \vec{u}_z$
- La poussée d'Archimède $\vec{\Pi} = -\rho_{eau} V g \vec{u}_z$ **1 pt**
- La tension du ressort : $\vec{F} = -k(z - \ell_0)\vec{u}_z$

A l'équilibre, on a donc $\vec{P} + \vec{\Pi} + \vec{F} = \vec{0}$ et $z = h$. On obtient donc en projetant suivant \vec{u}_z l'équation :

$$(\rho - \rho_{eau})Vg = k(h - \ell_0) \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

2) Pour la masse en mouvement, on a :

$$(\rho - \rho_{eau})Vg - k(z - \ell_0) = \rho V \ddot{z}$$

L'équation de la question précédente nous permet d'éliminer la longueur à vide ℓ_0 . On obtient finalement :

$$\ddot{z} + \frac{k}{M}z = \frac{k}{M}h \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

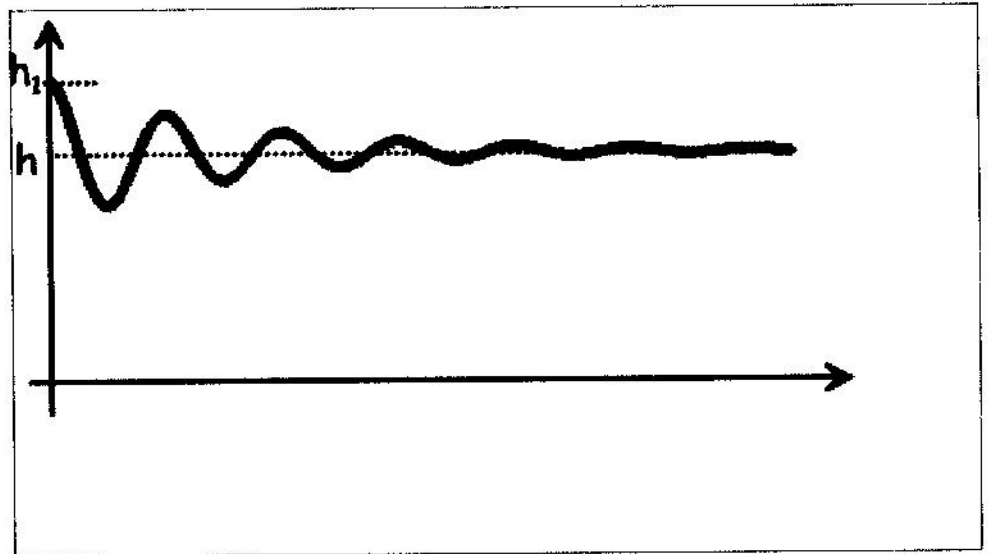
On trouve l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de pulsation $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}$. **1 pt**

3) Pour un pendule relié par un ressort, la pulsation propre dépend de la masse (inerte) et de la raideur du ressort mais pas du poids. Il n'est donc pas étonnant que ω_0 ne dépende pas de la poussée d'Archimède. **1 pt** Par contre, h dépend de la poussée d'Archimède. **1 pt** Sans cette poussée, h serait plus grand.

4) L'équation est identique à la précédente en ajoutant le terme de frottement fluide $\vec{F} = -\alpha \dot{z} \vec{u}_z$. On a donc :

$$\ddot{z} + \frac{\alpha}{M} \dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 h \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

Si l'amortissement est faible, les solutions correspondent à des oscillations amorties (ou pseudo-périodiques) autour de la position d'équilibre h . L'allure de ces oscillations est donc une sinusoïde amortie. **1 pt** On doit avoir $z(0) = h_1$,



$z(0) = 0$ et $\lim_{t \rightarrow \infty} z(t) = h$ **1 pt**.

5) Il faut cette fois faire un bilan des forces dans le référentiel \mathcal{R}' en translation par rapport à \mathcal{R} et lié à A. Soit z' , la position de G dans le référentiel \mathcal{R}' . Les forces sont les suivantes :

- Le poids $\vec{P} = Mg \vec{u}_z = \rho V g \vec{u}_z$
- La poussée d'Archimède $\vec{\Pi} = -\rho_{eau} V g \vec{u}_z$
- Force de frottement visqueux $\vec{F} = -\alpha \dot{z}' \vec{u}_z$ (admis dans l'énoncé).
- La tension du ressort : $\vec{F} = -k(z' - \ell_0) \vec{u}_z$
- La force d'inertie d'entraînement : $\vec{F}_{ie} = -M \vec{a}_e = -M \ddot{z}_A \vec{u}_z$ **1 pt**

On trouve donc l'équation suivante en projetant suivant \vec{u}_z :

$$(\rho - \rho_{eau})Vg - k(z' - \ell_0) - \alpha \dot{z}' - M \ddot{z}_A = \rho V \ddot{z}'$$

On simplifie cette équation en utilisant l'équation de la question 1. Soit finalement :

$$\ddot{z}' + \frac{\alpha}{M} \dot{z}' + \omega_0^2 z' = \omega_0^2 h - \ddot{z}_A \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

6) Pour résoudre cette équation, on pose d'abord $Z = z' - h$, ce qui donne l'équation :

$$\ddot{Z} + \frac{\alpha}{M} \dot{Z} + \omega_0^2 Z = -\ddot{z}_A$$

On cherche une solution pour le régime sinusoïdal forcé, on va donc utiliser la notation complexe. Soient $Z = \text{Re}(Z)$ et

$z_A = \text{Re}(z_A)$ avec $Z = Z_m \exp j(\omega t + \varphi)$ et $z_A = z_{A_m} \exp j(\omega t)$ l'équation précédente devient :

$$\left(-\omega^2 + j\omega \frac{\alpha}{M} + \omega_0^2\right) Z = -\omega^2 z_A \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

Pour trouver Z_m , on prend le module de l'équation précédente $\boxed{1 \text{ pt}}$, ce qui donne :

$$Z_m = z_{A_m} \frac{\omega^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\omega \frac{\alpha}{M}\right)^2}}$$

Pour simplifier l'expression posons les grandeurs suivantes : $x = \frac{\omega}{\omega_0}$, $\frac{\alpha}{M} = \frac{1}{\tau}$. L'expression précédente devient donc :

$$Z_m = z_{A_m} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{(x\omega_0\tau)^2}}} \quad \boxed{1 \text{ pt}}$$

- 7) On cherche le domaine de pulsation pour lequel $Z_m > z_{A_m} \iff \left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{(x\omega_0\tau)^2} < 1$. Ce qui donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{x^2} < 2 - \frac{1}{(\omega_0\tau)^2}$$

Cette inégalité est vérifiée si $2 - \frac{1}{(\omega_0\tau)^2}$ est un nombre positif, c'est à dire si $M > \frac{\alpha^2}{2k} \boxed{1 \text{ pt}}$. Cette condition étant remplie, $Z_m > z_{A_m}$ si $\omega > \frac{\omega_0}{\sqrt{2 - \frac{1}{(\omega_0\tau)^2}}} \boxed{1 \text{ pt}}$

- 8) Z_m est maximum si $\left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{(x\omega_0\tau)^2}$ est minimum. On va donc chercher pour quelle valeur de x , la dérivée de cette expression s'annule et en déduire la valeur ω_m de la pulsation pour laquelle Z_m est extremum.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{x^2} - 1\right)^2 + \frac{1}{(x\omega_0\tau)^2} \right] &= 0 \iff 2 \left(-\frac{2}{x^3}\right) \left(\frac{1}{x^2} - 1\right) - \frac{2}{(\omega_0\tau)^2 x^3} = 0 \\ \iff 1 - \frac{1}{x^2} &= \frac{1}{2(\omega_0\tau)^2} \\ \Rightarrow x &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{2(\omega_0\tau)^2}}} \text{ existe d'après la question précédente} \\ \Rightarrow \omega_m &= \frac{\omega_0}{\sqrt{1 - \frac{1}{2(\omega_0\tau)^2}}} \quad \boxed{1 \text{ pt}} \end{aligned}$$

Pour $\omega = \omega_m$, Z_m est extremum. Z_m est positif avec $Z_m(0) = 0$ et $\lim_{x \rightarrow +\infty} Z_m = 0$, c'est donc un maximum. $\boxed{1 \text{ pt}}$