

CONCOURS COMMUN 2000

DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve spécifique de Physique et Chimie (filière PCSI, option PC)

Mardi 23 mai 2000 de 08h00 à 12h00

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 16 pages numérotées 1/16, 2/16 ... 16/16.

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

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

Instructions particulières à l'épreuve spécifique de Physique et Chimie :

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Pour la partie Physique, les candidats auront à détacher puis à utiliser le diagramme fourni en page 15/16. Ils inséreront ce diagramme dans les autres feuilles de composition après avoir reporté au verso (page 16/16) leur code d'inscription.

PROBLÈME DE CHIMIE**Partie A : réactions d'addition*****A-I : Addition de dibrome sur un alcène***

A-I-1 : Donner et nommer les formules topologiques de tous les alcènes non cycliques contenant 4 atomes de carbone.

A-I-2 : L'un de ces isomères, noté **C**, est mis à réagir avec du dibrome **Br₂**. On obtient un seul produit dont la chaîne carbonée est linéaire. Identifier **C**. Justifier en examinant le mécanisme de dihalogénéation des alcènes.

A-II : Addition de bromure d'hydrogène sur un alcène

On met en présence le même alcène **C** avec **HBr** dans un solvant polaire.

A-II-1 : Ecrire le mécanisme d'addition.

A-II-2 : Montrer qu'on obtient, entre autres, la molécule **D : 2-bromobutane (S)** dont on donnera la représentation spatiale selon Cram. Quelle est la relation entre **D** et l'autre molécule **D'** obtenue ?

Partie B : Cinétique de substitution SN₂

On étudie l'action des ions iodures sur la molécule **D** (§A-II-2) dans la propanone : un solvant peu polaire et aprotique.

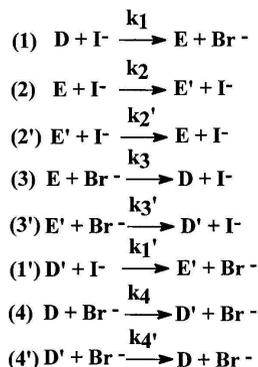
B-I : Remarques sur le solvant

B-I-1 : Que signifie un solvant à la fois polaire et protique ? Donner au moins deux exemples de tels solvants.

B-I-2 : Rappeler comment un solvant peu polaire et aprotique favorise l'action des ions iodures sur la molécule **D** par un mécanisme SN₂. On pourra représenter le profil réactionnel du mécanisme SN₂ et discuter selon l'énergie d'activation de la réaction.

B-II : Réactions du milieu

Le schéma réactionnel, c'est-à-dire les réactions possibles dans le milieu (toutes du type SN_2), est :



B-II-1 : Identifier **E** et **E'**. Quelle relation y a-t-il entre ces deux molécules ?

B-II-2 : Justifier que $k_1 = k_1'$, $k_2 = k_2'$, $k_3 = k_3'$ et $k_4 = k_4'$.

B-III : Comparaison des pouvoirs nucléophiles de I^- et Br^-

B-III-1 : Donner la définition d'un nucléophile.

B-III-2 : On donne les numéros atomiques $Z(I) = 53$ et $Z(Br) = 35$, le tableau des constantes d'écran et les valeurs du nombre quantique principal n^* apparaissant dans l'approximation de Slater.

Groupe de l'électron recevant l'écran (nbre quant. n)	Contribution des autres électrons						nbre quant. > n
	nbre quant. $n-2, n-3...$	nbre quant. $n-1$	Autres électrons de nombre quantique n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0.3				0
s et p	1	0.85		0.35	0	0	0
d	1	1		1	0.35	0	0
f	1	1		1	1	0.35	0

n	1	2	3	4	5
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0

B-III-2-a : Donner la configuration électronique **des ions** iodure I^- et bromure Br^- en faisant apparaître les électrons dans un diagramme énergétique.

B-III-2-b : On rappelle que l'approximation de Slater fait apparaître des groupes d'électrons ayant la même constante d'écran. On notera ces groupes de Slater comme suit :

I : 1s ; II : (2s, 2p) ; III : (3s, 3p) ; IV : 3d ; V : (4s, 4p) ; VI : 4d ; VII : (5s, 5p).

Déterminer pour chaque ion le nombre de charge effectif Z^* associé au dernier groupe de Slater occupé par les électrons.

B-III-2-c : Une formule approchée du rayon d'un ion est $r_{ion} \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0$ où

$a_0 = 53$ pm est le rayon de Bohr et où n^* et Z^* sont relatifs au dernier groupe de Slater occupé.

Déterminer $r(I^-)$ et $r(Br^-)$.

B-III-2-d : Comparer aux valeurs expérimentales $r_{exp}(I^-) = 216$ pm et $r_{exp}(Br^-) = 195$ pm. Que dire de l'approximation de Slater ?

B-III-2-e : En se basant sur leur taille, justifier que les ions I^- sont plus nucléophiles que les ions Br^- .

En déduire qu'il est raisonnable de négliger les réactions (3), (3'), (4), (4') du schéma réactionnel (Partie B-II) et qu'il en est de même de la réaction (1').

Ces hypothèses seront faites dans toute la suite du problème.

B-IV : Première expérience : détermination de k_1

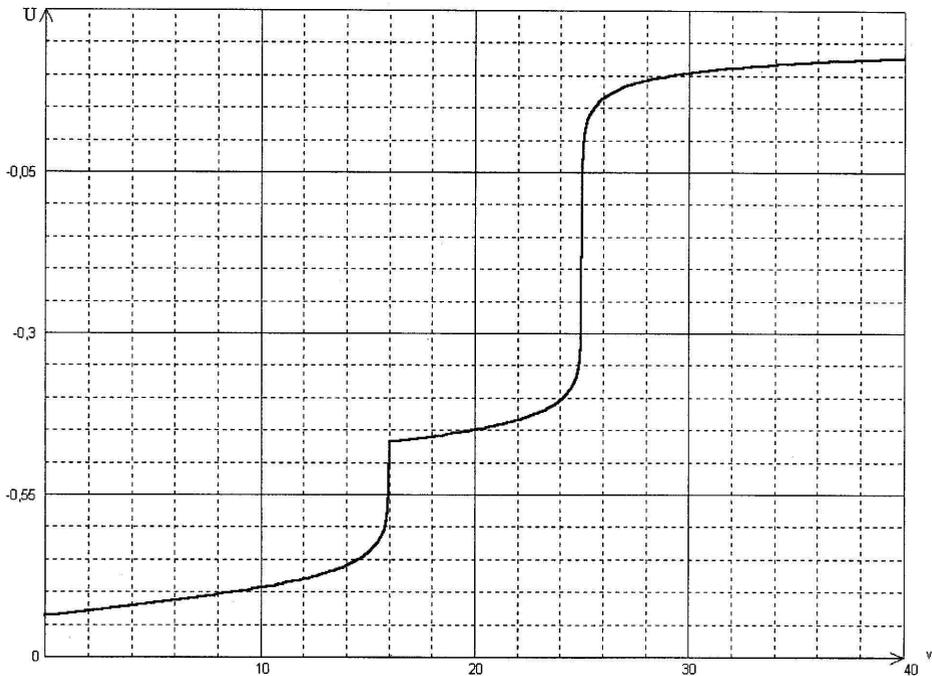
On étudie la cinétique précédente, **seules les réactions (1), (2) et (2') interviennent.**

A l'instant initial, on introduit dans $V = 200$ mL de solvant, $n_1 = 0,05$ mole de **D** et $n_2 = 0,1$ mole de iodure de sodium **NaI** supposé dissout en ses ions Na^+ et I^- .

A certains instants t_i ($i = 1, 2, \dots$), on prélève du milieu réactionnel un échantillon de volume $v_0 = 10$ mL. On le refroidit et on le dose par une solution aqueuse de nitrate d'argent $AgNO_3$ de concentration $c_{Ag} = 0,2$ mol.L⁻¹.

Le suivi du dosage est réalisé par une méthode potentiométrique où l'on observe l'évolution de la différence de potentiel $U = E_{Ag} - E_{ref}$ entre une électrode d'argent et une électrode de référence en fonction du volume v de nitrate d'argent ajouté.

On obtient, pour l'instant $t_3 = 20$ mn par exemple, la courbe ci-dessous (U en V et v en mL) :



B-IV-1 : Donner un schéma du dispositif permettant le dosage.

B-IV-2 : Grâce à la formule de Nernst, donner l'expression, au cours du dosage, de U en fonction de $[\text{Ag}^+]$, $E_{\text{réf}}$ et du potentiel standard E^0 du couple Ag^+ / Ag .

B-IV-3 : L'échantillon à doser contient des ions I^- et Br^- qui peuvent précipiter en présence des ions Ag^+ . On donne les produits de solubilité : $pK_{s1}(\text{AgI}) = 16,1$; $pK_{s2}(\text{AgBr}) = 12,3$.

B-IV-3-a : Pour des concentrations en Br^- et I^- du même ordre de grandeur dans l'échantillon à doser, quel précipité apparaît en premier dans le dosage ? Selon quelle réaction R_1 ? Justifier.

B-IV-3-b : On note v_e le volume où le deuxième précipité commence à se former. Quel est le point correspondant sur le graphe ? Relever v_e . En déterminant le rapport $[\text{I}^-] / [\text{Br}^-]$, montrer qu'en ce point la réaction R_1 est presque terminée.

B-IV-3-c : Donner la relation entre c_{Ag}, v_e et n_{I^-} (n_{I^-} : nombre de mole d'ions iodures dans l'échantillon).

En déduire, à l'instant t_3 , la relation donnant la concentration en iode dans le milieu réactionnel ($[I^-]_M$) en fonction de c_{Ag}, v_e et v_0 .

B-IV-4 : Dans le milieu réactionnel (M), on note les concentrations :

$a = [D]_M$ (à $t = 0$) ; $b = [I^-]_M$ (à $t = 0$) ; $x = [I^-]_M$ (à t quelconque).

On donne le tableau des concentrations des ions iodures, obtenues par la méthode précédente, en fonction du temps :

t (minutes)	0	5	10	$t_3 = 20$	40	80	∞
$x = [I^-]_M$ (mol.L ⁻¹)		0,422	0,375		0,277	0,255	

B-IV-4-a : Exprimer et calculer numériquement a et b . Que peut-on dire de l'effet des réactions (2) et (2') sur la quantité d'ions iodures ?

En déduire les concentrations $[D]$ et $[Br^-]$ à l'instant t en fonction de a , b et x .

B-IV-4-b : Compléter le tableau.

B-IV-4-c : Déterminer l'équation différentielle vérifiée par x , l'intégrer et en déduire l'expression de t en fonction de x , a , b et k_1 .

On rappelle
$$\int \frac{dx}{(q+x)x} = \frac{1}{q} \ln \frac{x}{q+x} + cte$$

B-IV-4-d : En déduire k_1 (en L.mol⁻¹.s⁻¹) par une méthode non graphique. On présentera les valeurs numériques utilisées sous forme d'un tableau.

B-V : Deuxième expérience : détermination de k_2

B-V-1 : On part d'un nouvel état initial, correspondant à l'état d'équilibre obtenu au bout d'un temps infini dans l'expérience précédente.

Donner la composition du système dans cet état, soit les valeurs de : $[Br^-]_\infty$, $[I^-]_\infty$, $[D]_\infty$, $[E]_\infty$ et $[E']_\infty$ en fonction de $c = 0,125$ mol.L⁻¹.

On pourra utiliser les lois de conservation de la matière et le fait que les concentrations n'évoluent plus.

B-V-2 : On modifie l'état précédent en doublant rapidement, à l'instant $t = 0$, la concentration de l'espèce **E**. On suit la réaction en observant le pouvoir rotatoire α de la solution en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (s)	0	50	150	250
α (°)	1,3	0,9	0,45	0,2

Le pouvoir rotatoire α de la solution est donné par la formule :

$$\alpha = \ell \sum_i [\alpha]_i c_i \text{ où } \ell \text{ est la longueur de la cuve où l'on mesure } \alpha, [\alpha]_i \text{ est}$$

le pouvoir rotatoire spécifique de la substance dissoute $n^\circ i$ et c_i sa concentration.

On note $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce **E**.

On rappelle que celui de **E'** lui est opposé : $[\alpha]' = -[\alpha]$.

B-V-2-a : Exprimer α à tout instant en fonction de $[\alpha]$, ℓ , $[\mathbf{E}]$ et $[\mathbf{E}']$.

B-V-2-b : Les seules réactions mises en jeu ici sont (2) et (2'). Quelle est la valeur de α lorsque t tend vers l'infini ? Que peut-on dire de $[\mathbf{I}]$ au cours de la réaction ?

B-V-2-c : A l'instant t quelconque, on note y la concentration dont a diminué $[\mathbf{E}]$ depuis l'instant initial.

Exprimer $[\mathbf{E}]$, $[\mathbf{E}']$ puis α en fonction de c et y .

B-V-2-d : Exprimer la vitesse d'apparition de **E'** en fonction de k_2 , $[\mathbf{I}]$, $[\mathbf{E}]$ et $[\mathbf{E}']$. En déduire une équation différentielle vérifiée par α , l'intégrer et donner α en fonction de α_0 (valeur initiale de α à $t = 0$), k_2 , c et t .

B-V-2-e : Grâce au tableau, déterminer la valeur de k_2 par une méthode non graphique (tableau des valeurs demandé).

B-V-3 : Comparer k_1 et k_2 . Ce résultat était-il prévisible ? Justifier.

FIN DU PROBLÈME DE CHIMIE

PROBLÈME DE PHYSIQUE

Partie A : Satellite Hipparcos

Le satellite Hipparcos lancé le 8 Août 1987 était constitué principalement d'un télescope de 30 cm de diamètre (étudié dans la partie B). Celui-ci a permis d'établir un catalogue des positions, distances et éclats de plus de 118 000 étoiles avec une précision jamais atteinte.

Ce satellite devait être placé sur une orbite géostationnaire à une altitude $H = 36\,000$ km. Un problème de mise à feu du moteur d'apogée a laissé Hipparcos sur son orbite de transfert son altitude variant entre h et H . Après utilisation des moteurs de positionnement, l'altitude minimale a été portée à $h = 500$ km. Une programmation du satellite a permis de s'affranchir des problèmes liés à cette orbite.

Au cours d'une révolution, il passe dans la ceinture de Van Hallen. On supposera que cette ceinture est comprise entre deux sphères de rayon $r_1 = 8\,400$ km, $r_2 = 28\,000$ km et de centre celui de la terre. La ceinture de Van Hallen est constituée de particules chargées piégées dans le champ magnétique terrestre. Ces particules aveuglent les détecteurs d'Hipparcos interrompant les mesures des positions des étoiles. Il est cependant utilisable à 65%.

On assimile la terre à une sphère de centre O, de rayon $R = 6\,400$ km et de masse M et le satellite à un point matériel (S, m). On suppose le référentiel géocentrique Rgc galiléen. La période de rotation de la terre dans ce référentiel appelée jour sidéral vaut $T = 86\,164$ s. On note G la constante de gravitation, sa valeur numérique n'est pas utile dans ce problème.

A - I : Moment cinétique

A-I-1 : Montrer que le moment cinétique \vec{L} en O du satellite est une constante du mouvement.

A-I-2 : On utilise les coordonnées cylindriques (O, $\vec{U}_r, \vec{U}_\theta, \vec{U}_z$) avec \vec{U}_z tel que $\vec{L} = L\vec{U}_z$.

Montrer que le mouvement est plan et exprimer $r^2\dot{\theta}$ en fonction de L et m .

Quelle est le nom de cette grandeur ?

A-II : Vecteur excentricité

A-II-1 : Montrer que $\vec{e} = \vec{U}_0 - \frac{L}{GmM} \vec{v}$ est une constante du mouvement (\vec{v} étant la vitesse du satellite).

A-II-2 : On choisit l'origine de l'angle polaire pour avoir $\theta = (\vec{e}, \vec{U}_\theta)$. Montrer que l'équation de la trajectoire peut se mettre sous la forme : $r(\theta) = \frac{p}{1 - e \cos(\theta)}$ où e est la norme de \vec{e} .
En déduire la trajectoire du satellite.

A-III : Trajectoire d'Hipparcos

A-III-1 : Exprimer et calculer e et p en fonction de h , H et R .

A-III-2 : Exprimer et calculer le demi-grand axe a de la trajectoire.

A-IV : Période d'Hipparcos

A-IV-1 : Énoncer sans démonstration la troisième loi de Kepler.

A-IV-2 : Exprimer la période Th de révolution d'Hipparcos en fonction de T , R , H et h . Calculer Th en heure.

A-V : Ceinture de Van Hallen

A-V-1 : Déterminer les valeurs numériques des angles θ_1 , θ_2 d'entrée et de sortie de la ceinture de Van Hallen du satellite. On donnera les valeurs comprises entre 0 et 180°.

A-V-2 : Représenter sur un schéma clair la trajectoire du satellite et l'aire A balayée par \vec{OS} lors d'un passage dans la ceinture de Van Hallen.

Pour la question suivante, on prendra une valeur approchée de $A = 200 \cdot 10^6 \text{ km}^2$.

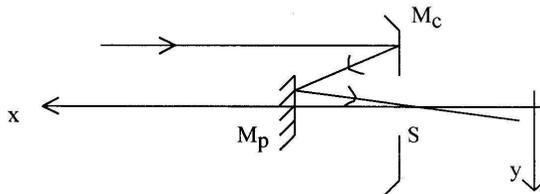
A-V-3 : Déterminer le rapport $\rho = \frac{t_0}{Th}$ en fonction de A et Ae (aire de l'ellipse) où t_0 est la durée totale d'inactivité d'Hipparcos sur une période. Commenter.

On donne l'aire de l'ellipse : $Ae = \frac{\pi p^2}{(1 - e^2)^{3/2}}$.

Partie B : Télescope d'Hipparcos

On propose de modéliser le télescope d'Hipparcos par un miroir concave M_c de rayon $R = 2\,800$ mm avec un miroir plan M_p de renvoi (voir figure B-I). On note S le sommet du miroir concave. La lumière subit deux réflexions et passe par un orifice dans le miroir concave pour atteindre le détecteur. Il est constitué d'une grille et de cellules CCD permettant de repérer la position de l'image. La grille comporte $N = 2688$ fentes équidistantes de $\ell = 8.2$ μm .

Figure B-I



B-I : On considère une étoile E visée dans la direction S_x . L'axe S_x est orienté vers l'étoile.

B-I-1 : Déterminer l'abscisse x_1 de l'image E_1 de l'étoile E par le miroir M_c .

B-I-2 : On note a la distance séparant le miroir plan et le sommet du miroir concave. Déterminer une condition sur a pour que l'image finale E_2 se forme sur le détecteur placé à l'arrière du miroir concave.

B-I-3 : Déterminer la largeur angulaire α_c du champ observé. Calculer α_c en degré.

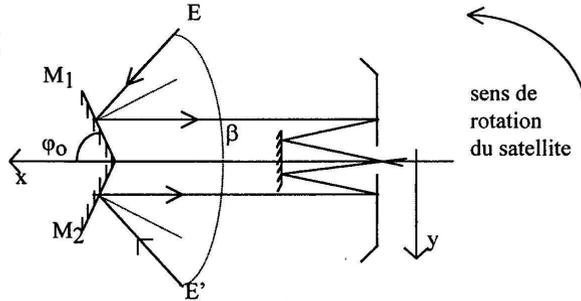
B-II : En réalité Hipparcos réalise une mesure de position relative des étoiles. Le télescope vise deux directions symétriques par rapport à S_x présentant un angle $\beta = 58^\circ$. Ainsi on obtient avec une grande précision l'angle entre deux étoiles. C'est un système de deux miroirs plans M_1, M_2 qui permet d'obtenir les images des deux étoiles sur le détecteur (voir figure B-II). Le télescope tourne autour d'un axe de direction S_z avec une période $T = 128$ minutes. On supposera que la direction S_z est fixe bien que cet axe se déplace lentement afin de viser toute la sphère céleste.

B-II-1 : Déterminer l'angle φ_0 des miroirs M_1 et M_2 avec l'axe S_x du télescope.

B-II-2 : Déterminer le déplacement angulaire θ_1 d'un rayon lumineux réfléchi par le miroir M_1 lorsque le satellite tourne d'un angle θ . Préciser le sens de déplacement des rayons réfléchis par M_1 et M_2 .

B-II-3 : Quelle est la norme V de la vitesse de déplacement des images sur le détecteur ?

Figure B-II



Partie C : Centrale Thermique

Une centrale thermique permet la production d'électricité à partir de la combustion de fuel ou de charbon. L'eau subit différentes transformations (décrites ci-dessous) afin de produire un travail mécanique transformé en énergie électrique grâce à un couplage de la turbine avec un alternateur (voir figure C).

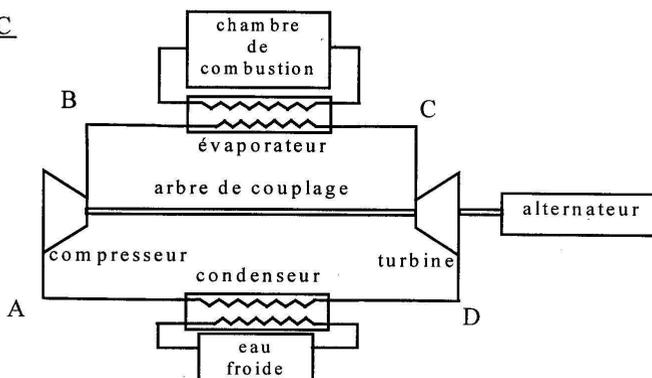
- A l'entrée A du compresseur, l'eau est à l'état liquide saturé à la pression $P_1 = 0,2$ bar. Elle subit une compression adiabatique réversible jusqu'à l'état B de pression $P_2 = 100$ bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

- Dans l'évaporateur, l'eau est en contact avec la chambre de combustion. Elle subit un réchauffement isobare de B à C. Au point C, on donne la température $T_C = 500^\circ\text{C}$.

- Dans la turbine, l'eau subit une détente adiabatique réversible. On note D le point de sortie de pression $P_1 = 0,2$ bar.

- Dans le condenseur, l'eau entre en contact avec un circuit d'eau froide et se condense jusqu'au point A. La transformation est supposée isobare.

Figure C



Pour faire l'analyse de cette centrale, vous utiliserez le diagramme thermodynamique (T, s) de l'eau fourni en page 15/16.

Il est constitué de réseaux de courbes isenthalpiques et isobares.

La courbe en "cloche" est constituée de la courbe de rosée et d'ébullition.

L'eau liquide étant peu compressible, on pourra confondre les points A et B.

C-I : État de l'eau au cours du cycle

C-I-1 : Placer les points A, C et D sur le diagramme. Vous donnerez les explications nécessaires.

C-I-2 : En déduire l'état de l'eau en C, la température T_A de l'eau en A et x_D la fraction massique de vapeur au point D.

C-I-3 : Déterminer l'enthalpie massique h_A , h_C et h_D aux points A, C et D.

C-II : Bilan énergétique

C-II-1 : Déterminer q_{BC} et q_{DA} les transferts thermiques reçus par unité de masse d'eau au cours des transformations isobares BC et DA.

C-II-2 : En déduire le travail w reçu par unité de masse d'eau au cours d'un cycle et le rendement thermodynamique η de la centrale.

C-II-3 : Quel est le débit en masse d'eau d nécessaire pour avoir une centrale délivrant une puissance $P = 250$ MW ?

C-III : Cycle à deux étages

Pour éviter la présence de vapeur d'eau dans la turbine à cause d'une détente trop importante, on utilise deux turbines. On propose donc un cycle plus proche de la réalité :

- Mêmes transformations de A à C.
- En C l'eau se détend dans une première turbine. On note D_1 l'état à la sortie. On suppose qu'en D_1 l'eau est à l'état de vapeur saturée.
- L'eau repasse dans la chambre à combustion et subit un échauffement isobare. On note C_1 l'état de sortie.
- L'eau subit une détente dans une seconde turbine. On note D_2 l'état à la sortie. On suppose qu'en D_2 l'eau est à l'état de vapeur saturée à la pression $P_1 = 0,2 \text{ Bar}$.
- Enfin, l'eau entre en contact avec le condenseur et est ramenée à l'état A. La transformation est supposée isobare.

Les détentes sont toujours supposées adiabatiques réversibles.

- C-III-1 :** Tracer le cycle de l'eau sur le diagramme (T,s) . En déduire P_{D_1} , T_{D_1} , P_{C_1} et T_{C_1} .
- C-III-2 :** Déterminer $q_{D_1C_1}$ et q_{D_2A} les transferts thermiques reçus par unité de masse d'eau au cours des transformations $D_1 C_1$ et $D_2 A$.
- C-III-3 :** En déduire le travail w reçu par unité de masse d'eau sur un cycle et le rendement thermodynamique η .

FIN DU PROBLÈME DE PHYSIQUE

Diagramme T - S de l'eau

