

CENTRALE 2006 - PSI - PHYSIQUE-CHIMIE

Merci d'adresser toutes remarques à : jeanfyves.poirier@free.fr

IA1 H : (1s)¹ O : (1s)²(2s)²(2p)⁴ **IA2** Structure type AX₂E₂, tétraédrique. Angle H-O-H légèrement plus faible que dans le tétraèdre à cause de l'encombrement plus important des doublets libres de O.

IA3 Le moment dipolaire s'écrit $\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = 2|p_1| \cos(105/2) \vec{u} \Rightarrow |p_1| = |p_{O-H}| = 5,01 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 1,52 \text{ D}$

IB1 Cette concentration molaire volumique donne une concentration massique de sel de $c_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} = 500 \cdot (23 + 35,5) \cdot 10^{-3} = 29,25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, donc une variation de volume négligeable de l'eau au moment de la dissolution. En utilisant $n_i = \frac{m_i}{M_i} \cdot N_A$



$$n_1 = \frac{10^3}{18 \cdot 10^{-3}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,34 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ et } n_2 = 500 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,01 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$$

IB2 $[\alpha_o] = \left[\frac{P_1}{n_1 \cdot \epsilon_o \cdot E} \right] = \frac{I \cdot T \cdot L^{-2}}{L^{-3} \cdot I \cdot T \cdot L^{-2}} = L^3$ en notant l'intensité 'I'. α_o est un volume, mesuré en m³.

IB3 Le milieu est linéaire, et on note l'effet de la température s'opposant à l'alignement des dipôles selon la direction du champ E.

IB4 $\frac{P_1}{\epsilon_o \cdot E} = n_1 \cdot \alpha_o$; $\frac{P_{\text{Na}}}{\epsilon_o \cdot E} = n_2 \cdot \alpha_{\text{Na}}$; $\frac{P_{\text{Cl}}}{\epsilon_o \cdot E} = n_2 \cdot \alpha_{\text{Cl}} \Rightarrow$ ici $n_1 \cdot \alpha_o = 11,6$ $n_2 \cdot \alpha_{\text{Na}} = 8,4 \cdot 10^{-4}$
 $n_2 \cdot \alpha_{\text{Cl}} = 1,1 \cdot 10^{-2}$

La polarisation d'orientation est beaucoup plus importante que la polarisation électronique.

IB5a En régime statique, $\vec{P} = \epsilon_o \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} \approx \vec{P}_1 = n_1 \alpha_o \epsilon_o \vec{E} \Rightarrow \epsilon_r - 1 = n_1 \alpha_o \Rightarrow \epsilon_r = 1 + n_1 \alpha_o$

IB5b $\vec{P} \cdot (1 + j\omega\tau) = \epsilon_o \cdot (\epsilon_r - 1) \vec{E} \Rightarrow \epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_o \cdot E} = 1 + \frac{\epsilon_r - 1}{1 + j\omega\tau} = 1 + \frac{\epsilon_r - 1}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot (1 - j\omega\tau)$ soit

$$\epsilon_r' = 1 + \frac{\epsilon_r - 1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \epsilon_r'' = \frac{1 - \epsilon_r}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega\tau$$

IB5c Allures

f	1kHz	1MHz	1GHz
ϵ_r'	12,6	12,6	12,6
ϵ_r''	$-7,3 \cdot 10^{-7}$	$-7,3 \cdot 10^{-4}$	-0,73

L'absorption commence à se faire sentir vers 1GHz. Elle est maximale à $\omega = 1/\tau = 10^{11} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. (difficile de conclure pour un étudiant de PSI)

IC1 $[\text{Cl}^-] = \frac{20}{35,5} = 0,56 \text{ mol/l}$

Le début de précipitation a lieu quand $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$.

Celle de Ag_2CrO_4 débute si $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Le chlorure d'argent précipite donc en premier, et ce, dès le début de l'ajout des ions argent. Quand la précipitation de Ag_2CrO_4 commence,

$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+_{\text{début}}]} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale : on peut donc considérer que tous les ions chlorure ont précipité lors de l'apparition de la coloration orange.

IC2 L'hydroxyde d'argent commence à précipiter quand $[\text{OH}^-] = \frac{K_{s2}}{[\text{Ag}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ quand

Ag_2CrO_4 précipite, soit un pH=10,9. La concentration en ion argent augmentant au cours du dosage, c'est la valeur de pH la plus faible pouvant donner précipitation. Le pH étant de 8, il n'y a pas précipitation.

PH=8 > pKa+1 : la forme basique est majoritaire.

IC3 Quand Ag₂CrO₄ précipite, AgBr n'a pas précipité si la concentration en ions Br⁻ est inférieure à

$$[\text{Br}^-]_{\text{lim}} = \frac{K_{s3}}{[\text{Ag}^+]_{\text{lim}}} = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l, valeur très faible. Si il y en a plus, le bromure d'argent aura aussi}$$

précipité avant le 'signal' d'équivalence, l'apparition de la couleur orange.

$$\text{Ainsi : } [\text{X}^-] \cdot V_o = C \cdot V \Rightarrow [\text{X}^-] = \frac{37,1}{(107,9 + 14 + 3 \cdot 16)} \cdot \frac{37,8}{15} = 0,55 \text{ mol/l}$$

Chlorinité : dans un litre d'eau salée, il y a 19,5 * 15 / 15,3 = 19,1 g/kg d'eau.

IC4 Pour une solution à 35g/kg : chlorinité 35,3 * (0,5459 + 8,42 * 10⁻⁴) = 19,41 g/kg

Les proportions étant les mêmes, la salinité est 35,000 * 19,1 / 19,41 = 34,44 g/kg

$$\text{ID1 } m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -6\pi\eta r_i \cdot \vec{v}_i \pm z_i \cdot e \cdot \vec{E} \Rightarrow \vec{v}_i = \pm \frac{z_i \cdot e \cdot \vec{E}}{6\pi\eta r_i} + A_i \cdot \exp(-t / \tau_i), \quad \tau_i = \frac{m}{6\pi\eta r_i}, \text{ le coefficient } A_i \text{ dépendant}$$

des conditions initiales. Après quelques τ_i , la vitesse vaut $\vec{v}_{i, \text{lim}} = \pm \frac{z_i \cdot e \cdot \vec{E}}{6\pi\eta r_i}$.

ID2a Il faut éviter la polarisation des électrodes.

ID2b La vitesse des porteurs doit être considérée égale à la vitesse limite : il faut donc que sa période T soit très grande devant le plus grand des temps caractéristiques τ_i . T = 10³ s convient parfaitement.

ID2c $R = \frac{1}{\gamma A}$ **ID2d** Le champ électrique est uniforme en négligeant les effets de bord.

$$E = \frac{U}{l} = \frac{R |I|}{l} = \frac{1}{\gamma A} \cdot \frac{|I|}{l} = \frac{|I|}{\gamma A} \Rightarrow \gamma = \frac{|I|}{E \cdot A}$$

$$\text{ID2e } |I| = |j| \cdot A = A \cdot \sum_i (\pm z_i \cdot e \cdot n_i \cdot v_{i, \text{lim}}) = F A \cdot \sum_i (c_i z_i |v_{i, \text{lim}}|)$$

$$\text{ID2f } |j| = \gamma |E| \Rightarrow \gamma = \frac{F \cdot \sum_i (c_i z_i |v_{i, \text{lim}}|)}{|E|} = F \sum_i (c_i z_i \frac{|v_{i, \text{lim}}|}{|E|}) = \frac{F e}{6\pi\eta} \sum_i \frac{z_i^2 \cdot c_i}{r_i}$$

ID3 La viscosité ne varie quasiment pas, et la masse volumique ne varie que de quelques millièmes pour le domaine de salinité étudié. D'après les données de la question ID2f, la conductivité est donc proportionnelle à la salinité S.

ID4a Le coefficient de proportionnalité entre conductivité et salinité n'est pas connu (effets de bords entre autres).

ID4b Pour la solution étalon utilisée, K₁₅=1 et $S = S_{\text{étalon}} = \sum_{k=0}^5 a_k = 35,000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$\text{IIA1 } \text{div}(\vec{j}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \text{div}(\gamma \vec{E}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \gamma \cdot \frac{\rho}{\epsilon} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \text{ soit } \tau' = \frac{\epsilon}{\gamma} \rightarrow \tau' = 1,79 \cdot 10^{-10} \text{ s. Ce temps est très}$$

inférieur à la période T = 10⁻⁶ s : la densité volumique de charge disparaît en un temps négligeable devant la période : elle peut être considérée nulle en permanence à ces fréquences.

$$\text{IIA2 } \vec{\text{rot}}(\vec{B}) = \mu_o \gamma \vec{E} + \mu_o \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \text{ avec comme ordres de grandeur } \left| \mu_o \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right| \approx \mu_o \epsilon \omega |E|. \text{ Comme}$$

$$\tau' = \frac{\epsilon}{\gamma} \ll T \Rightarrow \gamma \gg \epsilon \cdot f = \frac{\epsilon \cdot \omega}{2\pi}, \text{ le terme de conduction est majoritaire. En formant } \vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}}(\vec{B})), \text{ on obtient}$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_o \gamma} \Delta \vec{E} \text{ (équation de diffusion).}$$

$$\text{IIB1 } \vec{E} = E_o \cdot \exp(i(\omega t - kz)) \vec{e}_x, \vec{B} = \frac{\vec{u}_z \wedge \vec{E}}{c} \text{ et } \vec{B} = \frac{E_o}{c} \cdot \exp(i(\omega t - kz)) \vec{e}_y \Rightarrow B_o = \frac{E_o}{c}$$

$$\text{IIB2 } \langle \vec{P} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}^*}{\mu_o} \right) = \frac{E_o^2}{2\mu_o \cdot c} \vec{e}_z = \frac{\epsilon_o c E_o^2}{2} \vec{e}_z$$

IIIB3 On cherche dans l'eau une solution sous la forme d'onde plane $\vec{E} = t.\vec{E}_o.\exp(i(\omega t - k_t z))$. En l'injectant dans l'équation obtenue au II A2 $-k_t^2 = i\omega\mu_o\gamma \Rightarrow k_t = \pm \frac{1-i}{\delta}$. Seule la solution avec le signe '+' donne une onde se propageant selon Oz.

IIIB4 Le champ électrique est tangentiel, donc continu : $\vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t$.

Il n'y a pas de courants superficiels, donc le champ magnétique est aussi continu : $\vec{B}_i + \vec{B}_r = \vec{B}_t$, soit

$$\frac{\omega}{c}\vec{u}_z \wedge (\vec{E}_i - \vec{E}_r) = \frac{1-i}{\delta}\vec{u}_z \wedge \vec{E}_t \Rightarrow \alpha(\vec{E}_i - \vec{E}_r) = \vec{E}_t. \text{ Ainsi, } r = \frac{\alpha-1}{\alpha+1}, t = \frac{2\alpha}{\alpha+1}$$

IIIB5 $\vec{E}_t = \frac{2\alpha}{\alpha+1}.E_o.\exp\left(-\frac{z}{\delta}\right).\exp\left(i\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right)\right)\vec{e}_x \rightarrow v_\phi = \omega\delta$ dépendant de la pulsation : il y a dispersion.

$\vec{B}_t = \frac{1-i}{\delta\omega} \frac{2\alpha}{\alpha+1}.E_o.\exp\left(-\frac{z}{\delta}\right).\exp\left(i\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right)\right)\vec{e}_y$, déphasé par rapport au champ électrique.

$$\text{IIIB6 } \langle \vec{P}_t \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\frac{\vec{E}_t \wedge \vec{B}_t^*}{\mu_o} \right) = 4c\epsilon_o \cdot \frac{\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha + 2} E_o^2 \cdot \exp\left(-\frac{2z}{\delta}\right) \vec{e}_z$$

$$\text{IIIB7 } T_{z=0} = \frac{\langle P \rangle}{\langle P \rangle_{z=0}} \text{ soit } T = \frac{8\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha + 2}. \text{ En } z=10m \quad T_{z=10m} = \frac{\langle P_t \rangle_{z=10m}}{\langle P \rangle_{z=0}} \text{ soit}$$

$$T_{z=10m} = \frac{8\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha + 2} \cdot \exp\left(-\frac{2z}{\delta}\right)$$

f	1kHz	1MHz
α	$1,67.10^{-4}$	$5,27.10^{-3}$
$\delta(m)$	7,96	0,25
$T(z=0)$	$6,68.10^{-4}$	0,021
$T(z=10m)$	5.10^{-5}	$3,8.10^{-37}$

Dans ce domaine de fréquence, les ondes EM ne sont pas correctement transmises dans l'eau, à partir de l'air.

IIIA1 Approximation acoustique : perturbation de pression très faible devant la valeur au repos, qui sera considérée comme un infiniment petit d'ordre un par rapport à la pression.

L'évolution est supposée adiabatique réversible. On obtient (voir cours) $\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - \rho_o X_s \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = 0$.

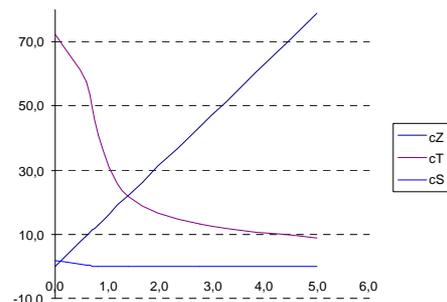
IIIA2 $c = \sqrt{\frac{1}{\rho_o X_s}}$ D'un gaz à (T,P) normales à un liquide, la masse volumique passe de 1 à 10^3 kg.m^{-3} en ordre de grandeur, alors que X_s passe lui de 10^{-5} à 10^{-10} Pa^{-1} dans les mêmes conditions. L'effet de X_s est donc prépondérant.

IIIA3 Voir cours $c = \sqrt{\frac{\gamma P_o}{\rho_o}} = 347 \text{ m.s}^{-1}$ à 300K.

IIIA4a $c(T = 0^\circ\text{C}, S = 35 \text{ g.kg}^{-1}) - 1449,2 = 1,58.10^{-6} \cdot p = 1,58.10^{-6} \cdot \rho_o g z$. (Courbe cZ)

IIIA4b $c(T = 0^\circ\text{C}, p = 0) - 1449,2 = 1,34 \cdot (S - 35)$, avec $S \approx 36,3 \text{ g.kg}^{-1}$ à $z=0$, ce qui donne un écart de célérité de $1,7 \text{ m.s}^{-1}$, $S \approx 35 \text{ g.kg}^{-1}$ à $z=1000\text{m}$, puis varie très peu jusqu'à 4000m. L'effet de la salinité est donc négligeable devant celui de p. (courbe cS)

IIIA4c En moins de 1000m, la température passe de 20°C à 5°C , puis ne baisse que de 3°C sur les derniers 3000m. Un relevé pas très précis donne environ 20°C en surface, 15°C à 600m, 10°C à 820m, 5°C à 1400m et 3°C à 2760m.



Avec $c(T, S = 35 \text{g.kg}^{-1} p = 0) = 1449,2 + 4,6T - 0,055T^2 + 0,00029T^3$, on obtient la courbe cT .

IIIA4d L'effet de la température est prépondérant pour les couches supérieures ($z < 1500 \text{m}$), et celui de la pression l'est au delà, dans les couches inférieures.

IIIB1 La durée de parcours est

$$\Delta t = \frac{AM}{c_1} + \frac{MB}{c_2} = \frac{\sqrt{y_A^2 + x_M^2}}{c_1} + \frac{\sqrt{y_B^2 + (x_B - x_M)^2}}{c_2}$$

Elle est extrême si

$$\frac{d(\Delta t)}{dx_M} = 0 \Rightarrow \frac{1}{c_1} \frac{x_M}{AM} = \frac{1}{c_2} \frac{x_B - x_M}{MB} \Leftrightarrow \frac{\sin(\theta_1)}{c_1} = \frac{\sin(\theta_2)}{c_2}$$

IIIB2a Il y a conservation du rapport $\frac{\sin(\theta)}{c}$.

IIIB2bi $z < 1 \text{Km}$: $c(0) = 1527 \text{m/s}$,
 $c(1000 \text{m}) = 1493 \text{m/s}$ d'où $\beta = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{m}^{-1}$,
 $c_0 = 1527 \text{m/s}$.

$z > 1 \text{Km}$: $c(4000 \text{m}) = 1523 \text{m/s}$
d'où $\beta = -6,7 \cdot 10^{-6} \text{m}^{-1}$ et $c_0 = 1503 \text{m/s}$.

IIIB2bii Dans les deux cas $\beta z \ll 1$.

IIIB2biii $\frac{\sin(i)}{c} = \frac{\sin(45^\circ)}{c_0} = \frac{dx}{\sqrt{dx^2 + dz^2}} \cdot \frac{1}{c_0 \cdot (1 - \beta z)}$. Soit

$$2 \cdot dx^2 = (1 - \beta z)^2 \cdot (dx^2 + dz^2) \Leftrightarrow 1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = \frac{2}{(1 - \beta z)^2}$$

IIIB2biv Dans le domaine $z < 1000 \text{m}$:

$$2 \cdot dx^2 = (1 - \beta z)^2 \cdot (dx^2 + dz^2) \Leftrightarrow \left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = \frac{2}{(1 - \beta z)^2} - 1 \approx 1 + 4\beta z \Rightarrow \frac{dz}{dx} \approx 1 + 2\beta z \text{ soit}$$

$$z(x) = \frac{1}{2\beta} \cdot (\exp(2\beta x) - 1) \text{ avec } z(x=0) = 0, \text{ et } x_{\text{lim}} = \frac{1}{2\beta} \cdot \ln(1 + 2\beta z_{\text{lim}}), \text{ d'où } x_{\text{lim}}(z_{\text{lim}} = 1000 \text{m}) = 979 \text{m comme}$$

limite de validité.

Dans le domaine $z > 1000 \text{m}$: la forme de la solution est la même, avec une valeur de β différente (ici négative), et comme condition à la limite $z = z_{\text{lim}}$ pour $x = x_{\text{lim}}$

soit $z(x) = -\frac{1}{2\beta} + B \cdot \exp(2\beta x)$ et $B = -74620 \text{m}$: allure globale

IIIB2bv Le gradient thermique est maximum en fin d'après-midi dans l'eau. L'onde issue de $z > 0$, se propageant vers le haut, peut subir une réflexion totale Et n'être donc pas perçue par les navires de surface.

En notant $z_{\text{émis}}$ la cote, θ l'angle d'incidence au lieu d'émission, et z_{min} la cote où a lieu la réflexion totale de l'onde acoustique, on a $c(z_{\text{min}}) = c(z_{\text{émis}}) / \sin(\theta)$, relation qui détermine z_{min} . Il y a réflexion totale si on obtient $z_{\text{min}} > 0$.

IIIC1 Toujours pour l'étude dans le plan xOz , on a c qui augmente si z varie à partir de cette position. La concavité du 'rayon' acoustique est donc dirigée vers cette valeur de z .

IIIC1 On retrouve le comportement des fibres optique à gradient d'indice. On a ici un guide d'ondes acoustiques.

IVA1 Mn au degré d'oxydation VII. Structure électronique $(\text{Kr})(4s)^2(3d)^5$. Au degré VII, on retrouve la structure électronique du krypton.

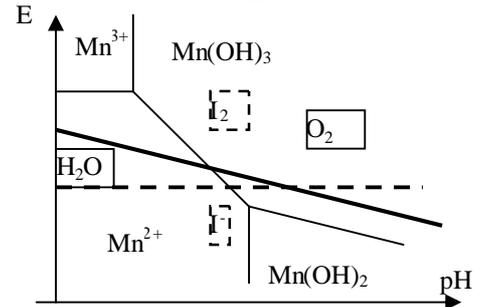
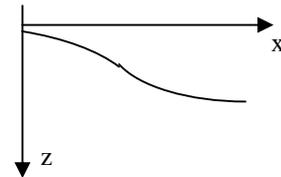
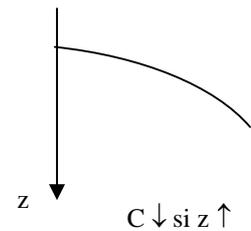
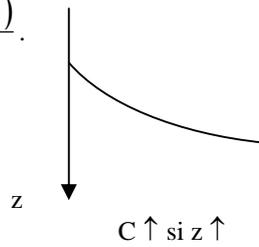
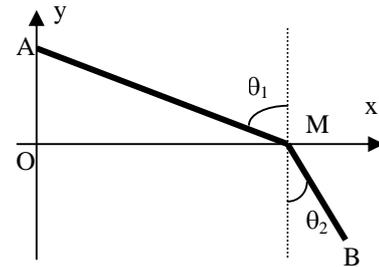
IVA2 Diagramme : frontière $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à $E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$ et pour I_2/I^-

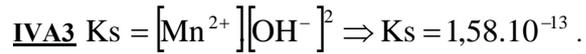
$$E = E^\circ + 0,03 \cdot \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]}$$

A la frontière, avec la convention imposée

$$2 \cdot [\text{I}_2] = [\text{I}^-], c_0 = [\text{I}_2] + [\text{I}^-] \Rightarrow [\text{I}_2] = c_0/3, [\text{I}^-] = 2c_0/3$$

soit $E = 0,676 \text{V}$

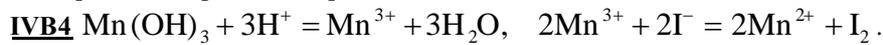




IVB1 Il faut éviter que Mn^{2+} ne soit oxydé par le dioxygène de l'air.



IVB3 $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_3$. Le précipité marron est l'hydroxyde de manganèse III. La cinétique lente impose ce temps d'attente.



IVB5 Le chlorure de manganèse en excès apporte des ions Mn^{2+} en excès qui ne réagissent pas par la suite. On est ainsi assuré d'avoir réduit tout le dioxygène présent. Il suffit qu'il y ait suffisamment d'ions iodure pour réduire Mn^{3+} .

IVB6 O_2 n'oxyde pas Mn^{2+} en milieu acide.

IVB7 La réaction de dosage $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ donne à l'équivalence $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{utilisé}} = 2n(\text{I}_2)_{\text{formé}}$, soit, avec les réactions précédentes $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{utilisé}} = 4 \cdot n(\text{O}_2) \Rightarrow c(\text{O}_2) = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 10,2 \text{ mg/L}$. Cette eau est donc excellente, du point de vue oxygénation...