

PC
Physique · Modélisation · Chimie
2021

Sous la coordination de

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

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

Par

Hector ABEL
ENS Cachan

Claire BESSON
enseignant-chercheur à l'université

Enzo DALLOZ
ENS Paris-Saclay

Gaëlle DUMAS
professeur agrégé

Olivier FRANTZ
professeur agrégé en école d'ingénieurs

Vincent FREULON
professeur en CPGE

Amélie GAY
ENS Lyon

Charlie LEPRINCE
ENS Paris-Saclay

Augustin LONG
professeur en CPGE

Étienne MARTEL
ENS Paris-Saclay

Sommaire thématique de physique

2015 – 2021

e3a MP Physique et Chimie (2021)		•		•			•					•		
e3a PC Physique et Chimie (2021)		•							•	•				
e3a PSI Physique et Chimie (2021)					•				•	•				
CCINP MP Physique			•	••	••		••			•••	•••	••	••	••
CCINP MP Physique et Chimie	•••	••			•		•••			••	••	•	•	•
CCINP PC Physique	•••	••		••	••		•••	••	•	••	••	••	••	
CCINP PC Modélisation Phys-Chimie	••	••		•			••					•	•••	
CCINP PSI Physique et Chimie	•••	•••		•	•••	••	••	••	•	••	••	•		
CCINP PSI Modélisation numérique	••	••			••	••	•	••		••				••
Centrale MP Physique et Chimie 1	••	••	••	•	••		•••			••			••	
Centrale MP Physique et Chimie 2	•	•		••	•		••			••	••	•		
Centrale PC Physique 1	•			••	•		•	••	••	•••	••	••	••	
Centrale PC Physique 2	••	••	•	••	•		••	••	••	•	••	••	••	
Centrale PSI Physique et Chimie 1	••	••		••	••	••	••	••		••				
Centrale PSI Physique et Chimie 2	•••	••			••	••	••	••	•	••	•			
Mines MP Physique 1	••	•	•		••		•••		••	••	••	••	•	
Mines MP Physique 2	••	•	••	••	•		•••			••	•	••	••	
Mines PC Physique 1	••	•	•		••		•••	••	••	••	••	••		
Mines PC Physique 2	••	•		•			•••	••	••	••	••	••	••	
Mines PSI Physique 1	•	•			••		••	••	••	••	••	•		
Mines PSI Physique 2	•				••	••	••	••	••	••	••	•		
X/ENS MP Physique	••		•				••		•	••	••			
X/ENS MP Physique et SI	•	•		•	••		•••		•	•	••	•		
X/ENS PC Physique A	••	•			•		••	••	•	••	••	••	•	
X/ENS PC Physique B		•		••			••	••	••	••			•	
X/ENS PSI Physique	•	•		••	••	•	••		••	•	•	•		
X/ENS PSI Physique-Modélisation	•	•		•	••	••	••	••		•				••
	Thermodynamique générale	Phénomènes diffusifs	Physique statistique	Électrostatique et magnéto-statique	Électronique	Conversion de puissance	Mécanique du point et du solide	Mécanique des fluides	Ondes mécaniques et sonores	Électromagnétisme	Optique	Physique quantique	Informatique pour tous	

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
	E3A		
Physique et Chimie	Étude de mammifères marins. Quelques utilisations des alcalino-terreux en chimie. <i>diffusion thermique, ondes acoustiques, magnétisme, cristallographie, cinétique chimique, solutions aqueuses, thermodynamique, chimie organique</i>	11	31

CONCOURS COMMUN INP

Physique	De la physique dans le vivant. <i>électrostatique, diffusion thermique, optique ondulatoire, mécanique des fluides, tension de surface</i>	49	62
Modélisation Physique et Chimie	Modélisation de la fuite de matière d'un réservoir rempli de $\text{CO}_2(\text{g})$. <i>thermodynamique, informatique commune</i>	83	99
Chimie	Synthèse asymétrique de la (-)-swainsonine. Le chlorure d'or (III). <i>chimie organique, cristallographie, cinétique chimique, oxydoréduction, courbes courant-potentiel, thermodynamique, orbitales moléculaires</i>	116	133

CENTRALE-SUPÉLEC

Physique 1	Différents aspects de l'écoulement dans une lame de savon. <i>interférences, mécaniques des fluides, électromagnétisme</i>	151	163
Physique 2	Détection de molécules individuelles à température ambiante. <i>optique géométrique, laser, équation de diffusion, électromagnétisme</i>	177	187
Chimie	Liaison hydrogène et liaison halogène. <i>cristallographie, solutions aqueuses, chimie organique, orbitales moléculaires</i>	208	221

MINES-PONTS

Physique 1	Jean Perrin et l'hypothèse atomique. <i>thermodynamique, mécanique du point, optique géométrique, statique des fluides, physique statistique</i>	240	247
Physique 2	Enquête autour de la source GRS 1915+105. <i>ondes électromagnétiques dans le vide, mécanique céleste, systèmes à deux corps</i>	259	268
Chimie	Le zoapatanol. Le zinc : de l'ion en solution au matériau. <i>chimie organique, solutions aqueuses, diagramme E-pH, oxydoréduction, cinétique chimique, orbitales moléculaires, cristallographie, thermodynamique, mélange binaire</i>	284	307

POLYTECHNIQUE-ENS

Physique A	Imagerie par tomographie photoacoustique. <i>diffusion thermique, mécanique des fluides, ondes, optique ondulatoire, physique du laser</i>	325	334
Physique B	Mécanique de la cellule. <i>mécanique du solide, mécanique des fluides</i>	358	375
Chimie	La tétracyclone et quelques dérivés. Recyclage de cellules photovoltaïques. <i>solutions aqueuses, cinétique chimique, oxydoréduction, courbes courant-potentiel, chimie organique</i>	395	415

FORMULAIRES

Constantes chimiques	440
Constantes physiques	443
Formulaire d'analyse vectorielle	444
Classification périodique	448

Sommaire thématique de chimie

2015 – 2021

e3a MP Physique et Chimie (2021)	•			•		•	•								
e3a PC Physique et Chimie (2021)	•	•	•				•		•						
e3a PSI Physique et Chimie (2021)		•		•	•										
CCINP MP Physique et Chimie	••	••	••	••	••	••	•••								•
CCINP PC Chimie	•••	••	•••	•••	•	•	•••	••	•••	•••	•••	••	••		
CCINP PC Modélisation Phys-Chimie			•						•						•••
CCINP 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	Informatique pour tous			

SESSION 2021



PC9PC

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE ET CHIMIE

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.

RAPPEL DES CONSIGNES

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

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants, un de physique un de chimie.

- Tout résultat donné dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le ou la candidat(e).
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ou avec une unité fautive ne sont pas comptabilisés.

PHYSIQUE

« C'est assez ! » dit la baleine, je me cache à l'eau car j'ai le dos fin.

Le sujet de Physique est composé de trois parties totalement indépendantes.

Les figures numérotées sont utiles au candidat pour traiter le sujet. Par commodité de représentation les échelles ne sont pas respectées. Les simples illustrations, non numérotées, proviennent du site www.bing.com/images/phoques et dauphins.

Le sujet, prévu pour durer deux heures, s'intéresse à des aspects de la vie de certains mammifères marins comme les phoques ou les cétacés (dont font partie les baleines, les cachalots et les dauphins). Ces espèces aux capacités remarquables, sont réputées être intelligentes et certains individus semblent vouloir avoir une interaction avec l'homme. De la baleine tueuse au dauphin sauveur, les cétacés n'ont cessé d'alimenter notre imaginaire.

Les cétacés sont les seuls mammifères à vivre exclusivement dans la mer. Devoir respirer avec des poumons et maintenir leur température interne constante a nécessité une adaptation qui en fait des animaux exceptionnels. L'étude scientifique de ces espèces, dont certaines sont en voie de disparition, est menée par de nombreuses équipes de recherche en collaboration avec les associations de défense des espèces animales.

La **partie I**, faisant appel à la thermodynamique, s'intéresse à l'homéothermie des mammifères marins en prenant l'exemple d'un phoque.

La **partie II**, faisant appel à l'étude physique des ondes acoustiques, s'intéresse à l'écholocation des dauphins.

La **partie III** s'intéresse au champ magnétique terrestre car, selon certaines hypothèses, ce serait celui-ci qui permettrait aux baleines de suivre leur chemin de migration.

Partie I - Homéothermie des phoques

La loi phénoménologique de Fourier, relative à la diffusion thermique, traduit la proportionnalité entre la densité de flux thermique \vec{J}_d et le gradient de température :

$$\vec{J}_d = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T).$$

Q1. Quels sont le nom et la dimension du coefficient λ ? En déduire son unité SI. Justifier physiquement le sens du vecteur densité de flux thermique \vec{J}_d .

On se place en coordonnées cylindriques (**figure 1**) pour étudier une situation physique stationnaire, unidimensionnelle à symétrie cylindrique, telle que la température en un point M (r, θ, z) ne dépend que de r .

Le gradient de la température $T(r)$ est égal à $\overrightarrow{\text{grad}}(T) = \left(\frac{dr}{dr}\right) \vec{e}_r$.

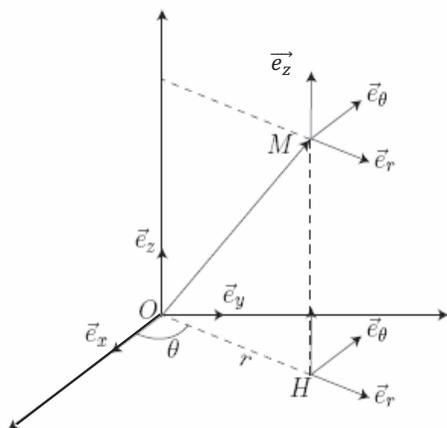


Figure 1 – Coordonnées cylindriques

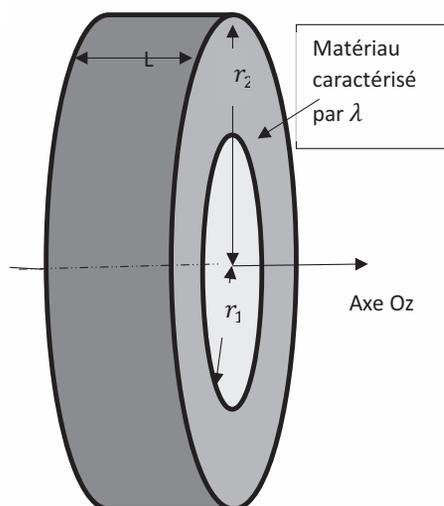


Figure 2 – Conducteur thermique

On considère un cylindre conducteur thermique creux de longueur L , occupant l'espace $r_1 < r < r_2$ constitué d'un matériau de conductivité λ (**figure 2**) dans lequel il n'y a aucune source thermique dans le matériau.

Q2. Quand on effectue un bilan énergétique pour le matériau compris entre les cylindres de rayons r et $r+dr$, on obtient l'équation différentielle vérifiée par le flux thermique :

$$\frac{d(r \cdot j_d(r))}{dr} = 0.$$

En déduire la loi $T(r)$ en notant T_1 et T_2 les températures des rayons r_1 et r_2 :

$$T_1 = T(r = r_1) \text{ et } T_2 = T(r = r_2).$$

Q3. Exprimer la puissance thermique φ qui traverse le cylindre de rayon r et de longueur L , dans le sens des r croissants.

Q4. En déduire que la résistance thermique du cylindre s'exprime par $R = \frac{1}{2\pi\lambda L} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$.

Q5. Prenons l'exemple d'un phoque marin de taille moyenne de masse $M = 150$ kg, vivant dans un océan à la température $\theta_0 = 2$ °C. On le modélise (**figure 3**) par un cylindre de longueur $L = 1,6$ m, de rayon $r = 25$ cm, qui ne perd de l'énergie que par sa surface latérale, considérée comme " partiellement isolée " de l'eau froide par une épaisseur $e = 50$ mm de graisse de coefficient caractéristique $\lambda = 7,0 \cdot 10^{-2}$ SI. Sa température d'existence est égale à $\theta_{eq} = 36,5$ °C supposée uniforme. Il pêche 4,0 kg de poisson pour sa consommation journalière. Cette nourriture lui fournit une énergie de 4 600 kJ par kg de poisson consommé.

Évaluer l'énergie thermique perdue par le phoque en une journée et la comparer à l'énergie apportée par sa nourriture.

e3a Physique et Chimie PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Olivier Frantz (professeur agrégé en école d'ingénieurs) et Augustin Long (professeur en CPGE) ; il a été relu par Claire Besson (enseignant-chercheur à l'université), Étienne Martel (ENS Paris-Saclay), Alexandre Herault (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Cette épreuve comporte deux problèmes indépendants, l'un de physique, l'autre de chimie. Le problème de physique est consacré à trois aspects particuliers de la vie des mammifères marins.

- Dans une première partie, on étudie comment le phoque et son bébé parviennent à maintenir leur température corporelle. Cela suppose une analyse des flux thermiques, pour laquelle on introduit la notion de résistance thermique.
- La deuxième partie s'intéresse au principe de l'écholocation, c'est-à-dire la capacité des dauphins à générer des ondes ultrasonores et à analyser le signal reçu en retour pour déterminer la distance à laquelle se trouvent des proies, ainsi que leur vitesse de déplacement.
- Enfin, dans la dernière partie, on s'intéresse à quelques aspects du champ magnétique terrestre qui serait, selon les études biologiques, l'élément essentiel permettant aux baleines de se repérer lors de leurs migrations.

La partie physique est assez courte et aborde trois aspects différents du programme. Les questions sur la diffusion thermique sont classiques et proches du cours. Pour les ondes sonores, l'approche est plus originale car elle fait appel à des raisonnements d'optique ondulatoire et aborde également l'effet Doppler. A contrario, la partie magnétisme reste assez superficielle.

La partie chimie de ce sujet aborde l'utilisation des alcalino-terreux. Comme souvent pour ce type d'épreuve, elle est découpée en deux parties de longueurs similaires, l'une de chimie générale, l'autre de chimie organique.

- La partie de chimie générale s'intéresse à quelques propriétés de différents alcalino-terreux à travers des questions classiques de cristallographie, chimie des solutions aqueuses, cinétique et thermodynamique.
- La partie de chimie organique étudie l'utilisation d'organomagnésiens, puis une synthèse de la seychellène à l'aide de réactions usuelles.

Les questions sont très classiques, avec de nombreuses questions de cours et applications directes du cours des deux années de prépa. Les thèmes abordés restent proches du cours ; de nombreuses applications numériques sont demandées.

La longueur du sujet est adaptée à la durée de l'épreuve et la difficulté est modérée, ce qui est bien représentatif de ce qui est attendu à ce concours. Ce sujet permet de travailler ou réviser des chapitres précis avant, peut-être, d'affronter des énoncés plus relevés.

INDICATIONS

Physique

- 1 Un gradient est un vecteur orienté dans le sens de plus grande augmentation.
- 2 Utiliser la loi de Fourier pour intégrer l'équation différentielle.
- 3 La puissance thermique est obtenue par intégration de sa densité sur la surface traversée.
- 4 La résistance thermique est le rapport de la différence de température sur le flux thermique.
- 6 Pour le bébé, utiliser les résistances thermiques, en série. Le facteur 2,5 s'applique sur toutes les dimensions. En particulier, pour un volume, il intervient au cube. Les besoins métaboliques désignent les dépenses énergétiques hors du maintien de la température (mouvement, digestion, etc).
- 9 Le temps de cohérence de la source correspond au retard maximal garantissant l'observation d'interférences. Il est égal à l'inverse de la largeur spectrale. La longueur de cohérence temporelle est la distance parcourue par l'onde pendant le temps de cohérence et représente la distance maximale entre deux fronts d'onde cohérents.
- 10 Utiliser la loi de Laplace pour $\xi = 0$ et ξ quelconque. Faire un développement limité de cette loi pour de faibles variations.
- 12 Attention à bien comprendre la figure 10. Le pôle nord magnétique est le pôle sud de l'aimant constitué par la Terre. À cet endroit, les lignes de champ plongent dans le sol. Pour les lignes de champ, utiliser leur colinéarité avec le champ magnétique, à travers un produit vectoriel.

Chimie

- 18 Le contact entre cations et anions est établi le long de la demi-diagonale du cube de côté $a/2$.
- 21 Utiliser les données du tableau pour proposer une relation affine entre G et t à l'aide d'une régression linéaire.
- 23 Quelle est la relation entre un nombre de noyaux et la quantité de matière ?
- 27 Proposer une combinaison linéaire des 3 équations chimiques dont les enthalpies standard de réaction sont fournies.
- 31 Calculer les quantités de matière des différents réactifs pour identifier le réactif limitant. Le rendement doit être calculé en quantité de matière.
- 37 Comparer l'encombrement des deux faces du cycle pour justifier de quel côté s'effectue l'approche du complexe de rhodium. Quelle caractéristique stéréochimique présente l'addition du dihydrogène sur un alcène ?

PHYSIQUE

« C'EST ASSEZ ! » DIT LA BALEINE, JE ME CACHE À
L'EAU CAR J'AI LE DOS FIN.

I. HOMÉOTHERMIE DES PHOQUES

1 Le coefficient λ est la **conductivité thermique**. D'après la loi de Fourier, ce coefficient fait le lien entre la densité de flux thermique, qui est une puissance divisée par une longueur au carré, et le gradient de température, qui est une température divisée par une longueur. Or, une puissance est homogène à une force multipliée par une vitesse donc

$$[j_d] = \left[\frac{P}{S} \right] = \left[\frac{F v}{S} \right] = \text{M.L.T}^{-2} \cdot \text{L.T}^{-1} \cdot \text{L}^{-2} = \text{M.T}^{-3}$$

et d'après la loi de Fourier, $[j_d] = [\lambda] \cdot \Theta \cdot \text{L}^{-1}$

La dimension de la conductivité thermique est $\text{M.L.T}^{-3} \cdot \Theta^{-1}$.

En unités SI, la conductivité thermique s'exprime en $\text{kg.m.s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. On utilise plus usuellement $[j_d] = [P] \cdot \text{L}^{-2}$ qui conduit à l'unité $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la conductivité thermique.

Le gradient de température est un vecteur orienté des basses vers les hautes températures. Le signe $-$ dans la loi de Fourier change cette orientation. **Le vecteur densité de flux thermique \vec{j}_d est orienté des fortes températures vers les faibles**, c'est-à-dire que l'énergie diffuse dans le sens des températures décroissantes. La diffusion thermique est une diffusion d'agitation moléculaire.

2 Le bilan énergétique conduit à l'équation différentielle

$$\frac{d(r j_d)}{dr} = 0 \quad \text{donc} \quad r j_d = C^{\text{te}}$$

Avec la loi de Fourier et l'expression du gradient de température, on a

$$j_d = -\lambda \frac{dT}{dr}$$

En posant A et B deux constantes, il vient

$$r \frac{dT}{dr} = A \quad \text{et} \quad T(r) = A \ln r + B$$

Les conditions aux limites donnent le système

$$\begin{cases} T_1 = A \ln r_1 + B \\ T_2 = A \ln r_2 + B \end{cases}$$

d'où $T_2 - T_1 = A(\ln r_2 - \ln r_1)$ et $B = T_1 - A \ln r_1$

On obtient finalement la loi de température

$$T(r) = \frac{T_2 - T_1}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \ln \left(\frac{r}{r_1} \right) + T_1$$

3 La puissance thermique φ qui traverse le cylindre est le flux de \vec{j}_d . Intégrons alors la densité de flux thermique sur toute la surface traversée pour obtenir

$$\varphi = \iint_{(S)} j_d \vec{e}_r \cdot dS \vec{e}_r = \int_0^L \int_0^{2\pi} j_d r \, d\theta \, dz$$

Comme la densité ne dépend ni de θ ni de z , il suffit de multiplier par la surface traversée. Avec la loi de Fourier, on aboutit à

$$\varphi = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r L = -\lambda \frac{A}{r} 2\pi r L$$

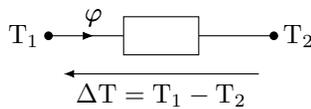
et

$$\varphi = 2\pi \lambda L \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$

Sachant que $T_2 < T_1$ (car l'eau est plus froide que le corps du phoque), le signe $-$ n'est pas surprenant : le flux thermique est bien positif dans le sens des r croissants.

4 Par analogie avec les lois de l'électricité, on identifie φ à l'intensité et $T_1 - T_2$ à la différence de potentiel. Dès lors, la résistance étant le rapport de la différence de potentiel sur l'intensité, on définit la résistance thermique par

$$R = \frac{T_1 - T_2}{\varphi}$$



Ainsi,

$$R = \frac{1}{2\pi \lambda L} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$$

5 Reprenons l'expression de la puissance thermique obtenue à la question précédente, en prenant $r_1 = r$, $r_2 = r + e$, $T_1 = \theta_{\text{eq}}$ et $T_2 = \theta_0$. L'énergie perdue par le phoque en une durée Δt est

$$\mathcal{E} = \varphi \Delta t = -2\pi \lambda L \frac{\theta_0 - \theta_{\text{eq}}}{\ln\left(1 + \frac{e}{r}\right)} \Delta t$$

Ainsi, en une journée, le phoque perd l'énergie

$$\mathcal{E} = -2\pi \times 7 \times 10^{-2} \times 1,6 \times \frac{2 - 36,5}{\ln\left(1 + \frac{50 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-2}}\right)} \times 24 \times 60 \times 60 = 11,5 \text{ MJ}$$

Il compense cette perte par son alimentation

$$\mathcal{E}_a = 4,6 \times 10^6 \times 4 = 18 \text{ MJ}$$

Près de 64% de l'alimentation d'un phoque sert à maintenir sa température. Le reste est utilisé pour ses autres besoins métaboliques.

Cette notion de besoins métaboliques introduite par l'énoncé est assez floue. On pourrait penser que le maintien de la température corporelle en fait partie. Cependant, le texte de la question 6 incite à les distinguer.

CCINP Physique PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Charlie Leprince (ancien élève de l'ENS Paris-Saclay) ; il a été relu par Étienne Martel (doctorant en physique) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Ce sujet consiste à étudier certains phénomènes physiques qui se manifestent au sein de systèmes biologiques. Ce faisant, il aborde des thématiques variées dans les domaines de l'électromagnétisme, de la diffusion thermique, de l'optique ondulatoire et de la mécanique des fluides notamment. Ses trois parties sont totalement indépendantes.

- Dans la partie I, on s'intéresse aux propriétés remarquables d'adhésion du gecko, un petit lézard dont les doigts sont recouverts de poils microscopiques ramifiés en un grand nombre de spatules. La première sous-partie traite ainsi de l'interaction entre deux dipôles électrostatiques, nécessaire à la description dans la suivante des capacités d'adhésion du gecko au plafond et à un mur. Cette première partie comporte assez peu de questions mais elles exigent du soin et du temps, notamment la question 9 qui nécessite une démarche de résolution de problème.
- La partie II propose l'étude du comportement thermique d'un manchot empereur, que l'on modélise comme un cylindre rempli d'eau et recouvert de plusieurs couches isolantes. Les transferts conductifs mais aussi radiatifs et convectivo-conductifs sont pris en compte dans l'étude, qui vise à déterminer la résistance thermique équivalente du manchot avant de s'achever sur une discussion quant à la pertinence du modèle.
- Enfin, la troisième partie, subdivisée en trois sous-parties indépendantes, s'appuie sur l'exemple de la feuille de lotus pour s'intéresser à différents effets de surface. On est amené dans un premier temps à considérer un dispositif permettant de mesurer la tension superficielle entre l'air et l'eau savonneuse, puis dans un deuxième temps à déterminer l'angle de contact d'une goutte déposée sur un substrat solide via une méthode interférométrique. Enfin, le sujet propose d'étudier un écoulement de Poiseuille plan avec des conditions aux limites de glissement sur les parois solides jusqu'à l'établissement de l'expression de la résistance hydraulique caractérisant ce type d'écoulement.

Les parties II et III sont plus faciles que la première. Elles permettent de revoir efficacement le cours sur la diffusion thermique notamment, ainsi que la mécanique des fluides à travers l'exemple classique de l'écoulement de Poiseuille plan. Le sujet est globalement peu calculatoire mais il est long. Il comporte un grand nombre d'applications numériques, qui permettent souvent de conclure quant à la pertinence des modèles utilisés.

INDICATIONS

Partie I

- 9 Décomposer la chute du gecko en une phase de chute libre puis une phase au cours de laquelle sa patte est en contact avec le mur. Déterminer dans un premier temps l'instant auquel le gecko se rattrape à la paroi, puis la distance qu'il parcourt avant que sa vitesse s'annule.

Partie II

- 12 Décomposer le flux thermique total à travers le système comme un flux entrant en ρ et un flux sortant en $\rho + d\rho$ puis réaliser un développement limité.
- 14 On peut calculer le rayon à partir de la masse et de la masse volumique du cylindre, toutes deux connues.

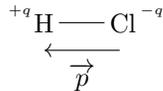
Partie III

- 23 Appliquer le principe fondamental de la statique des fluides à la portion d'eau dans le manomètre.
- 30 Remarquer que $p(r)$ diminue quand r augmente, r variant de 0 à $d/2$.
- 31 Relier m et r_m de façon à effectuer une régression linéaire.
- 37 Pour comprendre la signification de L_g , comparer la valeur des plans z_0 où le champ des vitesses s'annule avec le cas habituel de non glissement du liquide sur la paroi.

DE LA PHYSIQUE DANS LE VIVANT

I. LE GECKO

1 Lorsque l'on considère une liaison chimique entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique n'est pas répartie équitablement entre les deux atomes. La liaison est alors dite polaire. C'est le cas de la molécule de chlorure d'hydrogène, le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène. **Cette différence de répartition de la densité électronique est à l'origine du moment dipolaire permanent de la molécule.** On peut en effet associer à chaque atome une charge partielle opposée (la molécule restant globalement neutre), et le moment dipolaire est ainsi égal au produit de la charge partielle par la distance entre les atomes, orienté de la charge négative vers la charge positive.



Avec le paramétrage de la figure 1, le moment dipolaire s'écrit

$$\vec{p}_1 = qa\vec{u}_z$$

2 L'approximation dipolaire consiste à considérer que le point M où l'on observe le potentiel (ou le champ) électrique se situe à grande distance du dipôle, soit

$$r = \text{OM} \gg a$$

Cette approximation facilite le calcul du potentiel en se limitant au premier terme non nul dans le développement limité en a/r .

Établissons l'expression du potentiel électrique créé par le dipôle. Par superposition, il s'agit de la somme des potentiels créés par chaque charge du doublet, soit

$$V_1(\text{M}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\text{PM}} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\text{NM}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\text{PM}} - \frac{1}{\text{NM}} \right)$$

On considère par convention que le potentiel est nul à l'infini, d'où l'absence de constante. On peut déterminer géométriquement les distances PM et NM

$$\begin{aligned}
 \text{PM}^2 &= \|\vec{\text{PM}}\|^2 \\
 &= \|\vec{\text{PO}} + \vec{\text{OM}}\|^2 \\
 &= \text{PO}^2 + \text{OM}^2 + 2\vec{\text{PO}} \cdot \vec{\text{OM}} \\
 \text{PM}^2 &= \text{PO}^2 + \text{OM}^2 + 2\text{PO} \cdot \text{OM} \cos(\pi - \theta)
 \end{aligned}$$

Comme $\text{PO} = a/2$ et $\text{OM} = r$, on en déduit, avec $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$

$$\text{PM} = \left(\frac{a^2}{4} + r^2 - ar \cos\theta \right)^{\frac{1}{2}}$$

et de la même façon

$$\text{NM}^2 = \text{NO}^2 + \text{OM}^2 + 2\text{NO} \cdot \text{OM} \cos(\theta)$$

d'où

$$\text{NM} = \left(\frac{a^2}{4} + r^2 + ar \cos\theta \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ainsi, le potentiel électrique du dipôle s'écrit

$$V_1(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{a^2}{4} + r^2 + ar \cos \theta \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(\frac{a^2}{4} + r^2 + ar \cos \theta \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

En factorisant par r^2 dans chaque racine de l'expression précédente, on obtient

$$V_1(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left[\left(1 - \frac{a}{r} \cos \theta + \frac{a^2}{4r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(1 + \frac{a}{r} \cos \theta + \frac{a^2}{4r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, on considère $r \gg a$, ce qui nous permet de réaliser un développement limité à l'ordre 1 en a/r de l'expression précédente. En utilisant la relation $(1 + \varepsilon)^\alpha \approx 1 + \alpha\varepsilon$ et en négligeant tous les termes d'ordre 2 en a/r , on trouve alors

$$V_1(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left[\left(1 + \frac{a}{2r} \cos \theta \right) - \left(1 - \frac{a}{2r} \cos \theta \right) \right]$$

soit finalement
$$V_1(M) = \frac{qa \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Comme $p_1 = qa$, on peut réécrire cette expression à l'aide du moment dipolaire

$$V_1(M) = \frac{p_1 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{OM}}{4\pi\epsilon_0 OM^3}$$

3 Le champ électrique $\vec{E}_1(M)$ dérive du potentiel $V_1(M)$ selon la relation

$$\vec{E}_1(M) = -\vec{\text{grad}} V_1(M)$$

Le champ V_1 ne dépend pas de ϕ . Le gradient de ce champ en coordonnées sphériques, rappelé dans l'énoncé, s'écrit alors

$$\vec{\text{grad}} V_1(M) = \frac{\partial V_1}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V_1}{\partial \theta} \vec{u}_\theta$$

On trouve donc

$$\vec{E}_1(M) = -\frac{p_1 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \right) \vec{u}_r - \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} (\cos \theta) \vec{u}_\theta$$

d'où

$$\vec{E}_1(M) = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(2 \cos \theta \vec{u}_r + \sin \theta \vec{u}_\theta \right)$$

4 La molécule située en M subit le couple de forces $\vec{\Gamma} = \vec{p}_2 \wedge \vec{E}_1(M)$, or

$$\vec{E}_1(M) = \frac{p_1}{2\pi\epsilon_0 r^3} \vec{u}_z$$

car $\theta = 0$ et $\vec{u}_r = \vec{u}_z$ au point M. Comme \vec{p}_2 forme un angle α supposé non nul avec l'axe (O, \vec{u}_z) alors ce couple de force est non nul. On applique le théorème du moment cinétique au dipôle 2 dans le référentiel lié au repère, supposé galiléen, suivant l'axe Δ passant par M et orthogonal au plan $(M, \vec{u}_z, \vec{p}_2)$, orienté de façon à ce que $(\vec{u}_z, \vec{p}_2, \vec{u}_\Delta)$ forme une base directe. Notons L_Δ le moment cinétique du dipôle suivant l'axe Δ . Si J est le moment d'inertie du dipôle rigide suivant l'axe Δ , on a $L_\Delta = J\dot{\alpha}$ et

$$\frac{dL_\Delta}{dt} = \frac{p_1}{2\pi\epsilon_0 r^3} (\vec{p}_2 \wedge \vec{u}_z) \cdot \vec{u}_\Delta$$

CCINP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Gaëlle Dumas (professeur agrégée); il a été relu par Baptiste Fraïsse (ENS Paris-Saclay) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur la modélisation de la fuite de matière d'un réservoir. Il se divise en trois parties indépendantes.

- Dans la partie I, on étudie une fuite de gaz à travers un petit orifice dans la paroi d'un réservoir adiabatique. C'est une partie exclusivement de thermodynamique et de bilans.
- La partie II est consacrée à l'étude numérique de cette fuite de gaz, en utilisant la relation entre la capacité thermique molaire $C_{p,m}$ du gaz considéré comme parfait et la température T . Cette fois-ci, il n'y a que des questions d'informatique commune.
- Enfin, dans la partie III, deux modèles qui décrivent la relation entre $C_{p,m}$ et la température sont étudiés et comparés à des mesures expérimentales. Ici, on trouve des questions d'informatique mais aussi de mathématiques destinées à la simulation numérique. De rares questions de physique sont présentes.

La première partie est difficile et nécessite de connaître parfaitement le cours pour être capable de la traiter. Elle constitue à elle seule un entraînement à ce type de thématique. Les autres parties sont dans la lignée des épreuves des années précédentes, faisant la part belle à la programmation et aux algorithmes du cours dans un premier temps, avant de les perfectionner dans un second. Le concours semble avoir trouvé son format type pour cette épreuve, et en ce sens ce sujet est un exercice efficace pour s'y préparer.

INDICATIONS

Partie I

- 1 Les unités des grandeurs demandées sont indiquées dans le formulaire de la page 2 de l'énoncé.
 - 3 Les grandeurs \dot{W} et \dot{Q} sont algébriques : \dot{W}_e et \dot{Q}_e sont positives tandis que \dot{W}_s et \dot{Q}_s sont négatives.
 - 4 Veiller à bien définir le système étudié. Un schéma peut être utile ici.
 - 5 Pas besoin de réécrire l'équation (2) avec les termes utilisés à la question 3 car seule une interprétation qualitative de cette équation est demandée.
 - 7 Utiliser les résultats des questions 3 et 4 et l'écriture du premier principe donné à la question 5.
 - 8 Ne pas oublier de dériver la masse dans la relation $U = mu$.
 - 9 Montrer que les paramètres sont uniformes sur la section.
- 11b Utiliser la deuxième identité thermodynamique sans la démontrer.

Partie II

- 12a Écrire la forme analytique de la dérivée sans utiliser une méthode numérique.
- 14 Il ne faut pas écrire de code Python ici mais uniquement l'algorithme sous forme d'un logigramme.

Partie III

- 18 Ne pas hésiter à s'aider du formulaire donné par l'énoncé en début d'épreuve.
- 19 Utiliser les fonctions définies dans l'annexe.
- 27 La trame de l'algorithme est donnée dans l'énoncé après la question 26.
- 28 La fonction à utiliser est donnée en annexe.
- 30 Dans ce modèle, la température est normalisée par la température critique T_c .
- 34 Donner les avantages et inconvénients des deux modèles que l'on voit sur la figure puis justifier lequel on retient.

MODÉLISATION DE LA FUITE DE MATIÈRE D'UN RÉSERVOIR REMPLI DE CO₂ GAZEUX

1 Les quantités \dot{W} et \dot{Q} sont des puissances, leur unité est le **watt** ou encore le **joule par seconde**. La grandeur D_m est un débit massique, c'est-à-dire une masse par unité de temps. Il s'exprime en **kilogramme par seconde**.

2 En régime stationnaire, le débit massique se conserve, on a ainsi la relation

$$D_{m,A} = D_{m,B}$$

3 Le premier principe industriel de la thermodynamique appliqué au système ouvert de la figure 1 en régime permanent s'écrit, avec les grandeurs massiques,

$$\Delta h + \Delta e_c = w_u + q$$

avec Δh la variation d'enthalpie massique, Δe_c la variation d'énergie cinétique massique du système ouvert, w_u le travail utile massique échangé entre le système et le milieu extérieur et q le transfert thermique massique. En utilisant les notations de l'énoncé, on trouve

$$\begin{aligned}\Delta h &= h_B - h_A \\ \Delta e_c &= \frac{\omega_B^2}{2} - \frac{\omega_A^2}{2} \\ w_u &= \dot{w}_e + \dot{w}_s \\ q &= \dot{q}_e + \dot{q}_s\end{aligned}$$

On peut alors écrire le premier principe en termes de puissances en multipliant celui-ci par les débits massiques $D_{m,A}$ et $D_{m,B}$, ce qui conduit à

$$D_{m,B} \times h_B - D_{m,A} \times h_A + D_{m,B} \times \frac{\omega_B^2}{2} - D_{m,A} \times \frac{\omega_A^2}{2} = \dot{W}_e - \dot{W}_s + \dot{Q}_e - \dot{Q}_s$$

Notons les deux signes associés au travail et à l'échange thermique de sortie, indiqués sortants sur le schéma. Comme les débits sont égaux d'après la question précédente, on parvient à

$$D_{m,A} \left(h_A + \frac{\omega_A^2}{2} \right) + \dot{W}_e + \dot{Q}_e = D_{m,B} \left(h_B + \frac{\omega_B^2}{2} \right) + \dot{W}_s + \dot{Q}_s$$

On retrouve bien la forme « débit d'énergie entrant = débit d'énergie sortant ».

4 On effectue un bilan de matière sur le système ouvert considéré entre les instants t et $t + dt$, en notant respectivement dm_e et dm_s les masses entrante et sortante pendant cette durée dt . Comme il n'y a ni création ni destruction de matière dans le système, la variation de masse du système est uniquement liée à la matière qui entre et qui sort, ce qui aboutit à

$$m(t + dt) = m(t) + dm_e - dm_s = m(t) + D_{m,A} dt - D_{m,B} dt$$

Le bilan de matière s'écrit alors

$$\frac{dm}{dt} = D_{m,A} - D_{m,B}$$

5 De la même manière, l'évolution de l'énergie du système considéré pendant la durée dt dépend uniquement de la différence entre l'énergie qui entre et celle qui sort pendant cette durée. Il n'y a ni création ni destruction d'énergie dans le système.

6a Un gaz réel s'identifie à un gaz parfait dans le cas où **la pression tend vers 0**, à volume, température et quantité de matière constants.

6b D'après la théorie cinétique des gaz, les expressions de $C_{P,m}/R$ pour des gaz parfaits sont liées au nombre de degrés de libertés des molécules. Pour un gaz parfait monoatomique, chaque molécule possède trois degrés de liberté de translation. L'énergie interne molaire du gaz s'écrit alors

$$U_m = \frac{3}{2} RT \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{\partial U_m}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

La relation de Mayer donne $C_{P,m} = C_{V,m} + R = \frac{5}{2} R$

donc $\frac{C_{P,m}}{R} = \frac{5}{2}$ pour un gaz parfait monoatomique.

De la même manière, pour un gaz parfait diatomique, chaque molécule possède trois degrés de liberté de translation et deux degrés de liberté de rotation, alors

$$U_m = \frac{5}{2} RT$$

soit $\frac{C_{P,m}}{R} = \frac{7}{2}$ pour un gaz parfait diatomique.

6c Pour les molécules comportant plus de deux atomes, comme le CO_2 , des degrés de liberté supplémentaires apparaissent lorsque la température augmente, comme par exemple ceux liés à la vibration. L'expression de l'énergie interne $U(T)$ en fonction de la température n'est plus une simple fonction linéaire, et a priori,

$$C_{P,m} = R + \frac{\partial U_m}{\partial T}$$

dépend alors de la température.

Pour les basses températures, seuls les degrés de liberté dus aux translations subsistent ; la valeur tend alors vers celle d'un gaz parfait monoatomique. Au fur et à mesure que la température s'élève, de nouveaux degrés de liberté se « libèrent », permettant même d'atteindre au-delà de certaines températures une valeur supérieure à celle trouvée pour le gaz parfait diatomique.

6d Pour un gaz parfait, la première loi de Joule et la définition de $C_{V,m}$ donnent

$$dU_m = C_{V,m} dT$$

En utilisant la relation de Mayer $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ et la fonction $f(T) = C_{P,m}/R$ définie dans l'énoncé, on obtient

$$\frac{dU_m}{dT} = (C_{P,m} - R) = R(f(T) - 1)$$

La dérivé de l'énergie interne massique s'obtient en divisant cette équation par la masse molaire M , ce qui conduit à

$$\frac{du}{dT} = \frac{R}{M} (f(T) - 1)$$

CCINP Chimie PC 2021 — Corrigé

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

Ce sujet comporte deux problèmes indépendants, l'un de chimie organique, l'autre de chimie générale, comme c'est le cas chaque année à ce concours.

- Le premier problème a pour thème la synthèse de la (–)-swainsonine, un alcaloïde toxique présent dans plusieurs espèces de plantes. Il se divise en deux parties. La première permet d'étudier la synthèse d'un intermédiaire tandis que la deuxième s'intéresse à l'obtention de la molécule finale. Les questions 5 à 11 sont relativement peu guidées et nécessitent une analyse approfondie d'un protocole expérimental. Les questions d'analyses spectroscopiques, classiques, permettent de confirmer des structures intermédiaires. La stéréochimie étant très présente dans le sujet, il est conseillé de bien représenter toutes les molécules dès le début pour pouvoir discuter aisément des considérations stéréochimiques. Enfin, de nombreux composés intermédiaires sont donnés dans l'énoncé, ce qui permettait de ne pas rester bloqué.
- Le deuxième problème étudie le chlorure d'or (III). Il est constitué de trois sous-parties. La première est l'étude structurale du composé : quelques questions d'atomistique et de cristallographie précèdent une partie sur la théorie du champ cristallin dans laquelle les orbitales atomiques sont utilisées. La deuxième sous-partie est un problème classique mais calculatoire sur le thème de l'oxydoréduction en solution, suivi de deux questions de thermodynamique. La troisième sous-partie est divisée en deux sections. La première, qui s'appuie sur un cycle catalytique utilisant le chlorure d'or comme catalyseur, fait appel à des notions de chimie organique. La seconde est un problème de cinétique de forme très classique mais assez peu guidé.

Ce sujet est d'une longueur adaptée à la durée de l'épreuve. Il ne présente pas de grosses difficultés et il est tout à fait représentatif de ce qui est attendu à ce concours, ce qui en fait un très bon entraînement.

INDICATIONS

Problème 1

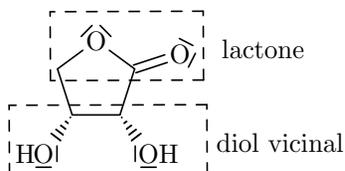
- 3 Il faut faire une réduction ménagée de l'ester en aldéhyde.
- 5 Des protons qui ne sont pas voisins directs couplent entre eux.
- 9 Quel est le proton le plus acide dans le prop-2-yn-1-ol ?
- 10 On ajoute 2 équivalents du groupement protecteur TMS.
- 13 Représenter l'image dans un miroir plan de **12a** en rappelant la définition de la chiralité.
- 16 Calculer le rendement de la réaction.
- 18 La création de la liaison Si-F est la première étape. À la fin de la réaction, on forme du Me₃SiF.
- 21 L'isobutène est issu d'un carbocation tertiaire qui subit ensuite une réaction d'élimination.
- 25 Identifier les configurations des atomes de carbone asymétriques de **I** conduisant à la (-)-swainsonine et comparer les deux produits finaux pour en déduire le diastéréoisomère de **I** menant à la (-)-8-épi-swainsonine.

Problème 2

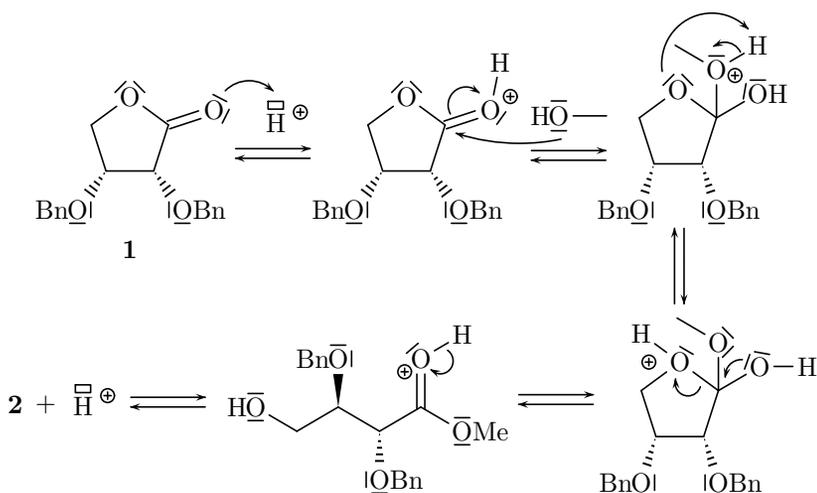
- 26 Le numéro atomique du xénon est fourni en fin d'énoncé.
- 28 Calculer tout d'abord la taille de la maille cubique à faces centrées de l'or en supposant le contact entre atomes, puis calculer la densité à partir de la masse et du volume de la maille.
- 30 Seules la ou les orbitales pointant vers les ligands situés sur l'axe *z* sont affectées par le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan carré.
- 32 Les ions nitrate sont plus oxydants que les ions hydronium.
- 33 La constante de formation globale de AuCl₄⁻ est fournie en fin d'énoncé.
- 37 Discuter le signe de l'enthalpie standard de la réaction. Doit-on augmenter ou diminuer la température pour favoriser la réaction ?
- 43 Le nombre d'oxydation de l'or change-t-il au cours de la réaction ?
- 45 Les expériences sont réalisées en large excès d'acide méthanoïque.

1. SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE DE LA (-)-SWAINSONINE

1 Pour la (-)-érythronolactone, on a une fonction **ester cyclique** (appelée lactone) de la famille des carbonyles et une fonction **diol vicinal** de la famille des hydroxyles.

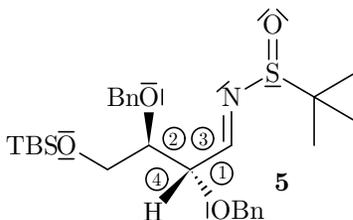


2 La réaction s'effectue selon un mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une élimination, qui entraîne l'ouverture du cycle :

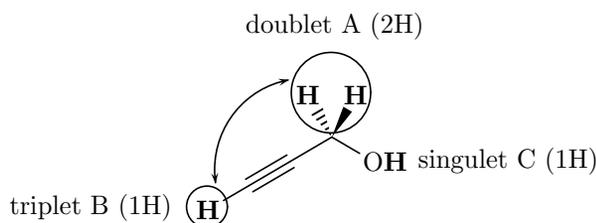


3 Il faut procéder à une réduction douce pour ne pas aller jusqu'au stade de l'alcool primaire. On peut utiliser un hydrure neutre d'aluminium comme le DIBAL-H (bis (2-méthylpropyl)-aluminium : $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$) à basse température.

4 En utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prelog, on détermine que le carbone indiqué 1 de l'espèce **5** est **S**.

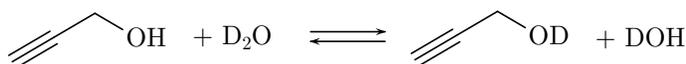


5 En s'appuyant sur les données proposées en fin de problème, on propose l'attribution suivante :



La présence d'une liaison triple permet d'observer des couplages entre protons plus éloignés que pour un couplage 3J . Le proton de l'alcyne terminal couple donc avec les deux protons de l'autre côté de la triple liaison, en 4J , ce qui explique qu'il corresponde à un signal triplet et que le signal A soit un doublet.

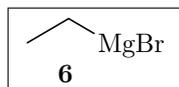
L'équation responsable de la disparition du signal C par ajout d'eau lourde est



L'atome de deutérium ne donne aucun signal en RMN ^1H .

6 La bande large d'absorption A vers 3400 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation de la liaison O–H. La bande d'absorption B à 3300 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C–H de l'alcyne. Enfin, la bande C à 2100 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$.

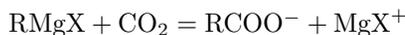
7 Le bromure d'éthylmagnésium **6** est obtenu par réaction du bromoéthane sur le magnésium.



8 Les organomagnésiens (RMgX) sont très sensibles à la présence d'eau. Il faut donc travailler avec des **solvants aprotiques anhydres** et avec de la **verrerie sèche** pour éviter la réaction d'hydrolyse suivante :



Ils sont aussi sensibles à certains gaz présents dans l'atmosphère. Idéalement, il faut travailler **sous atmosphère inerte** pour éviter les réactions avec le dioxyde de carbone :



et avec le dioxygène : $\text{RMgX} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ROMgX}$

Il faut aussi ajouter le dérivé halogéné goutte-à-goutte sur le magnésium de façon à ce que le **couplage de Wurtz** ne puisse pas se faire. Comme l'organomagnésien est un très bon nucléophile il peut se substituer à X :



En ajoutant le dérivé halogéné sur le magnésium en large excès au début, on diminue la probabilité qu'un organomagnésien réagisse avec le dérivé halogéné.

Centrale Physique 1 PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Hector Abel (ENS Cachan); il a été relu par Jérôme Lambert (enseignant-chercheur à l'université) et Émilie Frémont (professeur en CPGE).

Les écoulements dans des lames de savon permettent de modéliser des écoulements bidimensionnels que l'on retrouve dans de nombreux autres domaines, en géophysique par exemple. La mécanique des fluides, mais également les interférences en surface, sont utilisées pour aborder la question de ces écoulements tourbillonnaires plans.

- La première partie reprend les points importants du cours sur l'interféromètre de Michelson. Les résultats sont ensuite appliqués à l'étude des franges d'interférence sur une lame de savon.
- La deuxième partie s'intéresse à l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement bidimensionnel. On y introduit le vecteur vorticité $\vec{\Omega}$.
- La troisième partie commence par traiter de la diffusion d'une onde électromagnétique dans un milieu métallique. On effectue ensuite l'analogie entre la pénétration de l'onde électromagnétique dans le métal et la diffusion de quantité de mouvement dans la couche limite pour un fluide visqueux au contact d'une plaque oscillante. Enfin, on s'intéresse au problème de la stationnarité de tourbillons dans un fluide visqueux mis en mouvement par un cylindre oscillant à basse fréquence.
- Finalement, la quatrième partie introduit le nombre de Strouhal dans les allées de von Kármán.

Ce sujet aborde beaucoup de points du programme de PC dans les parties I, II et III. Bien que centré sur l'écoulement dans une lame de savon, l'énoncé comporte également des questions sur l'interféromètre de Michelson et sur l'électromagnétisme dans le cadre de l'ARQS. Il constitue ainsi un bon sujet de révision pour évaluer ses connaissances dans ces domaines très classiques. Les parties traitant de la mécanique des fluides sont plus calculatoires et demandent quelques prises d'initiative.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Utiliser le théorème de Malus.
- 8 Calculer la différence de marche δ en tenant compte de l'hypothèse sur l'angle d'incidence.
- 10 Étudier l'évolution de l'angle α du coin d'air en fonction de z et comparer au profil des franges.
- 11 Tracer $\ln e(z)$ en fonction de $\ln(H - z)$.

Partie II

- 14 Partir de la seconde expression de l'équation de Navier-Stokes et calculer son rotationnel.
- 15 Utiliser l'hypothèse de fluide incompressible.

Partie III

- 17 Pour calculer la racine carrée complexe, remplacer i par $\exp(i\pi/2)$.
- 19 Calculer la puissance volumique moyenne dissipée par le métal. Intégrer sur le volume de section S et d'extension infinie selon (Oz) .
- 28 Considérer le cas limite $d = \delta$.
- 33 Comparer les termes $\eta \overrightarrow{\Delta} \overrightarrow{v}$ et $\rho \frac{\partial \overrightarrow{v}}{\partial t}$.
- 36 Calculer la moyenne temporelle de l'équation pour éliminer tous les termes sauf celui en $\langle v_p^2 \rangle$ et celui en $\langle v_s \rangle$.

Partie IV

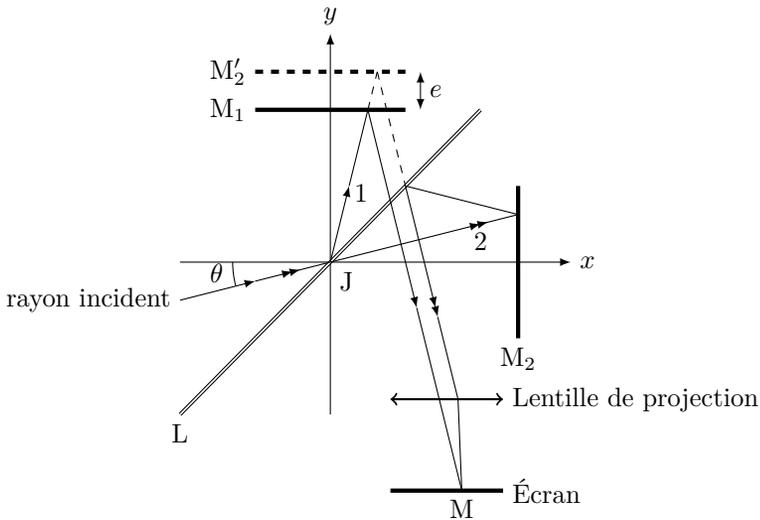
- 41 Calculer le nombre de Reynolds de l'écoulement pour en déduire le nombre de Strouhal à l'aide de la formule du modèle.

I. INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON ET ÉPAISSEUR D'UNE LAME DE SAVON

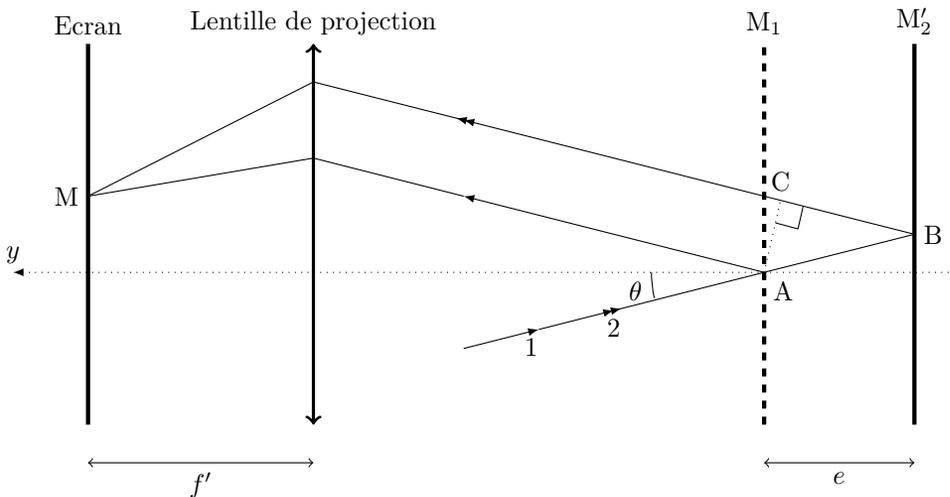
1 Le rayon incident est séparé par la lame réfléchissante L en deux rayons que l'on note 1 et 2. Ils suivent les chemins suivants :

- rayon 1 : L (réflexion) \rightarrow M₁ (réflexion) \rightarrow L (transmission) ;
- rayon 2 : L (transmission) \rightarrow M₂ (réflexion) \rightarrow L (réflexion).

Les deux rayons sortent parallèles dans l'espace d'observation. En lame d'air équivalente, on considère le miroir M'₂, qui est l'image du miroir M₂ à travers la lame semi-réfléchissante L.



2 Le schéma ci-dessous représente les chemins optiques équivalents au montage de l'interféromètre de Michelson en configuration lame d'air.



Soit C le projeté orthogonal du point A sur le rayon réfléchi par le miroir M'_2 . Les points A et C sont sur un même plan perpendiculaire aux deux rayons réfléchis. D'après le théorème de Malus combiné au principe du retour inverse de la lumière, $[CM]_2 = [AM]_1$. La différence de marche vaut alors

$$\begin{aligned}\delta(M) &= [AM]_2 - [AM]_1 \\ &= [AB]_2 + [BC]_2 + [CM]_2 - [AM]_1 \\ &= [AB]_2 + [BC]_2 \\ &= [AB]_2 + [AB]_2 \cos(2\theta) \\ &= \frac{e}{\cos\theta} \times (1 + \cos(2\theta)) \\ &= \frac{e}{\cos\theta} \times 2 \cos^2 \theta\end{aligned}$$

$$\boxed{\delta(M) = 2e \cos \theta}$$

3 La figure d'interférence est **localisée à l'infini**. Pour l'observer, un écran d'observation est placé dans le plan focal image d'une lentille convergente. On choisit une lentille de grande focale (1 m), pour que les anneaux soient grands.

On peut également ajouter une lentille de faible focale (condenseur) en amont de l'interféromètre de Michelson pour concentrer le faisceau de lumière incident sur les miroirs.

4 Comme on peut l'observer sur la figure de la question 2, la différence de marche δ est **invariante par rotation** du point M autour de l'axe Oy . La forme de la figure d'interférence est ainsi une conséquence de la symétrie axiale du dispositif. Les rayons interférant en un point M présentent la même inclinaison θ , raison pour laquelle on parle de **franges d'égale inclinaison**.

5 Le contact optique est obtenu lorsque l'on **translate** l'un des miroirs jusqu'à ce que $e = 0$ (M'_1 et M_2 sont alors confondus). Considérons une frange d'inclinaison θ donnée. On a

$$\delta = 2e \cos \theta$$

Donc
$$d\delta = 2 de \cos(\theta) - 2e d\theta \sin \theta = 0$$

Ainsi
$$\frac{d\theta}{de} = \frac{\cot \theta}{e}$$

On constate alors que, lorsque e diminue, θ diminue également. Par conséquent, **l'anneau se réduit**, jusqu'à disparaître au centre de la figure quand on prolonge suffisamment la translation. Au contact optique, la différence de marche est nulle pour tout angle θ : l'éclairage est **uniforme**.

6 Avec une source étendue, les interférences sont localisées sur une surface presque confondue avec les plans des miroirs M_1 et M'_2 . En pratique, il faut faire **l'image des miroirs sur le plan d'observation** avec une lentille convergente, ou observer directement dans l'interféromètre.

Centrale Physique 2 PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Étienne Martel (doctorant en physique) ; il a été relu par Charlie Leprince (ancien élève de l'ENS Paris-Saclay) et Jacques Ding (École Polytechnique).

Cette épreuve propose l'étude d'un procédé de détection de molécules individuelles. La description de cette technique gagne en précision tout au long du sujet, débutant avec un microscope classique en début d'énoncé avant de s'intéresser à la détection par fluorescence en microscopie confocale et de conclure en étudiant des procédés d'amplification du signal dans le cadre de la diffusion Raman. La difficulté du sujet varie grandement d'une partie à une autre ; la première est particulièrement ardue car elle est longue et fournit peu de résultats intermédiaires.

- La première partie s'ouvre sur des résultats proches du cours d'optique géométrique, plus spécifiquement le modèle du microscope optique assimilé à deux lentilles minces, une pour l'objectif et une pour l'oculaire. Ce thème couvre les deux premières sous-parties. Viennent ensuite trois autres sous-parties focalisées sur un système quantique à trois états et quelques questions sur la modélisation d'un laser notamment. La description du système quantique utilise des méthodes proches du cours sur les coefficients d'Einstein. On peut signaler la présence d'une question ouverte nécessitant l'exploitation de résultats de mesure présentés sous la forme de trois images et d'un graphique. Le milieu et la fin de cette partie sont les passages les plus durs du sujet.
- Le sujet se poursuit avec une deuxième partie faisant intervenir des calculs de probabilités dans le cadre de la modélisation d'une marche aléatoire symétrique avec un passage à la limite continue pour obtenir une équation de diffusion. L'enchaînement des questions permet d'établir un lien entre le déplacement quadratique moyen, la durée associée et le coefficient de diffusion. Ce résultat se base sur des observations utilisant les méthodes décrites dans la partie précédente.
- L'ultime partie de l'épreuve propose l'étude de deux phénomènes permettant d'amplifier le signal reçu dans le cadre de la diffusion Raman. La première sous-partie concerne une description qualitative de la notion de dipôle induit tandis que la dernière développe le modèle de Drude pour un électron en régime sinusoïdal établi.

Le problème demande globalement peu de calculs et compte de nombreuses questions d'interprétation. Il permet de travailler l'optique géométrique et le cours sur le laser avec le système quantique à trois niveaux (partie I), la physique statistique et l'équation de diffusion (partie II) ainsi que l'électromagnétisme (partie III), notamment la notion de dipôle induit et le modèle de Drude pour un électron dans le but d'établir la loi d'Ohm locale.

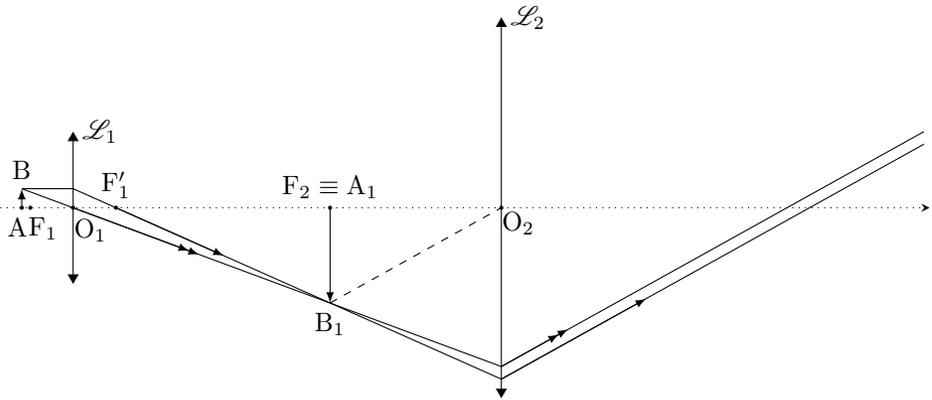
INDICATIONS

- 3 Les relations de conjugaison de Newton permettent d'établir simplement le résultat demandé, en utilisant celle portant sur le grandissement γ et le foyer image F'_1 .
- 4 À nouveau, les relations de conjugaison de Newton sont les plus utiles pour répondre, en utilisant celle reliant le grandissement γ au foyer objet F_1 .
- 5 Encore une fois, les relations de conjugaison de Newton permettent de trouver rapidement la réponse. Il faut privilégier les formules liant les foyers image et objet aux distances focales pour les deux lentilles. Par ailleurs, l'œil est placé en F'_2 et situé à une distance d_m de l'image finale. Pour évaluer la latitude de mise au point, il faut calculer la variation de $\overline{AO_1}$ entre le cas d'une observation sans accommodation et celui où l'œil accommode au maximum.
- 12 Faire un bilan sur la probabilité P_2 en évaluant les processus permettant de l'augmenter (excitation depuis le niveau 1) et de la diminuer (désexcitations vers les niveaux 1 et 3).
- 17 C'est le niveau 3 avec la désexcitation vers le niveau 1 qui doit être pris en compte. En effet, le coefficient k_T n'est pas nécessairement très petit devant k_e si bien qu'un phénomène d'accumulation au niveau 3 peut être mis en évidence.
- 22 Il faut interpréter la formule de l'énoncé donnant l'expression de ω_r en termes de limite de résolution et estimer cette dernière grâce à la figure 3 en considérant les molécules comme ponctuelles.
- 27 Utiliser la question 26 permet d'exprimer τ_i en fonction du nombre de coups détectés S_f et de quantités connues. Pour estimer S_f , on peut s'aider du profil de détection donné en figure 3 qu'il faut modéliser à deux dimensions puis intégrer sur la surface de l'image. Une fonction gaussienne est une modélisation simple et efficace pour répondre.
- 30 Pour atteindre x_n en un seul saut, il n'y a que deux possibilités : être en x_{n-1} ou en x_{n+1} à l'instant précédent et faire un saut adéquat qui a une probabilité $1/2$ d'avoir lieu dans chaque cas.
- 33 Il faut utiliser l'expression de $p(x_n, t_n)$ demandée en question 30 et exploiter les développements limités de la question 32 pour faire disparaître les dépendances en x_{n-1} et en x_{n+1} . Enfin, il faut combiner le résultat ainsi obtenu avec celui de la question 31.
- 35 Il est utile de décomposer $\overrightarrow{OA_N}$ en une somme de vecteurs $\overrightarrow{A_i A_{i+1}}$ de moyenne associée nulle.
- 36 La même décomposition qu'à la question précédente permet de répondre. On peut montrer en particulier que $\langle \overrightarrow{A_i A_{i+1}} \cdot \overrightarrow{A_j A_{j+1}} \rangle = a^2 \delta_{ij}$ avec δ_{ij} le symbole de Kronecker.
- 41 Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron libre permet de trouver la réponse, en y introduisant la force de type frottement visqueux donnée par l'énoncé ainsi que la force électrostatique due au champ \vec{E} .
- 42 Le calcul de la puissance peut être réalisé en appliquant la formule propre au régime sinusoïdal établi $\mathcal{P} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\overrightarrow{j_e} \cdot \overrightarrow{E}^* \right)$.

I. DÉTECTION DU SIGNAL DE FLUORESCENCE DE MOLÉCULES INDIVIDUELLES À TEMPÉRATURE AMBIANTE

1] Pour qu'un œil emmétrope observe l'image finale sans accommoder, celle-ci doit se former à l'infini. Par conséquent et d'après le principe de retour inverse de la lumière, **l'image intermédiaire (A_1B_1) doit se trouver au niveau du foyer objet de l'oculaire (L_2)**, car un objet qui se situe au point focal objet F_2 de la lentille (L_2) est alors envoyé à l'infini.

2] Deux rayons suffisent à construire l'image d'un point par une lentille. Un rayon incident parallèle à l'axe optique émerge en passant par le foyer image de la lentille, tandis qu'un rayon incident passant par l'axe optique n'est pas dévié. Ces propriétés permettent de placer B_1 . Pour déterminer l'image de (A_1B_1) par \mathcal{L}_1 , on utilise le fait que tout faisceau incident issu d'un point du plan focal objet émerge sous la forme d'un faisceau parallèle.



3] L'objectif est modélisé par une unique lentille mince convergente de centre optique O_1 , de foyer image F'_1 et de focale f'_1 . En reliant les données de l'énoncé au schéma de la question 2, il vient

$$\begin{cases} \overline{O_1F'_1} = f'_1 = -\overline{F'_1O_1} \\ \overline{F'_1F_2} = \Delta = \overline{F'_1A_1} \quad \text{d'après la question 1} \end{cases}$$

En exploitant la seconde équation des relations de conjugaison de Newton données dans le formulaire, on obtient

$$\gamma = \frac{\overline{F'_1A_1}}{\overline{F'_1O_1}} = \frac{\Delta}{-f'_1}$$

si bien que

$$f'_1 = -\frac{\Delta}{\gamma} = -\frac{160}{-40,0} = 4,00 \text{ mm}$$

4] D'après la relation de Chasles,

$$\overline{AO_1} = \overline{AP} + \overline{PO_1} = w + O_1P$$

d'où

$$\gamma = \frac{\overline{F'_1O_1}}{\overline{F'_1A}} = \frac{f'_1}{\overline{F'_1O_1} - \overline{AO_1}} = \frac{f'_1}{f'_1 - w - O_1P}$$

On en déduit alors

$$w = f'_1 \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) - O_1P = 4,00 \times \left(1 + \frac{1}{40,0} \right) - 3,5 = 0,60 \text{ mm}$$

L'équation précédente donne, dans le cas d'un fort grandissement ($\gamma \rightarrow +\infty$) et à f'_1 constant,

$$w_\infty = f'_1 - O_1P = 0,5 \text{ mm}$$

On comprend ainsi que de forts grandissements poussent à approcher la lentille frontale très près de l'échantillon, à une distance comparable à l'épaisseur de la lamelle couvre-objet de 0,17 mm. En conséquence, un système de ressorts permet d'éviter tout contact entre l'échantillon et la lentille frontale et de détériorer cette dernière.

5 La latitude de mise au point est définie selon

$$\text{lat} = \left| \overline{O_1F_{1\text{pire}}} - \overline{O_1F_{1\text{idéal}}} \right| = \left| \overline{AF_{1\text{pire}}} - \overline{AF_{1\text{idéal}}} \right|$$

Dans le pire cas, $A \xrightarrow{L_1} A_1 \xrightarrow{L_2} A_2$ avec $A_2F'_2 = d_m = 250 \text{ mm}$. Les relations de conjugaison de Newton donnent

$$\begin{cases} \overline{F'_1A_1} \times \overline{F_1A} = -f_1'^2 \\ \overline{F'_2A_2} \times \overline{F_2A_1} = -f_2'^2 \end{cases}$$

Remarquons que

$$\overline{F'_1A_1} = \Delta - \overline{A_1F_2}$$

si bien que

$$\begin{aligned} f_1'^2 &= (\Delta - \overline{A_1F_2}) \overline{AF_1} \\ &= \left(\Delta + \frac{f_2'^2}{d_m} \right) \overline{AF_1} \end{aligned}$$

donc

$$\overline{AF_1} = \frac{f_1'^2}{\Delta + \frac{f_2'^2}{d_m}}$$

La latitude de mise au point est donnée par

$$\text{lat} = \left| \frac{f_1'^2}{\Delta + \frac{f_2'^2}{d_m}} - \frac{f_1'^2}{\Delta} \right|$$

soit

$$\text{lat} = \frac{f_1'^2}{\Delta} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{f_2'^2}{\Delta d_m}} \right)$$

car

$$\overline{AF_{1\text{idéal}}} = \overline{AO_1} - f'_1 = \frac{-f'_1 + \Delta}{\gamma} - f'_1 = \frac{f_1'^2}{\Delta}$$

L'image finale doit se former à l'infini si on place un œil en sortie. Avec un capteur, l'image doit être focalisée sur ce dernier, il est donc utile de pouvoir manier la mise au point pour avoir accès à ces deux usages avec un microscope classique comme celui décrit dans le sujet.

Centrale Chimie PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Enzo Dalloz (ENS Paris-Saclay); il a été relu par Alexandre Herault (professeur en CPGE) et Laure-Lise Chapellet (professeur agrégé à l'ENS Paris-Saclay).

Ce sujet étudie les liaisons halogène et les liaisons hydrogène. Il est composé de deux grandes parties, la première de chimie générale et la seconde de chimie organique.

- La première partie est constituée de six sous-parties. L'énoncé commence par définir ce qu'est une liaison halogène en proposant une étude des atomes mis en jeu, et en étudiant l'évolution de certains paramètres qui impactent cette interaction. Les questions sur l'aspect énergétique des liaisons hydrogène dans la glace nécessitent une bonne maîtrise du cours de cristallographie et une bonne compréhension de ce qui se passe lors des différents changements d'état. On étudie ensuite l'interaction halogène avec différents niveaux de modélisation, notamment par le diagramme des orbitales moléculaires et la modélisation par calculs de chimie quantique. Les questions d'interprétation sur ce dernier point ne sont pas toujours simples de premier abord. Il est conseillé de comparer des paramètres précis un à un afin d'en tirer une réponse claire et construite.
- La seconde partie est constituée de trois sous-parties qui tendent à expliquer le rôle des liaisons hydrogène dans le domaine de l'organocatalyse. Le problème commence par présenter deux voies de synthèse : celle du TADDOL, qui est un catalyseur organique, et celle du diène de Bassard, qui sera utilisé dans les réactions hétéro Diels-Alder qui suivent. Ces dernières impliquent la présence d'un hétéro-atome (comme ici l'oxygène) lors de la cycloaddition. Elles ne sont pas au programme mais se traitent comme la réaction classique de Diels-Alder entre un diène et un diénophile. Une voie énantiosélective de la réaction hétéro Diels-Alder est ensuite présentée en présence de TADDOL. Les différentes données de l'énoncé permettaient de comprendre où se trouve l'aspect sélectif dans la synthèse et amenaient le candidat à comparer plusieurs conditions expérimentales. Le problème se termine par la synthèse totale de la (+)-épipestalotine et de la (-)-épipestalotine en partant du (+)-glycidol.

Ce sujet contient peu de questions de cours et nécessite d'adapter ses connaissances pour mener à bien certains raisonnements. L'étude de documents est complètement intégrée dans le sujet.

INDICATIONS

Partie I

- 8 Utiliser la masse volumique pour retrouver la valeur du paramètre de maille.
- 9 On considère qu'à l'état gazeux, il n'y a plus de liaisons hydrogène et qu'il y a deux liaisons H par molécule d'eau.
- 13 L'interprétation des données n'est pas triviale. Il faut notamment penser au poids relatif des différentes OM en fonction de leur proximité énergétique avec les OM de fragments.
- 15 Il faut écrire la réaction prépondérante en négligeant l'espèce $I_{2(aq)}$.
- 16 Il est inutile d'écrire la loi des gaz parfaits ici.
- 17 Penser à faire un bilan de la quantité de matière en gaz. La dissociation n'est pas quantitative. Attention, il y a deux atomes de fluor dans HF_2^- .
- 22 La concentration totale en élément fluor vaut $C = 2 [HF_{2(aq)}^-] + [HF_{(aq)}]$.
- 23 La réaction entre les domaines **2** et **3** peut s'écrire comme une combinaison linéaire des précédentes réactions.

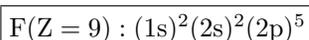
Partie II

- 28 Ne pas oublier qu'on fait la réaction des deux côtés.
- 33 À quel type de réactions sont sensibles les alcools tertiaires ?
- 38 Il faut calculer la masse théorique qu'on obtiendrait si le rendement était 100 %. Il y a une erreur dans l'énoncé, la quantité de matière du produit final ne correspond pas à la masse obtenue.
- 40 Il faut comparer l'écart énergétique entre les deux interactions possibles.
- 46 Il faut allonger la chaîne carbonée du benzaldéhyde.

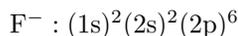
LIAISON HYDROGÈNE ET LIAISON HALOGÈNE

I. CARACTÉRISTIQUES ET APPLICATIONS DE LA LIAISON HALOGÈNE

1 D'après les règles de remplissage de Klechkowski, d'exclusion de Pauli et la règle sur le spin de Hund la configuration du fluor dans son état fondamental est



2 Le fluor appartient à la famille des halogènes qui se trouve sur la **17-ième colonne de la classification périodique**. Les ions halogénures sont des anions qui adoptent la configuration électronique des gaz nobles les plus proches. On a, par exemple, pour le fluorure la même configuration que celle du néon :



3 Le rayon de Van der Waals augmente de haut en bas dans la famille des halogènes. En effet, on peuple des orbitales atomiques plus diffuses en augmentant le nombre d'électrons. La polarisabilité d'un ion est sa capacité à déformer son nuage électronique sous l'action d'un champ électrique extérieur. Cette déformation est d'autant plus forte que le rayon de l'ion est grand. Les électrons de valence, plus écrantés que les électrons de cœur, subissent moins l'interaction attractive du noyau et se déplacent plus facilement. La polarisabilité des ions halogénures augmente aussi de haut en bas dans la classification périodique.

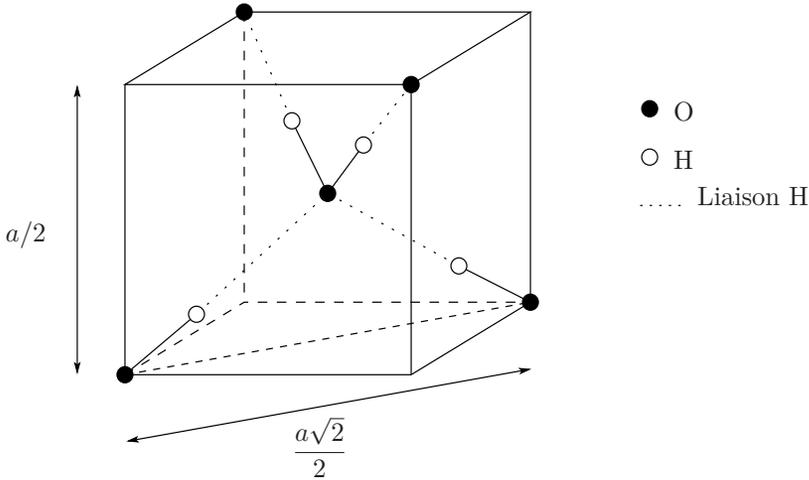
4 La molécule d'ammoniac possède un doublet non liant localisé sur l'atome d'azote. Celui-ci va pouvoir être engagé dans une liaison halogène en tant qu'accepteur.

5 L'adjectif « ditopique » signifie que la molécule de dioxane possède deux sites accepteurs de liaisons halogène. Il s'agit des deux atomes d'oxygène.

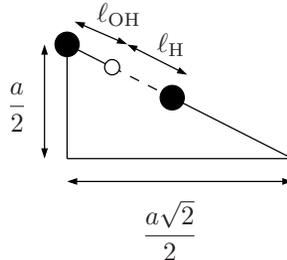
6 **L'interaction entre un donneur et un accepteur de liaison halogène est maximale pour un angle plat.** On voit dans la figure 1, qu'il existe une zone électropositive localement chargée δ^+ . Celle-ci va interagir de manière maximale avec un accepteur, chargé δ^- , **le long de l'axe des liaisons**, formant un angle plat.

D'après la figure 3, pour l'accepteur fixé (ici l'azote), on voit que le rapport de réduction RR diminue si on passe du chlore au brome puis à l'iode. Cela va dans le sens de la polarisabilité. Les atomes les plus polarisables vont avoir tendance à créer des interactions plus fortes et donc plus courtes.

7 Chaque molécule d'eau est entourée de quatre autres molécules d'eau. On a une coordinnence de [4].



8 D'après le théorème de Pythagore appliqué sur une face diagonale du cube d'arête a , on trouve que la grande diagonale du cube vaut $a\sqrt{3}$. La diagonale d'un petit cube au centre duquel se trouve un atome d'oxygène vaut donc $a\sqrt{3}/2$. La moitié de cette distance peut être décomposée en $\ell_{\text{OH}} + \ell_{\text{H}}$ avec ℓ_{OH} la distance de la liaison covalente O-H, et ℓ_{H} la liaison hydrogène. On a donc la relation



$$\ell_{\text{OH}} + \ell_{\text{H}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Il faut maintenant déterminer la valeur de a . Pour cela on utilise la masse volumique qu'on exprime en fonction de la densité

$$\rho = d \rho_{\text{eau}} = \frac{ZM}{N_{\text{A}} a^3}$$

Pour la valeur du nombre de molécule d'eau par maille, on compte :

- 8 atomes aux sommets du cube, comptant chacun pour 1/8;
- 6 atomes aux centres de chaque face, comptant chacun pour 1/2;
- 4 atomes dans les sites tétraédriques, comptant chacun pour 1.

Donc au total, il y a $Z = 8$ motifs par maille. Le paramètre de maille est alors

$$a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{d \rho_{\text{eau}} N_{\text{A}}}}$$

AN:
$$a = \sqrt[3]{\frac{8 \times 18}{0,92 \cdot 10^6 \times 1 \times 6,02 \cdot 10^{23}}} \approx 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Mines Physique 1 PC 2021 — Corrigé

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

Ce sujet porte sur l'expérience historique de Jean Perrin, qui montre l'existence de constituants discrets dans la matière. Il s'agissait de la première confirmation expérimentale de l'existence de « grains indivisibles », les atomes. L'interprétation des observations fait intervenir le mouvement brownien.

- Dans la première partie, on considère le modèle du gaz parfait dont on rappelle quelques propriétés (définition, équation d'état, validité). La loi de la statique des fluides est établie. Elle permet d'analyser l'évolution de la pression au sein du gaz, qui est comparée à celle obtenue pour une phase condensée incompressible indilatable. Cette loi d'évolution est reliée au facteur de Boltzmann, puis à la concentration molaire du gaz.
- La partie II s'intéresse à la répartition verticale de grains d'une résine, appelée gomme-gutte, lorsqu'ils sont abandonnés dans l'eau. On commence par modéliser leur chute sous l'effet de la pesanteur, la poussée d'Archimède et un frottement fluide. À l'aide du facteur de Boltzmann, on explique pourquoi tous les grains ne sont pas accumulés au fond du récipient en régime stationnaire, contrairement à ce que prédit le modèle. L'analyse de la répartition verticale des grains permet une première estimation de la constante de Boltzmann.
- La troisième partie revisite l'expérience précédente en s'intéressant au comportement de chaque grain en régime « indépendant du temps ». On observe que chacun est en réalité animé d'un mouvement erratique. Un modèle, proposé par Langevin, est introduit. Il permet d'estimer l'extension typique du domaine de l'espace visité par un grain pendant une durée d'observation donnée. L'exploitation de résultats expérimentaux permet d'en déduire une seconde estimation de la constante de Boltzmann.
- Dans la partie IV, on étudie le dispositif optique utilisé par Jean Perrin pour réaliser ces observations : un microscope. Après un début assez classique (rappel des conditions de Gauss, tracé de rayons lumineux), on exploite une relation de conjugaison pour déterminer si le microscope utilisé permet l'observation des grains de gomme-gutte.

Mêlant questions de cours, questions plus calculatoires, exploitations graphiques, cet énoncé présente une structure typique des épreuves des Mines. Il fait intervenir des méthodes introduites au cours des deux années de classe préparatoire et constitue un excellent sujet d'entraînement.

INDICATIONS

Partie I

- 4 Appliquer le théorème de la résultante dynamique à la tranche de gaz située entre les altitudes z et $z + dz$. Après un développement limité à l'ordre 1 en dz , éliminer ρ au profit de P à l'aide de la loi des gaz parfaits.
- 5 Pour calculer ΔP dans le cas du gaz, remarquer que la hauteur du récipient peut être supposée petite devant quelques kilomètres, ce qui autorise à développer l'exponentielle. Pour l'eau liquide, revenir à l'équation de la statique des fluides et conserver μ_e , que l'on peut supposer indépendante de z , dans le cadre du modèle de la phase condensée incompressible indilatable.

Partie II

- 10 En régime indépendant du temps, les deux vecteurs densité de flux doivent se compenser en chaque point.

12 Par définition,

$$N = S \int_0^\infty c(z) dz$$

- 13 À l'échelle de l'épaisseur e d'une tranche, c peut être supposée uniforme.
- 14 Pour identifier les causes d'incertitude, il faut prendre le temps de questionner les hypothèses du modèle et visualiser le dispositif expérimental (dimensions de la cuve, propriétés des grains, protocole de mesure). Jean Perrin utilise un microscope dont la profondeur de champ est e . Il fait la mise au point sur la tranche située à l'altitude z et compte les grains qu'il y « voit ». Le comptage est réitéré de nombreuses fois pour chaque tranche.

Partie III

- 15 Utiliser l'estimation de τ réalisée à la question 9 pour justifier que le « mouvement s'atténue très vite ».
- 17 Le modèle proposé est unidirectionnel. L'énergie de la particule se réduit à son énergie cinétique de translation sur un axe.
- 18 Multiplier scalairement (E_L) par \vec{x} . Prendre la valeur moyenne de l'expression obtenue. Utiliser les propriétés de F_c et φ , ainsi que la relation établie à la question 16.

19 Remarquer que

$$xv = x \frac{dx}{dt}$$

- 20 La question précédente a permis de montrer que

$$\langle x^2 \rangle \simeq \frac{2 k_B T_0}{\alpha} t$$

L'exploitation de la pente de la figure 2 permet d'estimer k_B .

Partie IV

- 22 Ne pas placer L_2 au début de la construction. Placer la lentille L_1 , les points F_1 et F'_1 , puis l'objet AB proche du plan focal objet de L_1 . Tracer la marche des deux rayons particuliers imposés par l'énoncé. Placer alors F_2 , puis L_2 .
- 23 La relation de conjugaison de Newton est la plus rapide.
- 24 Construire la marche du rayon issu de B et passant par F_1 . Le théorème de Thalès et l'équivalent $\tan x \sim x$ dans l'approximation de Gauss permettent de conclure. Utiliser le pouvoir de résolution angulaire de l'œil $\simeq 10^{-4}$ rad (à connaître).

JEAN PERRIN ET L'HYPOTHÈSE ATOMIQUE

I. ÉQUILIBRE VERTICAL D'UN GAZ À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

1 Prenons $T_0 = 3,0 \cdot 10^2 \text{ K}$ et $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

D'après l'équation des gaz parfaits, $P_0 V = n R T_0$ d'où

$$\frac{V}{n} = \frac{R T_0}{P_0} = \frac{8,3 \times 3,0 \cdot 10^2}{1,0 \cdot 10^5} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Chaque molécule, assimilée à une boule, occupe le volume

$$\mathcal{V} = \frac{4\pi}{3} R_m^3$$

Le volume V du récipient contient $n N_A$ molécules. Le rapport entre le volume occupé par l'ensemble des sphères associées aux molécules et le volume du récipient s'écrit

$$\frac{\mathcal{V} n N_A}{V} = \frac{4\pi R_m^3 N_A}{3 V/n} \simeq \frac{4\pi \times (1 \cdot 10^{-10})^3 \times 6,0 \cdot 10^{23}}{3 \times 2,5 \cdot 10^{-2}} \simeq 1 \cdot 10^{-4}$$

2 Un gaz parfait est un gaz dont les **molécules** sont **ponctuelles** et dans lequel **seules les interactions de contact sont prises en compte** (pas d'interactions à distance).

D'autres définitions équivalentes peuvent être données :

- un gaz est parfait s'il vérifie les deux lois de Joule ;
- un gaz parfait est un gaz dont l'équation d'état est $PV = nRT$.

Ainsi, un gaz réel peut être assimilé à un gaz parfait si le volume occupé par l'ensemble des boules modélisant les molécules est petit en comparaison du volume du récipient. D'après la question précédente, dans l'expérience considérée, le rapport de ces deux volumes est de l'ordre de 10^{-4} , donc l'**approximation** est **justifiée**.

3 L'énergie cinétique d'une particule de vitesse v est

$$E_{\text{cm}} = \frac{1}{2} m_m v^2$$

Prenons la verticale ascendante. À une constante additive près, l'énergie potentielle de la particule dans le champ de pesanteur est

$$E_{\text{pm}} = m_m g z$$

D'après les lois de la mécanique, les particules du gaz devraient toutes tomber au fond du récipient. Il n'y aurait alors plus d'agitation des particules, ce qui correspondrait à une température nulle. **En thermalisant le gaz** à la température ambiante T_0 , les molécules de la paroi du récipient communiquent de l'énergie aux particules du gaz ce qui les **empêche de se regrouper au fond du récipient**.

4 Réécrivons la loi des gaz parfaits sous la forme

$$P = \rho \frac{RT_0}{M}$$

d'où

$$\rho = \frac{M}{RT_0} P \quad (1)$$

Par conséquent, si P dépend de z alors ρ **dépend de z** également.

Appliquons le théorème de la résultante dynamique à la tranche de gaz située entre les altitudes z et $z+dz$, de masse $\rho dzdS$, dans le référentiel du récipient supposé galiléen. Elle est soumise à son poids et aux forces pressantes s'exerçant sur sa paroi. À l'équilibre, en projection sur la verticale,

$$0 = -\rho(z) dzdS g + P(z)dS - P(z+dz)dS$$

Développons $P(z+dz)$ à l'ordre 1 en dz ,

$$0 = -\rho(z) dzdS g - \frac{dP}{dz}(z) dzdS$$

Injectons l'équation (1) pour éliminer ρ . Après simplification par $dzdS$, il vient

$$\frac{dP}{dz}(z) = -\frac{Mg}{RT_0} P(z)$$

5 Posons

$$H = \frac{RT_0}{Mg} = \frac{k_B T_0}{m_m g}$$

La pression P est solution de $\frac{dP}{dz}(z) + \frac{P(z)}{H} = 0$

que l'on intègre entre les altitudes 0 et z , pour obtenir

$$P(z) = P_0 e^{-z/H}$$

Ainsi

$$\frac{P(z)}{P_0} = A(z) \quad \text{avec} \quad H = \frac{8,3 \times 3,0 \cdot 10^2}{3,0 \cdot 10^{-2} \times 9,8} = 8 \text{ km}$$

Considérons un récipient de hauteur $h = 1,0$ m. Comme $h \ll H$, approximations la fonction A par son développement au voisinage de $z = 0$ soit

$$P(h) = P_0 \left(1 - \frac{h}{H} \right)$$

Posons $\Delta P = P(0) - P(h)$, alors

$$\Delta P = P_0 \frac{h}{H} = 1,0 \cdot 10^5 \times \frac{1,0}{8 \cdot 10^3} \simeq 10 \text{ Pa}$$

Dans l'eau liquide, assimilée à une phase condensée incompressible indilatable, μ_e est indépendante de z , si bien que

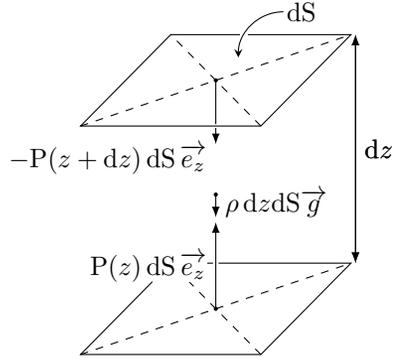
$$\frac{dP}{dz} = -\mu_e g$$

d'où

$$P(z) = -\mu_e g z + P_0$$

et

$$\Delta P = \mu_e g h = 1,0 \cdot 10^3 \times 10 \times 1,0 \simeq 10^4 \text{ Pa}$$



Mines Physique 2 PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Étienne Martel (doctorant en physique) ; il a été relu par Jacques Ding (École Polytechnique) et Louis Salkin (professeur en CPGE).

Ce sujet propose une étude détaillée d'un objet astrophysique connu sous le nom GRS 1915 + 105. L'épreuve s'ouvre sur une partie dont l'objectif est de déterminer le type d'objet dont est composée la source inconnue. On montre alors qu'il s'agit d'un couple, une des composantes étant une étoile standard tandis que la nature de l'astre central (trou noir, naine blanche ou étoile à neutrons) est établie dans la deuxième partie. Une fois cette question tranchée, par l'estimation d'une borne inférieure de sa masse, la partie finale étudie les jets émis par la source qui permettent de contraindre l'inclinaison du plan de l'orbite et de remonter à une valeur plus précise de la masse de l'objet compact.

- La première partie fait appel au cours d'électromagnétisme et de mécanique céleste avec une importance toute particulière donnée au champ gravitationnel (théorème de Gauss gravitationnel, énergie potentielle). On y établit l'expression de la vitesse de libération, ainsi que l'équilibre gravitationnel de l'astre. Cette partie s'achève avec une détermination de la nature de l'astre central.
- La première partie a permis de montrer que GRS 1915 + 105 est composé d'une étoile orbitant autour d'un objet compact, dont la nature est à établir dans la deuxième partie. Pour ce faire, le sujet fait appel aux cours sur les systèmes à deux corps et sur l'effet Doppler. Un résultat clé est la fonction dite « de masse » qui permet de borner inférieurement la masse de l'objet central et d'en déduire sa nature.
- L'ultime partie du sujet concerne l'éjection de matière par l'astre central. Il n'y a pas de point de cours précis abordé dans cette partie qui se contente de notions de physique générale. On détermine l'inclinaison du plan de l'orbite décrite par l'étoile compagnon, ce qui permet finalement de remonter à une estimation de la masse de l'objet compact en question.

Ce sujet permet de réviser efficacement le cours sur la mécanique : théorèmes généraux, systèmes à deux corps, troisième loi de Kepler, vitesse de libération. L'effet Doppler est à démontrer dans une question tandis que quelques notions d'électromagnétisme permettent d'établir l'expression de la pression de radiation. La difficulté du sujet ne vient pas des points de cours abordés, mais de la présence de questions faisant appel à plusieurs notions simultanément pour mettre au point des raisonnements complexes. Au-delà de son intérêt en termes de révisions, ce sujet couvre plusieurs notions d'astrophysique et donne une bonne image de ce domaine à travers cette « enquête » et via les documents mis à disposition. Il permet aux futurs physiciens de découvrir cette discipline. Les thématiques abordées dans le sujet animent la recherche actuelle.

INDICATIONS

Partie I

- 2 Le champ est celui d'une onde plane progressive monochromatique se propageant dans le vide, on peut donc calculer \vec{B} puis le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ dont la moyenne temporelle fournit la réponse.
- 5 Traduire l'équilibre entre les forces radiative et gravitationnelle. Prendre le temps d'obtenir cette dernière avec le théorème de Gauss gravitationnel en exploitant la symétrie sphérique supposée de l'étoile.
- 8 Pour trouver la variation d'énergie potentielle d'accrétion, il faut étudier la variation d'énergie potentielle gravitationnelle d'un élément de masse m ramené de l'infini jusqu'à la surface de l'étoile.

Partie II

- 12 S'aider d'un schéma faisant apparaître l'émetteur à l'instant t_0 puis à $t_0 + T$. En considérant le projeté orthogonal H de S ($t_0 + T$) sur la droite (S (t_0) D) et avec les approximations données par l'énoncé, on peut considérer que la différence de chemin parcouru par chaque onde est donnée par S (t_0) H.
- 14 Cette question peut être rapidement traitée en introduisant un vecteur unitaire \hat{e}_{1os} dirigé selon la ligne de visée et sur lequel la vitesse peut être projetée.
- 15 En supposant le mouvement circulaire uniforme, le principe fondamental de la dynamique projeté sur les vecteurs de la base polaire donne l'expression de $\dot{\theta}$ qu'il faut ensuite relier à P.
- 16 Utiliser la 3^e loi de Kepler précédemment établie pour simplifier le calcul.

Partie III

- 19 Deux phénomènes sont à prendre en compte du fait de l'inclinaison de l'orbite : d'une part un terme de projection en $\sin i$, et d'autre part les effets quant au temps de propagation de la lumière des jets. Il y a une erreur sur la figure 5 de l'énoncé, sur laquelle il faut inverser \vec{v}_1 et \vec{v}_2 pour que le résultat de la question soit en accord avec le dernier document.
- 21 Calculer $\frac{1}{v_2} \pm \frac{1}{v_1}$ permet d'isoler $\tan i$ et v_e en fonction des quantités demandées.
- 22 Revenir à l'expression de la fonction de masse calculée à la question 16 et faire l'application numérique connaissant désormais l'angle d'inclinaison i .

I. LA NATURE DE GRS 1915+105

1 Les coordonnées de la source sont

$$\begin{cases} \text{AD} = 19 \text{ h } 15 \text{ min } 11,6 \text{ s} \\ \text{dec} = 10^\circ 56' 44'' \end{cases}$$

La déclinaison, notée dec, est une coordonnée équatoriale et mesure l'angle entre un point donné de la sphère céleste et l'équateur céleste (ce dernier étant la projection de l'équateur terrestre sur la sphère céleste). Il s'agit de la coordonnée affichée en degré sur la carte du document 1.

L'ascension droite, notée AD, est la seconde coordonnée du système équatorial. Elle est graduée sur le pourtour de la carte du même document et donnée en heures et minutes d'arc.

À l'aide de ces deux coordonnées et du document 1, on en déduit que la source se trouve dans **la constellation de l'aigle**. Calculons la distance D en années-lumière :

$$\begin{aligned} D &= 12 \text{ kpc} \\ &= 1,2 \times 10^4 \times 3,0 \times 10^{16} \text{ m} \\ &= \frac{3,6 \times 10^{20}}{3,0 \times 10^8 \times 3,6 \times 10^3 \times 24 \times 365} \text{ a.l.} \end{aligned}$$

$$\boxed{D = 4 \times 10^4 \text{ a.l.}}$$

2 Pour une onde plane harmonique, l'équation de Maxwell-Faraday conduit à

$$\vec{B} = \frac{\hat{e}_x}{c} \wedge \vec{E}$$

On complète la base (\hat{e}_x, \hat{e}_y) avec un vecteur unitaire \hat{e}_z , de telle sorte que $\hat{e}_x \wedge \hat{e}_y = \hat{e}_z$. Le champ magnétique est alors donné par

$$\vec{B} = \frac{E_0}{c} \cos(\omega t - kx) \hat{e}_z$$

Le vecteur de Poynting est défini par

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} = \frac{E_0^2}{\mu_0 c} \cos^2(\omega t - kx) \hat{e}_x$$

La valeur moyenne de ce vecteur est alors

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{E_0^2}{\mu_0 c} \underbrace{\langle \cos^2(\omega t - kx) \rangle}_{=1/2} \hat{e}_x$$

Définissons maintenant $\mathcal{E} = \|\langle \vec{\Pi} \rangle\|$ pour obtenir

$$\mathcal{E} = \frac{E_0^2}{2\mu_0 c}$$

Avec $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$,

$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{\varepsilon_0 c E_0^2}{2}}$$

3 Un photon de fréquence ν transporte une énergie $E_\gamma = h\nu$, avec h la constante de Planck. Le nombre de photons dN interceptés par la paroi entre t et $t + dt$ correspond à une énergie dE telle que

$$dE = E_\gamma dN = h\nu dN$$

On suppose que $dN \gg 1$, si bien que du point de vue ondulatoire, on peut assimiler la puissance lumineuse surfacique à l'éclairement \mathcal{E} . Ce dernier étant uniforme sur toute la paroi,

$$dE = \mathcal{E} S dt$$

d'où

$$dN = \frac{\mathcal{E} S}{h\nu} dt$$

D'après la relation de de Broglie pour un photon unique

$$\vec{p}_\gamma = \hbar \vec{k} = \frac{h}{2\pi} \vec{k}$$

En utilisant la relation de dispersion associée à la propagation d'une onde plane progressive monochromatique dans le vide, $k = \omega/c = 2\pi\nu/c$, on obtient

$$\vec{p}_\gamma = \frac{h\nu}{c} \hat{e}_r$$

Considérons un choc photon-paroi. Notons \vec{p}' la quantité de mouvement de la paroi après avoir absorbé le photon. Le système {paroi + photon} étant isolé, la conservation de la quantité de mouvement totale implique

$$\vec{0} + \vec{p}_\gamma = \vec{p}' + \vec{0}$$

Ainsi,

$$\vec{p}' = \frac{h\nu}{c} \hat{e}_r$$

Pendant dt , les dN photons absorbés correspondent à une variation $d\vec{p}'$ de la quantité de mouvement de la paroi telle que

$$d\vec{p}' = dN \vec{p}' = \frac{\mathcal{E} S}{c} dt \hat{e}_r$$

D'après la 2^e loi de Newton, la force \vec{F} que subit la paroi est

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}'}{dt}$$

Finalement,

$$\vec{F} = \frac{\mathcal{E} S}{c} \hat{e}_r$$

On peut également exprimer la pression P associée à cette force

$$P = \frac{\|\vec{F}\|}{S} = \frac{\mathcal{E}}{c}$$

Il s'agit de la pression de radiation, dirigée du centre vers l'extérieur de l'étoile et qui permet, pour celles qui sont supposées à l'équilibre hydrostatique (comme c'est le cas pour le Soleil), de compenser la gravité dirigée vers le cœur de l'astre, comme on va le voir aux questions suivantes.

Mines Chimie PC 2021 — Corrigé

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

Ce sujet comporte deux parties, l'une de chimie organique étudiant des voies de synthèse d'un composé naturel, l'autre de chimie générale présentant plusieurs sous-problèmes variés. Les deux parties sont de même longueur. L'énoncé fait largement appel à des documents qui doivent être analysés soigneusement pour en retirer les informations utiles.

- La première partie présente deux voies de synthèse du zoapatanol, qui est une molécule naturelle d'origine végétale que l'on trouve au Mexique. La plante dont elle est issue est utilisée depuis des siècles par les femmes mexicaines pour ses propriétés anti-fertiles, qui pourraient être dues au zoapatanol. Les questions dans cette partie sont quasiment toutes indépendantes et ne posent pas de difficulté particulière, à l'exception des questions 4 et 8 qui demandent une bonne maîtrise de l'écriture des mécanismes réactionnels et une certaine créativité.
- La seconde partie s'intéresse à la chimie du zinc. Elle utilise de nombreux thèmes séparés en plusieurs sous-parties indépendantes : chimie des solutions, diagramme potentiel-pH, électrochimie, cinétique, orbitales moléculaires, cristallographie, thermochimie et un diagramme binaire. Les trois dernières sous-parties sont très classiques et doivent être traitées rapidement. A contrario, le début de cette partie demande une réflexion soignée et une bonne intuition chimique pour ne pas partir dans une mauvaise direction.

Cette épreuve couvre une grande partie du programme des deux années. Malgré le nombre conséquent de questions, le sujet n'est pas de longueur déraisonnable à condition de ne pas perdre de temps sur les parties qui sont une application directe du cours ou qui ne demandent pas une réponse complexe. L'indépendance de nombreuses questions permettait ne pas rester bloqué sur les questions les plus difficiles. Très représentatif de l'épreuve des Mines, ce sujet est un bon entraînement aux épreuves écrites.

INDICATIONS

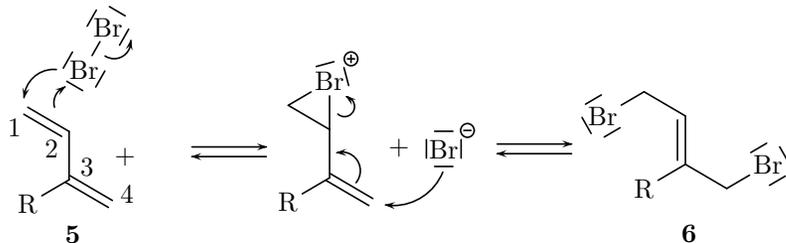
Partie I

- 3 Comme les nombres d'oxydation sont difficiles à définir dans un composé organique, on écrit plutôt une demi-équation électronique.
- 4 L'ion bromonium est formé par addition sur la double liaison la moins encombrée.
- 8 La double liaison carbone-carbone est transposée au cours de la réaction.
- 13 Un organomagnésien n'est pas seulement un nucléophile : c'est aussi une base.
- 18 Le produit obtenu est un aldéhyde.
- 20 On forme un dianion.
- 22 LiAlH_4 est un réducteur puissant.
- 29 La forme ouverte de **38** présente une fonction aldéhyde.

Partie II

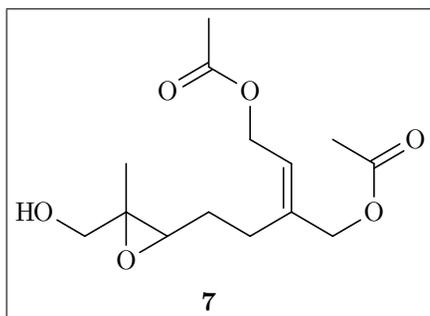
- 34 L'introduction des constantes de complexation ramène la concentration des différentes espèces à celle de Zn^{2+} . La constante de solubilité permet de remplacer la dépendance en $[\text{Zn}^{2+}]$ par une dépendance en $[\text{OH}^-]$. Finalement Ke permet de relier $[\text{OH}^-]$ à $[\text{H}^+]$, qui fournira la dépendance en pH.
- 36 Considérer la courbe obtenue pour $\log([\text{Zn}]_{\text{T}}/C^\circ) = f(\text{pH})$ lorsque le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ est majoritaire en solution, puis lorsque $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ l'est à son tour.
- 38 Les espèces $[\text{Zn}(\text{OH})]_{(\text{aq})}^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{(\text{aq})}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}^-$ n'apparaissent pas dans le diagramme potentiel-pH.
- 43 Ne pas s'étonner de trouver une valeur pour la masse molaire de l'espèce déposée assez éloignée de celle attendue pour ZnO .
- 46 Il est impossible de déterminer l'ordre réel de la réaction sans varier davantage les conditions, et en particulier la concentration des différentes espèces. On se limite donc à déterminer un ordre apparent.
- 47 Deux orbitales atomiques ne peuvent se combiner que si elles présentent un recouvrement non nul, et une différence d'énergie suffisamment faible.
- 51 Ne pas oublier que pour les cations du bloc d , les orbitales $(n-1)d$ sont plus basses en énergie que l'orbitale ns .
- 54 Supposer qu'il y a contact entre anions et cations.
- 56 Les volumes des mailles de (A) et (B) sont fournis en fin d'énoncé.
- 59 Les données thermodynamiques nécessaires à cette question sont fournies en fin d'énoncé.

4 Au lieu d'observer l'addition 1,2 du dibrome sur un alcène selon le mécanisme décrit dans le document 1, la réaction de **5** avec le dibrome correspond à une addition 1,4 sur un diène: après formation de l'ion bromonium ponté sur la première fonction alcène, l'ion bromure nucléophile préfère attaquer en position 4, moins encombrée que les carbones de l'ion bromonium mais conjuguée avec la position 2.

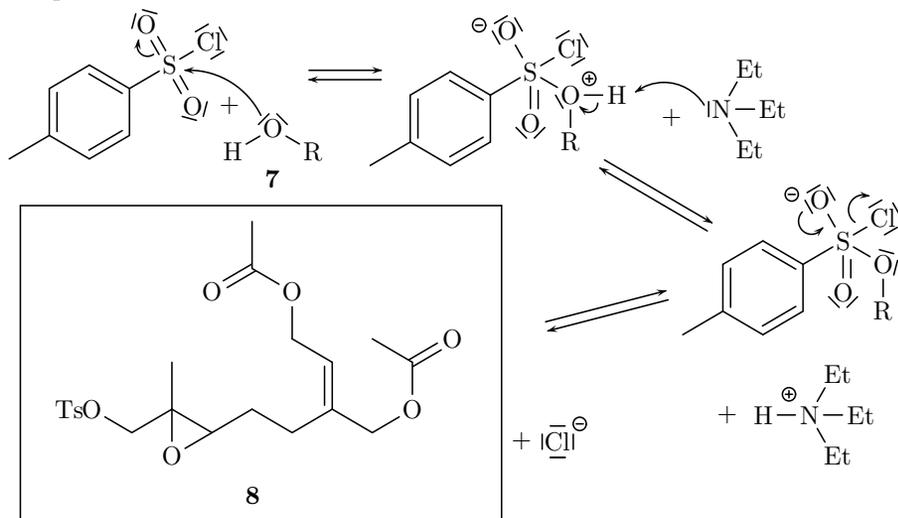


En présence d'un excès de dibrome, on pourrait bromer à nouveau l'alcène **6** pour obtenir un **dérivé tétrabromé**.

5 La substitution nucléophile des atomes de brome par les ions éthanoate donne **7**:



6 La fonction alcool de **7** (noté ROH pour simplifier) est transformée en ester sulfonique selon



On effectue ainsi une **activation électrophile** de la fonction alcool, remplaçant un mauvais groupe partant (l'ion hydroxyde) par un bon groupe partant (l'ion tosylate).

L'ajout de triéthylamine permet d'éviter un dégagement gazeux corrosif de chlorure d'hydrogène.

X/ENS Physique A PC 2021 — Corrigé

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

Ce sujet s'intéresse à l'imagerie médicale par tomographie photoacoustique. Il est composé de quatre parties : trois sur ses mécanismes et son fonctionnement, une sur son application à la circulation sanguine. Elles peuvent se traiter indépendamment les unes des autres bien que les données numériques utiles soient fournies au fur et à mesure de l'énoncé.

- La première partie étudie la source laser à l'origine de l'effet photoacoustique. Cette partie plutôt qualitative fait appel à quelques notions de physique du laser et d'optique ondulatoire.
- La deuxième partie porte sur la diffusion thermique consécutive à l'absorption de la lumière par des nanoparticules d'or utilisées comme agent de contraste. Pour cette partie, il faut savoir faire des bilans thermiques et être à l'aise avec les équations différentielles.
- La troisième partie propose d'abord d'étudier les ondes acoustiques générées par les variations de température à la surface des nanoparticules d'or. Puis elle s'intéresse à la détection des ondes acoustiques par des capteurs et aux limites de cette imagerie. Cette étude nécessite de mobiliser ses connaissances sur les ondes acoustiques. Elle utilise également une analogie avec l'optique.
- La dernière partie ouvre sur une application avec la mesure de la vitesse du sang dans l'aorte et dans les capillaires. L'effet Doppler et la mécanique des fluides sont au centre de cette partie, leur maîtrise est indispensable.

Ce sujet balaie la totalité de la mécanique des fluides, incluant l'acoustique, ainsi que la diffusion thermique et les ondes. Comme souvent à l'X, la calculatrice n'était pas autorisée ; cependant, les applications numériques étaient relativement aisées.

INDICATIONS

Partie I

- 1 La charge élémentaire vaut $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.
- 2 Il faut utiliser les formules trigonométriques pour linéariser la relation trouvée.
- 4 Utiliser l'ouverture angulaire d'une tache de diffraction puis le fait que la tache est située à la distance focale de l'objectif.

Partie II

- 6 L'équation de diffusion thermique s'établit en faisant un bilan d'enthalpie sur une calotte sphérique d'épaisseur dr entre les instants t et $t + dt$.
- 11 Il faut constater que P_V est proportionnelle à la dérivée de T_g .
- 12 Poser $r T(r, t) = f(u)$ avec $u = r/(2\sqrt{Dt})$ pour trouver une solution particulière. Une autre solution particulière est $T(r, t) = C^{te}$.

Partie III

- 13 La vitesse se met sous la forme $\vec{v} = v(r, t) \vec{e}_r$. Effectuer le bilan de masse sur une calotte sphérique d'épaisseur dr .
- 16 Ne pas oublier que $\partial_t^2 T(r, t) \propto \delta(r)$. Par conséquent, en dehors de $r = 0$, l'équation est une équation de d'Alembert sans terme source. Avec le formulaire, il faut obtenir une équation différentielle pour $r p_a$.
- 18 Déterminer l'amplitude de la pression à la surface de la particule grâce au graphique.
- 19 Pour faire les mesures, les trains d'onde doivent être réceptionnés dans leur ordre d'émission.
- 23 Faire un schéma et distinguer deux cas suivant la parité du nombre de capteurs.

Partie IV

- 24 Cette question traite de l'effet Doppler : on cherche à établir les temps de réception de deux signaux émis à deux instants séparés d'une période T .
- 27 L'énoncé indique que l'écoulement est irrotationnel selon l'axe (Oz) . Ainsi, la composante suivant \vec{e}_z de $\text{rot } \vec{v}$ est nulle.
- 29 La définition du coefficient de friction est erronée, il faut utiliser celle donnée sur le diagramme de Moody à la question 30 :

$$\xi = \frac{2D \Delta P}{\rho \bar{v}^2 L}$$

- 30 La rugosité est le rapport de la hauteur caractéristique ε des rugosités et du diamètre de la conduite. Supposer que l'aorte a une paroi lisse.
- 31 Faire une analogie électrique avec la loi d'Ohm.

I. ÉTUDE DE LA SOURCE LASER

1 L'émission radiative se produit entre $E_2 = 1,45$ eV et $E_1 = 0,2$ eV. Ainsi, les photons émis ont une énergie $E = E_2 - E_1 = 1,25$ eV, soit en joules grâce à la charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C,

$$E = 1,6 \times 10^{-19} \times 1,25 = 2,0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

La quantité d'énergie correspondant à un électron-volt est celle de l'énergie électrostatique ($E_{e1} = qV$) gagnée lorsque la charge élémentaire e est déplacée entre deux points dont le potentiel électrostatique diffère d'un volt.

Calculons la longueur d'onde λ_0 des photons émis grâce à la relation de Planck-Einstein $E = h\nu_0$ et $\lambda_0 = c/\nu_0$:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E} = \frac{20/3 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{2,0 \times 10^{-19}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ m} = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$$

Ce faisceau appartient au rayonnement infrarouge du spectre électromagnétique.

2 Si $E_1(t) = E_1 \sin(\omega_1 t)$ et $E_2(t) = E_2 \sin(\omega_2 t)$ sont les deux champs en entrée du cristal, alors le champ électrique en sortie de celui-ci s'écrit

$$\begin{aligned} E_s(t) &\propto (E_1(t) + E_2(t))^2 \\ &\propto E_1^2 \sin^2(\omega_1 t) + E_2^2 \sin^2(\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_2 t) \end{aligned}$$

Soit

$$\begin{aligned} E_s(t) &\propto E_1^2 \left(\frac{1 - \cos(2\omega_1 t)}{2} \right) + E_2^2 \left(\frac{1 - \cos(2\omega_2 t)}{2} \right) \\ &\quad + E_1 E_2 (\cos((\omega_1 - \omega_2)t) - \cos((\omega_1 + \omega_2)t)) \end{aligned}$$

L'onde électrique de sortie est alors composée des pulsations $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$ et $|\omega_1 - \omega_2|$. Comme à l'origine, elle est issue de l'interaction d'une onde de pulsation ω_0 avec elle-même, elle est composée de pulsations ω_n multiples de ω_0 : $\omega_n = n\omega_0$ avec n entier non nul. Ainsi, en utilisant le fait que $\lambda_n = 2\pi c/\omega_n$, les longueurs d'onde accessibles sont

$$\lambda_n = \frac{1}{n} \lambda_0$$

Elles sont donc toutes inférieures à la longueur d'onde d'origine λ_0 .

3 Pour imager en profondeur, il faut choisir une longueur d'onde telle que les absorbances de l'hémoglobine et de l'eau soient les plus faibles possibles. Si on choisit que le critère de transparence correspond à une absorbance inférieure à 10 cm^{-1} ,

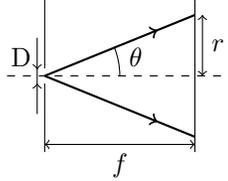
La fenêtre de transparence se situe entre 700 et 1500 nm.

La longueur d'onde à choisir est celle obtenue sans cristal : $\lambda_0 = 1000 \text{ nm}$.

4 Le faisceau laser est diffracté par une pupille circulaire de diamètre D et de focale f , d'où l'ouverture angulaire est donnée par

$$\theta = \frac{\lambda_0}{D} = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-3} \ll 1$$

Comme les rayons lumineux sont issus d'un laser, ils sont quasiment parallèles entre eux et la tache de diffraction est focalisée à la distance focale f .



D'après le schéma ci-dessus, son rayon r est donné par

$$\tan \theta = \frac{r}{f}$$

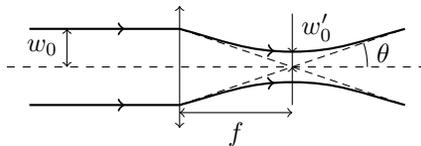
Comme $\theta \ll 1$, $\tan \theta \sim \theta$ et $r \simeq \lambda_0 f/D$. Sa surface S est alors

$$S \simeq \pi \left(\frac{\lambda_0 f}{D} \right)^2 = \pi \left(\frac{1,0 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-3}} \right)^2 = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$$

Cette expression du rayon de la tache de diffraction est l'ordre de grandeur de ce qui est appelé la tache d'Airy issue de la diffraction de rayons lumineux provenant de l'infini, donc parallèles entre eux, et passant par une pupille circulaire :

$$r = \frac{1,22 \lambda_0 f}{D}$$

Au lieu de considérer que le faisceau laser est constitué de rayons parallèles entre eux, on peut supposer que le faisceau est gaussien avec des rayons paraxiaux. La lentille convergente est placée de telle sorte que la longueur de Rayleigh L_R du faisceau laser soit très supérieure à la distance focale f de cette première. Par conséquent, les rayons arrivent quasiment parallèles sur la lentille et forment un faisceau de largeur $w_0 = 1 \text{ mm}$. Ils sont focalisés sur le plan focal en une tache de rayon w'_0 . Ce rayon minimum du faisceau appelé « *waist* » est lié à l'angle d'ouverture θ représenté sur le schéma ci-dessous par $\theta = \lambda_0/\pi w'_0$.



Géométriquement,

$$\tan \theta = \frac{w_0}{f}$$

Comme $w_0/f = 0,1 \ll 1$, $\tan \theta \sim \theta$ et $w'_0 \simeq \lambda_0 f/\pi w_0$. La surface de la tache est alors

$$S \simeq \pi \left(\frac{\lambda_0 f}{\pi w_0} \right)^2 = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$$

On retrouve le même ordre de grandeur que précédemment, car le phénomène de diffraction est aussi en jeu.

X/ENS Physique B PC 2021 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Olivier Frantz (professeur agrégé en école d'ingénieurs) ; il a été relu par Gaëlle Dumas (professeur agrégée) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Le sujet propose d'étudier quelques propriétés mécaniques d'une cellule biologique. Deux grandes thématiques sont abordées, tout d'abord la migration d'une particule dans le cytoplasme cellulaire, puis la réponse de la cellule à une déformation de type indentation.

- Une courte première partie permet de simplifier l'équation de Navier-Stokes pour aboutir à une équation de diffusion.
- La deuxième partie est consacrée au mouvement, principalement diffusif, d'une particule dans le cytoplasme cellulaire. Deux modèles sont proposés. Le premier, une marche aléatoire, s'appuie sur des considérations statistiques pour établir l'expression du coefficient de diffusion via le libre parcours moyen et la section efficace de collision. Le second modèle, dit de Langevin, s'appuie sur le principe fondamental de la dynamique, dont on prend la moyenne sur un grand nombre de particules.
- À partir de la troisième partie, on cherche à établir un modèle de comportement mécanique de la cellule suite à une déformation. Pour cela, on étudie les lois de déformation d'un solide puis d'un fluide newtonien, en extension ou en cisaillement, avant de les comparer avec le modèle expérimental de la cellule soumise à une indentation, grâce à la pointe d'un microscope à force atomique.
- Enfin, la quatrième partie montre que la réponse de la cellule se situe entre celles d'un solide élastique et d'un fluide newtonien.

Le sujet proposé est assez long mais ne présente pas de difficultés particulières, ce qui est surprenant pour ce concours. Beaucoup de résultats intermédiaires sont donnés et permettaient d'avancer sereinement. Sur un tel sujet, la bonne manière pour se démarquer est d'aller au bout tout en soignant suffisamment la rédaction.

INDICATIONS

- 1 Attention, l'unité de la viscosité dynamique est erronée. Le terme η_c s'exprime en effet en Pa.s. Un nombre de Reynolds faible implique une domination de la viscosité sur l'inertie.
- 2 Le laplacien de la vitesse est une dérivée spatiale seconde, soit, en termes de dimensions, une vitesse divisée par le carré d'une longueur.
- 4 Deux particules sphériques de même rayon r_p se rencontrent si la distance qui sépare leurs centres est inférieure à $2r_p$.
- 5 À quelle distance est située la particule la plus éloignée entrant dans le volume en un temps dt ? Exprimer celle-ci en fonction de la vitesse moyenne d'une particule.
- 8 Décomposer le vecteur \vec{AP}_{i+1} puis calculer sa norme via un produit scalaire.
- 9 Exprimer le produit scalaire $\vec{AP}_i \cdot \vec{d}_i$ en fonction de $\cos\theta_i$, qui est aléatoire donc de moyenne nulle.
- 10 Remonter de $\langle AP_N^2 \rangle$ à $\langle AP_0^2 \rangle$.
- 14 Projeter le principe fondamental de la dynamique sur \vec{e}_x puis le multiplier par x pour faire apparaître des dérivées composées.
- 15 La solution d'une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants et second membre constant est une exponentielle.
- 16 Pour des durées longues devant τ , l'exponentielle tend vers zéro donc le régime permanent est atteint.
- 17 Le carré du déplacement quadratique moyen est supposé linéaire d'après le modèle d'Einstein.
- 19 La dérive s'ajoute à la diffusion. Ainsi, si $\bar{v}_{\text{mot}}t$ est la distance ajoutée par la dérive, on ajoute $\bar{v}_{\text{mot}}^2 t^2$ au déplacement quadratique moyen.
- 21 Comparer les volumes avant et après déformation.
- 23 Limiter le développement des calculs à l'ordre 1 en $\varepsilon_{||}$.
- 24 Attention, la figure 8 immédiatement sous la question 24 se rapporte aux questions 25 et suivantes. Il faut regarder la figure 6 deux pages avant.
- 25 La déformation est le rapport du petit déplacement dans le sens de la force par la longueur du cylindre.
- 27 Le moment de force élémentaire est $r\vec{e}_r \wedge d\vec{F}$, qu'il faut intégrer sur la surface supérieure du cylindre. Attention, φ est l'angle de torsion, qui est une constante.
- 28 Le levier se déforme à la manière d'un ressort. À l'équilibre, il y a égalité entre la force de rappel et la force appliquée sur la cellule.
- 29 Comparer les déformations pour une même force appliquée.
- 33 Multiplier par $i\omega$ en complexe équivaut à dériver par rapport au temps en réel.
- 39 Différencier l'expression de la déformation.
- 40 Intégrer le travail élémentaire entre 0 et T.
- 41 Un solide élastique restitue toute l'énergie qui lui est fournie. Un fluide visqueux la dissipe toute sous forme de chaleur.
- 43 Ressort et amortisseur sont en parallèle. Leurs déformations sont donc égales.
- 48 La tangente horizontale en haut de l'ellipse donne l'amplitude de la force. La tangente verticale à droite fournit celle de la déformation. Lorsque le déphasage s'approche de zéro, l'ellipse s'aplatit alors qu'en quadrature, elle devient droite.

I. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES ET ORDRES DE GRANDEUR

1 Le nombre de Reynolds associé à l'écoulement dans le cytoplasme cellulaire vaut

$$\text{Re} = \frac{uL}{\nu_c} = \frac{10^{-7} \times 10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-9}$$

Le terme convectif de la dérivée particulaire dans l'équation de Navier-Stokes est négligeable devant les forces volumiques de viscosité.

| Remarquons que l'unité de la viscosité dynamique présentée dans l'énoncé est fautive: $\eta_c = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et non $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 Les forces volumiques de viscosité font intervenir un laplacien donc une dérivée spatiale seconde de la vitesse. Ainsi, avec L une dimension caractéristique de l'extension de l'écoulement, on a l'ordre de grandeur

$$\left| \eta_c \Delta \vec{v} \right| \sim \eta_c \frac{u}{L^2}$$

Ce terme est par hypothèse du même ordre de grandeur que le terme inertiel, soit

$$\eta_c \frac{u}{L^2} \sim \rho_c \frac{u}{\tau_{\text{inertie}}}$$

D'où, pour une cellule de $10 \mu\text{m}$,

$$\tau_{\text{inertie}} \sim \frac{\rho_c L^2}{\eta_c} = \frac{L^2}{\nu_c} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ s} = 0,1 \mu\text{s}$$

Pour une cellule de $100 \mu\text{m}$, on trouve $\tau_{\text{inertie}} = 10 \mu\text{s}$. **Le temps caractéristique des phénomènes inertiels n'est pas négligeable devant les temps caractéristiques mis en jeu lors des expériences.** On ne peut ainsi négliger ni le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes ni les forces volumiques de viscosité.

3 Avec les approximations avancées, l'équation de Navier-Stokes se simplifie en

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu_c \Delta \vec{v}$$

On reconnaît une équation de diffusion. **Le coefficient de viscosité cinématique s'identifie au coefficient de diffusion** dont il partage l'unité.

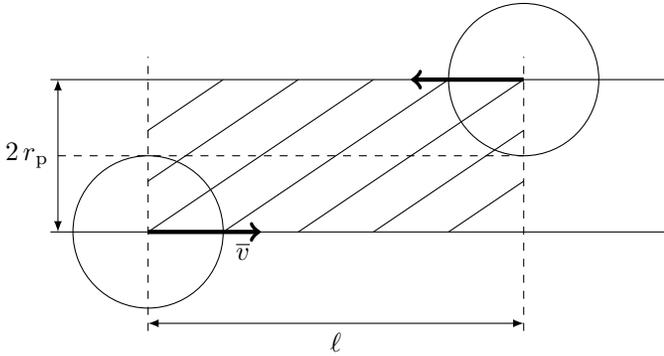
| Ici, c'est la vitesse qui diffuse, de proche en proche, au cœur de la cellule.

II. SUIVI DE PARTICULE UNIQUE ET VISCOSITÉ DU CYTOPLASME

4 Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives. Puisque τ_{col} est le temps moyen entre deux collisions successives et \bar{v} la vitesse moyenne, la longueur parcourue vaut

$$\ell = \bar{v} \tau_{\text{col}}$$

La section efficace de choc d'une particule est l'aire circulaire de rayon $2r_p$ dans laquelle une collision peut se produire. On représente ci-dessous deux particules en limite de collision.



On compte par conséquent en moyenne et en ordre de grandeur une particule dans le volume $\sigma_{\text{eff}} \ell$ car le libre parcours moyen correspond à une seule collision. Or, en utilisant le nombre de particules par unité de volume, on a aussi, dans ce même volume, un nombre de particules égal à

$$N_{\text{col}} = n \sigma_{\text{eff}} \ell$$

Notons c l'ordre de grandeur de N_{col} , on aboutit à

$$\ell = \frac{c}{n \sigma_{\text{eff}}}$$

5 Entre les instants t et $t + dt$, la dernière particule entrant dans le volume V est située à une distance $\bar{v} dt$ de ce volume. Le nombre total de particules qui entrent dans le volume est ainsi contenu dans le volume élémentaire

$$dV_e = S \bar{v} dt$$

et on en compte

$$d\mathcal{N}_e = n(x - \ell) S \bar{v} dt$$

tant que dt est suffisamment faible pour qu'on puisse considérer que $n = n(x - \ell)$.

La notation $n(x - \ell)$ désigne le nombre de particules par unité de volume, évalué en l'abscisse $x - \ell$.

En appliquant le même résultat aux particules qui sortent du volume V , on a

$$d\mathcal{N}_s = n(x + \ell) S \bar{v} dt$$

X/ENS Chimie PC 2021 — Corrigé

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

Cette épreuve se compose de deux problèmes indépendants, de longueurs inégales et qui abordent des thématiques différentes.

Le premier problème étudie la synthèse d'une molécule organique, la tétracyclone, puis ses applications en synthèse, en tant que ligand ou dans les matériaux polymères. Il se compose de quatre sous-parties relativement indépendantes traitant de la chimie organique, de la chimie de coordination, des aspects cinétiques en catalyse, et enfin d'une application à une membrane échangeuses d'ions. Ce problème représente environ deux tiers du sujet.

- Dans un premier temps, on présente la synthèse de la tétracyclone à travers des réactions organiques classiques, l'étude de mécanismes et l'exploitation de données spectroscopiques infrarouge.
- On étudie ensuite des utilisations de cette molécule dans des synthèses d'aromatiques polycycliques mettant en jeu des réactions de Diels-Alder.
- Les propriétés d'un complexe contenant ce ligand sont alors analysées à travers quelques questions portant sur un cycle catalytique, la cinétique de ce cycle et la spectroscopie RMN.
- Enfin, l'utilisation d'un des dérivés sulfoniques de cette tétracyclone est abordée dans les propriétés d'échange ionique et de conductivité ionique d'un polymère.

Le second problème, qui représente un tiers du sujet, étudie la réduction sélective par électrolyse d'un mélange de cations métalliques en exploitant des courbes courant-potentiel. Il s'intéresse principalement à la chimie des solutions aqueuses, notamment les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'oxydoréduction.

Bien que l'énoncé soit particulièrement long avec 79 questions (ce qui ne laissait que 3 minutes par question), il ne présente pas de grandes difficultés. La plupart des questions sont relativement courtes et il convenait de leur apporter des réponses concises. Chaque sous-partie ou problème aborde des aspects différents du programme des deux années si bien qu'il était particulièrement important de prendre le temps de parcourir l'énoncé avant de commencer à composer.

Ce sujet contient de nombreuses questions de cours et d'applications directes, ainsi que plusieurs discussions qualitatives sur des résultats expérimentaux. Bien que la calculatrice soit interdite pour cette épreuve, l'énoncé propose de nombreuses applications numériques avec des aides fournies dans les données, ce qui constitue un bon entraînement pour se confronter aux calculs numériques. Plus simple que d'habitude pour ce concours, ce sujet permet de travailler ou de réviser la synthèse organique, la chimie de coordination, la catalyse, ainsi que la cinétique et la thermodynamique électrochimiques.

INDICATIONS

Problème A

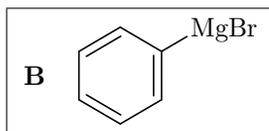
- A.I.4 Identifier les liaisons brisées et formées pour trouver le type de réaction et le sous-produit formé.
- A.I.6 L'acidité d'un proton s'explique par la stabilité de la base conjuguée.
- A.I.8 En l'absence de données, proposer un oxydant usuel des alcools en cétone.
- A.I.10 Quel produit serait obtenu en présence d'ions HO^- nucléophiles ?
- A.I.12 L'atome de carbone en α de la cétone **J** possède des protons acides.
- A.I.14 Représenter la structure plane et identifier la gêne stérique possible.
- A.I.16 Quelle est l'influence de la délocalisation électronique sur un nombre d'onde de vibration ?
- A.II.3 Le composé **M** possède deux groupes partants pouvant donner lieu à une double élimination.
- A.II.5 Proposer un composé bicyclique, par analogie avec la réaction entre le cyclopentadiène et un alcène.
- A.II.7 Écrire les demi-équations des couples rédox pour la formation d'une liaison C-C à la place de deux liaisons C-H.
- A.II.9 Les groupes isopropyles très volumineux encombrant fortement les alcynes aux extrémités.
- A.III.4 Identifier un atome d'hydrogène analogue à un hydrure H^- et un atome d'hydrogène analogue à un proton H^+ .
- A.III.5 Comparer les propriétés rédox ou acido-basiques des atomes d'hydrogène portés d'une part par le ruthénium et d'autre part par l'atome d'oxygène.
- A.III.9 Le proton B' peut coupler avec les deux protons A' et les deux protons C' non équivalents.
- A.III.11 Proposer une relation entre les vitesses des actes élémentaires sachant que les concentrations des espèces de l'équilibre sont constantes.
- A.III.13 L'étape (3) est un acte élémentaire qui suit la loi de Van 't Hoff.
- A.IV.1 Identifier les liaisons formées au cours de cette réaction de Diels-Alder.
- A.IV.3 Établir le lien entre la masse de la membrane, la CEI et la quantité de matière de protons titrés.

Problème B

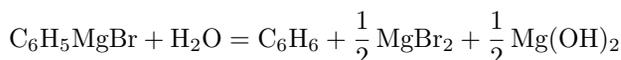
- B.5 Comparer les potentiels standard des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu .
- B.8 Le potentiel de Nernst donne l'expression du potentiel à intensité nulle.
- B.10 À quelle électrode est observée la réduction du cuivre et son dépôt ?
- B.12 Exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels standard des deux couples.
- B.13 Le cuivre (I) est-il stable en présence d'ions chlorure Cl^- ?
- B.18 L'intensité des paliers de diffusion est proportionnelle aux coefficients de diffusion, aux concentrations et au nombre d'électrons échangés.
- B.22 Seule la quantité de cuivre diminue au cours de la première électrolyse.
- B.24 Donner le lien entre les potentiels standard des couples du gallium et la constante de formation du complexe.

A. LA TÉTRACYCLONE ET QUELQUES DÉRIVÉS

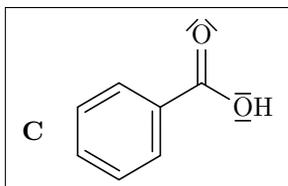
A.I.1 La réaction du bromobenzène **A** sur le magnésium métallique conduit à l'organomagnésien **B**.



A.I.2 La synthèse magnésienne nécessite l'utilisation d'un solvant **polaire, aprotique** et **base de Lewis** afin de stabiliser les lacunes du magnésium. Le caractère **anhydre** du solvant, mais aussi du milieu, doit être scrupuleusement respecté (tout comme la propriété aprotique du solvant) afin **d'éviter l'hydrolyse et la destruction de l'organomagnésien** par une réaction acido-basique :



A.I.3 L'action de l'organomagnésien **B** sur le dioxyde de carbone suivie d'une hydrolyse acide permet d'obtenir l'acide carboxylique **C**.



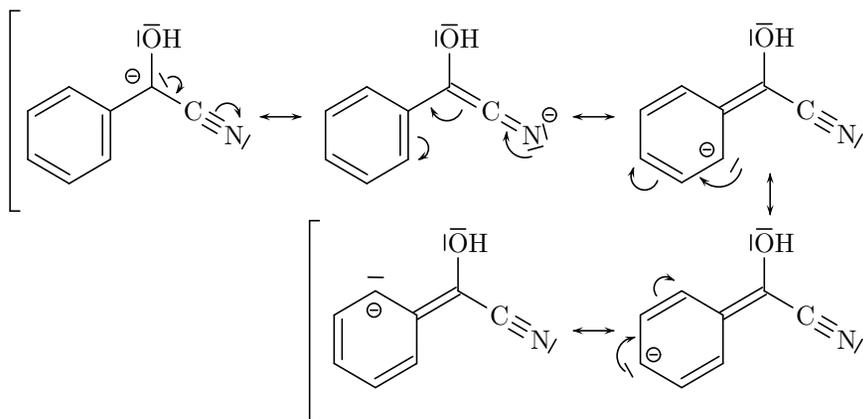
A.I.4 Le passage de l'acide carboxylique **C** à l'aldéhyde **D** est une **réduction** qui produit également de l'eau **H₂O**. On pourrait observer comme sous-produit l'**alcool benzylique** C₆H₅-CH₂-OH issu de la sur-réduction de l'aldéhyde.

A.I.5 Les sept actes élémentaires de ce mécanisme sont :

- étape 1 : **addition nucléophile** de CN⁻ sur l'aldéhyde ;
- étape 2 : réaction **acido-basique** où l'alcoolate est protoné par réaction avec H₂O ;
- étape 3 : réaction **acido-basique** avec la déprotonation de l'hydrogène acide en α du nitrile par HO⁻ ;
- étape 4 : **addition nucléophile** de l'anion formé à l'étape précédente sur l'aldéhyde ;
- étape 5 : réaction **acido-basique** avec la protonation de l'alcoolate conduisant à l'alcool ;
- étape 6 : réaction **acido-basique** de déprotonation de l'alcool en alcoolate par HO⁻ ;
- étape 7 : **élimination** de l'ion cyanure CN⁻.

Dans ce mécanisme, l'eau formée au cours des étapes 3 et 6 n'est pas représentée alors qu'il s'agit bien d'un sous-produit de ces étapes. En l'occurrence, l'eau est le produit acide impliqué dans ces deux réactions acido-basiques.

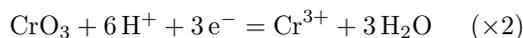
A.I.6 Le proton en α du groupe cyano possède un **caractère acide**, comme en témoigne l'écriture des **formes mésomères** de la base conjuguée qui mettent en évidence la délocalisation de la charge vers ce groupe attracteur, mais aussi dans le cycle aromatique adjacent :



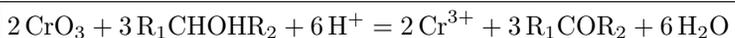
A.I.7 Les ions cyanure interviennent à la première étape du mécanisme et sont **régénérés** au cours de la dernière. Ils jouent le rôle de **catalyseur** de la réaction.

L'eau qui intervient dans les différentes étapes acido-basiques du mécanisme est aussi un catalyseur de cette réaction.

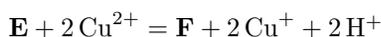
A.I.8 La transformation de l'alcool **E** en cétone **F** est une réaction **d'oxydation**. En l'absence de précision de conditions opératoires, on propose d'utiliser le trioxyde de chrome CrO_3 en milieu acide pour oxyder l'alcool secondaire **E** en cétone **F**. En notant R_1CHOHR_2 le composé **E** et R_1COR_2 le produit **F**, on a les deux demi-équations électroniques



On en déduit l'équation d'oxydoréduction pour cette transformation :



L'énoncé ne précise pas de conditions d'oxydation pour cette réaction : il faut pouvoir proposer un oxydant usuel permettant de transformer un alcool en cétone. En pratique, l'oxydation de **E** en **F** peut se faire avec du cuivre (II) et l'équation de réaction associée est :



Il était probablement suffisant d'écrire la demi-équation électronique associée à l'oxydation de l'alcool pour cette question.