

CONCOURS COMMUN 2001 DES ECOLES DES MINES D'ALBI, ALES, DOUAI, NANTES

Epreuve spécifique de Physique et Chimie

(filière PCSI, option PC)

Vendredi 18 mai 2001 de 08h00 à 12h00

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 10 pages numérotées 1/10, 2/10,...10/10.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette à code à barres correspondante.

Toutes applications numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les parties Physique et de Chimie seront rédigées sur les mêmes feuilles de composition et rendues en commun à la fin de l'épreuve.

PROBLEME DE CHIMIE

L'IODE ET SES COMPOSES

Les différentes parties de ce problème sont largement indépendantes et dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes. Les données numériques nécessaires à sa résolution sont rassemblées à la fin de chaque partie.

I) ATOMISTIQUE

1°) Le numéro atomique de l'élément iode est $Z = 53$.

- En déduire sa configuration électronique dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence? D'électrons de nombre quantique secondaire égal à 2?
- Donner le schéma de Lewis de l'atome d'iode. A quelle famille d'éléments chimiques appartient-il? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
- Donner également le schéma de Lewis de l'ion iodure: I^- , du diiode I_2 , et de l'ion iodate IO_3^- (l'iode est l'atome central). En déduire la géométrie de l'ion iodate en précisant l'angle approximatif entre deux liaisons iode-oxygène de cet ion.
- Sous quel état physique trouve-t-on le diiode pur au laboratoire à $25^\circ C$? Pourquoi sa solubilité dans l'eau est-elle faible?

2°) On se propose de déterminer l'énergie d'attachement électronique de l'iode en utilisant les règles de Slater. On rappelle que dans l'approximation de Slater, l'énergie d'un électron de nombres quantiques n et l est donnée par la relation: $E_{n,l} = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$ (en eV), où n^* est le nombre quantique apparent. On pose $Z^* = Z - \sigma$ où σ est la constante d'écran.

- Rappeler la définition de l'énergie d'attachement électronique et écrire l'équation-bilan de la réaction chimique associée.
- Donner la signification physique de Z^* .
- En utilisant les coefficients de Slater donnés ci-dessous, déterminer en eV l'énergie d'un électron de la couche de valence de l'atome d'iode.
- Déterminer de même l'énergie d'un électron de la couche de valence de l'ion iodure.
- Calculer l'énergie d'attachement électronique de l'iode en précisant clairement le raisonnement. Comment expliquez-vous l'écart important par rapport à la valeur expérimentale de $-3,44$ eV?
- Comment évolue l'énergie d'attachement électronique quand on se déplace de la gauche vers la droite, dans une même période du tableau périodique? Justifier brièvement.

Données:

Groupe de l'électron étudié	CONTRIBUTION DES AUTRES ELECTRONS à σ					
	Electrons des couches n-2, n-3,	Electrons de la couche n-1	Autres électrons de la couche n			Electrons des couches n+1, n+2...
			s, p	d	f	
s, p	1,00	0,85	0,35*	0	0	0
d	1,00	1,00	1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	0

* 0,31 dans le cas d'un électron 1s

n	1	2	3	4	5
n*	1	2	3	3,8	4

II) ETUDE CINETIQUE SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse.

1°) Réaction étudiée

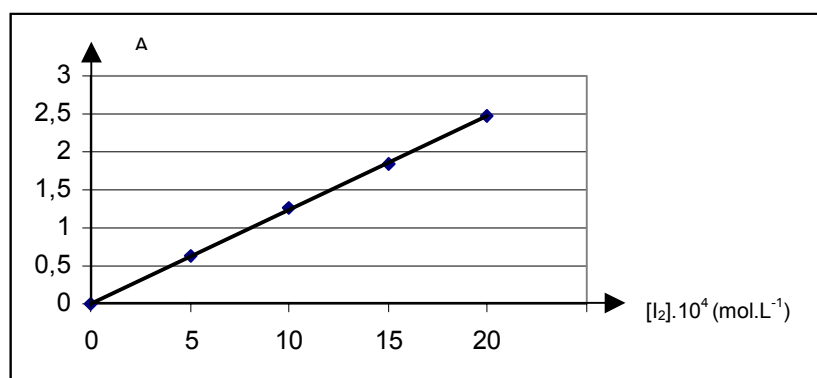
- Écrire l'équation bilan de la réaction (1) entre les ions iodures et les ions peroxodisulfates. Exprimer puis calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée. Préciser cette couleur.

2°) Suivi de la réaction

La réaction (1) sera suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps. On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de I_2 à la concentration C placée dans une cuve d'épaisseur l : $A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$. où ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire de I_2 à la longueur d'onde λ .

- Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde?
- Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

A la longueur d'onde de 454 nm on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode, préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante.



- c) Expliquez comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à 5.10^{-4} mol.L⁻¹ à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
- d) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée?

3°) Etude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodures et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxydisulfates.

A l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250$ mol.L⁻¹ et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $6,25.10^{-3}$ mol.L⁻¹.

- a) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer sans calcul supplémentaire que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfates. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.
- b) En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en peroxydisulfate à un instant t en fonction de la concentration en diiode à ce même instant.
- c) En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfates, établir quelle fonction de sa concentration $[S_2O_8^{2-}]$ il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.

4°) Résultats

- a) Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$.
- b) On obtient les résultats suivants:

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1. On tracera la courbe adéquate sur la copie après avoir présenté un tableau de valeurs.

- c) Calculer la constante apparente de vitesse.

Données:

$E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01$ V
 On prendra $RT/F \ln(x) = 0,06 \log(x)$

III) CHIMIE ORGANIQUE

On se propose de synthétiser la 2-méthylheptan-4-one, phéromone d'alarme de plusieurs espèces de fourmis.

1°) On fait réagir de l'acide iodhydrique concentré (HI en solution aqueuse) en large excès sur le 2-méthylpropan-1-ol, noté **A**. On obtient un composé **B** de formule brute C_4H_9I .

- a) Donner la représentation topologique du composé **A**.
- b) Écrire l'équation bilan de la réaction et proposer un mécanisme pour la formation de **B**, sachant que l'acide iodhydrique est un acide fort.
- c) Pourquoi travaille-t-on avec un large excès d'acide iodhydrique?

2°) Dans une ampoule de coulée, on introduit 9,56 g de **B** dans 40 mL d'éther éthylique anhydre (éthoxyéthane). On verse cette solution goutte à goutte dans un ballon tricol, contenant 1,9 g de magnésium et quelques cristaux de diiode. Le ballon est également surmonté d'un réfrigérant prolongé d'un tube garni de chlorure de calcium. L'addition terminée, on chauffe à reflux pendant 25 minutes.

- a) Écrire la réaction qui a eu lieu. Nommer le produit **C** obtenu.
- b) Pourquoi l'éther doit-il être anhydre? Citer une méthode permettant de sécher l'éther pour le rendre anhydre.
- c) A quoi sert le tube à chlorure de calcium?
- d) A quoi servent les cristaux de diiode?
- e) Que signifie chauffer à reflux?
- f) Calculer et discuter les quantités de magnésium et de **B** utilisées.

3°) On refroidit, puis on ajoute goutte à goutte dans le tricol une solution de 4,50 g de butanal dans 10 mL d'éther anhydre. Après hydrolyse acide, décantation et purification, on obtient 3,50 g d'un liquide incolore noté **D**.

- a) Donner le mécanisme de la réaction entre **C** et le butanal et écrire le bilan de l'hydrolyse acide. Nommer le composé **D**.
- b) Quel est l'intérêt de se placer en milieu acide au cours de l'hydrolyse?
- c) Représenter dans l'espace les stéréoisomères de configuration de **D** et donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques. On précisera l'ordre de priorité des substituants.
- d) La réaction entre **C** et le butanal est-elle stéréosélective? Justifier et en déduire si le liquide **D** obtenu possède une activité optique.
- e) Calculer le rendement de toute l'opération (passage de **B** à **D**).

4°) L'alcool **D** est finalement oxydé en la 2-méthylheptan-4-one par le permanganate de potassium en milieu acide. Écrire l'équation bilan de la réaction sachant que le réducteur conjugué de l'ion MnO_4^- est l'ion Mn^{2+} .

Données: masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

I	Mg	O	C	H
126,9	24,3	16,0	12,0	1,0

PROBLEME DE PHYSIQUE : IN CAUDA VENENUM

L'objet de ce problème est de calculer, dans quatre exercices différents et totalement indépendants les uns des autres, les paramètres permettant d'éviter un incident ou un accident, mais les quatre "catastrophes" envisagées sont d'importance bien différente (!) et croissante au cours du problème : comme chez un scorpion, "in cauda venenum" : le poison est dans la queue".

Remarques préliminaires

- 1- Pour ne pas avantager les possesseurs de calculatrices performantes, tout résultat qui ne sera pas précédé d'une démonstration cohérente ne donnera pas lieu à une attribution de points.
- 2- Toute application numérique qui ne comportera pas d'unités ne donnera pas lieu à attribution de points.
- 3- Lorsque le résultat d'une question est indiqué, il peut être utilisé, sans pénalité, dans la suite de l'exercice par un candidat qui n'aurait pas réussi à le démontrer.

EXERCICE A : DU CAFE CHAUD, MAIS NON BOUILLI

Une casserole, sans couvercle, contenant un litre d'eau froide est posée sur la plaque électrique d'une cuisinière.

Initialement, la plaque est froide et la température de l'eau vaut $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$. Le tableau ci-dessous indique la température de l'eau (homogénéisée par agitation) à différentes dates mesurées depuis la mise sous tension de la plaque chauffante.

t (en min)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0
θ (en $^\circ\text{C}$)	20	20	21	23	25	28	31	35	39	43	48	53	58	68	78	88

1- Tracer, sur votre copie, la courbe représentant les variations de la température au cours du temps. :

Axe des abscisses gradué de 0 à 12 min, 1cm \leftrightarrow 1 min.

Axe des ordonnées gradué de 0 à 100 $^\circ\text{C}$, 1cm \leftrightarrow 10 $^\circ\text{C}$.

2- On modélise le comportement du système en assimilant la courbe expérimentale, au cours des neuf premières minutes de chauffage, à deux segments de droite : le premier, horizontal, de $t = 0$ à $t = T$ et le second, de coefficient directeur a , correspondant au "fonctionnement linéaire" c'est à dire à une variation régulière de la température au cours du temps.

Déterminer, à partir du graphique, les valeurs de T (en min) et de a (en $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

3- On définit le rendement r du chauffage par la relation $r = \frac{Q}{W}$ dans laquelle Q est le transfert thermique (quantité de chaleur) reçu par l'eau (de capacité thermique massique à pression constante : $c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et W l'énergie électrique consommée par la résistance.

a) Sachant que la puissance électrique consommée par la plaque chauffante est $P = 1500\text{W}$, calculer le rendement r_1 lors du fonctionnement linéaire, puis le rendement global r_2 pour les neuf premières minutes de chauffe.

b) Comment faudrait-il procéder pour améliorer la valeur de r_2 ?

4- On désire à présent chauffer l'équivalent de huit petites tasses de café correspondant à un volume de 0,75 litre. Le café, initialement à 20°C , est placé dans une casserole sans couvercle sur la plaque froide. Pour éviter l'ébullition même partielle et compte-tenu du manque d'agitation pendant le chauffage, on se fixe comme limite de temps celle qui correspondrait à une température de 70°C si la température était homogène.

a) Evaluer la durée maximale de l'opération en négligeant la capacité thermique du récipient et en expliquant les hypothèses sur lesquelles est basé votre calcul.

b) Votre résultat est-il compatible avec le résultat expérimental : on mesure une durée de 6 min 15 s pour atteindre une température homogène (par agitation) de 70°C ?

EXERCICE B : EVITER DE DETERIORER DES COMPOSANTS ELECTRIQUES

On réalise un circuit R-L-C série avec un conducteur ohmique de résistance $R_0 = 25 \Omega$, un condensateur de capacité $C = 1,0 \mu\text{F}$ et une bobine de une résistance $r = 15 \Omega$ et d'inductance $L = 1,0 \text{ H}$. Ce circuit, représenté sur le schéma de la figure 1, est alimenté par un G.B.F délivrant une tension alternative sinusoïdale $u_e = U\sqrt{2}.\cos(\omega t)$ de valeur efficace U constante mais dont la fréquence peut être ajustée à toute valeur inférieure à 1 kHz.

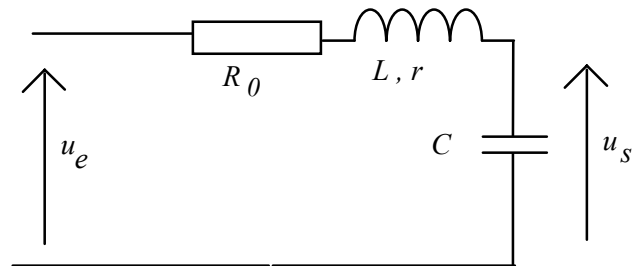


Fig 1

On note u_s la tension aux bornes du condensateur, \underline{H} la fonction de transfert : $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e}$ et H le module de cette fonction de transfert.

On pose $R = R_0 + r$, $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, $Q = \frac{1}{RC\omega_0}$, $G_{dB} = 20 \log H$.

1- Exprimer le module H de la fonction de transfert en fonction de Q et de $x = \frac{\omega}{\omega_0}$.

Le résultat sera donné sous forme d'un quotient dont le numérateur est égal à 1.

2- Calculer :

a) la valeur numérique du facteur de qualité Q .

b) la valeur numérique x_0 de x pour laquelle le module de la fonction de transfert atteint sa valeur maximale H_{\max} .

c) la valeur numérique de H_{\max} .

3- Calculer le module de la fonction de transfert pour $x_1 = 1,0194$ et $x_2 = 0,9794$.

Que représentent ces deux valeurs particulières ?

4- Parmi les quatre courbes de la figure 2 ci-dessous, laquelle correspond au graphe simplifié de la courbe $G_{dB} = f(\log x)$; expliquer les raisons de votre choix.

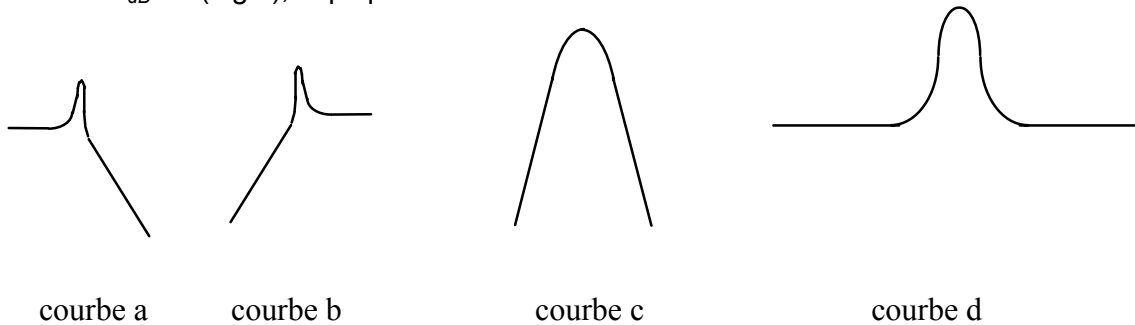


figure 2

5- Sachant que la bobine et le conducteur ohmique ne peuvent supporter sans risque de destruction un courant d'intensité efficace 500 mA et que le condensateur est détruit lorsque la tension efficace à ses bornes atteint 200 V, à quelle valeur doit-on limiter impérativement U pour qu'aucun composant ne soit détérioré lorsqu'on fait varier la fréquence de 0 à 1 kHz ?

EXERCICE C : MISE SUR ORBITE D'UN SATELLITE

Dans le référentiel géocentrique supposé galiléen, un satellite, de masse $m = 400$ kg, assimilé à un point matériel P est en orbite autour de la Terre de masse $M = 6,00 \cdot 10^{24}$ kg et supposée sphérique de rayon $R = 6400$ km.

On note G la constante de gravitation universelle de valeur : $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$, et on pose $k = GmM$.

La force gravitationnelle exercée par la Terre sur le satellite est donnée par la relation :

$$\vec{F} = - \frac{k}{r^2} \vec{u}$$

dans laquelle r est la distance entre le centre O de la Terre et le point P et \vec{u} le vecteur unitaire dirigé de O vers P, on néglige toute force de freinage due à l'atmosphère terrestre.

1- Déterminer, à partir de l'expression de la force gravitationnelle, celle de l'énergie potentielle E_p du satellite dans le champ de gravitation terrestre en fonction de k et de r , cette énergie potentielle étant nulle "à l'infini".

2- Le satellite décrit, autour du centre de la Terre, une orbite circulaire à l'altitude h telle que $h = \alpha \cdot R$.

a) A partir de la relation fondamentale de la dynamique, déterminer l'expression littérale de sa vitesse V_0 en fonction de G , M , R et α puis calculer sa valeur numérique si $\alpha = 5,00 \cdot 10^{-2}$

b) En déduire l'expression littérale de l'énergie mécanique en fonction de k , R et α puis calculer sa valeur numérique si $\alpha = 5,00 \cdot 10^{-2}$.

3- On ne se limite plus à l'étude d'une trajectoire circulaire.

a) Démontrer que le moment cinétique $\vec{\sigma}$ du satellite par rapport au centre O de la Terre est constant. En déduire que la trajectoire est plane.

b) La position du satellite est repérée, dans le plan de la trajectoire par ses coordonnées polaires r et θ . Exprimer, dans ce système de coordonnées, le module σ du moment cinétique du satellite.

4- On suppose à présent que le satellite décrit l'ellipse d'équation polaire $r = \frac{p}{1 + e \cos \theta}$ dans laquelle le paramètre p et l'excentricité e sont des termes constants positifs.

a) En déduire, en fonction de p et de e , la valeur minimale et la valeur maximale de r puis la valeur du demi-grand axe a de l'ellipse.

b) Démontrer que l'énergie mécanique du satellite est donnée par l'expression $E = -\frac{k}{2a}$.

Rappels : La constante des aires C étant définie par la relation : $C = \frac{\sigma}{m}$,

- la première formule de Binet, permettant le calcul de la vitesse V , s'écrit : $V^2 = C^2 (u^2 + u'^2)$ dans laquelle $u = \frac{1}{r}$ et $u' = \frac{du}{d\theta}$

- le paramètre p de la trajectoire elliptique a pour valeur : $p = \frac{m C^2}{k}$.

5- Le satellite étant situé en un point P d'altitude $h = \alpha R$ avec $\alpha = 5,00 \cdot 10^{-2}$, on lui communique une vitesse \vec{V} perpendiculaire au rayon-vecteur \vec{OP} et de valeur : $V = \beta V_0$, en notant toujours V_0 la valeur qui lui permettrait de décrire une orbite circulaire. Calculer, d'abord sous forme littérale puis en effectuant les applications numériques, entre quelles valeurs doit être compris β si l'on veut éviter que le satellite s'écrase sur le sol, mais aussi qu'il échappe définitivement à l'attraction de la Terre.

EXERCICE D : DIFFUSION DE NEUTRONS

On étudie la diffusion unidirectionnelle de neutrons dans un barreau cylindrique, de longueur L et de section S , en supposant qu'il n'y a pas d'évasion par la surface latérale et en notant :

- $n(x, t)$ la densité volumique des neutrons à l'abscisse x et à l'instant t
- $j_n(x, t)$ la densité de courant de neutrons diffusés (de valeur égale au nombre algébrique de neutrons traversant par unité de surface et de temps la section du barreau d'abscisse x , à la date t , dans le sens des x croissants).

La diffusion des neutrons dans le barreau obéit à la loi de Fick : $j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}$, dans laquelle D , appelé coefficient de diffusion, garde une valeur constante positive.

1- On note n_0 et n_L la concentration en neutrons mobiles respectivement en $x = 0$ et à l'abscisse $x = L$. Quelle serait, en régime permanent et en négligeant tout phénomène d'absorption, la valeur de j_n (densité du courant de neutrons) en fonction de n_0 , n_L , L et D ?

2- Dans cette question, on suppose qu'une pastille irradiée, placée dans le prolongement du barreau, envoie dans celui-ci un flux homogène et constant de neutrons. On note J_0 (valeur constante positive) le nombre de neutrons traversant par unité de surface et de temps la section du barreau d'abscisse $x = 0$ et n_0 la concentration en neutrons mobiles à cet endroit. On tient compte de l'absorption des neutrons par le matériau en notant K le nombre de neutrons par unité de volume et de temps absorbés par le matériau. K est une constante positive.

- a) En faisant le bilan des neutrons absorbés ou produits dans une tranche d'épaisseur dx à l'abscisse x , montrer que $n(x, t)$ vérifie l'équation différentielle : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - K$.
- b) Déterminer, en régime permanent, la loi de variation $j_n = f(x)$ en fonction de J_0 , K et x .
- c) En déduire pour quelle valeur $x = L'$ de l'abscisse le courant de neutrons s'annule. Montrer que ce dernier résultat pouvait être obtenu plus simplement.
- d) Expliquer en quoi l'hypothèse considérant K comme une constante est irréaliste et suggérer une hypothèse de remplacement.

3- On étudie la diffusion unidimensionnelle des neutrons dans un barreau de matière fissile. Deux phénomènes se produisent dans la matière fissile : la réaction de fission absorbe des neutrons mais en produit plus qu'elle n'en absorbe. La concentration en neutrons mobiles vérifie alors

l'équation différentielle : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + k n$, le coefficient constant k étant positif. La concentration en neutrons mobiles est nulle aux deux extrémités du barreau : ($n = 0$ en $x = 0$ et en $x = L$). En posant $n(x, t) = f(x).g(t)$, montrer que $n(x, t)$ diverge au cours du temps si la longueur L du barreau est supérieure à une valeur limite L_0 que l'on exprimera en fonction de D et k . Que se passe-t-il si L est supérieure à L_0 ?

FIN DU SUJET