

**CONCOURS COMMUN 2006**  
**DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES**

---

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

**Vendredi 12 mai 2006 de 8h00 à 12h00**

# Corrigé

**Auteurs du Sujet :**

**Partie Physique : M. PARLONG– Lycée Jean-Perrin – LYON**

**Partie Chimie : M. GIGOS– Lycée Condorcet – BELFORT**

A : PREMIERE PARTIE. : MESURE DE LA HAUTEUR D'UN BUILDING A L'AIDE D'UN BAROMETRE.

A-I: Première méthode : Utilisation directe du baromètre.

A-I-1 :  $\rho = \frac{M P}{R T}$  (1 point)

A-I-2 :  $M = 32*0,2 + 28*0,8 = 29 \text{ g.mol}^{-1}$  (0,5 point)

A-I-3-a :  $P = P_0 \exp - \frac{M g}{R T} z$  (1 point)

A-I-3-b :  $z < 30 \text{ km.} \ll 6400 \text{ km.}$  (ou 10 ou 50 km) (0,5 point)

A-I-4-a :  $P = P_0 \exp - \frac{M g}{R T} H \approx P_0 \left( 1 - \frac{M g}{R T} H \right)$  d'où  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{M g}{R T} H$  donc :

$k = \frac{R T}{M g} = \frac{8,3 \cdot 300}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 10} \approx 10 \cdot 10^3 \text{ m}$  (1 point) ; k est la « hauteur d'échelle » : si  $z = k$ ,  $P = \frac{P_0}{2,7}$  (0,5 point)

A-I-4-b :  $H = 10 \cdot 10^3 \cdot \frac{60}{1000} = 600 \text{ m}$  (0,5 point)

A-II : Deuxième méthode : Utilisation indirecte du baromètre.

A-II-1 :  $\vec{\omega} = \begin{cases} 0 \\ \omega \cos \lambda \\ \omega \sin \lambda \end{cases}$  (1 point)

A-II-2-a : Le poids:  $\vec{P} = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ -m g \end{cases}$  (0,5 point)

la force d'inertie d'entraînement :  $\vec{F}_{ic} = \begin{cases} 0 \\ -m \omega^2 (R_T + z) \cos \lambda \sin \lambda \\ m \omega^2 (R_T + z) \cos^2 \lambda \end{cases}$  (1,5 point)

la force de Coriolis :  $\vec{F}_{ic} = \begin{cases} m (-2 \dot{z} \omega \cos \lambda + 2 \dot{y} \omega \sin \lambda) \\ -2 m \dot{x} \omega \sin \lambda \\ +2 m \omega \dot{x} \cos \lambda \end{cases}$  (1,5 point)

A-II-2-b : D'où les équations différentielles 'exactes' :

$\begin{cases} \ddot{x} = -2 \dot{z} \omega \cos \lambda + 2 \dot{y} \omega \sin \lambda \\ \ddot{y} = -\omega^2 (R_T + z) \cos \lambda \sin \lambda - 2 \dot{x} \omega \sin \lambda \\ \ddot{z} = -g + \omega^2 (R_T + z) \cos^2 \lambda + 2 \dot{x} \omega \cos \lambda \end{cases}$  (1,5 point)

A-II-3 : Approximations :  $\dot{y} \ll \dot{z}$ ,  $z \ll R_T$ ,  $x \ll R_T$  et  $R_T \omega^2 \ll g$ . (1 point)

On obtient :  $\begin{cases} \ddot{x} = -2 \dot{z} \omega \cos \lambda \\ \ddot{y} = -\omega^2 R_T \cos \lambda \sin \lambda \\ \ddot{z} = -g \end{cases}$  (1 point) on en déduit :  $\begin{cases} x = -\frac{1}{3} g t^3 \omega \cos \lambda \\ y = -\frac{1}{2} \omega^2 R_T \cos \lambda \sin \lambda t^2 \\ z = -\frac{1}{2} g t^2 \end{cases}$  (1 point)

A-II-4 : On obtient  $t = 10$  s.  $x_1 = 18$  cm, et  $y_1 = 80$  cm (valeurs approximatives). (1 point)

A-II-5 : Car la direction d'un fil à plomb tient compte de la force d'inertie d'entraînement (1 point)

B : DEUXIEME PARTIE : THERMODYNAMIQUE DU BAROMETRE.

B-I-1 :  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ , et  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  (1 point)

B-I-2 : Méthode des mélanges (par exemple) (1 point)

B-I-3 : Car les solides se dilatent très peu. (0,5 point)

Par les gaz se dilatant beaucoup  $C_P$  n'est pas assimilable à  $C_V$ , (0,5 point)

et  $C_P - C_V = n.R$  (pour les gaz parfaits) (0,5 point)

B-II : Calorimétrie.

B-II-1 :  $\delta S_B = \frac{C.dT_B}{T_B} \Rightarrow \Delta S_B = C.\ln \frac{T_0}{T_1} = -C.\ln x$  (2 points)

B-II-2 :  $\delta S_L = \frac{-\delta Q_B}{T_0} \Rightarrow \Delta S_L = \frac{-(T_0 - T_1)}{T_0} = C.(x - 1)$ . (2 points)

B-II-3 :  $\Delta S_{B+L} = C.[(x - 1) - \ln x]$  (0,5 point)

B-II-4 : Il suffit de comparer les courbes  $x - 1$  et  $\ln(x)$  (2 points)

B-III : Machine thermique avec pseudo-source.

B-III-1 : Premier principe  $\Rightarrow \delta W + \delta Q_B + \delta Q_L = 0$ . (1 point)

B-III-2 : Second principe  $\Rightarrow dS_{\text{machine}} + dS_{\text{sources}} = 0 - \frac{\delta Q_B}{T} - \frac{\delta Q_L}{T_0} = 0$ , car cycle réversible. (1,5 point)

B-III-3 :  $Q_B = \int_{T_1}^{T_0} -C.dT = C.(T_1 - T_0)$ , et  $Q_L = -T_0.\int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q_B}{T} = -T_0.C.\ln \frac{T_1}{T_0}$  (1,5 point)

B-III-4 : Rendement  $r = \frac{-W}{Q_B} = 1 + \frac{Q_L}{Q_B} = 1 - \frac{T_0}{T_1 - T_0}.\ln \frac{T_1}{T_0}$  (2 points)

C : TROISIEME PARTIE : OPTIQUE.

C-I-1 : Convergent car  $\alpha' > \alpha$  (le rayon se rapproche de l'axe) (0,5 point)

C-I-2 : trajet: voir feuille (0,5 point)

C-I-3 :  $L_1$  convergente,  $L_2$  divergente, (1 point)

C-I-4 : Détermination graphique de  $F_1'$ , de  $F_1$ , (1 points) on obtient  $\overline{O_1 F_1'} = +3,8$  cm (0,25 point)

Détermination graphique de  $F_2'$ , de  $F_2$ , (1 points) on obtient  $\overline{O_2 F_2'} = -2$  cm (0,25 point)

C-I-5 :  $F'$  : Tous rayons incidents parallèles à l'axe optique passent par  $F'$  (réellement ou virtuellement) (0,25 point).

$F$  : Tous rayons émergents parallèles à l'axe optique passent par  $F$  (réellement ou virtuellement). (0,25 point)

Détermination graphique de  $F$  (1 point)

Détermination graphique de  $F'$  (1 point)

C-I-6 :  $F'$  est le conjugué de  $F_1'$  par  $L_2$ , d'où par Newton :  $\overline{F_2' F_1'} = -\frac{f_2'^2}{F_2 F_1'} = \frac{4}{5}$  cm

Et donc  $\overline{O_1 F'} = \overline{O_1 F_2'} + \overline{F_2' F_1'} = 5 + \frac{4}{5} = 5,8$  cm (0,75 point)

$$F \text{ est l'objet de } F_2 \text{ par } L_1, \text{ d'où par Newton : } \overline{F_1'F} = -\frac{f_1'^2}{F_1'F_2} = -\frac{16}{5} \text{ cm}$$

$$\text{Et donc } \overline{O_1F} = \overline{O_1F_1} + \overline{F_1F} = -4 - \frac{16}{5} = -7,2 \text{ cm (0,75 point)}$$

C-II-1: Trajet: voir feuille (0,5 point)

C-II-2: Détermination graphique de  $F_3$  (1 point)

Détermination graphique de  $F_3'$  (0,5 point)

Détermination graphique de  $F_4$  (1 point)

Détermination graphique de  $C_4$  (0,5 point)

On trouve graphiquement  $\overline{O_3F_3'} = -2,8 \text{ cm (0,25 point)}$  et  $\overline{S_4F_4} = -3,8 \text{ cm (0,25 point)}$

C-II-3: Rayon émergent : voir feuille. (1 point) Système globalement divergent. (0,5 point)

C-II-4:  $L_3$  est divergente (0,25 point),  $M_4$  est convergent (0,25 point).

C-II-5: Alors  $B'$  est sur la droite  $BO_3$ . Voir feuille. (0,5 point)

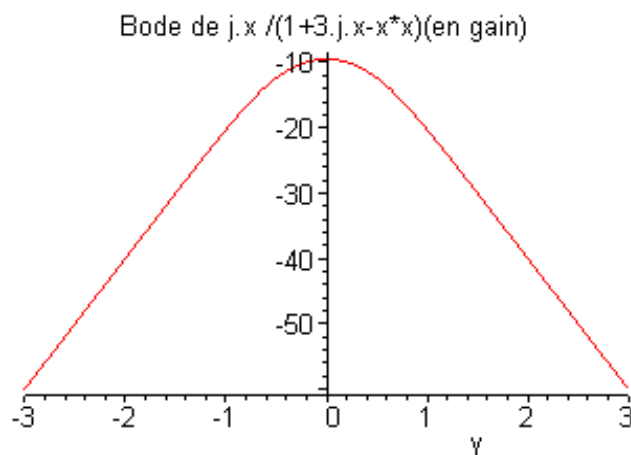
## D : QUATRIEME PARTIE : ELECTRONIQUE DU BAROMETRE.

D-I : Etude d'un filtre de WIEN en régime sinusoïdal permanent, puis en régime transitoire.

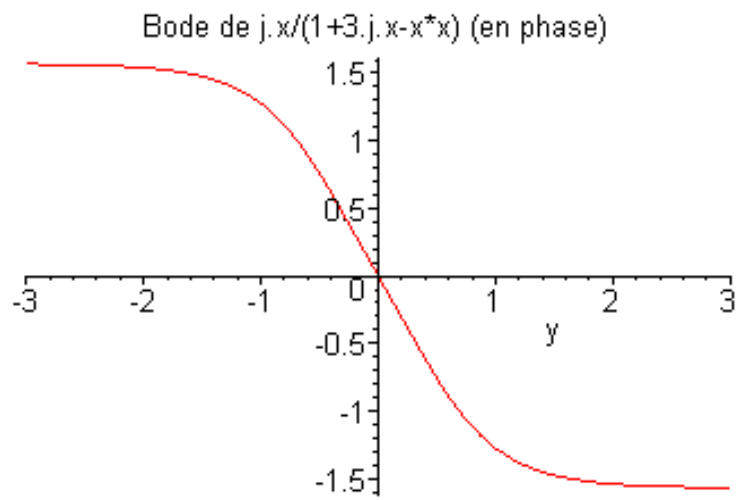
D-I-1 : Filtre en régime sinusoïdal permanent.

$$\text{D-I-1-a : } \underline{H} = \frac{A}{1 + j.Q.\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}, \text{ avec } A = \frac{1}{3}, Q = \frac{1}{3}, \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{R.C} \text{ (2 points)}$$

D-I-1-b : Si  $x \rightarrow 0$ ;  $\underline{H} \approx jx$ , si  $x \rightarrow \infty$ ;  $\underline{H} \approx \frac{1}{jx}$ ; si  $x = 1$ ;  $\underline{H} = \frac{1}{3}$  (1,5 point). D'où le diagramme ;



(1 points)



(0,5 point)

D-I-2 : Avec  $j \cdot \omega = d(\ ) / dt$ , on obtient :  $\frac{d^2 v_s}{dt^2} + 3 \cdot \omega_0 \cdot \frac{dv_s}{dt} + \omega_0^2 v_s = \omega_0 \cdot \frac{dv_e}{dt}$  (2 points)

D-II : Oscillateur quasi-sinusoïdal

D-II-1 : Amplificateur opérationnel 'parfait' ou 'idéal'  $\Rightarrow i^- = i^+ = 0$  (0,25 point) et  $Z_S = 0$  (0,25 point).

Fonctionnement linéaire  $\Rightarrow V^+ = V^-$  (0,5 point)

D-II-2 :  $v_e = \frac{R_1 + R_2}{R_1} \cdot v_s$  (1,5 point)

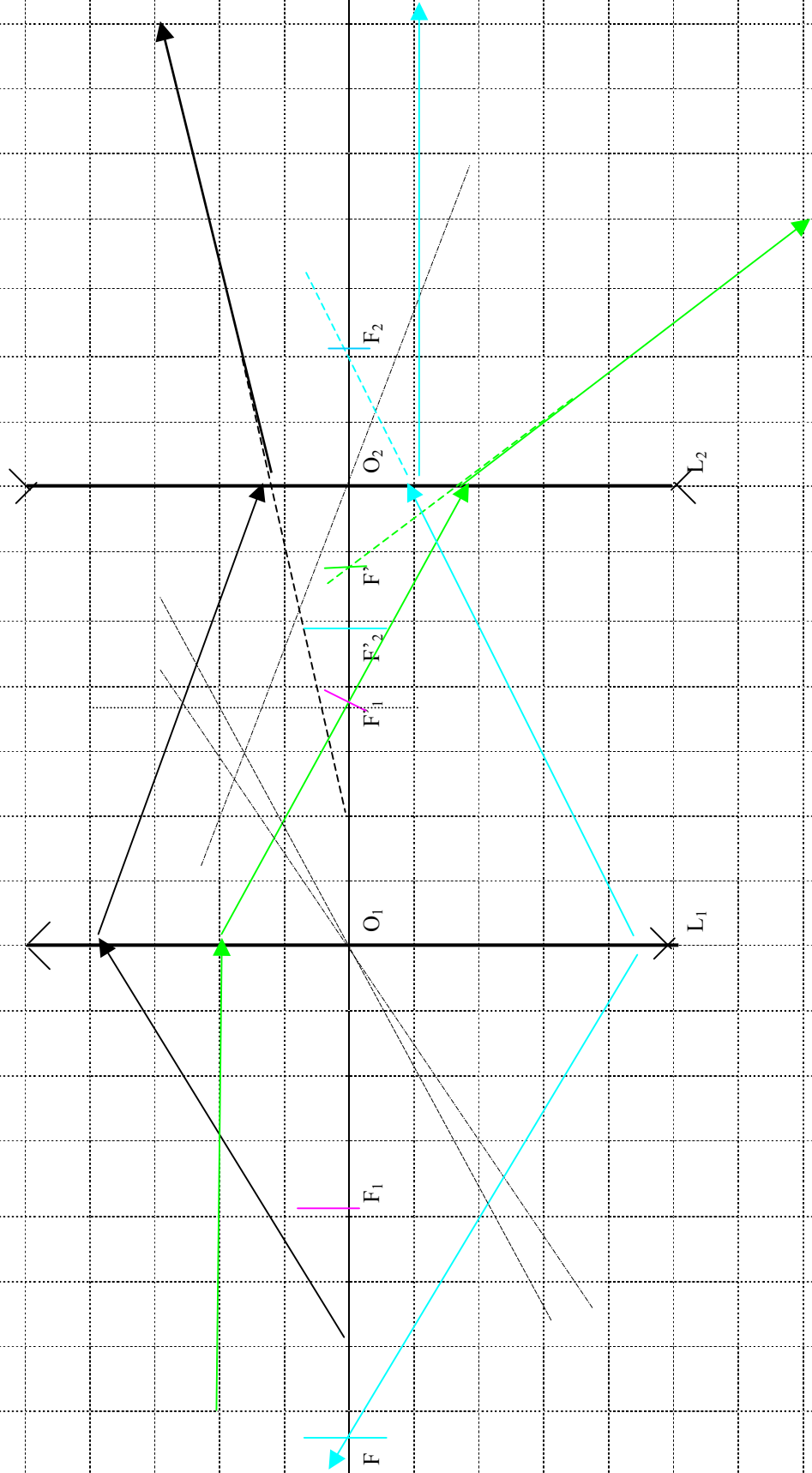
D-II-3-a : L'équation différentielle suivie par  $v_s(t)$  est :

$$\frac{d^2 v_s}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \cdot \left[ 1 - Q \left( \frac{R_1 + R_2}{R_1} \right) \right] \cdot \frac{dv_s}{dt} + \omega_0^2 \cdot v_s = 0 \quad (1,5 \text{ point})$$

D-II-3-b : Si :  $1 = Q \left( \frac{R_1 + R_2}{R_1} \right)$ , alors le régime est sinusoïdal. (1 point)

D-II-3-c : Si  $1 - Q \left( \frac{R_1 + R_2}{R_1} \right)$  est strictement négatif, alors la solution diverge (0,5 point) et

l'amplificateur opérationnel fonctionne en saturation (0,5 point).





BAREME (sur un total de 60)

<u>A-I-1</u> :	1 point	Total A-I : 5 points	Total A : 16 points	
<u>A-I-2</u> :	0,5 point			
<u>A-I-3-a</u> :	1 point			
<u>A-I-3-b</u> :	0,5 point			
<u>A-I-4-a</u> :	1,5 point			
<u>A-I-4-b</u> :	0,5 point			
<u>A-II-1</u> :	1 point	Total A-II : 11 points		
<u>A-II-2-a</u> :	3,5 points			
<u>A-II-2-b</u> :	1,5 points			
<u>A-II-3</u> :	3 points			
<u>A-II-4</u> :	1 point			
<u>A-II-5</u> :	1 point			
<u>B-I-1</u> :	1 point	Total B-I : 3,5 points		Total B : 16 points
<u>B-I-2</u> :	1 point			
<u>B-I-3</u> :	1,5 point			
<u>B-II-1</u> :	2 points	Total B-II : 6,5 points		
<u>B-II-2</u> :	2 points			
<u>B-II-3</u> :	0,5 point			
<u>B-II-4</u> :	2 points			
<u>B-III-1</u> :	1 point	Total B-III : 6 points		
<u>B-III-2</u> :	1,5 point			
<u>B-III-3</u> :	1,5 point			
<u>B-III-4</u> :	2 points			
<u>C-I-1</u> :	0,5 point	Total C-I : 8,5 points	Total C : 15 points	
<u>C-I-2</u> :	0,5 point			
<u>C-I-3</u> :	1 point			
<u>C-I-4</u> :	2,5 points			
<u>C-I-5</u> :	2,5 points			
<u>C-I-6</u> :	1,5 point			
<u>C-II-1</u> :	0,5 point	Total C-II : 6,5 points		
<u>C-II-2</u> :	3,5 points			
<u>C-II-3</u> :	1,5 point			
<u>C-II-4</u> :	0,5 point			
<u>C-II-5</u> :	0,5 point			
<u>D-I-1-a</u> :	2 points	Total D-I : 7 points		Total D : 13 points
<u>D-I-1-b</u> :	3 points			
<u>D-I-2</u> :	2 points			
<u>D-II-1</u> :	1 point	Total D-II : 6 points		
<u>D-II-2</u> :	1,5 point			
<u>D-II-3-a</u> :	1,5 point			
<u>D-II-3-b</u> :	1 point			
<u>D-II-3-c</u> :	1 point			

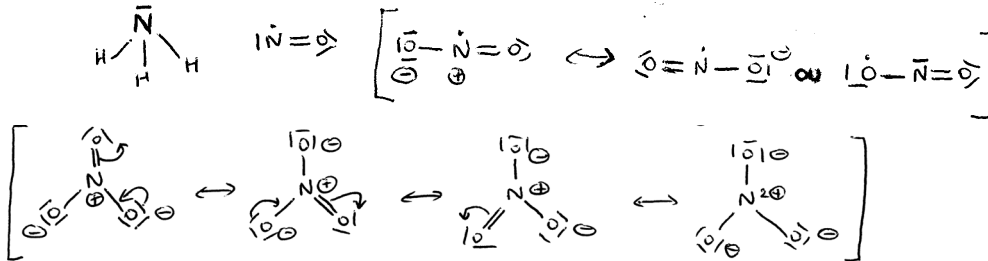


## ETUDE DE QUELQUES COMPOSES AZOTES (corrigé)

### I) Généralités (11,5 points)

1)  $1s^2 2s^2 2p^3$  2<sup>e</sup> ligne et 15<sup>e</sup> colonne

2)



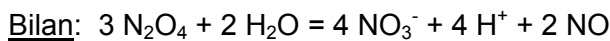
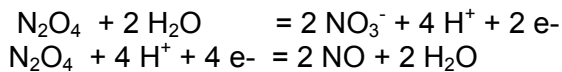
(Si une seule formule est donnée pour  $\text{NO}_3^-$  à la question 2, mais que plusieurs sont données à la question 3, mettre les points à la qst. 3.)

3) L'ion  $\text{NO}_3^-$  étant une « moyenne » entre ces formules mésomères, les 3 angles sont égaux à  $120^\circ$  et les 3 liaisons ont même longueur.

4)  $\text{NO}_2$  possède un électron célibataire et a donc tendance à se dimériser pour donner  $\text{N}_2\text{O}_4$

5)  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2)$   
 $\Delta_r H^\circ (= -54,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) < 0$  donc **exothermique**

6)  $\text{NO} : +\text{II}$      $\text{NO}_3^- : +\text{V}$      $\text{N}_2\text{O}_4 : +\text{IV}$



7) pot catalytique

### II) Solutions aqueuses (8,5 points)

1) bases, nucléophiles, ligands et complexants sont acceptés.

2) Dien est tridenté car peut se lier à un cation métallique par trois doublets non liants des 3 N.

$\text{Y}^{4-}$  est hexadenté (2 N + 4 O)

3)  $\text{M}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MY}^{2-}$  (M = Ca ou Mg)

4)

5) a) Electrode de mesure : électrode de verre.  
 Electrode de référence : au calomel saturée (par exemple)

b)  $v_1 = c_a \cdot v_a / c_b = 10 \text{ mL}$   
 Les autres équivalences sont donc à 20, 30 et 40 mL.

c) - Le premier saut de pH n'est pas observé car la différence entre les 2 premiers  $\text{pK}_a$  est trop faible.

- Le 4<sup>ème</sup> saut n'est pas observé car  $\text{pK}_{a4}$  est trop élevé (ou justification équivalente).

0,5 + 0,5

4 x 0,5

1,5 (3 formes suffisent)

0,5 + 0,5 + 0,5

0,5

0,5  
0,5 + 0,5

1,5

3 x 0,5

0,5

0,5 + 0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

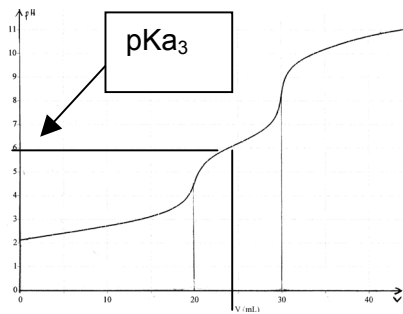
0,5

0,5

0,5

0,5

d) (les valeurs du pH ne sont pas demandées)



0,5 + 0,5 (2 sauts)  
0,5 (volumes)  
1 (pKa<sub>3</sub>)

### III) Cinétique chimique (18 points)

1) a)  $v = k [\text{Cu}(\text{Dien})^{2+}]^\alpha [\text{EDTA}]^\beta$

0,5

b)  $[\text{EDTA}]_0 \gg [\text{Cu}(\text{Dien})^{2+}]_0$  donc  $[\text{EDTA}] \approx \text{constante}$   
 $v = k_{\text{app}} [\text{Cu}(\text{Dien})^{2+}]^\alpha$  avec  $k_{\text{app}} = k [\text{EDTA}]_0^\beta$   
 on pourra déterminer  $\alpha$ .

0,5 + 0,5  
0,5  
0,5

c) On suppose  $\alpha = 1$ . On a alors, après intégration de l'équation différentielle :  $\text{Ln } C = \text{Ln } C_0 - k_{\text{app}} t$

1 (0,5 si pas d'éq. différentielle)

Tracé de la courbe : - axes avec grandeurs et unités  
 - courbe bien étalée  
 - tracé

1  
1  
1  
0,5

Conclusion : droite donc  $\alpha = 1$

d)  $k_{\text{app}} = - \text{pente} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

$t_{1/2}$  peut être déterminé graphiquement : c'est la valeur de  $t$  pour laquelle  $C = C_0/2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Soit  $\text{Ln } C = -3 \text{ Ln } 10 = -6,90$   
 On lit  $t_{1/2} = 23 \text{ s}$ .  
 (Ou  $t_{1/2} = \text{Ln } 2 / k_{\text{app}}$  : 1pt pour la démonstration et 0,5 pt pour le calcul).

1 (0 si unité fausse)

1  
0,5

2)  $t_{1/2} = \text{Ln } 2 / k_{\text{app}} = \text{Ln } 2 / (k [\text{EDTA}]_0^\beta)$  Donc  $t_{1/2} [\text{EDTA}]_0^\beta = \text{cste}$   
 D'après les données du tableau, auxquelles on peut rajouter les données de la question 1. On a  $t_{1/2} [\text{EDTA}]_0 \approx \text{cste}$  donc  $\beta = 1$

1,5

3) a)  $K_{a3} = \frac{h \cdot [\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$  et  $[\text{EDTA}]_0 = [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ . On en tire :

$$[\text{HY}^{3-}] = \frac{K_{a3} [\text{EDTA}]_0}{h + K_{a3}} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{h [\text{EDTA}]_0}{h + K_{a3}}$$

1 + 1

b) i)  $k_{\text{app}} = \frac{k_2 h + k_1 K_{a3}}{h + K_{a3}} [\text{EDTA}]_0$

0,5

ii)  $h/K_{a3}$  est au moins égal à  $10^{-4,9}/10^{-6,2}$  soit  $10^{1,3}$ . On peut donc considérer que  $h \gg K_{a3}$  :  
 D'où  $A = k_2 [\text{EDTA}]_0$  et  $B = k_1 K_{a3} [\text{EDTA}]_0$

1  
0,5 + 0,5

iii) En traçant  $k_{\text{app}}$  en fonction de  $1/h$  on doit trouver une droite de pente  $B$  et d'ordonnée à l'origine  $A$ . Connaissant  $[\text{EDTA}]_0$  et  $K_{a3}$  on en déduira  $k_1$  et  $k_2$ .

1

c)  $k_1 \gg k_2$  donc  $\text{HY}^{3-}$  est plus réactif que  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .

0,5

$\text{Cu}(\text{Dien})^{2+}$  chargé, réagit mieux avec  $\text{HY}^{3-}$  plus chargé que  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (alors que  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  est majoritaire dans cet intervalle de pH.  $\text{Y}^{4-}$  est très chargé mais ultraminoritaire à ce pH.  $\text{H}_4\text{Y}$  et  $\text{H}_3\text{Y}^-$  ne sont pas assez chargés.

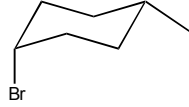
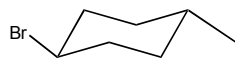
1

#### IV) Chimie organique (22 points)

##### 1) Préliminaire

a) benzène + 3 H<sub>2</sub> = cyclohexane ou C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 3 H<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

b) 2 stéréoisomères (pas de C\*) diastéréoisomères



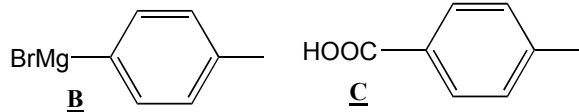
trans 1-bromo-4-méthylcyclohexane

cis 1-bromo-4-méthylcyclohexane

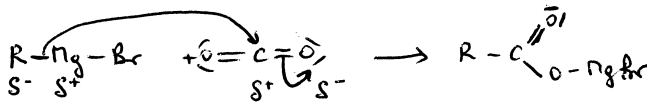
(en supposant que -CH<sub>3</sub> est plus gros) (on acceptera la réponse: Br plus gros)

##### 2) Etude de la synthèse

a)



b) CO<sub>2</sub> solide (neige carbonique ou carboglace)



L'intérêt du milieu acide est de ne pas obtenir d'hydroxyde de magnésium, solide insoluble, ce qui permettra de séparer plus facilement la phase aqueuse de la phase organique.

c) mesure de T<sub>fusion</sub> (au banc Kofler) ou tracé d'un spectre IR.

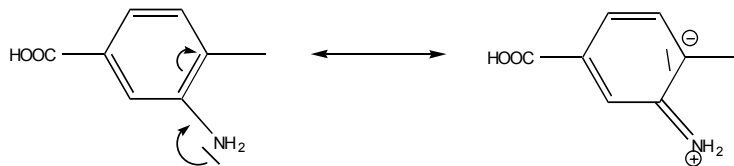
d) Fe = Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>

D + 7 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup> = E + 2 H<sub>2</sub>O

Bilan : D + 3 Fe + 7 H<sup>+</sup> = E + 2 H<sub>2</sub>O + 3 Fe<sup>2+</sup>

e) réaction acido basique

f)

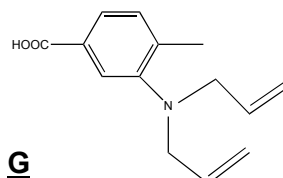


Le doublet non liant est moins disponible donc F moins bon nucléophile.

g) Par distillation (fractionnée) (distillation seul accepté)

h)

(Le dérivé halogéné donne un carbocation stabilisé par délocalisation électronique. Le mécanisme est donc plutôt S<sub>N</sub>1. On



G

1

0,5 + 0,5

1 + 1

0,5 + 0,5

0,5 + 1

0,5

1

1

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

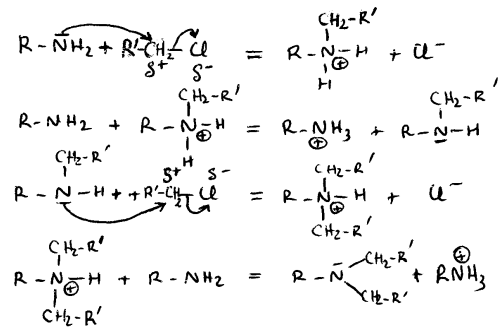
0,5

0,5

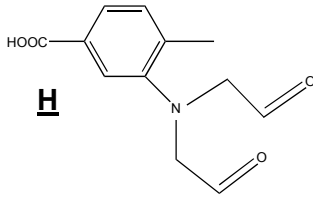
0,5

1 (pour G)

acceptera cependant le mécanisme ci-dessous.)



i) Ozonolyse réductrice (= ozonation suivie d'hydrolyse réductrice)



On obtient également le méthanal

En l'absence de Zn, les fonctions aldéhydes de **H** auraient été transformées en fonction acide carboxylique et à la place du méthanal on aurait obtenu CO<sub>2</sub>.

j) **I** possède 3 carbones asymétriques ayant des substituants différents d'où  $2^3 = 8$  stéréoisomères.



2

0,5 + 0,5

1

0,5

0,5

0,5

1 (dont 0,5 pour :substituants différents)

1