

PC
Physique · Modélisation · Chimie
2018

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

Virgile ANDREANI
ENS Ulm

Claire BESSON
enseignant-chercheur à l'université

Émilie FREMONT
professeur en CPGE

Raphaël GALICHER
enseignant-chercheur à l'université

Jérôme LAMBERT
enseignant-chercheur à l'université

Henri LASTAKOWSKI
ENS Lyon

Augustin LONG
ENS Lyon

Tom MOREL
professeur en CPGE

Louis SALKIN
professeur en CPGE

Christelle SERBA
professeur en CPGE

Vincent WIECZNY
ENS Lyon

Sommaire thématique de physique

2015 – 2018

CCP MP Physique				••	•		•				••	••	••
CCP MP Physique et Chimie	••	••			•		••				•	•	
CCP PC Physique	•	•			••		•••	••			••	••	••
CCP PC Modélisation Phys-Chimie	•	•		•									
CCP PSI Physique et Chimie	••	•		•	•••	•	•	•	•	•	••	•	
CCP 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	

Sommaire

		Énoncé	Corrigé
CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES			
Physique	Procédés physiques de transmission d'un signal. <i>optique géométrique, propagation d'onde, électromagnétisme, mécanique</i>	11	24
Modélisation, Physique et Chimie	Étude d'une réaction exothermique : stabilité thermique en réacteur fermé. <i>thermodynamique, algèbre linéaire, intégration numérique</i>	41	59
Chimie	Le monoxyde de carbone. Synthèse de la (+)-lupinine et du (-)-épiquinamide. <i>orbitales moléculaires, chimie de coordination, cinétique chimique, thermodynamique, oxydoréduction, chimie organique</i>	73	90
CENTRALE-SUPÉLEC			
Physique 1	Océans, atmosphère et communications. <i>mécanique, ondes électromagnétiques, mécanique des fluides, acoustique</i>	116	123
Physique 2	De l'atome d'hydrogène aux galaxies. <i>mécanique, magnétostatique</i>	138	145
Chimie	Catalyse asymétrique. <i>chimie organique, orbitales moléculaires, chimie de coordination, solutions aqueuses, cinétique chimique, thermodynamique</i>	164	176

MINES-PONTS

Physique 1	Interaction laser plasma à haut éclairage. <i>mécanique classique, électromagnétisme, physique des plasmas</i>	198	208
Physique 2	Électrons et atomes par l'expérience. <i>électrostatique, mécanique, physique quantique, optique</i>	227	234
Chimie	Synthèse du fragment C1-C13 du Leucascandrolide A. L'iodure d'argent. <i>chimie organique, thermodynamique, cristallographie, solutions aqueuses, oxydoréduction, diagrammes E-pH</i>	248	268

POLYTECHNIQUE-ENS

Physique A	Détection d'ondes gravitationnelles par LIGO et VIRGO. <i>électromagnétisme, optique ondulatoire, mécanique classique, analyse dimensionnelle</i>	301	305
Physique B	Dynamique de lignes de tourbillon dans les fluides parfaits. <i>mécanique des fluides, magnétostatique, physique des ondes</i>	322	333
Chimie	Les oxydes d'azote. Synthèse d'un depsipeptide. <i>thermodynamique, orbitales moléculaires, cinétique chimique, chimie organique</i>	347	363

FORMULAIRES

Constantes chimiques	392
Constantes physiques	395
Formulaire d'analyse vectorielle	396
Classification périodique	400

Sommaire thématique de chimie

2015 – 2018

CCP MP Physique et Chimie	•••	••	•	••	•••	••	•••				
CCP PC Chimie	•••	•	••	•••	•		•••	••	•••	•••	••
CCP PC Modélisation Phys-Chimie											
CCP 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

SESSION 2018

PCPH003

**CONCOURS COMMUNS
POLYTECHNIQUES****ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC****PHYSIQUE****Mercredi 2 mai : 8 h - 12 h**

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.

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé d'un problème constitué de deux parties indépendantes.

Dans chaque partie, les sous-parties sont globalement indépendantes.

PROBLÈME

Procédés physiques de transmission d'un signal

Dans ce problème, on se propose d'étudier et de comparer le câble coaxial et la fibre optique comme supports de distribution de signaux. La **partie I** traite du câble coaxial. Dans la sous-partie **I.1**, on le supposera parfait, tandis que la sous-partie **I.2** visera à en affiner la modélisation. La **partie II** traite de la fibre optique. Après avoir rappelé quelques résultats généraux d'optique géométrique dans la sous-partie **II.1**, on détaillera la propagation des rayons dans la fibre à saut d'indice (sous-partie **II.2**) puis dans la fibre optique à gradient d'indice (sous-partie **II.3**), ce qui nous conduira à analyser une technique d'augmentation de la capacité de transmission : le multiplexage (sous-partie **II.4**). La sous-partie **II.5** est consacrée aux pertes associées à l'usage de la fibre optique.

Partie I – Le câble coaxial

Un câble coaxial, représenté en **figure 1**, est constitué d'un fil de cuivre cylindrique central, de rayon a , appelé âme, et d'un conducteur cylindrique creux de même axe de révolution, également en cuivre, appelé gaine et de rayon intérieur b . Un isolant occupe tout l'espace entre l'âme et la gaine. À l'entrée du câble coaxial, on place un générateur de tension, non représenté, entre l'âme et la gaine.

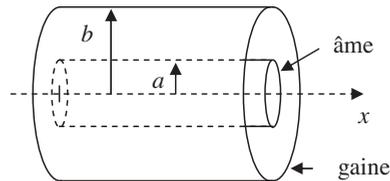


Figure 1 – Structure d'un câble coaxial

On modélise le câble coaxial, milieu continu, par une ligne électrique à constantes réparties, pour laquelle on note respectivement L et C les inductance et capacité par unité de longueur. La ligne est modélisée par une succession de tronçons élémentaires de longueur dx , considérés comme des quadripôles élémentaires auxquels sont associées une inductance $dL = L \cdot dx$ et une capacité $dC = C \cdot dx$. Le schéma électrique d'un tronçon de ligne de longueur dx est représenté en **figure 2**. Dans ce modèle, on néglige toute perte résistive. On note $i(x, t)$ et $i(x+dx, t)$ les intensités des courants dans la ligne, à l'instant t , aux abscisses respectives x et $x+dx$. On note $u(x, t)$ et $u(x+dx, t)$ les tensions entre l'âme et la gaine, à l'instant t , aux abscisses respectives x et $x+dx$. Les tensions et courants sont des signaux sinusoïdaux alternatifs de fréquence f .

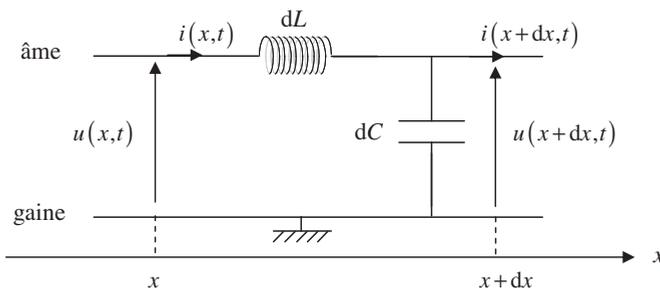


Figure 2 – Schéma électrique d'un tronçon de ligne de longueur dx

I.1 – Le câble coaxial parfait

Q1. Comment le courant circulant dans l'âme revient-il jusqu'au générateur de tension ?

Q2. Démontrer que les deux équations différentielles couplées sur u et i sont :

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial x} = -\Lambda \cdot \frac{\partial i(x,t)}{\partial t} \quad \text{et} \quad \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -\Gamma \cdot \frac{\partial u(x,t)}{\partial t}.$$

Vous considérez, notamment, que : $\frac{\partial u(x+dx,t)}{\partial t} = \frac{\partial u(x,t)}{\partial t}$ à l'ordre 0 en dx .

Par ailleurs, on rappelle que, puisque dx tend vers zéro, nous avons les relations suivantes :

$$u(x+dx,t) - u(x,t) = \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \cdot dx \quad \text{et} \quad i(x+dx,t) - i(x,t) = \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} \cdot dx.$$

Q3. Montrer que $u(x,t)$ et $i(x,t)$ obéissent à deux équations de propagation de D'Alembert.

En déduire l'expression de la vitesse de propagation v des signaux dans la ligne en fonction de Λ et Γ . Vérifier sa dimension.

Q4. On étudie les solutions des équations de D'Alembert en régime permanent sinusoïdal. La tension $u(x,t)$ correspond à la partie réelle de la tension complexe $\underline{u}(x,t)$. L'intensité $i(x,t)$ correspond à la partie réelle de l'intensité complexe $\underline{i}(x,t)$. On propose, avec j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$, des solutions complexes des équations de propagation de la forme :

$$\underline{u}(x,t) = \rho \cdot i_0 \cdot \exp(j(\omega \cdot t - k \cdot x)) - \rho \cdot i_1 \cdot \exp(j(\omega \cdot t + k \cdot x))$$

et

$$\underline{i}(x,t) = i_0 \cdot \exp(j(\omega \cdot t - k \cdot x)) + i_1 \cdot \exp(j(\omega \cdot t + k \cdot x)).$$

Vérifier que $\underline{u}(x,t)$ est compatible avec l'équation trouvée à la question **Q3**, à une condition sur v , ω et k qu'on explicitera.

Donner une interprétation physique de chacun des deux termes présents dans les expressions de $\underline{u}(x,t)$ et $\underline{i}(x,t)$.

Pour la suite, nous considérerons toujours i_0 non nul.

Q5. Donner l'expression de ρ en fonction de l'impédance caractéristique $Z_c = \sqrt{\frac{\Lambda}{\Gamma}}$.

Préciser son unité.

Q6. L'extrémité du câble, de longueur d , est fermée sur une impédance \underline{Z} . Exprimer i_1 en fonction de : i_0 , \underline{Z} , ρ , k et d .

Q7. L'impédance totale de la ligne vue depuis l'abscisse x , notée $\underline{Z}_l(x)$, a pour expression :

$$\underline{Z}_l(x) = \frac{\underline{u}(x,t)}{\underline{i}(x,t)}.$$

Donner l'expression de $\underline{Z}_l(x)$ en fonction de : \underline{Z} , ρ , k , d et x . À quelle

condition sur \underline{Z} , l'impédance $\underline{Z}_l(x)$ est indépendante de l'abscisse x ? Quelle est alors l'expression de $\underline{Z}_l(x)$? Que dire dans ce cas de i_1 et que peut-on alors conclure ?

CCP Physique PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (professeur en CPGE) ; il a été relu par Jérôme Lambert (enseignant-chercheur à l'université) et Louis Salkin (professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur les procédés de transmission d'un signal. Il est composé de deux parties indépendantes.

- La première partie, très classique, traite du câble coaxial. Dans un premier temps, on établit les équations électriques d'un câble coaxial parfait sans pertes. Puis on étudie l'atténuation d'une onde qui se propage dans un câble avec une résistance électrique. Cette partie s'appuie essentiellement sur des notions d'électrocinétique et de propagation d'ondes.
- La seconde partie, tout aussi classique, s'intéresse à la fibre optique. On étudie les propriétés d'une fibre optique à saut d'indice puis celles d'une fibre à gradient d'indice. Enfin, on caractérise différentes pertes lors de la propagation d'une onde dans une fibre optique. Cette partie repose sur les cours d'optique géométrique, de mécanique et d'électromagnétisme.

Ce problème bien construit est représentatif des épreuves posées au concours CCP. Ses deux parties sont des incontournables qu'il faut avoir vus au moins une fois pendant la prépa. Elles donnent en outre l'occasion de réviser une bonne partie des programmes de première et de deuxième année.

INDICATIONS

- 2 Écrire les lois des nœuds et des mailles.
- 6 En $x = d$, la loi d'Ohm s'écrit $\underline{u}(d, t) = \underline{Z} \underline{i}(d, t)$.
- 7 La puissance transmise est optimale lorsque toute l'onde est absorbée en sortie de la fibre.
- 17 Appliquer la loi de Descartes relative à la réfraction au niveau de l'interface gaine/cœur puis air/cœur.
- 21 Les premiers rayons sortant de la fibre ont été émis les premiers et mettent un temps T_1 à traverser la fibre. Les derniers rayons à sortir ont été émis le plus tard et mettent un temps T_2 .
- 24 Le gradient est orienté vers les indices optiques les plus grands.
- 25 L'angle φ est pris par rapport au dioptré. Faire un schéma au point M et faire apparaître dx et dy , puis exprimer $\tan \varphi$.
- 26 Les conditions aux limites sont
- $$y(0) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dy}{dx}(x = 0) = \tan \theta_0$$
- 27 Dans une fibre à gradient d'indice, il n'y a plus de réflexion totale si $y_{\max} > r_c$.
- 29 Les lois sont valables dans le cadre de l'approximation géométrique.
- 34 Chaque impureté diffuse une fraction $P\sigma/S$ de la puissance incidente.
- 36 Utiliser l'expression de l'atténuation linéique A pour déterminer la valeur numérique de $n_v \sigma$.
- 45 Écrire la continuité des champs électrique et magnétique totaux en $x = 0$. Il y a un changement de phase lors de la transmission si le rapport $\underline{E}_{02}/\underline{E}_{01}$ est complexe.
- 46 Le facteur de transmission en puissance est $T = \langle R_2 \rangle / \langle R_1 \rangle$.
- 47 Il y a un facteur de transmission en entrée et en sortie de la fibre.
- 48 Relier l'angle d'incidence limite au rayon de courbure r en travaillant dans un triangle rectangle dont l'hypoténuse est $r + r_c + r_g$.

PROCÉDÉS PHYSIQUES DE TRANSMISSION D'UN SIGNAL

1 On doit **brancher un fil ou une impédance au bout du câble coaxial** pour que le courant puisse retourner au générateur via la gaine.

2 La loi des nœuds s'écrit

$$\begin{aligned} i(x, t) &= i(x + dx, t) + i_{dC}(x + dx, t) \\ &= i(x + dx, t) + dC \frac{\partial u}{\partial t}(x + dx, t) \\ i(x, t) &= i(x + dx, t) + dC \frac{\partial u}{\partial t}(x, t) \end{aligned}$$

De même, la loi des mailles donne

$$u(x, t) = u_{dL}(x, t) + u(x + dx, t) = dL \frac{\partial i}{\partial t}(x, t) + u(x + dx, t)$$

Développons ces deux équations à l'ordre le plus bas non nul en dx , avec $dC = \Gamma dx$ et $dL = \Lambda dx$.

$$\boxed{\frac{\partial i}{\partial x} = -\Gamma \frac{\partial u}{\partial t} \quad \text{et} \quad \frac{\partial u}{\partial x} = -\Lambda \frac{\partial i}{\partial t}}$$

3 Dérivons la première équation par rapport à x et la deuxième par rapport à t

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} &= -\Gamma \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} = -\Lambda \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \\ \text{Avec } \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x}, \quad \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = -\Gamma \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \\ &= \Gamma \Lambda \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \end{aligned}$$

De la même façon, on obtient une équation équivalente pour la tension

$$\boxed{\frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = \Gamma \Lambda \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \Gamma \Lambda \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}}$$

Ces deux équations sont bien des équations de d'Alembert. On définit la vitesse de propagation v telle que $v^2 = 1/(\Gamma\Lambda)$, c'est-à-dire

$$\boxed{v = \frac{1}{\sqrt{\Gamma\Lambda}}}$$

D'après l'expression de la tension aux bornes d'une bobine,

$$[\Lambda] = \left[\frac{u_{dL}}{dx \partial i_{dL} / \partial t} \right] = \frac{V \cdot T}{L \cdot I}$$

où V est la dimension d'une tension. De même, utilisons la relation de l'intensité qui traverse un condensateur,

$$[\Gamma] = \left[\frac{i_{dC}}{dx \partial u_{dC} / \partial t} \right] = \frac{I \cdot T}{L \cdot V}$$

Par conséquent, $[1/(\Gamma\Lambda)] = L^2 \cdot T^{-2}$.

L'expression de v est bien homogène à une vitesse.

4 À partir de l'expression de \underline{u} ,

$$\frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} = -\omega^2 \underline{u} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial x^2} = -k^2 \underline{u}$$

D'après la question précédente, l'équation de d'Alembert est

$$\frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2}$$

En notation complexe, \underline{u} est solution de cette équation si

$$\boxed{k = \pm \frac{\omega}{v}}$$

L'exponentielle d'argument $\omega t - kx$ (respectivement $\omega t + kx$) correspond à un terme qui se propage vers les x **croissants** (respectivement vers les x **décroissants**).

5 Prenons une des deux relations obtenues à la question 2,

$$\frac{\partial \underline{i}}{\partial x} = -\Gamma \frac{\partial \underline{u}}{\partial t}$$

Utilisons par exemple le terme qui se propage vers les x croissants,

$$\underline{u}^+(x, t) = u_0 e^{j(\omega t - kx)} \quad \text{et} \quad \underline{i}^+(x, t) = i_0 e^{j(\omega t - kx)}$$

Il vient

$$-jk i_0 = -\Gamma j\omega u_0$$

Or,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{u_0}{i_0} \\ &= \frac{k}{\Gamma \omega} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\Gamma v}$$

$$\text{avec } k = \frac{\omega}{v}$$

$$= \sqrt{\frac{\Lambda}{\Gamma}}$$

d'après la question 3

$$\boxed{\rho = Z_c}$$

$$\text{avec } Z_c = \sqrt{\frac{\Lambda}{\Gamma}}$$

La grandeur ρ est **en Ohm**.

On aurait trouvé la même expression avec le terme qui se propage vers les x décroissants.

6 En $x = d$, la loi d'Ohm de l'impédance \underline{Z} donne

$$\underline{u}(d, t) = \underline{Z} \underline{i}(d, t)$$

Avec les expressions de \underline{u} et \underline{i} en $x = d$ et après factorisation par $e^{j\omega t}$, on arrive à

$$\rho \left(i_0 e^{-jkd} - i_1 e^{jkd} \right) = \underline{Z} \left(i_0 e^{-jkd} + i_1 e^{jkd} \right)$$

d'où

$$i_1 \left(\underline{Z} + \rho \right) e^{jkd} = i_0 \left(\rho - \underline{Z} \right) e^{-jkd}$$

c'est-à-dire

$$\boxed{i_1 = i_0 \frac{\rho - \underline{Z}}{\rho + \underline{Z}} e^{-2jkd}}$$

CCP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Virgile Andreani (ENS Ulm) ; il a été relu par Cyril Ravat (professeur en CPGE) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Ce sujet de modélisation s'intéresse à la thermodynamique d'une réaction exothermique se déroulant dans un réacteur à double paroi. Il est constitué de deux moitiés quasiment indépendantes.

- La première porte sur la modélisation physique du système. Aucun code n'est requis. On commence par caractériser le réacteur thermique à l'aide d'expériences classiques de chauffe et de refroidissement. On relie ensuite les parties chimique et thermique du problème en établissant un système d'équations couplées portant sur la température du réacteur et l'avancement de la réaction. Enfin, on conclut sur la stabilité thermique du réacteur grâce aux équations obtenues.
- La seconde moitié du sujet est axée sur la simulation. Dans une première partie, on analyse les données des expériences d'étalonnage du réacteur en programmant une régression linéaire. Dans la seconde partie, on développe un schéma d'Euler implicite impliquant un solveur de Newton–Raphson afin d'intégrer numériquement les équations différentielles du système.

Le sujet est plutôt court et d'une difficulté faible à moyenne, excepté deux questions de programmation difficiles.

- La partie physique permet à tous les candidats de récupérer des points, à condition d'avoir la patience d'écrire de nombreuses équations aux dimensions...
- La partie informatique est plus inégale, avec des questions théoriques faciles et répétitives, et des questions pratiques largement guidées, quelques-unes nécessitant néanmoins une bonne vision du schéma général de l'algorithme en question. On peut regretter que certaines questions n'encouragent pas l'écriture de fonctions, et que les formats des données d'entrée et des retours attendus des algorithmes ne soient pas toujours complètement spécifiés.

Ce sujet permet notamment d'apprendre ou de réviser le schéma d'Euler implicite, une méthode numérique classique qui revient souvent aux concours.

INDICATIONS

- 2 En régime permanent, la température du réacteur est constante.
- 10 Combiner les résultats des deux questions précédentes.
- 13 Dériver l'expression de la question 12 et éliminer C_R par la définition de X_R .
- 15 Faire bien attention aux signes : dans quel sens passe la chaleur ?
- 19 Deux dérivées égales impliquent que les fonctions sont égales à une constante additive près.
- 22 Il est préférable de retourner un tableau `np.array`. Il ne se remplit pas à l'aide d'`append`.
- 23 Transposer une matrice revient simplement à échanger les indices. Il faut réaliser la multiplication matricielle à la main.
- 25 Il faut se souvenir de la formule de l'inversion des matrices 2×2 et construire la matrice à partir des expressions de ses éléments.
- 26 Contrairement à ce que dit l'énoncé, considérer que N est la matrice inverse de P et non de M .
- 35 Il est normal que g_1 et g_2 contiennent des termes en X_{R_i} et T_i : en effet, au moment où l'on cherche à calculer $X_{R_{i+1}}$ et T_{i+1} , les variables relatives à l'instant précédent sont considérées comme des constantes.
- 36 Récupérer les expressions des fonctions f_1 et f_2 pour pouvoir dériver g_1 et g_2 .
- 38 Attention, cette question et la suivante sont les plus délicates du sujet. Dans l'ensemble, on souhaite programmer l'algorithme d'Euler implicite, dont chaque étape exécute l'algorithme de Newton–Raphson, qui lui-même itère un calcul jusqu'à son point fixe. Le sujet propose d'écrire cet algorithme progressivement, dans l'ordre suivant :
- question 38 : une étape de l'algorithme de Newton–Raphson, qui permet de passer de `x_old` à `x_new` ;
 - question 39 : itérer le code de la question 38 pour obtenir la totalité de l'algorithme de Newton–Raphson (qui correspond à une étape de l'algorithme d'Euler implicite) et qui permet de passer de `[X_euleri[i], T_euleri[i]]` à `[X_euleri[i+1], T_euleri[i+1]]` ;
 - question 41 : itérer le code de la question 39 pour obtenir la totalité de l'algorithme d'Euler implicite, ce qui permet de remplir les tableaux `X_euleri` et `T_euleri`.
- 39 Voir indication 38.
- 41 Voir indication 38.

1 Le bilan de puissance dérive du premier principe de la thermodynamique qui traduit la conservation de l'énergie d'un système. Ici, le membre gauche représente le **variation d'énergie thermique que subit le réacteur**. Pour la déterminer, on dérive par rapport au temps le produit de sa capacité thermique massique C_p par sa masse ρV et par sa température T . Le premier terme du second membre de l'équation est le **la puissance thermique produite par la réaction**, qui tend à faire augmenter l'énergie du réacteur. Le second terme représente le **la puissance cédée par celui-ci à l'extérieur**, qui est proportionnelle à sa surface et à la différence de température avec l'extérieur selon la loi de Newton de la convection thermique.

On peut vérifier que ces termes sont homogènes à des puissances en notant respectivement L , T , M , Θ , $[E]$ les dimensions de longueur, temps, masse, température et énergie. En effet, on a d'une part

$$\begin{aligned} \left[\rho V C_p \frac{dT}{dt} \right] &= \frac{[\rho V] [C_p dT]}{[dt]} \\ &= \frac{M [E]}{T} \end{aligned}$$

$$\left[\rho V C_p \frac{dT}{dt} \right] = \frac{[E]}{T}$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} [U A (T - T_p)] &= [U] [A] [T - T_p] \\ &= \frac{[E]/T}{L^2 \Theta} L^2 \Theta \quad \text{car } U \text{ est en } W/(K \cdot m^2) \end{aligned}$$

$$[U A (T - T_p)] = \frac{[E]}{T}$$

qui sont bien homogènes à une puissance, soit une énergie divisée par un temps.

Normalement on écrit les variables massiques en bas de casse, donc c_p au lieu de C_p ... Mais utilisons quand même la notation proposée par le sujet.

Une autre technique pour répondre aux questions d'analyse dimensionnelle consiste à convertir toutes les variables en unités de base du SI. Bien que fonctionnant à tous les coups, elle est moins recommandée parce qu'elle est plus propice aux erreurs de calcul et moins « physique » :

$$\begin{aligned} \left[\rho V C_p \frac{dT}{dt} \right] &= \frac{[\rho] [V] [C_p] [T]}{[t]} \\ &= \frac{M}{L^3} L^3 \frac{[E]}{M \Theta} \Theta \\ &= \frac{[E]}{T} \end{aligned}$$

$$\left[\rho V C_p \frac{dT}{dt} \right] = \frac{[E]}{T}$$

2 En régime permanent, la température du réacteur est stable par définition, ce qui permet d'annuler la dérivée :

$$0 = P_{\text{th}} - U A (T - T_p)$$

soit

$$T - T_p = \frac{P_{\text{th}}}{U A}$$

La puissance P_{th} est ici constante. Si elle ne l'était pas, on ne pourrait pas tenir le même raisonnement, à moins de faire l'hypothèse qu'elle varie sur une échelle de temps beaucoup plus longue que l'établissement du régime permanent : on ferait alors une approximation quasi-stationnaire.

3 D'après la figure 2a, $T - T_p = 40 \text{ K}$ en régime permanent. Par conséquent,

$$U = \frac{P_{\text{th}}}{(T - T_p) A} = \frac{96}{40 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

De nombreuses valeurs numériques sont données pour les candidats qui n'auraient pas réussi à répondre à la question 2.

4 Par identification avec l'équation 1, on détermine les expressions de s et τ_c :

$$s = \frac{P_{\text{th}}}{\rho V C_p} \quad \text{et} \quad \tau_c = \frac{\rho V C_p}{U A}$$

Vérifions la dimension de τ_c :

$$\begin{aligned} [\tau_c] &= \frac{[\rho V C_p]}{[U A]} \\ &= \frac{[E]}{\Theta} \frac{1}{[U A]} && \text{car } \rho V C_p \Delta T = \Delta H \\ &= \frac{[E]}{\Theta} \frac{\Theta T}{[E]} && \text{car } P_{\text{convection}} = U A \Delta T \\ [\tau_c] &= T \end{aligned}$$

τ_c est donc bien homogène à un temps.

Ici, il était un peu plus direct d'utiliser la méthode pédestre, puisque les unités des différentes grandeurs sont données juste avant dans l'énoncé.

$$\begin{aligned} [\tau_c] &= \frac{[\rho] [V] [C_p]}{[U] [A]} \\ &= \frac{\text{ML}^{-3} \text{L}^3 [E] \text{M}^{-1} \Theta^{-1}}{[E] \text{T}^{-1} \text{L}^{-2} \Theta^{-1} \text{L}^2} \\ [\tau_c] &= \text{T} \end{aligned}$$

5 Pendant la phase de refroidissement, la réaction ne crée plus de chaleur. Il faut donc retirer le terme source s pour obtenir

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_p - T}{\tau_c}$$

CCP Chimie PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Wieczny (ENS Lyon) ; il a été relu par Augustin Long (ENS Lyon) et Christelle Serba (professeur en CPGE).

Le sujet est composé de deux problèmes totalement indépendants, l'un portant sur la chimie générale et l'autre sur la chimie organique.

La premier problème se focalise sur l'étude du monoxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{(g)}$. Bien qu'étant extrêmement toxique, il est produit à l'échelle industrielle à raison de plusieurs centaines de millions de tonnes par an, tant son intérêt synthétique est grand.

- La toxicité du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ est abordée à travers l'étude de son affinité pour l'hémoglobine, dans la mesure où il entre en compétition avec le dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ dont elle assure le transport. Une étude orbitale du ligand et du complexe avec l'hémoglobine permet de mettre en évidence l'origine de l'intoxication à l'échelle microscopique, tandis qu'une approche cinétique macroscopique invite à conclure sur les dangers des combustions incomplètes des poêles.
- La synthèse industrielle du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ ainsi que sa purification sont étudiées d'un point de vue thermodynamique pour justifier les conditions opératoires et les protocoles.
- Le sujet s'intéresse enfin à l'une des applications synthétiques phares du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$: la synthèse du phosgène $\text{COCl}_{2(g)}$. L'étude cinétique permet d'explicitier la loi de vitesse afin d'adapter les conditions industrielles de production.

Le second problème se concentre sur la synthèse de deux alcaloïdes quinolizidiniques, la (+)-lupinine et le (-)-épiquinamide, qui sont étudiés indépendamment au sein de deux parties distinctes.

- L'étude de la synthèse de la (+)-lupinine se focalise sur une étape d'aldolisation d'Evans, par l'intermédiaire de la préparation des réactifs et de ses aspects stéréosélectifs, et se poursuit par une fonctionnalisation mettant en jeu une discussion autour des groupements protecteurs et des groupements partants.
- La synthèse du (-)-épiquinamide permet de mettre en exergue l'intérêt synthétique des amides de Weinreb vis-à-vis des composés organométalliques ainsi que quelques éléments de la chimie du soufre.

Si le sujet est parfaitement équilibré, certaines questions du premier problème peuvent être déroutantes car elles font appel à une démarche de résolution complexe, parfois hors-programme, c'est pourquoi il était nécessaire de bien gérer son temps afin de traiter le sujet dans sa globalité. La diversité des éléments abordés, complétée par des documents riches en indications, en fait un sujet pertinent et en phase avec les exigences des Concours Communs Polytechniques, bien qu'hétérogène en termes de difficulté.

INDICATIONS

Partie I

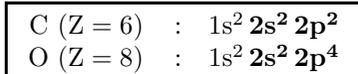
- 2 Déterminer la forme mésomère la plus représentative du monoxyde de carbone.
- 3 Prendre en compte, dans un premier temps, une interaction à quatre orbitales atomiques (OA) entre les orbitales 2s et 2p_z puis considérer uniquement la contribution prépondérante de deux orbitales atomiques (OA) à chaque orbitale moléculaire (OM) afin de déterminer, en première approximation, son caractère liant, antiliant ou non-liant.
- 4 Justifier la nature de la liaison du monoxyde de carbone CO en déterminant l'indice de liaison à l'aide du diagramme d'orbitales moléculaires.
- 5 Dédire la représentation de l'orbitale la plus haute occupée (HO) de l'interaction principale entre les orbitales atomiques (OA) 2p_z(C) et 2p_z(O).
- 7 La toxicité du monoxyde de carbone est à mettre en parallèle avec l'angle de l'interaction entre le ligand et le métal.
- 13 Établir l'évolution temporelle de la fraction molaire x_{CO} en monoxyde de carbone et considérer les différents seuils de toxicité pouvant entraîner la mort.
- 15 Déterminer la variance du système pour mettre en évidence les paramètres intensifs facteurs d'équilibre et étudier leur influence sur la position de l'équilibre.
- 17 Étudier l'influence de la quantité de matière totale de gaz n sur l'affinité chimique \mathcal{A} du système.
- 19 Justifier la réactivité oxydoréductrice du chlorure de cuivre (I) CuCl et vérifier l'inertie thermodynamique du complexe CuAlCl₄tol₂ vis-à-vis du monoxyde de carbone.
- 24 Exploiter le lien entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse apparente k' .

Partie II

- 29 Un atome d'hydrogène est d'autant plus acide que la base formée par déprotonation est stable.
- 32 Déterminer le nombre de centres stéréogènes formés lors de l'aldolisation pour en déduire le nombre de stéréoisomères obtenus. Remarquer la conservation du centre stéréogène initial de l'oxazolidinone pour en déduire leur relation stéréochimique.
- 33 Comparer le chemin réactionnel suivi à partir de l'énantiomère de l'oxazolidinone **6** au chemin réactionnel issu de l'oxazolidinone **6** pour en déduire la conséquence stéréochimique sur le composé recherché.
- 36 Prendre en compte les conséquences stéréochimiques de la S_N2 pour représenter le produit **17**.
- 41 En milieu basique, le chlorhydrate de *N*-méthoxy-*N*-méthylamine est sous forme amine, c'est-à-dire nucléophile vis-à-vis de l'acide carboxylique électrophile.
- 45 Justifier l'addition de deux équivalents d'organomagnésien sur un ester.
- 49 Le carbonate de calcium agit en tant que base pour déprotoner le composé **24** et éliminer un anion sulfénate de méthyle.
- 50 L'acide *para*-toluènesulfonique permet d'activer l'électrophilie du réactif.

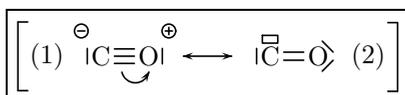
I. LE MONOXYDE DE CARBONE

1 La configuration électronique des atomes de carbone C et d'oxygène O dans leur état fondamental se déduit de l'application des règles de Klechkowski et de Hund ainsi que du principe d'exclusion de Pauli :



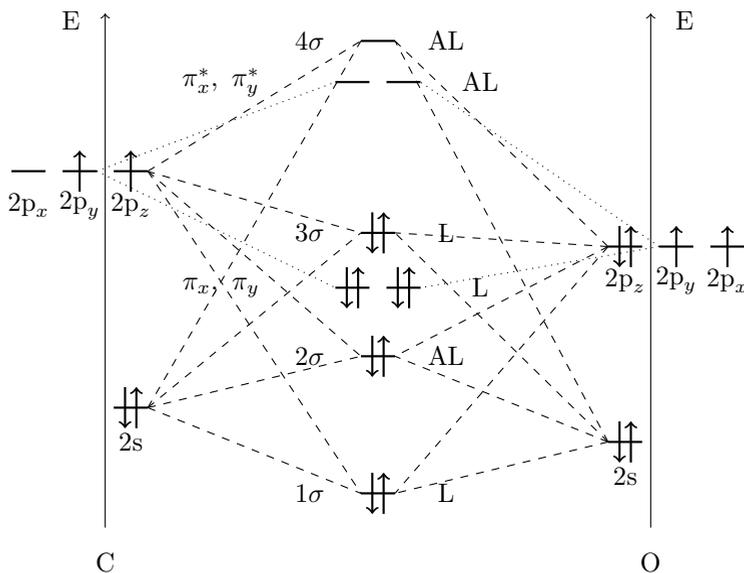
Les atomes de carbone C et d'oxygène O présentent respectivement **quatre** et **six électrons de valence**, identifiés en **caractères gras** dans leur configuration électronique fondamentale.

2 Le monoxyde de carbone CO présente deux formes mésomères (1) et (2) représentées ci-après :



La résonance entre les formes mésomères (1) et (2) implique le fait que la liaison CO présente une liaison à **caractère intermédiaire entre la liaison double et la liaison triple**. Pour autant, la liaison CO au sein du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$, de longueur 113 pm, s'apparente davantage à une liaison triple $\text{C}\equiv\text{O}$ qu'à une liaison double $\text{C}=\text{O}$ au regard de la comparaison des longueurs caractéristiques des liaisons covalentes $\text{C}=\text{O}$ (122 pm) et $\text{C}\equiv\text{O}$ (112 pm). Ce constat expérimental se justifie par le fait que seule la forme mésomère (1) respecte la règle de l'octet pour les atomes de carbone et d'oxygène, si bien que sa contribution est plus importante.

3 Le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de la molécule de monoxyde de carbone CO est représenté ci-après :



Les pointillés indiquent les orbitales atomiques (OA) qui contribuent, par combinaison linéaire, à l'orbitale moléculaire (OM) en question. Pour des critères de symétrie,

les orbitales $2p_x$ (respectivement $2p_y$) ne peuvent qu'interagir entre elles, résultant en deux orbitales π_x et π_x^* (respectivement π_y et π_y^*). En revanche, la proximité énergétique des orbitales $2s$ et $2p_z$ et leurs propriétés de symétrie communes invitent à prendre en compte une interaction à quatre orbitales à l'origine des orbitales moléculaires 1σ , 2σ , 3σ et 4σ .

Chaque orbitale moléculaire (OM) est caractérisée par un élément de symétrie (σ pour un recouvrement axial ou π pour un recouvrement latéral) ainsi que par son caractère liant (L) et antiliant (AL), aussi symbolisé par un astérisque $*$ dans le cas considéré. Pour déterminer le caractère des orbitales moléculaires, on considère, en première approximation, que les orbitales moléculaires 1σ et 2σ (respectivement 3σ et 4σ) sont majoritairement issues de la seule interaction entre les orbitales atomiques $2s$ (respectivement $2p_z$).

Le remplissage électronique du diagramme d'orbitales moléculaires s'effectue par orbitale moléculaire d'énergie croissante dans la limite des électrons de valence, au nombre de 10 dans le cas du monoxyde de carbone CO.

L'interaction à quatre orbitales atomiques (OA) entre les orbitales $2s$ et $2p_z$ conduit en revanche à une orbitale 1σ liante (L), des orbitales 2σ et 3σ non liantes (NL) et une orbitale 4σ antiliante (AL).

4 Vérifions que la théorie des orbitales moléculaires (OM) est en accord avec la forme mésomère (1), la plus représentative du monoxyde de carbone CO, en définissant l'indice de liaison I :

$$I = \frac{N_L - N_{AL}}{2}$$

où N_L et N_{AL} désignent respectivement le nombre d'électrons peuplant des orbitales moléculaires liantes (L) et des orbitales moléculaires antiliantes (AL).

Numériquement,

$$I = \frac{4 \times 2 - 2}{2} = 3$$

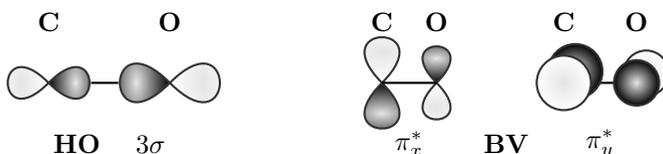
La théorie des orbitales moléculaires (OM) confirme la **nature de la liaison triple C≡O** de la molécule de monoxyde de carbone CO représentée dans sa forme mésomère la plus représentative.

En prenant en compte l'interaction à quatre orbitales atomiques, à l'origine du peuplement de trois orbitales liantes (L) et deux orbitales non liantes (NL), l'indice de liaison vaut alors :

$$I = \frac{3 \times 2 - 0}{2} = 3$$

On confirme ainsi la structure de Lewis de la forme mésomère majoritaire.

5 L'**orbitale la plus haute occupée (HO)** de la molécule de monoxyde de carbone CO correspond à l'orbitale 3σ , tandis que les **orbitales les plus basses vacantes (BV)** correspondent aux orbitales π_x^* et π_y^* dans la mesure où elles sont dégénérées. Une représentation conventionnelle simplifiée des orbitales frontalières est donnée ci-après.



Centrale Physique 1 PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Henri Lastakowski (professeur en CPGE) ; il a été relu par Louis Salkin (professeur en CPGE) et Tom Morel (professeur en CPGE).

Ce sujet est constitué de deux parties indépendantes. Toutes deux concernent le guidage d'ondes à travers des milieux anisotropes.

- La première partie concerne la propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma. Après un début classique sur le mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique, le sujet aborde un point plus original, celui de la propagation d'une onde dans la ionosphère en présence du champ magnétique terrestre. Dans certaines conditions, ce champ magnétique n'est pas négligeable et donne naissance à des modes de propagation originaux, guidés par les lignes de champ magnétique de la Terre. Cette partie mélange des raisonnements proches du cours (électromagnétisme et mécanique) et des questions plus difficiles qui nécessitent de maîtriser les outils d'analyse vectorielle.
- La seconde partie démarre avec l'étude d'une onde acoustique dans un milieu homogène et isotrope, pour ensuite s'intéresser à la propagation dans un milieu anisotrope, à savoir le canal SOFAR. Dans ce canal, la vitesse de l'onde acoustique est fonction de la profondeur, ce qui provoque des effets de réfraction et conduit à un guidage de l'onde, permettant ainsi son transport sur de très longues distances.

Cette épreuve constitue un savant mélange de questions de type cours, et de questions plus calculatoires, typique d'une épreuve du concours Centrale, et constitue un excellent sujet de révision des chapitres sur la propagation d'ondes dans les milieux. On peut également souligner l'existence de questions moins guidées, s'appuyant à la fois sur l'ensemble d'une partie et sur l'analyse de documents, ce qui est bien dans l'esprit des programmes.

INDICATIONS

- Q 8 Écrire le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron et montrer que le terme d'accélération est négligeable, sachant que pour une onde, négliger les échelles d'espace réduites signifie travailler à de grandes longueurs d'onde et donc à de basses fréquences.
- Q 10 Se rappeler que pour une onde plane progressive harmonique dans le vide $I_0 = \langle u_{EM} \rangle c$, où $\langle u_{EM} \rangle$ est la densité volumique moyenne d'énergie électromagnétique.
- Q 12 Évaluer les ordres de grandeur permet de montrer que le courant de déplacement est négligeable. Décomposer le champ électrique suivant \vec{e}_x et \vec{e}_y pour aboutir à la relation de dispersion.
- Q 14 La masse se conserve.
- Q 25 Montrer que le déplacement élémentaire le long d'une surface d'égal chemin acoustique est perpendiculaire à \vec{u} .
- Q 27 En notant θ l'angle que fait localement (\mathcal{C}) avec la verticale, utiliser la loi de Descartes sur la réfraction pour exprimer $\sin \theta$ en fonction de z . Ensuite, en admettant que la trajectoire est circulaire de rayon r_c , exprimer de façon géométrique z en fonction de r_c , θ et θ_0 .
- Q 29 Exprimer le déplacement élémentaire en coordonnées cylindriques, et le diviser par la célérité de l'onde pour avoir l'intervalle de temps élémentaire exprimé en fonction de θ et $d\theta$.
- Q 30 Calculer la distance SH en fonction de ω et θ_0 .
- Q 31 L'angle $\theta = \pi/2$ correspond à une propagation rectiligne horizontale s'effectuant à célérité constante.
- Q 33 L'angle d'ouverture est régi par la diffraction par la gueule de l'animal. Le signal est brouillé si deux notes émises à des instants différents lors du chant de la baleine arrivent en même temps à l'émetteur.

OCÉANS, ATMOSPHÈRE ET COMMUNICATIONS

Q 1 Prenons comme système la particule de charge q et de masse m constante étudiée dans le référentiel terrestre supposé galiléen. La seule force considérée étant la force magnétique de Lorentz, le principe fondamental de la dynamique s'écrit

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \vec{v} \wedge \vec{B}_0$$

Projetons dans la base cartésienne

$$\boxed{\frac{dv_x}{dt} = \frac{qB_0}{m} v_y, \quad \frac{dv_y}{dt} = -\frac{qB_0}{m} v_x \quad \text{et} \quad \frac{dv_z}{dt} = 0}$$

La dernière équation indique que v_z est constant au cours du temps, égale à v_{\parallel} . Par ailleurs, la force magnétique étant perpendiculaire au vecteur vitesse de la particule, sa puissance est nulle. Le théorème de la puissance cinétique implique donc que **l'énergie cinétique de la particule est constante et avec elle \vec{v}^2** .

Q 2 Le vecteur vitesse peut s'écrire $\vec{v} = \vec{w} + \vec{v}_{\parallel}$ avec \vec{w} perpendiculaire à \vec{e}_z . Réécrivons le principe fondamental de la dynamique avec cette décomposition

$$\frac{d\vec{w}}{dt} + \frac{d\vec{v}_{\parallel}}{dt} = \frac{q}{m} (\vec{w} \wedge \vec{B}_0 + \vec{v}_{\parallel} \wedge \vec{B}_0)$$

Or \vec{v}_{\parallel} et \vec{B}_0 sont colinéaires, donc $\vec{v}_{\parallel} \wedge \vec{B}_0 = \vec{0}$. Ainsi

$$\frac{d\vec{w}}{dt} + \frac{d\vec{v}_{\parallel}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{w} \wedge \vec{B}_0$$

La force de Lorentz n'agit pas suivant \vec{e}_z , ainsi $d\vec{v}_{\parallel}/dt = \vec{0}$. On obtient alors

$$\boxed{\frac{d\vec{w}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{w} \wedge \vec{B}_0}$$

Q 3 D'après la première question, la norme de la vitesse et v_z sont constants. Par conséquent, la norme de \vec{w} l'est également et est égale à $|v_{\perp}|$. D'après la question 2,

$$\frac{d\vec{w}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{w} \wedge \vec{B}_0$$

Avec $\vec{\Omega}_c = -\frac{q}{m} \vec{B}_0$,

$$\frac{d\vec{w}}{dt} = \vec{\Omega}_c \wedge \vec{w}$$

Cette expression est caractéristique d'un mouvement circulaire uniforme à vecteur vitesse angulaire de rotation $\vec{\Omega}_c$. Ainsi

$$\boxed{\Omega_c = -\frac{qB_0}{m}}$$

Par ailleurs, le mouvement étant circulaire uniforme, la norme de l'accélération est v_{\perp}^2/ρ_c avec ρ_c le rayon de la trajectoire. En prenant la norme du principe fondamental de la dynamique, on a par suite

$$\frac{v_{\perp}^2}{\rho_c} = \frac{|qB_0|}{m} |v_{\perp}| \quad \text{et par conséquent} \quad \boxed{\rho_c = \left| \frac{mv_{\perp}}{qB_0} \right|}$$

Q 4 Le champ magnétique terrestre est de l'ordre de 10^{-4} T (1 Gauss). Ainsi, $|\Omega_c| \simeq 10^7 \text{ rad.s}^{-1}$ pour un électron, et $|\Omega_c| \simeq 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ pour un proton.

Soulignons qu'en raison de leurs charges opposées, les sens de rotation de ces deux particules le sont aussi.

Remarquons également que la question 9 demande d'effectuer le même calcul, avec la valeur $B_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ T, proche de celle retenue.

Q 5 En choisissant à nouveau d'étudier la particule chargée dans le référentiel terrestre supposé galiléen, la seule force appliquée étant la force de Lorentz, on trouve

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} \left(\vec{E}_1 + \vec{v} \wedge \vec{B}_0 \right)$$

soit après projection

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{q}{m} (E_1 + v_y B_0), \quad \frac{dv_y}{dt} = -\frac{qB_0}{m} v_x \quad \text{et} \quad \frac{dv_z}{dt} = 0$$

Q 6 On cherche une solution constante de la forme $\vec{v} = \vec{V}_d = V_{dx} \vec{e}_x + V_{dy} \vec{e}_y$. En injectant cette solution dans les équations précédentes, on obtient

$$0 = \frac{q}{m} (E_1 + V_{dy} B_0) \quad \text{et} \quad 0 = -\frac{qB_0}{m} V_{dx}$$

Ainsi
$$V_{dy} = -\frac{E_1}{B_0} \quad \text{et} \quad V_{dx} = 0$$

En conclusion,

$$\vec{V}_d = -\frac{E_1}{B_0} \vec{e}_y$$

On obtient bien une unique solution de vitesse constante.

Q 7 Écrivons la relation fondamentale de la dynamique appliquée à la particule de vitesse $\vec{v} = \vec{u} + \vec{V}_d$,

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{q}{m} \left(\vec{E}_1 + \vec{u} \wedge \vec{B}_0 + \vec{V}_d \wedge \vec{B}_0 \right)$$

Or, d'après la question 6,
$$\vec{0} = \frac{q}{m} \left(\vec{E}_1 + \vec{V}_d \wedge \vec{B}_0 \right)$$

En soustrayant les deux dernières équations, il vient

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{q}{m} \left(\vec{u} \wedge \vec{B}_0 \right)$$

Le vecteur vitesse est alors la somme de deux termes, \vec{V}_d associé à un mouvement rectiligne uniforme dans la direction \vec{e}_y et \vec{u} associé à un mouvement circulaire uniforme dans le plan (Oxy) . Le mouvement étant alors la superposition de ces deux mouvements : **la trajectoire est cycloïdale.**

Centrale Physique 2 PC 2018 — Corrigé

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

Ce sujet propose une réflexion autour de la raie HI figurant dans les spectres d'émission et d'absorption de l'hydrogène. Il est composé de deux parties relativement indépendantes, même s'il s'avère préférable de traiter intégralement la première partie avant d'aborder la seconde.

- La première partie est consacrée à l'identification de la transition énergétique à l'origine de la raie HI. Très progressif, le questionnement permet de retrouver quelques résultats classiques des mouvements à force centrale, puis de constater l'insuffisance du modèle semi-classique de Bohr pour interpréter l'existence de la raie HI. Afin de pallier cette insuffisance, l'interaction spin-spin, qui met en jeu des notions de magnétostatique et de physique quantique au programme, est finalement introduite.
- La seconde partie s'attache à relier l'intensité du rayonnement HI produit par un nuage d'hydrogène à ses caractéristiques (distance à la Terre, quantité d'hydrogène. . .). Les résultats obtenus sont ensuite utilisés pour exploiter des données expérimentales relatives à la galaxie UGC 11707 et déterminer quelques valeurs numériques d'intérêt. La résolution de cette partie s'avère parfois subtile car elle suppose l'assimilation de notions hors programme introduites dans l'énoncé et les documents annexes.

Ce sujet présente des qualités indéniables : il permet de faire de la physique depuis des échelles atomique à astronomique à partir d'un même thème et il relie des notions introduites dans des parties très différentes des programmes de PCSI et de PC. Une préparation pragmatique aux épreuves de concours incitera à travailler principalement la première partie du sujet. La seconde, plus technique et moins formatrice, est à réserver aux étudiants très à l'aise avec le cours et qui souhaitent développer leur culture en astrophysique.

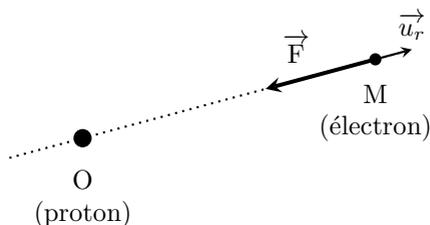
INDICATIONS

- 1 Penser à définir les points et vecteurs utiles qui ne sont pas introduits dans l'énoncé.
- 3 Que peut-on dire du moment cinétique d'un point matériel engagé dans un mouvement à force centrale ?
- 4 Éliminer le terme en $\dot{\theta}$ dans l'expression de l'énergie cinétique en exploitant la propriété du moment cinétique établie précédemment.
- 5 Distinguer les cas $\vec{L} \neq \vec{0}$ et $\vec{L} = \vec{0}$, ainsi que les cas $E \geq 0$ et $E < 0$.
- 7 À quelle condition sur la vitesse le moment cinétique de l'électron s'annule-t-il ?
- 10 Combien de degrés de liberté un atome d'hydrogène possède-t-il ? Que prévoit le théorème d'équipartition de l'énergie dans ce cas ?
- 11 Évaluer l'énergie d'un photon de longueur d'onde 21 cm et comparer celle-ci à la différence d'énergie entre les deux premiers niveaux du modèle de Bohr.
- 12 Montrer que \vec{L} et \vec{M}_o sont colinéaires en assimilant la trajectoire de l'électron à une spire circulaire de courant.
- 13 Relier l'intensité I circulant dans la spire-modèle à la période du mouvement orbitalaire de l'électron, puis à sa vitesse.
- 15 Combien de valeurs différentes le produit scalaire $\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p$ peut-il prendre ?
- 17 Faire le lien avec les questions 5 et 7.
- 18 Voir l'indication précédente !
- 21 Considérer uniquement le processus de désexcitation spontanée et dégager un temps caractéristique.
- 24 Réaliser un bilan de population sur le niveau hyperfin ℓ entre t et $t + dt$.
- 25 Dénombrer le nombre de photons intervenant dans chaque processus de transition. Comparer le résultat à la variation correspondante de la population n_ℓ .
- 26 Combiner les résultats des deux questions précédentes.
- 30 Quelle relation existe-t-il entre les champs \vec{E} et \vec{B} dans le cas d'une onde plane se propageant dans le vide ?
- 32 Différencier l'équation définissant l'intensité spécifique I_ν à partir de u_ν , puis exploiter les résultats des questions 31 et 26.
- 34 Simplifier l'expression de κ_ν établie à la question 32 par des considérations sur les ordres de grandeur des différents termes.
- 38 En exploitant la notion d'angle solide, relier d'abord N_H à l'intégrale de $N(H)$.
- 44 Comment expliquer la forme elliptique des images de la figure 3 alors que la galaxie a une forme de disque ? Accompagner le raisonnement d'un ou deux schémas clairs.
- 45 Écrire l'équation du mouvement d'un objet situé en périphérie de la galaxie dans le référentiel lié à cette dernière.

DE L'ATOME D'HYDROGÈNE AUX GALAXIES

1 La force électrostatique \vec{F} exercée par le proton sur l'électron est donnée par la loi de Coulomb. En définissant le vecteur unitaire \vec{u}_r comme sur le schéma ci-contre,

$$\vec{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$



2 L'énergie potentielle électrostatique de l'électron dans le champ électrostatique créé par le proton s'écrit $E_p(r) = -e V_p(r)$, où $V_p(r)$ désigne le potentiel électrostatique engendré par le proton au niveau de l'électron à la distance r . D'après la loi de Coulomb, ce dernier est donné par

$$V_p(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{d'où} \quad E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Telle que la question est formulée, il y a fort à parier que l'auteur du sujet souhaitait une « démonstration » du résultat précédent. Pour ce faire, on peut par exemple exprimer le travail infinitésimal $\delta W_{\mathcal{R}}(\vec{F})$ de la force électrostatique subie par l'électron. En notant $d\vec{\ell}$ le vecteur déplacement élémentaire de l'électron, on a dans le système de coordonnées sphériques de centre O,

$$\delta W_{\mathcal{R}}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = \vec{F} \cdot (dr \vec{u}_r + r d\theta \vec{u}_\theta + r \sin \theta d\varphi \vec{u}_\varphi)$$

On explicite le produit scalaire :

$$\delta W_{\mathcal{R}}(\vec{F}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -d\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)$$

Pouvoir écrire $\delta W_{\mathcal{R}}(\vec{F})$ comme une forme différentielle permet de conclure que la force est conservative et que l'énergie potentielle associée vaut

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C^{\text{te}}$$

Il ne reste alors plus qu'à appliquer la consigne de l'énoncé, c'est-à-dire à choisir la constante précédente telle que $E_p(r) \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} 0$. La constante est donc nulle, ce qui permet de retrouver l'expression de l'énergie potentielle.

3 Appliquons le théorème du moment cinétique à l'électron dans le référentiel \mathcal{R} , par rapport au point O correspondant à la position du proton. En appelant M le point où se trouve l'électron,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{OM} \wedge \vec{F} = \vec{0}$$

car \vec{F} est la seule force à considérer et elle est colinéaire à $\vec{OM} = r \vec{u}_r$. Le moment cinétique \vec{L} de l'électron est donc indépendant du temps dans le référentiel d'étude. Or, par construction, \vec{L} est orthogonal à la fois aux vecteurs position \vec{OM} et vitesse \vec{v} : ces deux vecteurs sont ainsi toujours contenus dans un même plan au cours du temps, ce qui signifie que la trajectoire est plane.

La conservation du moment cinétique de l'électron dans le référentiel d'étude implique que sa trajectoire est plane.

4 Par définition, l'énergie mécanique de l'électron est donnée par la somme de ses énergies cinétique E_c et potentielle E_p , cette dernière étant exprimée à la question 2. En adoptant le système de coordonnées polaires de centre O pour repérer la position de l'électron, son vecteur vitesse s'écrit

$$\vec{v} = \dot{r} \vec{u}_r + r \dot{\theta} \vec{u}_\theta$$

d'où
$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2)$$

Exploitions alors la conservation du moment cinétique établie dans la question précédente. Comme

$$\vec{L} = m_e \overrightarrow{OM} \wedge \vec{v} = m_e r^2 \dot{\theta} \vec{u}_z$$

il vient directement
$$\dot{\theta} = \frac{\|\vec{L}\|}{m_e r^2}$$

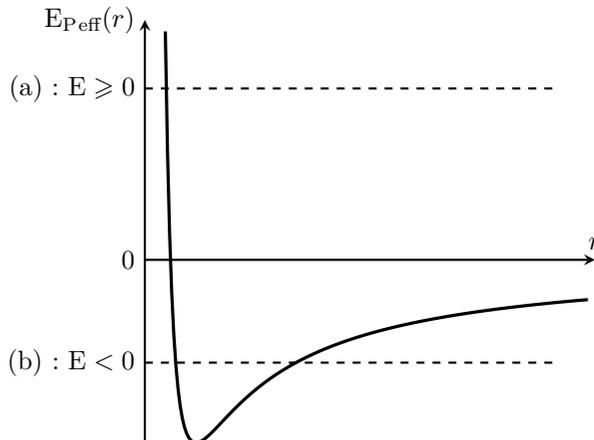
En injectant ce dernier résultat dans l'expression de l'énergie mécanique, on obtient

$$E = \frac{1}{2} m_e \left(\dot{r}^2 + \frac{\|\vec{L}\|^2}{m_e^2 r^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ce qui permet d'identifier
$$E_{P\text{eff}}(r) = \frac{\|\vec{L}\|^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

| La fonction $E_{P\text{eff}}$ est appelée « énergie potentielle effective » de l'électron.

5 Commençons par examiner le cas $\vec{L} \neq \vec{0}$. Au voisinage de 0, l'énergie potentielle effective de l'électron varie en $1/r^2$, tandis qu'elle varie en $-1/r$ au voisinage de $+\infty$. Il s'ensuit que la courbe d'énergie potentielle effective passe par un minimum et présente l'allure suivante.



Centrale Chimie PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Christelle Serba (professeur en CPGE) ; il a été relu par Vincent Wieczny (ENS Lyon) et Laure-Lise Chapellet (docteur en chimie).

Le sujet porte sur différents aspects de la catalyse asymétrique. Il est divisé en quatre parties, chacune abordant des notions de chimie organique et générale.

- Dans une première partie, la catalyse asymétrique par les métaux de transition est étudiée à travers l'analyse des orbitales moléculaires d'un complexe plan-carré, du cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson et enfin de la synthèse du DIOP, ligand chiral utilisé dans la production de la L-Dopa, molécule utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson.
- La deuxième partie porte sur l'utilisation d'organocatalyseurs asymétriques, tels que la (S)-proline. Une étude préliminaire aborde la réaction de Mitsunobu où un groupe hydroxyle est activé pour subir une substitution nucléophile. La synthèse du caryophyllène est ensuite étudiée en détail.
- La partie suivante aborde la catalyse asymétrique enzymatique. Une première sous-partie étudie la cinétique de l'hydrolyse de la N-acétylamine par l'acylase grâce à un suivi par RMN. La seconde sous-partie constitue une résolution de problème qui met en jeu le dosage par l'action de deux enzymes du glutamate de sodium présent dans un sachet de potage déshydraté.
- Enfin, la dernière partie traite de la catalyse acido-basique par l'étude de l'isomérisation de la (–)-menthone en (+)-isomenthone catalysée par une résine échangeuse d'ions. L'étude de la résine utilise les notions de chimie des polymères et l'évolution temporelle du pouvoir rotatoire permet finalement de remonter à l'enthalpie standard de réaction.

Il s'agit d'un sujet original et très intéressant où chimie organique et générale sont entremêlées. Beaucoup de notions hors-programme sont abordées mais l'énoncé apporte suffisamment d'indications pour que des candidats maîtrisant le programme puissent y répondre. Notons en outre la présence d'une question de type résolution de problème (la question 28) qui demande un raisonnement, certes long, mais très accessible.

INDICATIONS

Partie I

- 3 En supposant le critère énergétique validé, établir un tableau de recouvrement.
- 5 Remplir le diagramme et analyser la nature des orbitales peuplées.
- 13 Le réactif KPPH_2 contient l'espèce nucléophile Ph_2P^- .
- 15 Déterminer l'énantiomère majoritaire et utiliser la définition de l'excès énantiomérique ainsi que le principe de conservation de la matière.

Partie II

- 18 Interpréter les indications de l'énoncé : l'alcool est activé en s'additionnant sur le phosphore (création de la liaison $\text{P}-\text{O}$) et le DEAD déprotonne l'alcool et l'acide carboxylique (hydrogénation de la liaison $\text{N}=\text{N}$).
- 20 La réaction a lieu en milieu basique : quel est le proton le plus acide de **1** ? Supposer ensuite un contrôle frontalier pour déterminer le site réactif de la but-3-èn-2-one.
- 22 La séquence 2 fait intervenir les réactifs de la réaction de Mitsunobu (Q19) qui permet d'activer la fonction hydroxyle. Dans la séquence 3, le borane agit en tant que réducteur et non comme agent d'hydroboration.
- 23 Le mécanisme de la seconde étape commence par la déprotonation de l'alcool. Pour former la cétone, il faut rabattre le doublet non liant de l'alcoolate et rompre une liaison $\text{C}-\text{C}$.
- 24 Le DIBAL réduit sélectivement l'ester en alcool.

Partie III

- 26 Il y a proportionnalité entre l'intégration des signaux RMN et les quantités de matière, et donc la concentration à volume constant.
- 28 Déterminer tout d'abord la quantité d'acide glutamique dosée en notant que la deuxième réaction, totale, déplace l'équilibre de la première réaction. En déduire la quantité contenue dans un sachet et enfin, en utilisant la dose journalière admissible indiquée, conclure sur la quantité maximale de sachets qu'un adulte, dont on estimera le poids, peut consommer par jour.

Partie IV

- 33 Grâce à la question Q32, déterminer la masse de groupe SO_3 présente dans un gramme de résine et en déduire la masse de la chaîne carbonée qui n'est autre que la masse initiale de réactifs. Avec la composition massique du polymère, remonter à la quantité totale de cycles.
- 36 Supposer que le pouvoir rotatoire spécifique est le même à $65\text{ }^\circ\text{C}$ qu'à $25\text{ }^\circ\text{C}$. La loi de Biot est additive.
- 37 La vitesse de la réaction peut s'écrire comme la vitesse d'apparition de la (+)-isomenthone, qui s'exprime de deux façons différentes, en faisant notamment l'hypothèse d'un ordre 1.
- 39 Utiliser les résultats des questions 36 et 38.
- 40 Intégrer la relation de Van't Hoff entre 338 K et 384 K. Déterminer $K^\circ(338\text{ K})$ à partir de la question 39.

I. CATALYSE ASYMÉTRIQUE PAR LES MÉTAUX DE TRANSITION

1 Les exemples montrent des réactions d'hydrogénation de doubles liaisons réalisées sous atmosphère de dihydrogène en présence d'un catalyseur. En effet, un catalyseur est nécessaire puisque la réaction, bien que favorisée thermodynamiquement, est bloquée cinétiquement.

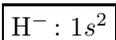
- Exemple 1 : il s'agit d'une **catalyse homogène** où le catalyseur est un complexe organométallique. On constate que la réaction est **chimiosélective** car seul l'alcène terminal réagit, l'alcène conjugué n'étant pas modifié. En effet, l'alcène conjugué est moins réactif du fait de la conjugaison et de l'encombrement apporté par les trois substituants (au lieu de deux pour l'alcène terminal).
- Exemple 2 : il s'agit d'une **catalyse hétérogène** où le catalyseur est à l'état solide. On constate que la réaction est également **chimiosélective** puisque seule la liaison C=N est hydrogénée, les cycles benzéniques n'étant pas modifiés. En effet, la délocalisation sur les cycles benzéniques les rend particulièrement stables et peu réactifs à l'hydrogénation. On constate également qu'il a fallu utiliser une forte pression de dihydrogène (65 atm contre 1 atm dans le premier exemple) car la double liaison C=N est conjuguée aux cycles benzéniques et donc particulièrement stable.
- Exemple 3 : il s'agit d'une **catalyse hétérogène** où le catalyseur est sous forme solide. On constate que la réaction est **diastéréosélective** puisqu'un seul diastéréoisomère a été obtenu a priori, celui issu de la syn-hydrogénation sur la face supérieure (la moins encombrée, à l'opposé du groupement isopropyle). Le groupement hydroxyle peut également orienter l'hydrogénation sur cette face en se coordonnant à la surface du métal.

En résumé, la réaction d'hydrogénation permet de réduire des doubles liaisons C=C ou C=X (où X est un hétéroatome). Elle est **chimiosélective** (hydrogénation plus rapide sur les doubles liaisons les plus réactives) et **stéréosélective** (syn-hydrogénation sur la face la moins encombrée, effet orienteur d'un groupement coordonnant).

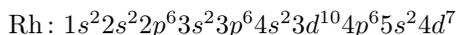
2 D'après la règle de Klechkowski et le principe de Pauli, la configuration électronique de l'hydrogène ($Z = 1$) dans son état fondamental est



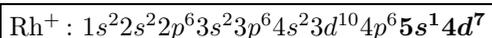
Ainsi, pour l'hydrure :



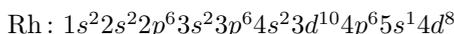
De même, pour le rhodium ($Z = 45$) dans son état fondamental :



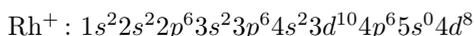
Cependant, l'orbitale 5s est en fait plus haute en énergie que la 4d, ce qui n'est pas prévisible avec la règle de Klechkowski. La configuration de l'ion rhodium(I) dans son état fondamental est donc, avec la configuration externe indiquée en gras,



En réalité, la configuration électronique du rhodium à l'état fondamental est



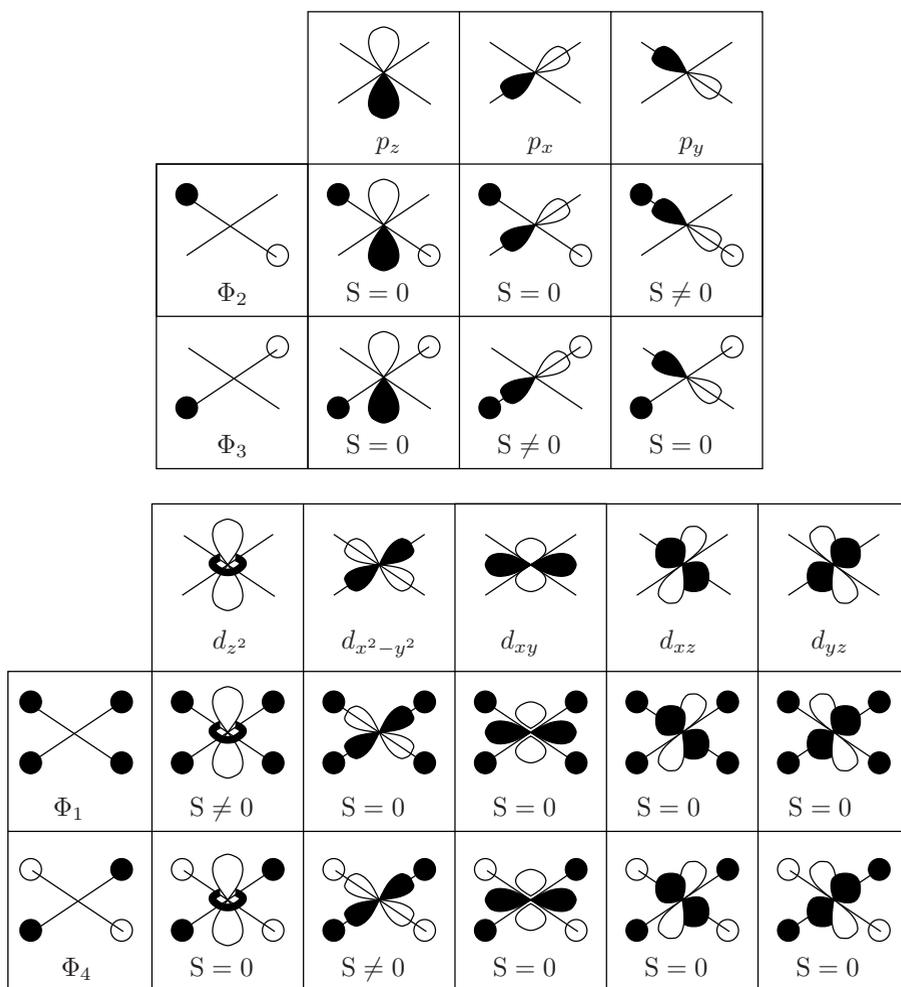
La configuration de l'ion rhodium(I) est alors



3 Par lecture du diagramme présenté en figure 3, on note les interactions entre

- Φ_1 et une orbitale d du rhodium ;
- Φ_2, Φ_3 et deux orbitales p du rhodium ;
- Φ_4 et une orbitale d du rhodium.

Pour que deux orbitales interagissent, il faut qu'elles soient proches en énergie et que leur recouvrement soit non nul. Le critère énergétique étant validé d'après le diagramme, étudions les recouvrements entre les orbitales pour déterminer quelles orbitales d et p du rhodium interagissent exactement. On note S le recouvrement entre deux orbitales.



D'après les tableaux de recouvrement ci-dessus, on constate les interactions entre

- Φ_1 et $d_{z^2}(\text{Rh})$;
- Φ_2 et $p_y(\text{Rh})$;
- Φ_3 et $p_x(\text{Rh})$;
- Φ_4 et $d_{x^2-y^2}(\text{Rh})$.

Mines Physique 1 PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Raphaël Galicher (enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Stéphane Ravier (professeur en CPGE) et Tom Morel (professeur en CPGE).

Le sujet s'appuie sur quatre documents fournis en annexe. Il s'intéresse à l'interaction entre un faisceau laser de forte puissance et la matière, un gaz dans les deux premières parties, un solide dans la troisième, conduisant à la formation d'un plasma.

- Au début de la première partie, une description semi-classique de l'atome est utilisée pour estimer l'amplitude du champ électrique laser nécessaire pour ioniser un gaz d'hydrogène. Puis une étude indépendante de cette ionisation est faite en considérant l'énergie potentielle d'un électron d'un atome d'hydrogène plongé dans un champ laser. Ensuite, le mouvement de l'électron après ionisation est décrit par la mécanique classique. Enfin, un modèle est proposé pour expliquer l'émission d'impulsions brèves par l'électron ainsi que les composantes du spectre émis.
- La deuxième partie du sujet commence par le calcul classique de la pulsation propre d'un plasma. Puis on établit la relation de dispersion pour une onde électromagnétique plane se propageant dans le plasma en faisant apparaître une fréquence de coupure. Les conditions de continuité du champ électrique à l'interface entre deux milieux permettent alors d'expliquer la réflexion sur le « miroir plasma ». La fin de cette partie étudie l'émission cohérente de sillage.
- Au début de la troisième partie, on montre que le plasma peut être considéré comme un gaz parfait sous certaines conditions. La conservation du nombre de particules dans le plasma permet d'estimer la pulsation plasma maximale. Deux modèles sont alors proposés pour expliquer les mesures expérimentales et l'énoncé demande de conclure quant à leur validité.

Le sujet est de difficulté hétérogène. Certaines questions sont proches du cours, d'autres sont compliquées. Dans certaines questions, la complexité vient d'un manque de clarté de l'énoncé. Ce sujet est un bon entraînement pour se rappeler le modèle semi-classique de l'atome d'hydrogène et la propagation d'onde dans un plasma.

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique était interdit pendant l'épreuve. Il fallait donc faire les applications numériques à la main. Dans ce corrigé, on détaille les applications numériques en suivant toujours la même méthode. Dans un premier temps, on simplifie autant que possible sans approximation (le signe = est conservé). Dans un deuxième temps, on utilise des approximations pour finaliser le calcul (et on utilise le signe \simeq).

INDICATIONS

Partie I

- 2 L'expression de v peut s'obtenir à partir du principe fondamental de la dynamique. Pour montrer que $r = a_0 n^2$, utiliser la quantification du moment cinétique.
- 3 La question peut prêter à confusion : les calculs de E_C et de P sont indépendants.
- 6 Une force est conservative si elle ne dépend pas de la vitesse de déplacement.
- 7 Les deux instants privilégiés sont ceux pour lesquels la barrière de potentiel est au plus bas. Pour le calcul de $E_{f,i}$, remarquer qu'aux instants privilégiés, W_p et $W_{p,las}$ sont égaux. Utiliser l'expression de W_0 obtenue à la question 2.
- 8 Pour trouver la condition a posteriori, chercher la condition pour que l'amplitude du mouvement soit grande devant x_0 .
- 9 Remplacer $\omega_0 t_i$ par les valeurs trouvées à la question 7.
- 10 Penser à la décomposition en série de Fourier.

Partie II

- 11 Modéliser le problème par un condensateur ou supposer que $|X| \ll L$ et que les charges créent une densité surfacique de charges.
- 13 Utiliser le profil de densité du document III.
- 14 À l'interface entre deux milieux, il y a continuité de la composante du champ électrique parallèle à la surface.
- 15 Remplacer la pulsation plasma par l'expression donnée au II.A.
- 16 Comparer l'instant auquel l'émission a lieu en un point x et l'instant auquel le paquet d'onde arrive au même point.
- 17 Utiliser la définition d'une surface d'onde (appelée front d'onde dans l'énoncé).

Partie III

- 18 Dans un gaz parfait, l'énergie potentielle d'interaction entre particules est nulle. La variation d'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.
- 19 Utiliser la conservation du nombre de particules.
- 20 Remplacer L par son expression en fonction de θ_e dans le résultat de la question 19.
- 21 Montrer que $L^2 \delta = L_0^2 \delta_0$. Utiliser le résultat de la question 19. Chercher les domaines de validité des deux modèles.

INTERACTION LASER PLASMA À HAUT ÉCLAIREMENT

I. GÉNÉRATION D'HARMONIQUES DANS LES GAZ

1 La force électrique coulombienne \vec{f} subie par l'électron, due au proton, s'écrit

$$\vec{f} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{u}_r$$

avec $\hat{u}_r = \vec{r}/r$ le vecteur unitaire radial.

Cette force est à tout instant dirigée selon \hat{u}_r , donc vers le proton qui est le centre de force. De plus, elle ne dépend que de la variable r ce qui permet de l'écrire comme la dérivée d'une énergie potentielle W_p :

$$\vec{f} = -\vec{\text{grad}} W_p \quad \text{avec} \quad W_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

La constante d'intégration a été choisie nulle.

2 L'énergie mécanique est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle

$$W_m = \frac{1}{2} m v^2 + W_p$$

Comme la force est centrale et que l'électron est animé d'un mouvement circulaire de vitesse v et de rayon r , le principe fondamental de la dynamique projeté sur l'axe radial s'écrit

$$-\frac{m v^2}{r} = \vec{f} \cdot \hat{u}_r$$

d'où

$$-\frac{1}{2} m v^2 = \frac{r}{2} \vec{f} \cdot \hat{u}_r$$

et

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Ainsi, l'énergie cinétique est égale à la moitié de l'énergie potentielle en norme et elle est de signe opposé. On en déduit l'expression de l'énergie mécanique.

$$W_m = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Pour obtenir l'expression du rayon r , on élève au carré la quantification du moment cinétique donnée par l'énoncé

$$m^2 r^2 v^2 = n^2 \hbar^2$$

D'après l'expression de l'énergie cinétique obtenue précédemment

$$m r^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = n^2 \hbar^2$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,

$$r = n^2 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

Lorsque l'électron est dans son état fondamental, on a $n = 1$ et l'énergie mécanique W_m est obtenue en remplaçant r par a_0 . Dans l'application numérique, on divise par e , ce qui permet de convertir les joules en électrons-volts.

$$W_m = -W_0 = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = \frac{9 \times 1,6^3}{8 \times 9^2 \times 4 \pi^2} \times 10^{-31-19 \times 3+12 \times 2+34 \times 2} \text{ V}$$

On simplifie autant que possible en remplaçant 1,6 par $16 \cdot 10^{-1}$

$$W_0 = 16 \times \frac{8}{9} \times \frac{10}{\pi^2}$$

Avec $\pi^2 \simeq 10$

$$W_0 \simeq 16 \times 0,89 \simeq 14 \text{ eV}$$

Finalement

$$W_m = -W_0 = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \simeq -14 \text{ eV}$$

L'énoncé demande de ne donner que deux chiffres significatifs car il fournit des valeurs approchées de e , m , ε_0 et h pour simplifier les calculs sans calculatrice. En utilisant des valeurs plus précises, on trouverait $W_0 = 13,6 \text{ eV}$.

3 La norme du champ électrique coulombien E_C ressenti par l'électron dans son état fondamental est

$$E_C = \frac{e}{4 \pi \varepsilon_0 a_0^2} = \frac{16}{9 \pi} 10^{12} \simeq 5,7 \cdot 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$$

La puissance P de l'impulsion laser dans le gaz est le rapport entre son énergie et sa durée. En utilisant les données du document I, on trouve

$$P = \frac{W_T}{T} = 20 \text{ GW}$$

De plus, la puissance est égale au produit de l'éclairement et de la surface S du faisceau. D'après l'expression de l'éclairement fournie par le document I,

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E^2 S$$

avec E l'amplitude du champ électrique. On en déduit :

$$E = \sqrt{\frac{2P}{\varepsilon_0 c S}} \quad (\star)$$

La puissance est conservée au cours de la propagation. Sa valeur est donc fixe. Avant le passage à travers la lentille, le diamètre du faisceau est D et l'amplitude du champ est E_ℓ

$$E_\ell = \sqrt{\frac{8P}{\varepsilon_0 c \pi D^2}} = \sqrt{\frac{8 \times 20}{9 \times 3 \times \pi} \times 10^{9+12-8+4}}$$

On simplifie pour arriver à

$$E_\ell = \frac{4}{3} \times \sqrt{\frac{10}{3 \pi}} \times \sqrt{10} \times 10^8$$

On utilise $3 \pi \simeq 10$ et $\sqrt{10} \simeq 3,2$

$$E_\ell \simeq \frac{4}{3} \times \sqrt{10} \times 10^8 \simeq 4,3 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$$

Finalement

$$E_\ell = \sqrt{\frac{8P}{\varepsilon_0 c \pi D^2}} \simeq 4,3 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$$

Mines Physique 2 PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Tom Morel (professeur en CPGE) ; il a été relu par Louis Salkin (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet porte sur des expériences avec des électrons ou des atomes. Ses six parties sont indépendantes.

- La première partie s'intéresse au modèle classique de Thomson de l'atome. À l'aide du théorème de Gauss, on détermine la force de rappel du noyau sur l'électron, puis on calcule l'énergie mécanique de l'électron. Pour finir, en tenant compte du rayonnement de l'électron, on obtient le temps caractéristique de décroissance de son énergie.
- L'étude de l'énergie rayonnée par l'électron en présence de frottements est réalisée dans la deuxième partie. On calcule d'abord la position de l'électron, puis on détermine la nouvelle expression du temps caractéristique de décroissance des oscillations. On caractérise ensuite le rayonnement induit.
- La troisième partie est consacrée à une expérience d'interférences avec des électrons. Cette partie mélange des raisonnements d'optique ondulatoire et de mécanique quantique.
- Les quatrième et cinquième parties portent sur la même expérience. Dans un premier temps, on vérifie la théorie cinétique des gaz en étudiant la déviation du césium par un faisceau lumineux. Ensuite, cette expérience est modifiée pour mesurer la durée de vie du premier niveau excité de l'hélium. Ces deux parties peu calculatoires reposent essentiellement sur des raisonnements physiques.
- Enfin, le problème s'intéresse à l'irradiation d'une vapeur d'hydrogène.

Cette épreuve est de longueur raisonnable et alterne questions de cours et raisonnements plus difficiles. Peu de résultats intermédiaires sont donnés ; toutefois, le sujet comporte suffisamment de passages indépendants pour qu'il soit toujours possible de progresser. Notons que d'assez nombreuses applications numériques sont demandées et qu'elles ne sont pas forcément aisées sans calculatrice : il convient de s'entraîner régulièrement à pratiquer les calculs numériques approchés.

INDICATIONS

3 Pendant un intervalle dt , l'énergie mécanique moyenne \mathcal{E} varie de $-\mathcal{P} dt$. Utiliser

$$\langle \dot{r}^2 \rangle = \omega_0^2 \langle r^2 \rangle$$

6 Déterminer la largeur spectrale $\Delta\nu$ telle que

$$\Delta\nu = \frac{c}{\mathcal{L}_{\text{nat}}}$$

9 Calculer la valeur de la température T_0 pour avoir $\Delta\omega/(\Delta\omega)_D \simeq 1$.

10 Le dispositif est similaire à l'expérience des fentes d'Young.

11 Utiliser le théorème de Gauss sur un cylindre de rayon $r \geq r_0$ et de hauteur h centré sur le fil en négligeant tout effet de bord.

12 Seul l'ordre de grandeur de r_0 est connu : il faut déterminer d'abord sa valeur.

14 Écrire la relation de De Broglie pour déterminer la longueur d'onde du faisceau d'électrons.

18 Dessiner un schéma en faisant apparaître les différentes quantités de mouvement et exprimer $\tan \theta$ de deux façons différentes.

24 L'énergie mécanique se conserve.

25 La probabilité de désexcitation $d\mathcal{P}$ entre t et $t+dt$ est le produit de la probabilité d'être excité à l'instant t et de la probabilité de se désexciter entre t et $t+dt$.

26 Calculer le nombre d'atomes dans le cylindre de longueur dz et de section S . La fraction d'énergie qui contribue au rayonnement détecté est

$$d^2E = K d\mathcal{P}(z) d\mathcal{E}$$

29 Utiliser la conservation de l'énergie.

31 Le nombre total d'atomes est conservé.

32 On a besoin de quatre nombres quantiques pour décrire un électron : ces nombres ont des valeurs permises limitées en fonction du nombre quantique principal n . En outre, le nombre N s'écrit

$$N = g_1 N(\mathcal{E}_1) + g_2 N(\mathcal{E}_2) + \dots$$

33 L'atome a un rayon fini R . Les états accessibles doivent vérifier $r_n < R$.

ÉLECTRONS ET ATOMES PAR L'EXPÉRIENCE

1 Tous les plans qui contiennent le point M et le vecteur \hat{e}_r sont des plans de symétrie de la distribution de charge, d'où

$$\vec{E}_n = E_n(M) \hat{e}_r$$

La distribution de charge est de plus invariante selon θ et φ . Il vient

$$\vec{E}_n = E_n(r) \hat{e}_r$$

Appliquons le théorème de Gauss sur une surface sphérique de rayon $r < a$:

$$\oiint_S \vec{E}_n \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\varepsilon_0}$$

avec $Q_{\text{int}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$, où ρ est la densité volumique de charge telle que

$$\rho = \frac{Q}{(4/3) \pi a^3} = \frac{3e}{4\pi a^3}$$

Or,

$$\oiint_S \vec{E}_n \cdot d\vec{S} = 4\pi r^2 E_n(r)$$

d'où

$$E_n(r) = \frac{er}{4\pi \varepsilon_0 a^3}$$

Finalement,

$$\boxed{\vec{E}_n = E_n(r) \hat{e}_r \quad \text{avec} \quad E_n(r) = \frac{er}{4\pi \varepsilon_0 a^3}}$$

Dans le champ électrique \vec{E}_n , l'électron de charge $-e$ est soumis à la force

$$\boxed{\vec{F}_n = -e \vec{E}_n = -\frac{e^2 r}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \hat{e}_r}$$

Comparons cette expression à la force de rappel. On identifie

$$m \omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a^3}$$

d'où

$$\boxed{\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 m a^3}}}$$

2 Appliquons le principe fondamental de la dynamique à l'électron dans le référentiel du noyau supposé galiléen, en négligeant son poids,

$$m \ddot{\vec{r}} = -m \omega_0^2 \vec{r}$$

Projetons cette équation sur l'axe \hat{e}_r ,

$$\ddot{r} + \omega_0^2 r = 0$$

On reconnaît l'équation d'un oscillateur harmonique de solution

$$r(t) = A \cos(\omega_0 t) + B \sin(\omega_0 t)$$

où A et B désignent des constantes d'intégration. Avec $r(0) = r_0$ et $\dot{r}(0) = 0$,

$$A = r_0 \quad \text{et} \quad B = 0$$

Finalement,

$$\boxed{r(t) = r_0 \cos(\omega_0 t)}$$

L'énergie mécanique est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de rappel du ressort E_p telle que

$$E_p = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2$$

En l'absence de forces non conservatives, l'énergie mécanique est conservée donc

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 = C^{\text{te}}$$

Calculons la constante avec les conditions initiales à $t = 0$. Il vient

$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_0^2}$$

3 Pendant une durée dt , l'énergie mécanique moyenne est diminuée de $\langle \mathcal{P} \rangle dt$, d'où

$$d\mathcal{E} = -\langle \mathcal{P} \rangle dt = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \langle \ddot{r}^2 \rangle dt$$

D'après la question 2, $\dot{r}(t) = -\omega_0 r_0 \sin(\omega_0 t)$

Avec $\langle \cos^2(\omega_0 t) \rangle = \langle \sin^2(\omega_0 t) \rangle = 1/2$, on a $\langle \dot{r}^2 \rangle = \omega_0^2 \langle r^2 \rangle$, ce qui implique

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m \langle \dot{r}^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle r^2 \rangle = m \omega_0^2 \langle r^2 \rangle$$

De même, $\langle \ddot{r}^2 \rangle = \omega_0^4 \langle r^2 \rangle = \frac{\mathcal{E} \omega_0^2}{m}$

Il vient

$$\boxed{\frac{d\mathcal{E}}{dt} = -\frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 m c^3} \mathcal{E}}$$

Notons $\Gamma = e^2 \omega_0^2 / (6\pi\epsilon_0 m c^3)$. Avec $\mathcal{E}(0) = \mathcal{E}_0$, la solution s'écrit

$$\boxed{\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\Gamma t} \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 m c^3}}$$

Remplaçons les valeurs numériques des constantes dans l'expression de $1/\Gamma$,

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{6\pi \times 9 \times 10^{-12} \times 9 \times 10^{-31} \times 3^3 \times 10^{8 \times 3}}{2^2 \times 10^{-19 \times 2} \times 4^2 \times 10^{15 \times 2}}$$

Simplifions cette relation, avec $4 \times 16 \simeq 60$, $3\pi \simeq 10$ et $9^3 \simeq 10^3$,

$$\boxed{\frac{1}{\Gamma} = \frac{6\pi \times 9^2 \times 3^3}{4 \times 16} \times 10^{-11} \simeq 10^{-8} \text{ s}}$$

La valeur de ω_0 donnée correspond à la longueur d'onde de 486,1 nm que propose l'énoncé.

La période d'oscillation de l'électron T_0 vaut

$$T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = \frac{2\pi}{4 \times 10^{15}} \simeq 2 \times 10^{-15} \text{ s}$$

On en déduit que le temps caractéristique de décroissance de l'énergie est $5 \cdot 10^6$ fois plus grand que T_0 . **On peut donc considérer l'énergie mécanique constante.**

Mines Chimie PC 2018 — Corrigé

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

Le sujet comporte deux problèmes indépendants, l'un de chimie organique, l'autre de chimie générale. Le premier s'intéresse au Leucascandrolide A, composé naturel inhibiteur de la prolifération de cellules cancéreuses. L'étude de la synthèse d'un fragment est proposée et comprend deux sous-parties liées.

- Après quelques questions introductives consacrées à l'étude de la molécule finale et de sa rétrosynthèse, le sujet propose d'étudier les interactions responsables de la stabilité des composés bicycliques qui ne possèdent qu'un seul atome de carbone en commun, appelés dérivés spiro.
- Dans un deuxième temps, le sujet aborde les synthèses de l'intermédiaire spiro et de l'un des réactifs de départ. Elles utilisent des réactions classiques et abordent l'utilisation de groupements protecteurs. Si la plupart des questions de synthèse sont proches du cours, certaines sont très délicates, notamment sur la stéréosélectivité et sur l'analyse des protocoles utilisés.

Ce problème est long et difficile. L'analyse conformationnelle est particulièrement ardue et fait appel à des notions nouvelles et complexes que l'énoncé n'introduit que très brièvement. Les questions de synthèse et de mécanisme restent pour leur part assez classiques.

Le second problème a pour thème l'iodure d'argent. Il est également très long et difficile. Plusieurs applications numériques nécessitent des calculs si longs et pénibles qu'il était sans doute stratégiquement raisonnable de ne pas les mener. Une épreuve sans calculatrice ne devrait pas comporter ce genre de calculs.

- Dans un premier temps, c'est la chimie des solutions qui est utilisée à travers l'exploitation des diagrammes potentiel-pH de l'argent et de l'iode afin d'étudier la précipitation de AgI à des fins de dosage. Quelques questions sont très calculatoires.
- On s'intéresse ensuite à la transition entre deux phases cristallines de l'iodure d'argent. Cristallographie, mais surtout thermodynamique, composent cette partie.
- Enfin, le sujet aborde l'étude d'une pile à électrolyte solide contenant de l'iodure d'argent. On étudie le fonctionnement général de la pile (équation-bilan, tension à vide), puis le sujet propose une analyse qualitative de figures issues d'un article scientifique.

La difficulté et la longueur de ce sujet sont exceptionnelles. On trouve généralement aux Mines des épreuves dont la difficulté est croissante avec l'avancée dans les problèmes, ce qui n'est pas vraiment le cas ici. Ce sujet offre une occasion de se mesurer à des questions difficiles qui ne dépareraient pas dans un sujet d'ENS.

INDICATIONS

Partie I

- 1 La stéréochimie de certains centres stéréogènes n'est pas définie sur la représentation de Cram.
- 4 Identifier la liaison en position axiale de chaque cycle.
- 6 Chaque groupement méthyle en position axiale du cycle contribue à des interactions gauches et une interaction 1,3-diaxiale avec la liaison axiale du cycle voisin.
- 9 Le butyllithium est une base nucléophile.
- 12 L'alcool n'est obtenu qu'après l'hydrolyse de l'hémiacétal formé par la réaction d'oxydoréduction.
- 16 Que peut-on dire des temps de réaction ? Déduire la stabilité de chaque stéréoisomère en considérant les effets anomères pour chaque atome d'oxygène.
- 20 Identifier la face la moins encombrée du conformère le plus stable.
- 24 Comment former un alcool primaire à partir d'un alcène monosubstitué ?
- 25 La réaction est analogue à celle entre un diène et un diénoophile.
- 26 La formation de la liaison C—C passe par un énol issu d'équilibres en milieu acide entre les formes tautomères.

Partie II

- 29 Les coordonnées du point A sont obtenues par résolution de l'équation décrivant l'intersection de deux des trois droites concourantes. Le choix des droites à utiliser dépend des données fournies en fin d'énoncé.
- 32 Le diiode est oxydé par une réaction thermodynamiquement très défavorable.
- 33 Calculer la constante de l'équilibre



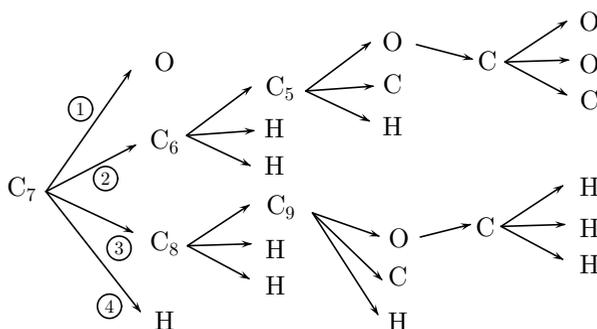
- 34 On pourra s'aider d'un tableau d'avancement de la réaction.
- 37 La valeur à l'équivalence dépend du produit de solubilité de l'iodure d'argent.
- 39 La distance recherchée peut être reliée à la taille de la maille, puis à la masse volumique de γ -AgI. Deux chiffres significatifs au moins sont nécessaires dans l'application numérique : posez soigneusement les calculs.
- 41 Contrairement à ce que l'énoncé suggère, les ions argent ne sont pas assez petits pour diffuser librement dans le réseau formé par les ions iodure.
- 42 On peut utiliser la masse molaire pour la phase γ , et le volume d'une maille pour la phase α .
- 45 On peut obtenir l'équation de la courbe de coexistence entre les deux phases dans le diagramme (P, T) par intégration de l'équation obtenue à la question 43.
- 49 Le rayon des nanoparticules change lors de la transition de phase.
- 51 La force électromotrice est liée à l'enthalpie libre standard de réaction du bilan de la pile, qui peut être calculée en fonction des données de l'énoncé.
- 54 Quelle phase de l'iodure d'argent est formée à la surface de la cathode ?

SYNTHÈSE DU FRAGMENT C1-C13 DU LEUCASCANDROLIDE A

1 La molécule **1** possède **8 centres stéréogènes** (en adoptant la numérotation classiquement utilisée et suggérée par l'énoncé, qui est rappelée à la question 3 sur la structure de **1**, et qui est différente de la numérotation IUPAC, il s'agit des atomes de carbone C₃, C₅, C₇, C₉, C₁₁, C₁₂, C₁₅ et C₁₇) et **3 axes stéréogènes** au niveau des liaisons C=C.

Sur la représentation de Cram du schéma rétrosynthétique, les atomes C₉ et C₅ sont des centres stéréogènes bien que leur stéréochimie ne soit pas définie.

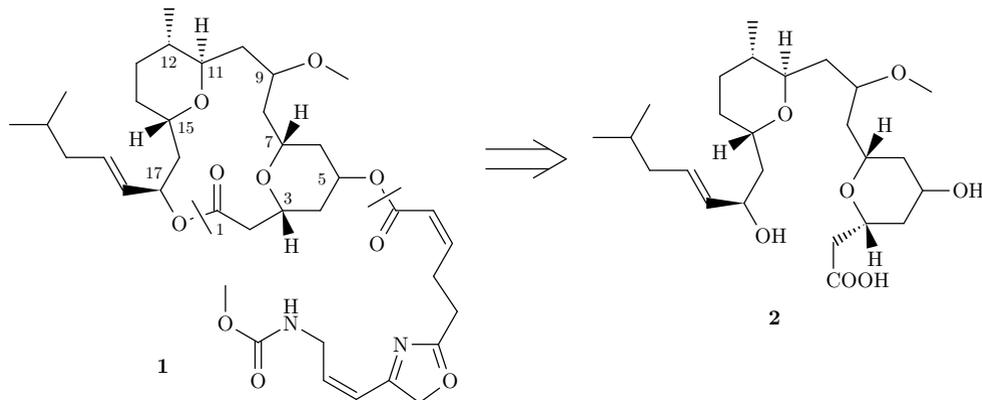
2 En choisissant les numérotations classiquement utilisées pour ce type de cycle et notées à la question 3, le descripteur stéréochimique de C₇ est déterminé à partir des règles de Cahn, Ingold et Prelog, en classant les différents substituants par ordre de priorité.



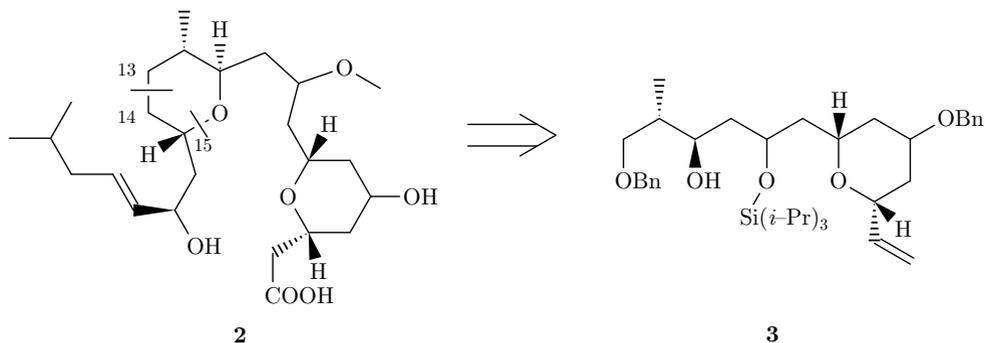
Le **descripteur stéréochimique** de l'atome de carbone 7 de la numérotation classiquement utilisée (et différente de la nomenclature) est donc **R**.

La numérotation de la figure 1, conforme à la nomenclature IUPAC est différente de celle classiquement utilisée, sur laquelle l'énoncé semble s'appuyer. Il est difficile cependant de savoir sur quel C₇ porte la question. Si on considère l'atome C₇ de la représentation de la figure 1, qui est l'atome C₅ de la numérotation usuelle de ce fragment, la même analyse permet de conclure que le descripteur stéréochimique de cet atome de carbone est R.

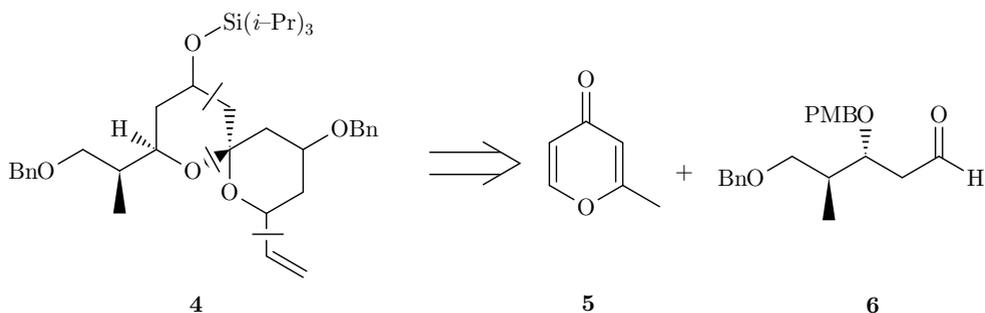
3 On considère à présent la numérotation classique et proposée par le sujet pour lever toute ambiguïté sur la numérotation des atomes de carbone. Pour l'étape rétrosynthétique **A**, on constate qu'un ester cyclique (lactone) au niveau de C₁ est ouvert, et qu'un autre ester est rompu au niveau de C₅.



Pour l'étape **B**, hormis les changements de groupements protecteurs et les modifications fonctionnelles, les liaisons $C_{14}-C_{13}$ et $C_{15}-O$ sont rompues. On représente la molécule **3**, précurseur de **2**, ci-dessous :

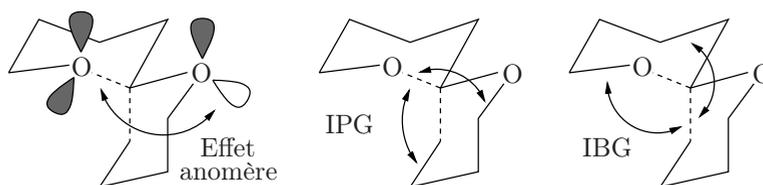


Enfin, lors de l'étape **D** le composé bicyclique est brisé et un fragment $CH=CH_2$ est séparé du cycle.



4 L'encombrement stérique a un effet **déstabilisant** comme en témoigne la valeur positive de l'énergie associée. L'effet anomère stéréoélectronique, issu d'un recouvrement entre le doublet libre de l'atome d'oxygène et une liaison $C-O$, contribue à la **stabilisation**, avec une énergie négative pour cette interaction.

En notant en pointillés les liaisons situées en position axiale par rapport à chaque cycle, et en blanc le doublet libre antipériplanaire de la liaison $C-O$ contribuant à l'effet anomère, on a les interactions suivantes pour la conformation **Ib** :



Un **effet anomère** mettant en jeu l'atome d'oxygène du cycle B contribue à la stabilisation de cette conformation, tandis que la liaison $C-O$ du cycle A, en axial du cycle B, présente **deux IPG**, et la liaison $C-C$ du cycle B, en axial du cycle A, présente **deux IBG**. Ces quatre interactions déstabilisent la conformation **Ib**.

X/ENS Physique A PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jérôme Lambert (enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Tom Morel (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet est composé d'un exercice et d'un problème, qui sont indépendants.

- L'exercice est consacré à la réflexion d'une onde lumineuse sur un bloc de cuivre. Son énoncé est laconique car la question est très proche du cours. Le fait que l'énoncé mentionne qu'il ne faut pas y consacrer plus de 30% du temps de l'épreuve indique en creux qu'une réponse détaillée était attendue.
- Le problème est consacré à l'étude des ondes gravitationnelles à travers des résultats expérimentaux obtenus récemment. Il fait appel à la mécanique classique, l'optique ondulatoire et l'analyse dimensionnelle ; il ne nécessite pas de connaissance particulière en relativité générale.

Dans l'exercice, on est amené à formuler des hypothèses sur la réponse d'un métal à une onde électromagnétique. Une connaissance de quelques ordres de grandeur relatifs à la longueur d'onde d'un laser ou à la conductivité d'un métal est nécessaire afin d'identifier cette réponse. Rappelons que le programme mentionne explicitement la nécessité de connaître ces ordres de grandeurs. Le problème nécessite quant à lui une bonne maîtrise du cours de mécanique de deuxième année ainsi qu'une bonne pratique de la lecture de données expérimentales.

Ce sujet est de difficulté variable mais est uniformément intéressant, et illustre parfaitement l'esprit du programme puisqu'il laisse une grande place aux initiatives. Remarquons que l'usage des calculatrices était interdit lors de l'épreuve et qu'une certaine agilité en calcul mental se révèle nécessaire afin d'évaluer les nombreux ordres de grandeur demandés.

INDICATIONS

Exercice

Ex Décomposer cet exercice en deux parties : exprimer le coefficient de réflexion d'une OPPH de pulsation ω en fonction des vecteurs d'onde correspondant à cette pulsation dans le vide et dans le cuivre ; introduire un modèle permettant d'établir la relation de dispersion liant le vecteur d'onde dans le cuivre à sa pulsation. Rappelons la valeur de la conductivité du cuivre à pulsation nulle ($\sigma_0 = 6.10^7 \text{ S.m}^{-1}$).

Problème

- 1 Appliquer le PFD à chacun des deux astres dans le référentiel de leur centre d'inertie, supposé galiléen, et en déduire l'équation différentielle régissant leur distance relative.
- 2 On est allé placer des panneaux réfléchissant sur la Lune afin de mesurer la distance Terre-Lune. Pourquoi ?
- 3 Les deux masses sont supposées identiques. Que peut-on dire du système après une demi-rotation ?
- 4 La variation de la longueur d'un objet lors du passage d'une onde gravitationnelle est proportionnelle à la longueur de cet objet.
- 5 Quel est le lien entre l'énergie mécanique et l'énergie potentielle dans le cas d'une trajectoire circulaire ?
- 6 Il existe un temps où le comportement de f est particulier. Il est judicieux d'exprimer $f(t)$ en fonction de ce temps afin d'en simplifier l'expression.
- 8 Calculer le logarithme de $f(t)$. Que peut-on dire de la variation de $\ln(f)$ lorsque le délai avant la fusion est doublé ? Vérifier graphiquement cette propriété pour plusieurs intervalles différents.
- 10 Comparer le résultat obtenu avec la masse du Soleil. Celle-ci peut être retrouvée à partir de la troisième loi de Kepler.
- 11 La vitesse de la lumière est aussi la vitesse maximale permise.
- 17 Que peut-on dire, en s'appuyant en particulier sur la question 12, de la précision de la détermination de f pour le deuxième système ?
- 18 Quel est le temps minimal nécessaire pour mesurer une fréquence ?
- 19 Faire appel aux questions 3 et 5 pour introduire la vitesse.

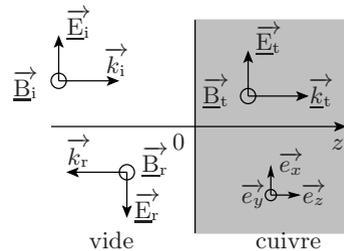
I. EXERCICE

Le faisceau issu d'un laser He-Ne étant monochromatique et ne divergeant que très peu, on le modélise à l'aide d'une onde plane progressive monochromatique (OPPH) dans le domaine optique. Sa longueur d'onde est dans le rouge, si bien que l'on prend $\lambda \approx 600 \text{ nm}$, soit $\omega = 2\pi c/\lambda = 3.10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$.

Le cuivre étant un très bon conducteur, on le décrit dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz où le métal est considéré comme un plasma neutre dans lequel seuls les électrons sont mobiles.

Combinons ces deux modèles afin de calculer le coefficient de réflexion d'un rayon issu du laser He-Ne sur le cuivre. Dans un premier temps on exprime le coefficient de réflexion de l'OPPH en fonction du vecteur d'onde incident et du vecteur d'onde de l'onde transmise dans le cuivre. Dans un second temps on exprime ce coefficient de réflexion en fonction de ω en s'appuyant sur la relation de dispersion d'une onde plane dans un plasma neutre.

On cherche les solutions des équations de Maxwell sous forme d'OPPH. Le vide occupe le demi-espace $z < 0$ tandis que le bloc métallique occupe le demi-espace $z > 0$ comme le montre la figure ci-contre.



Dans le vide le vecteur d'onde de l'OPPH est \vec{k}_i (Par la suite, toutes les quantités relatives à l'onde incidente sont repérées par l'indice i). Posons que le champ électrique est orienté suivant \vec{e}_x :

$$\vec{E}_i = E_{i0} e^{i(\omega t - k_i z)} \vec{e}_x$$

où $i^2 = -1$. On désigne respectivement par \vec{E}_r , \vec{E}_t , \vec{B}_r et \vec{B}_t les champs électriques des ondes réfléchi et transmise, ainsi que les champs magnétiques réfléchi et transmis. Introduisons une première hypothèse :

Hypothèse 1 : le cuivre se comporte comme un milieu linéaire, homogène et isotrope pour l'onde incidente considérée. On considère en outre qu'il est non magnétique.

Ici cela se traduit par le fait que le vecteur densité de courant obéit à la loi d'Ohm $\vec{j} = \underline{\sigma} \vec{E}$, où $\underline{\sigma}$ est la conductivité du cuivre. Il résulte de cette hypothèse que la direction de propagation des rayons lumineux est portée par les vecteurs d'ondes. Ceux-ci vérifient donc les lois de Snell-Descartes de la réflexion et de la réfraction. Dès lors, les vecteurs d'onde des ondes incidente, réfléchi et transmise (\vec{k}_i , \vec{k}_r et \vec{k}_t) sont portés par \vec{e}_z (\vec{k}_t est a priori complexe). En outre, les trois ondes considérées ont la même pulsation ω car les charges du matériau sont mises en mouvement à la pulsation ω et rayonnent une onde à cette même pulsation. Il vient alors

$$\vec{k}_r = -\vec{k}_i = -\frac{\omega}{c} \vec{e}_z$$

Écrivons la relation de structure pour une onde de fréquence ω aussi bien dans le vide que dans le cuivre :

$$\text{Vide : } \vec{B}_i = \frac{\vec{k}_i \wedge \vec{E}_i}{\omega} \quad \text{et} \quad \text{Cuivre : } \vec{B}_t = \frac{\vec{k}_t \wedge \vec{E}_t}{\omega}$$

Le plan contenant \vec{E}_i et \vec{k}_i est un plan de symétrie du problème. Il en résulte que les champs \vec{E}_r et \vec{E}_t sont contenus dans ce plan. Combinons avec la relation de structure pour en déduire que les champs électriques et magnétiques sont portés respectivement par \vec{e}_x et \vec{e}_y . La figure de la page précédente synthétise ces observations. Les ondes incidente, réfléchie et transmise sont des ondes planes harmoniques. A priori l'onde transmise dans le cuivre n'est pas forcément progressive. On admet dans le cours que, lorsque l'onde incidente est perpendiculaire à l'interface, les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique sont continues à travers cette même interface. Il vient alors, en $z = 0$,

$$\begin{cases} \vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t \\ \vec{B}_i + \vec{B}_r = \vec{B}_t \end{cases}$$

Projetons ces expressions respectivement sur \vec{e}_x et \vec{e}_y :

$$\begin{cases} \underline{E}_{i0} + \underline{E}_{r0} = \underline{E}_{t0} \\ \underline{B}_{i0} + \underline{B}_{r0} = \underline{B}_{t0} \end{cases}$$

D'après les relations de structure pour chaque onde, on peut récrire la deuxième équation sous la forme

$$k_i \underline{E}_{i0} - k_i \underline{E}_{r0} = k_t \underline{E}_{t0}$$

Introduisons les coefficients de réflexion et de transmission complexes r et t :

$$\underline{r} = \frac{\underline{E}_{r0}}{\underline{E}_{i0}} \quad \text{et} \quad \underline{t} = \frac{\underline{E}_{t0}}{\underline{E}_{i0}}$$

Après factorisation des deux équations du système précédent par \underline{E}_{i0} on obtient

$$\begin{cases} 1 + \underline{r} = \underline{t} \\ k_i (1 - \underline{r}) = k_t \underline{t} \end{cases} \quad \text{soit} \quad \boxed{\underline{r} = \frac{k_i - k_t}{k_i + k_t}}$$

On adopte le modèle de Drude-Lorentz pour décrire le comportement des charges mises en mouvement par l'onde incidente.

Hypothèse 2 : les conditions que vérifient les charges dans le cuivre sont :

- Les seules charges mobiles du cuivre sont les électrons qui participent à la conduction et l'on considère qu'ils sont libres. Aucune force ne les rattache aux ions positifs qui constituent le réseau cristallin.
- L'interaction entre les électrons et le réseau cristallin n'intervient qu'à travers des collisions dont la fréquence est $1/\tau$. Ces collisions, en l'absence d'autre force, ramènent la vitesse moyenne d'un ensemble d'électrons à 0 en τ . On modélise ces collisions pour un électron en introduisant une force de frottement visqueux de la forme $-m\vec{v}/\tau$.
- La vitesse des électrons étant supposée non relativiste, seule la composante électrique du champ électromagnétique agit sur les électrons et leur déplacement au cours d'une oscillation est suffisamment faible devant la longueur d'onde de l'onde transmise pour négliger la modulation spatiale du champ électrique.
- Le champ électrique engendre une translation des électrons parallèle à \vec{e}_x . Du fait de l'invariance par translation du système dans cette direction, la charge volumique demeure égale à sa valeur en l'absence de champ, donc $\rho = 0$ partout dans le métal.

X/ENS Physique B PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Louis Salkin (professeur en CPGE) ; il a été relu par Raphaël Galicher (maître de conférences à l'université) et Tom Morel (professeur en CPGE).

Ce problème s'intéresse à la dynamique de lignes de tourbillon dans les fluides parfaits. L'analogie forte entre les écoulements tourbillonnaires et la magnétostatique en constitue le fil directeur. Profitons-en pour rappeler que la formulation locale de la dynamique des fluides s'est considérablement développée au cours du XIX^e siècle, parallèlement à la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell.

- Le problème débute par quelques questions préliminaires permettant de mettre en lumière les analogies entre champ de vitesse et champ magnétostatique.
- La première partie étudie le mouvement de lignes de vortacité induit par le champ de vitesse dans le fluide. Après avoir montré qu'une ligne droite ne se déplace pas sous l'effet du champ de vitesse qu'elle engendre, on traite le cas de deux lignes, puis d'une ligne située à proximité d'une paroi rigide.
- La deuxième partie est consacrée à une distribution annulaire de vortacité. Le mouvement d'un anneau de vortacité est analysé puis comparé à l'expérience. Une approximation dipolaire de son champ de vitesse permet à nouveau d'établir un rapprochement avec la magnétostatique. On considère ensuite la situation plus complexe de deux anneaux en interaction.
- Dans la troisième partie, on s'intéresse aux faibles déformations d'une ligne de vortacité. On établit les conditions de propagation d'une onde transverse au sein de la ligne, ainsi que ses caractéristiques : relation de dispersion, polarisation.
- Enfin, la quatrième partie étudie les déformations couplées de deux lignes de vortacité, comme celles observées sur le sillage d'un avion. Contrairement au cas d'une ligne unique, les déformations peuvent, sous certaines conditions, s'amplifier dans le temps et faire émerger des motifs régulièrement espacés ; la longueur d'onde se développant le plus vite est calculée, puis comparée à des photographies.

Les différentes parties, de difficulté croissante, ne sont pas totalement indépendantes et peu de résultats intermédiaires sont fournis. Néanmoins, ce sujet est bien construit et suffisamment guidé pour permettre de ne pas rester bloqué. Travailler ce sujet donne l'occasion de revoir en profondeur les outils du cours de magnétostatique.

INDICATIONS

5 Invoquer l'invariance par translation selon (Oz) et la symétrie par rapport au plan $(M, \vec{e}_r, \vec{e}_z)$, avec M le point où on recherche la vitesse \vec{u} .

6 En vertu du théorème de Stokes,

$$\oint_C \vec{u} \cdot d\vec{\ell} = \iint_S \vec{\omega} \cdot d\vec{S}$$

Distinguer ensuite les cas $r \leq a$ et $r > a$ dans le calcul de la « vorticité enlacée ».

7 Exploiter le caractère orthoradial du champ de vitesse et l'invariance par rotation de la distribution de vorticité donnée.

9 Le fluide étant suppos e parfait, seule la composante normale de sa vitesse est tenue de s'annuler au niveau de la paroi.

10 Pour un point $M(x, y = 0, z)$, montrer que le plan $(M, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$ est un plan d'antisymétrie de la distribution de vorticité.

11 Utiliser l'invariance par translation selon (Ox) et la symétrie par rapport au plan $(M, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$, avec M un point appartenant à l'anneau.

12 Utiliser le résultat de la question 3 pour trouver la dimension de Γ .

13 Dans ce régime, la vitesse s'identifie à $\Delta R/\Delta t$; utiliser ensuite le résultat de la question 10.

14 Utiliser les résultats des questions 12 et 13.

19 Le signe de $d\xi/dt$ permet de prédire l'éloignement (signe positif) ou le rapprochement (signe négatif) des anneaux.

22 Injecter les expressions des équations (7) et (8) dans l'équation (6).

23 Passer le jeu d'équations différentielles en notation complexe et injecter les solutions proposées par l'énoncé. Les ondes sont dispersives si la vitesse de phase $v_\varphi = \omega/k$ dépend de ω .

24 Déterminer la relation simple existant entre les amplitudes complexes des perturbations selon \vec{e}_y et \vec{e}_z ; en déduire la polarisation de l'onde.

25 Utiliser le résultat de la question 23.

27 Utiliser le résultat de la question 8.

29 La question 8 peut s'avérer utile pour interpréter le sens physique du changement de variable $Z(x, t) \rightarrow \zeta(x, t)$.

30 Si $\omega^2 < 0$, la pulsation est un nombre imaginaire pur.

35 Interpréter, comme à la question 24, la relation entre les amplitudes complexes selon \vec{e}_y et \vec{e}_z . Il faut distinguer les cas $\lambda < \lambda_c$ et $\lambda > \lambda_c$. Se rappeler également que le profil de la ligne 2 s'obtient par réflexion du profil de la ligne 1 par rapport au plan d'équation $y = 0$.

DYNAMIQUE DE LIGNES DE TOURBILLON DANS LES FLUIDES PARFAITS

1 Dans le cas statique, l'équation locale de Maxwell-Ampère s'écrit

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$$

Par identification avec l'équation (1) donnée dans l'énoncé,

Le champ magnétostatique \vec{B} joue un rôle analogue au champ de vitesse \vec{u} .

2 Le champ \vec{B} satisfait également l'équation locale de Maxwell-Thomson

$$\text{div } \vec{B} = 0$$

Le champ magnétique étant l'analogue du champ de vitesse, l'équation correspondante en dynamique des fluides s'écrit

$$\text{div } \vec{u} = 0$$

Cette équation locale est vérifiée pour un écoulement incompressible. Or, l'énoncé suppose le fluide incompressible.

Le champ de vitesse \vec{u} vérifie effectivement cette équation locale.

3 Le théorème d'Ampère stipule que la circulation du champ magnétostatique sur un contour fermé \mathcal{C} est égale à la perméabilité magnétique du vide multipliée par le courant enlacé par le contour \mathcal{C} :

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I$$

L'énoncé précise que $\mu_0 I$ a pour analogue la circulation Γ de la ligne de vorticité. De fait, le théorème d'Ampère transposé dans la situation  tudi e s'écrit, pour un contour fermé \mathcal{C} ,

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{u} \cdot d\vec{\ell} = \Gamma$$

4 En magnétostatique, un plan de symétrie (resp. antisymétrie) de la distribution de courants est un plan d'antisymétrie (resp. symétrie) du champ magnétique: le champ \vec{B} est alors orthogonal à ce plan (resp. contenu dans ce plan). Ici, les sources ne sont pas les courants mais la vorticité. Par analogie,

- Si \vec{x} appartient à un plan de symétrie de la distribution de vorticité, $\vec{u}(\vec{x})$ est orthogonal à ce plan.
- Si \vec{x} appartient à un plan d'antisymétrie de la distribution de vorticité, $\vec{u}(\vec{x})$ est contenu dans ce plan.

5 Cherchons à déterminer le champ de vitesse \vec{u} au point $M(r, \theta, z)$.

- Symétries : le plan $(M, \vec{e}_r, \vec{e}_z)$ est un plan de symétrie de la distribution de vorticité. D'après la question précédente, \vec{u} est porté par le vecteur \vec{e}_θ .

On peut aussi noter que le plan $(M, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ est un plan d'antisymétrie de la distribution de vorticité, et en déduire que \vec{u} appartient à ce plan. Cette information est néanmoins insuffisante pour conclure sur la direction du champ de vitesse.

- Invariances : la distribution de vorticité est invariante par rotation selon θ . En supposant la ligne de vorticité infinie selon (Oz) , cette dernière est également invariante par translation selon z . Par conséquent, u ne dépend que de r .

Le champ de vitesse est donc de la forme $\vec{u} = u(r)\vec{e}_\theta$. Prenons pour contour fermé un cercle de rayon r passant par M et orienté dans le sens direct, tout comme le contour \mathcal{C}_1 représenté sur la figure 1 de l'énoncé. Il vient alors

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{u} \cdot d\vec{\ell} = \int_0^{2\pi} u(r) r d\theta = 2\pi r u(r)$$

Puisque ce contour enlace la circulation Γ comptée positivement,

$$2\pi r u(r) = \Gamma$$

soit finalement

$$\vec{u} = \frac{\Gamma}{2\pi r} \vec{e}_\theta$$

Ce problème est formellement analogue au calcul du champ magnétostatique créé par un fil infini parcouru par un courant d'intensité I .

6 La distribution de vorticité étudiée possède les mêmes symétries et invariances que celle de la question 5. Par voie de conséquence, le champ de vitesse en $M(r, \theta, z)$ est encore de la forme $\vec{u} = u(r)\vec{e}_\theta$. En choisissant à nouveau un contour circulaire de rayon r passant par M et orienté dans le sens direct,

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{u} \cdot d\vec{\ell} = 2\pi r u(r)$$

Utilisons alors le théorème de Stokes pour établir le lien entre circulation et vecteur vorticité :

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{u} \cdot d\vec{\ell} = \iint_{\mathcal{S}} \text{rot } \vec{u} \cdot d\vec{S} = \iint_{\mathcal{S}} \vec{\omega} \cdot d\vec{S}$$

avec \mathcal{S} la surface s'appuyant sur le contour circulaire \mathcal{C} . Deux cas se présentent alors :

- Si $r > a$,
$$\iint_{\mathcal{S}} \vec{\omega} \cdot d\vec{S} = \int_0^a \int_0^{2\pi} \Omega dr r d\theta = \Omega \pi a^2$$
- Si $r \leq a$, la borne radiale supérieure devient r :

$$\iint_{\mathcal{S}} \vec{\omega} \cdot d\vec{S} = \int_0^r \int_0^{2\pi} \Omega dr r d\theta = \Omega \pi r^2$$

X/ENS Chimie PC 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Augustin Long (ENS Lyon) ; il a été relu par Christelle Serba (professeur en CPGE) et Laure-Lise Chapellet (docteur en chimie).

Le sujet comporte deux problèmes indépendants, l'un de chimie générale, l'autre de chimie organique.

- Le premier problème s'intéresse aux oxydes d'azote, polluants notoires des activités humaines (industries, voitures, aviation...). Il est constitué de trois sous-parties indépendantes.
 - On aborde dans un premier temps la thermodynamique de la combustion d'alcanes et d'alcènes génériques, permettant de manipuler les cycles thermodynamiques pour calculer certaines grandeurs (enthalpies de réaction, température de flamme, constante d'équilibre).
 - On étudie ensuite la structure du trioxyde d'azote N_2O_3 à travers une approche approfondie de diagrammes d'orbitales moléculaires des fragments le constituant. Des comparaisons entre la théorie des orbitales moléculaires et la spectroscopie IR ou la cristallographie sont proposées.
 - Enfin, l'étude d'un modèle cinétique pour la formation d'ozone dans la haute troposphère, catalysée par les oxydes d'azote, est abordée.

Certaines questions demandent un traitement plus long que les autres, notamment pour la température de flamme ou la construction du diagramme orbitalaire ; d'autres sont très proches du cours et des réponses rapides peuvent être données. Il y a beaucoup d'analyses de résultats et de confrontations expérimentales dans les questions et très peu d'applications numériques, qu'il fallait conduire rapidement et avec des ordres de grandeur, la calculatrice étant interdite.

- Le second problème étudie certaines étapes de la synthèse asymétrique d'un depsipeptide, peptide cyclique où une liaison amide a été remplacée par une liaison ester. Il contient également trois sous-parties indépendantes comportant quelques questions de cours, mais aussi des questions nécessitant l'analyse de documents et de données spectroscopiques.
 - L'étude d'une voie de synthèse biologique pour l'élongation d'une chaîne carbonée est proposée dans une analyse de documents, et confrontée aux conditions de laboratoire.
 - La synthèse est poursuivie à travers des réactions d'oxydation, de réduction ou d'aldolisation, donnant lieu à l'étude de mécanismes, de conditions opératoires et de chiralité.
 - Les couplages sont alors abordés, avec une analyse de la synthèse des bases utilisées dans le protocole et une discussion sur la stratégie mise en place avec l'utilisation de groupements protecteurs.

Le sujet est très bien équilibré : les six sous-parties sont de tailles raisonnables et équivalentes, et elles ne présentent pas de grosse difficulté susceptible de bloquer la progression. Ce sujet aborde de nombreux thèmes des programmes des deux années et constitue un très bon entraînement pour réviser et appliquer ses connaissances.

INDICATIONS

Les oxydes d'azote

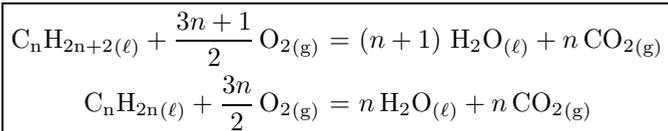
- A.I.1 Prendre soin de noter les états physiques : l'alcane et l'alcène sont liquides.
- A.I.3 Les énergies de dissociation de liaison sont définies en phase gazeuse. On peut s'aider d'un cycle thermodynamique pour calculer les enthalpies de formation de l'alcane et de l'alcène.
- A.I.7 Comparer l'exothermicité des deux combustions.
- A.I.8 Écrire un cycle thermodynamique, avec entre autres la réaction à 298 K et la vaporisation de l'eau à T_{vap} sans oublier le diazote inerte de l'air.
- A.I.10 Quels sont les phénomènes endothermiques, ou susceptibles d'absorber la chaleur dégagée par la réaction ?
- A.I.11 Calculer les degrés d'oxydation de l'azote.
- A.II.1 Comparer les polarités et les températures de changement d'état.
- A.II.5 Il n'existe une interaction entre orbitales que si elles ont les mêmes propriétés de symétrie, ici par rapport aux deux plans.
- A.II.6 Plus une orbitale moléculaire est proche en énergie d'une orbitale de fragment dont elle est issue, plus le coefficient de celle-ci est grand dans l'orbitale moléculaire.
- A.II.7 Faire un bilan des orbitales et des symétries, sans prendre en compte l'interaction entre les orbitales s et p . Les électronégativités des deux éléments étant différentes, les orbitales sont dissymétriques et polarisées.
- A.II.11 Écrire les formes mésomères adaptées. Comparer les poids statistiques de chacune, en considérant les répulsions créées par les nuages électroniques.
- A.III.3 Quelle loi lie température et constante de vitesse ? Quel phénomène physique contribue à atténuer le rayonnement UV à la surface de la Terre ?
- A.III.8 Appliquer l'AEQS aux intermédiaires réactionnels.

Synthèse d'un depsipeptide

- B.I.4 Dessiner les formes mésomères des carbanions.
- B.I.5 La réaction permet de passer d'un thioester à un autre.
- B.I.13 Expliquer comment passer d'un atome de carbone électrophile, lié à l'hydroxyle, à un atome de carbone nucléophile susceptible de réagir sur CO_2 .
- B.II.1 Le soufre est hypervalent et ne respecte pas la règle de l'octet.
- B.II.2 Identifier le groupe partant lors de la substitution nucléophile sur le soufre.
- B.II.4 Justifier la réduction de l'amide en alcool avec les données spectroscopiques.
- B.II.7 L'aldolisation avec l'énamine du propanal se fait-elle exclusivement sur **G** ?
- B.II.9 Localiser le site électrophile de HOCl en comparant les électronégativités.
- B.III.2 Justifier que l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène est électrophile.
- B.III.3 Comparer les conditions classiques d'hydrolyse d'ester avec celles de l'ester benzylique, en analysant les fonctions chimiques présentes dans la molécule.
- B.III.6 Discuter de l'encombrement créé par les groupes isopropyle.
- B.III.7 Une liaison $\text{C}=\text{C}$ est formée à partir d'un carbonyle.
- B.III.9 L'ammoniac est une base susceptible de déprotoner en α du carbonyle. Quelle est la conséquence lors de la reprotonation au niveau du carbone asymétrique ?

A. LES OXYDES D'AZOTE

A.I.1 Les réactions de combustion complète de l'alcane C_nH_{2n+2} et de l'alcène C_nH_{2n} liquides avec le dioxygène gazeux forment de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. Les équations de réaction correspondantes s'écrivent



A.I.2 La différence entre les enthalpies standard de combustion de l'alcène et de l'alcane pour les différentes valeurs de n sont rassemblées dans le tableau suivant.

n	5	6	7	8
$\Delta_c(n)$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	159	157	160	157

On constate que la combustion d'un alcane est **plus exothermique** que celle de l'alcène ($\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n}) > \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2})$), et que la différence entre les deux enthalpies de combustion peut être considérée comme **constante** et ne dépend pas de la longueur de la chaîne carbonée.

A.I.3 D'après la loi de Hess, il est possible d'exprimer les enthalpies standard de combustion d'un alcane C_nH_{2n+2} et d'un alcène C_nH_{2n} , notées respectivement $\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2(\ell)})$ et $\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n(\ell)})$, en fonction des différentes enthalpies standard de formation des composés des réactions écrites à la question A.I.1 :

$$\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2(\ell)}) = (n+1) \Delta_f H^\circ(H_2O_{(\ell)}) + n \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n+2(\ell)}) - \frac{3n+1}{2} \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

et

$$\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n(\ell)}) = n \Delta_f H^\circ(H_2O_{(\ell)}) + n \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n(\ell)}) - \frac{3n}{2} \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

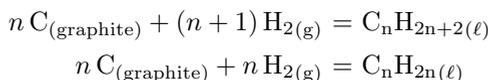
Or, par définition, $\Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) = 0$. On peut alors écrire

$$\Delta_c(n) = n \Delta_f H^\circ(H_2O_{(\ell)}) + n \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n(\ell)}) - [(n+1) \Delta_f H^\circ(H_2O_{(\ell)}) + n \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n+2(\ell)})]$$

soit

$$\Delta_c(n) = \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n+2(\ell)}) - \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n(\ell)}) - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(\ell)})$$

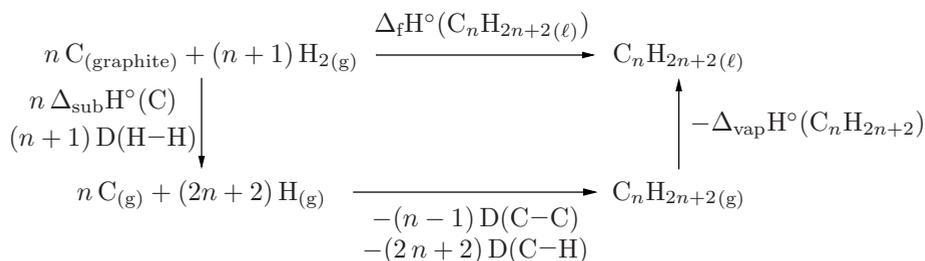
Les équations de formation de l'alcane et de l'alcène liquides à partir des corps simples purs les constituant pris dans leurs états standard s'écrivent



L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite et celui de l'hydrogène est le dihydrogène gazeux.

Par ailleurs, les enthalpies de dissociation de liaison sont définies pour des espèces à l'état **gazeux** et correspondent aux enthalpies de réaction traduisant la dissociation de la liaison entre atomes. L'alcane C_nH_{2n+2} contient $(2n+2)$ liaisons C–H et $(n-1)$

liaisons C–C. Écrivons alors un cycle thermodynamique, en introduisant $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C})$, l'enthalpie de sublimation de $\text{C}_{(\text{graphite})}$:

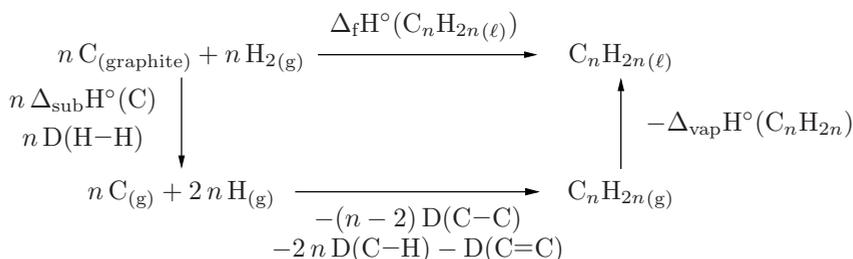


D'après la loi de Hess généralisée, on a

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2(\ell)}) &= n \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + (n+1) \text{D}(\text{H}-\text{H}) - (n-1) \text{D}(\text{C}-\text{C}) \\
 &\quad - (2n+2) \text{D}(\text{C}-\text{H}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})
 \end{aligned}$$

Il est important de bien définir les phases des différents composés intervenant dans la réaction de combustion. En effet, on considère ici les alcènes et les alcanes à l'état liquide. Pour faire intervenir les enthalpies de dissociation de liaison, il est nécessaire d'avoir les espèces à l'état gazeux, et donc d'utiliser les enthalpies de changement d'état.

De la même manière, dans un alcène C_nH_{2n} , il y a $2n$ liaisons C–H, $(n-2)$ liaisons C–C et 1 liaison C=C. On peut écrire le cycle thermodynamique suivant :



et obtenir ainsi

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n(\ell)}) &= n \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + n \text{D}(\text{H}-\text{H}) - (n-2) \text{D}(\text{C}-\text{C}) \\
 &\quad - 2n \text{D}(\text{C}-\text{H}) - \text{D}(\text{C}=\text{C}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n})
 \end{aligned}$$

En remplaçant dans l'expression de $\Delta_{\text{c}}(n)$, on a

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{c}}(n) &= n \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + (n+1) \text{D}(\text{H}-\text{H}) - (n-1) \text{D}(\text{C}-\text{C}) - (2n+2) \text{D}(\text{C}-\text{H}) \\
 &\quad - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - [n \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + n \text{D}(\text{H}-\text{H}) - (n-2) \text{D}(\text{C}-\text{C}) \\
 &\quad - 2n \text{D}(\text{C}-\text{H}) - \text{D}(\text{C}=\text{C}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n})] - \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})
 \end{aligned}$$

Après simplification, on obtient alors

$$\boxed{\Delta_{\text{c}}(n) = \text{D}(\text{H}-\text{H}) - \text{D}(\text{C}-\text{C}) - 2 \text{D}(\text{C}-\text{H}) + \text{D}(\text{C}=\text{C}) - \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n})}$$

A.I.4 Entre les molécules d'alcane ou d'alcènes, il y a des interactions de **Van der Waals** de type dipôle induit-dipôle induit (London) entre les chaînes carbonées apolaires de chaque molécule. Ainsi, plus la longueur de la chaîne carbonée est grande,