

CONCOURS COMMUN 2008

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

Épreuve de Physique-Chimie
(toutes filières)

Lundi 19 mai 2008 de 8h00 à 12h00

Barème indicatif : Physique environ 2/3 - Chimie environ 1/3

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 8 pages numérotées 1/8, 2/8, ...8/8
- Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'**étiquette à code à barres** correspondant à l'épreuve commune de Physique-Chimie.
- Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.
- Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

N.B. Les problèmes de physique sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien les séparer dans ses copies et de bien numéroter les questions. Les diverses parties de chimie sont également indépendantes.

Remarque importante :

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les initiatives qu'il est amené à prendre.

L'emploi d'une calculatrice est autorisé.

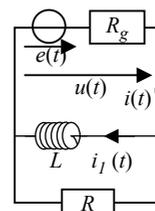
Physique

A- Électrocinétique : circuits et mesures

A.1. Modélisation linéaire d'un circuit

A.1.1) Le circuit ci-contre est alimenté par un générateur dit « de Thévenin », dipôle actif linéaire de résistance interne R_g et de force électromotrice $e(t)$. Donner le schéma équivalent ainsi que les grandeurs caractéristiques du générateur linéaire « de Norton » équivalent entre les mêmes bornes.

A.1.2) Dans ce circuit, l'intensité $i(t)$ fournie par le générateur se divise entre une inductance pure L (qui représente une bobine de résistance négligeable) et un résistor (résistance R) ; en respectant les notations du schéma, donner trois expressions de $u(t)$ en régime quelconque, en fonction de $i(t)$, $i_1(t)$ et des données.

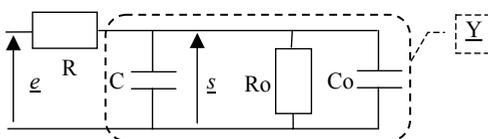


- A.1.3) La tension $e(-\infty < t < 0)$ est égale à une valeur constante notée E ; déterminer rapidement la tension $u(t = 0^-)$ ainsi que les intensités $i(t = 0^-)$ et $i_1(t = 0^-)$.
- A.1.4) A $t = 0$, on « éteint » le générateur, qui devient équivalent à sa seule résistance interne (ce qui signifie qu'on a $e(t > 0) = 0$) ; établir l'équation différentielle régissant l'évolution ultérieure de $u(t)$, et faire apparaître la constante de temps τ du circuit.
- A.1.5) En utilisant une propriété remarquable d'une grandeur – propriété à préciser, déterminer $u(t = 0^+)$.
- A.1.6) Déterminer complètement $u(t > 0)$ puis donner l'allure de la représentation graphique de u pour $t \in [-10\tau, 10\tau]$.

A.2. Générateur et oscilloscope

On s'intéresse à quelques caractéristiques de ces deux appareils essentiels.

- A.2.1) On dispose d'un voltmètre de très grande résistance interne (considérée infinie), d'un générateur de tension (GBF) et de boîtes de résistances réglables. La force électromotrice du générateur étant fixée (en continu), on effectue entre ses bornes les deux mesures suivantes :
 mesure (1) : on mesure une tension $U = 6 \text{ V}$ pour une résistance de charge infinie ;
 mesure (2) : on mesure une tension de 3 V pour une charge égale à 50Ω .
 Déduire de ces mesures la résistance interne R_g et la force électromotrice E du générateur étudié.
- A.2.2) On alimente désormais par ce générateur une association R - C série, en régime sinusoïdal de pulsation ω réglable. Quelle sera, en module, l'impédance de charge minimale du générateur ? A quelle condition (qualitative) pourra-t-on considérer le générateur comme idéal ?
 On supposera cette condition remplie dans la suite, avec $R = 4,7 \text{ k}\Omega$ et $C = 22 \text{ nF}$.
- A.2.3) En l'absence d'oscilloscope branché sur le circuit, déterminer la fonction de transfert complexe en tension \underline{H} si la grandeur de sortie est la tension aux bornes du condensateur ; quel est le filtrage ainsi réalisé ? Comment définit-on la pulsation de coupure ω_c d'un filtre de cette nature et comment s'exprime-t-elle ici ?
 Application numérique : calculer la fréquence de coupure du filtre.
- A.2.4) On utilise un oscilloscope dont les caractéristiques d'entrée sont indiquées : « $1 \text{ M}\Omega$, 25 pF » ; dans la suite, on désigne par R_o et C_o la résistance et la capacité correspondantes. Cet appareil, branché sur le filtre précédent, correspond ainsi au circuit suivant :



Déterminer simplement le gain en tension à basse fréquence, noté H_o .

- A.2.5) Exprimer l'admittance complexe \underline{Y} . Quelle est la limite à basse fréquence du déphasage de la tension \underline{u} par rapport à l'intensité \underline{i} parcourant le dipôle équivalent d'admittance \underline{Y} ?
- A.2.6) Déterminer la nouvelle fonction de transfert $\underline{H}' = \underline{u}/\underline{e}$ sous la forme $H_o/[1+j.\omega/\omega_o]$ (on pourra s'aider du calcul de \underline{Y}).
- A.2.7) Comparer H_o et la nouvelle fréquence de coupure aux valeurs précédentes (question 2.3), et conclure quant à l'utilisation de l'oscilloscope pour étudier le filtre RC.

B- Mécanique : modélisation d'un oscillateur

Soit un point matériel de masse m , en mouvement dans le champ de pesanteur \mathbf{g} uniforme.

Les caractères **gras droits** désignent des grandeurs vectorielles.

B.1. Étude énergétique d'un oscillateur

B.1.1) Définir l'énergie potentielle associée à une force \mathbf{F} . Pour une force de rappel élastique de constante k , déterminer l'expression de l'énergie potentielle en fonction de l'écart x à la position d'équilibre, à une constante additive près.

B.1.2) On considère un mouvement conservatif de m sur l'axe horizontal Oy , autour d'une position d'équilibre Y_0 , avec l'énergie potentielle $E_p(y) = E_0 + \alpha \cdot (y - Y_0)^2$, où α est une constante positive. Établir l'équation différentielle du mouvement et en déduire qu'il s'agit d'oscillations harmoniques dont on précisera l'expression de la période.

B.1.3) Application : considérons le dispositif horizontal de la figure suivante.

Les ressorts sont identiques, de raideur k et de longueur à vide L_0 , tandis que les points d'attache sont distants de $2L_0$.



Exprimer $E_p(y)$ si y désigne l'écart à la position

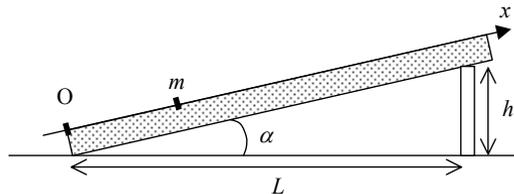
d'équilibre, et calculer la période T_0 des oscillations de m si $m = 200$ g et $k = 40$ N/m.

B.1.4) On envisage l'existence d'un frottement fluide d'intensité proportionnelle à la vitesse de m par rapport à l'axe du mouvement : $\mathbf{F} = -\beta \cdot m \cdot \mathbf{v}$ où β est une constante positive. Donner la dimension ou l'unité SI de β .

B.1.5) Établir l'équation différentielle du mouvement. Quelle est la valeur numérique maximale de β permettant les oscillations de m ?

B.2. Modélisation d'un dispositif expérimental

B.2.1) On dispose d'un banc à coussin d'air rectiligne (Ox), incliné par une cale de hauteur h d'un angle α par rapport à l'horizontale, selon la figure ci-dessous. Sur ce banc, un aimant est fixé à l'origine O , et un autre aimant, de masse m , est fixé sur un palet mobile sans frottement :



Les aimants sont orientés de telle sorte qu'ils se repoussent mutuellement. La possibilité pour m d'osciller autour d'une position d'équilibre résulte de la compétition entre la répulsion électromagnétique, réduite à une force notée \mathbf{F} , prépondérante lorsque les aimants sont proches, et le poids, qui devient prépondérant lorsque la distance augmente.

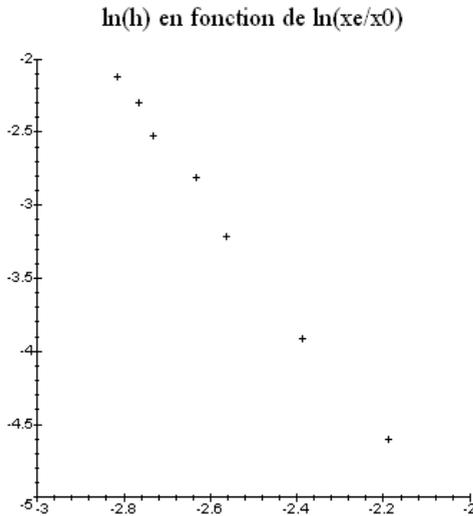
Faire un bilan des forces à l'équilibre sur un schéma.

B.2.2) Sans connaissances préalables en électromagnétisme, on cherche dans la suite à vérifier si la force électromagnétique agissant dans cette expérience peut être modélisée par une loi de la forme : $\mathbf{F}(x) = k \cdot (x_0/x)^n \cdot \mathbf{e}_x$, avec $k > 0$ et n entier naturel. Exprimer dans cette hypothèse la position d'équilibre x_e en fonction de x_0 , k , m , g , L , h et n dans le cas des petits angles ($h \ll L$).

NB : cette approximation sera toujours utilisée dans la suite.

B.2.3) On mesure x_e pour différentes cales, puis on représente $\ln(h)$ en fonction de $\ln(x_e/x_0)$. En prenant $x_0 = 1$ m, déduire des mesures ainsi représentées ci-dessous les valeurs de n et de k .

On donne : $L = 120$ cm ; $m = 189$ g ; $g = 9,81$ m.s⁻².



valeurs correspondantes :

$\ln(h)$	$\ln(x_e/x_0)$
-2,19	-4,61
-2,39	-3,91
-2,56	-3,22
-2,63	-2,81
-2,73	-2,53
-2,76	-2,30
-2,81	-2,12

B.2.4) Exprimer littéralement l'énergie potentielle totale $E_p(x)$ de m , à une constante additive près, en fonction de x , x_0 , k , m , g , L , h et n , puis en fonction de x , x_0 , x_e , k et n seulement.

B.2.5) Lorsqu'on se limite à des oscillations de faible amplitude autour de la position d'équilibre, on rappelle qu'on peut utiliser pour l'énergie potentielle un développement de Taylor d'ordre 2 :

$$E_p(x) \approx E_p(x = x_e) + \frac{(x - x_e)^2}{2} \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x=x_e}$$

En déduire une expression de $E_p(x \approx x_e)$ sous la forme : $\frac{1}{2} \cdot K \cdot (x - x_e)^2 + cste$; le détail de la constante additive n'est pas demandé, mais on exprimera la constante K en fonction de x_e , x_0 , k et n .

B.2.6) Justifier qu'au voisinage de l'équilibre, la résultante des forces subies par m équivaut à une force de rappel élastique dont on précisera la constante de raideur équivalente.

B.2.7) Toutes choses égales par ailleurs, montrer que la période T des petites oscillations autour de l'équilibre est proportionnelle à une puissance de h que l'on déterminera ; en déduire une méthode de mesure de n que l'on décrira succinctement.

C- Mesures thermodynamiques

On rappelle que la variation d'enthalpie massique Δh d'un corps pur lors d'un changement d'état physique est aussi appelée « chaleur latente de changement d'état » et notée L .

Afin d'éviter les confusions, on notera le temps t , la température absolue T et la température en degrés Celsius θ ; pour les applications numériques : $T = \theta + 273,15$.

C.1. Expressions du premier principe

C.1.1) Rappeler l'expression du premier principe de la thermodynamique, entre deux états d'équilibre quelconques d'un système fermé globalement immobile dans le référentiel d'étude.

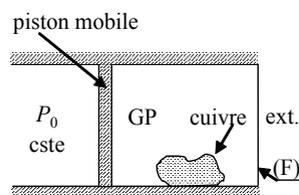
Expliquer très simplement la différence entre « travail » et « transfert thermique ».

C.1.2) On s'intéresse à des systèmes de variables d'état (P , V , T), pour lesquels le seul travail est celui des forces pressantes; à partir de l'expression précédente, démontrer la relation entre la variation d'enthalpie du système et le transfert thermique dans le cas particulier de transformations isobares.

C.2. Calorimétrie adiabatique

Le système étudié, constitué de n moles d'air assimilé à un gaz parfait et d'une masse m de cuivre solide, est contenu dans un cylindre schématisé ci-dessous; on précise que :

- le piston est mobile sans frottement, les autres parois sont fixes;
- les éléments hachurés sont athermanes (*i.e.* imperméables aux transferts thermiques), tandis que la paroi (F) permet ces transferts.



données : - coefficient de Laplace du gaz : $\gamma = 7/5$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $n = 1 \text{ mol}$;
 - capacité thermique massique du cuivre : $c = 385 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $m = 269 \text{ g}$;
 - P_0 est constante; les valeurs de γ et de c sont ici indépendantes de la température;

C.2.1) Comment définit-on les capacités thermiques C_V et C_P d'un système thermodynamique? Simplifier ces expressions dans le cas du gaz parfait et établir dans ce cas les expressions des capacités molaires $C_{V,M}$ et $C_{P,M}$ en fonction du coefficient γ et de la constante R des gaz parfaits.

C.2.2) La température extérieure étant restée très longtemps égale à T_0 , le fond (F) du cylindre est mis en contact avec une source (ou thermostat) à la température T_1 ; on laisse le système atteindre l'équilibre. Le volume V occupé par le gaz subit une diminution relative de 5% à partir de la valeur initiale V_0 . En déduire la température Celsius finale si $\theta_0 = 27^\circ\text{C}$.

C.2.3) En fonction des températures et des données, exprimer la variation d'enthalpie du système lors de la transformation décrite ci-dessus, sous la forme $\Delta H = C' \cdot \Delta T$. Quelles propriétés essentielles de l'enthalpie utilise-t-on pour établir cette expression?

C.2.4) En déduire l'expression du transfert thermique Q algébriquement reçu par le système à travers (F). Faire l'application numérique et interpréter son signe.

C.2.5) Exprimer et calculer la variation d'énergie interne ΔU du système.

Interpréter la différence entre ΔU et ΔH dans le cadre du premier principe.

C.2.6) On rappelle des expressions usuelles de la fonction d'état entropie S :

- $S_{\text{GP}}(T, V) = n \cdot C_{V,M} \cdot \ln(T) + n \cdot R \cdot \ln(V) + \text{cste}$ ou $S_{\text{GP}}(T, P) = n \cdot C_{P,M} \cdot \ln(T) - n \cdot R \cdot \ln(P) + \text{cste}$;
- $S_{\text{phase condensée}}(T) = C \cdot \ln(T) + \text{cste}$ pour une phase condensée de capacité thermique C .

En fonction des températures et de C' , exprimer l'entropie créée lors de la transformation.

Faire l'application numérique et conclure.

C.3. Calorimètre à basse température

Sous pression atmosphérique, la température d'équilibre liquide-gaz du diazote est $T_e = 77,4$ K. Il est commode de conserver l'azote liquide dans un « vase de Dewar », c'est-à-dire un récipient bien isolé thermiquement (mais non parfaitement) et communiquant avec l'atmosphère : le faible apport d'énergie à travers le vase entretient une lente ébullition du liquide qui s'évapore lentement. On dispose ainsi d'une « source de froid » commode et économique.

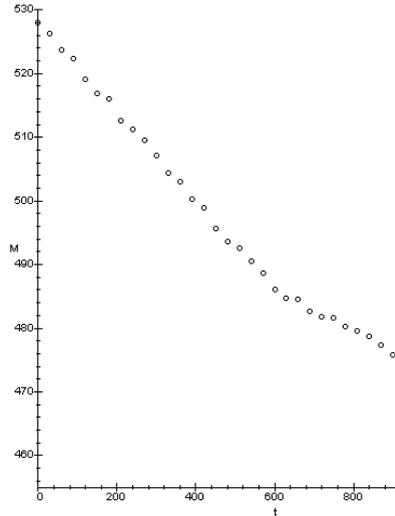
C.3.1) Afin de mesurer la chaleur latente L_v de vaporisation de l'azote sous pression constante, on place sur une balance électronique un vase Dewar ouvert contenant de l'azote liquide : la diminution de la masse mesurée M au cours du temps traduit l'évaporation de l'azote.

Le mode opératoire est le suivant :

phase (1) : entre $t = 0$ et $t = t_1$, on alimente une résistance R plongée dans le calorimètre : tension U et intensité I constantes ;

phase (2) : le chauffage est coupé à $t_1 = 10$ minutes.

La masse M mesurée en grammes est enregistrée à intervalles réguliers de $t = 0$ à $t_2 = 15$ minutes (figure ci-contre : t en secondes) ; on précise qu'à tout instant il reste de l'azote liquide dans le récipient.



Comment évolue la température du liquide supposé homogène (justifier) ?

C.3.2) Pourquoi la masse diminue-t-elle même en l'absence de chauffage ?

Pourquoi est-il difficile de l'empêcher ?

C.3.3) Pour chaque phase de l'expérience, estimer la masse d'azote évaporé (m_1 et m_2).

Calculer le rapport noté r des vitesses d'évaporation (phase1 / phase2).

C.3.4) On désigne par P_J la puissance apportée par effet Joule et par P celle des autres transferts thermiques, puissances algébriquement reçues par l'azote et supposées constantes. Établir pour chaque phase de l'expérience une relation entre m_1 , m_2 , L_v , P_J , P et les dates nécessaires.

C.3.5) En déduire une expression littérale de L_v , indépendante de P , puis calculer sa valeur numérique si $U = 8,5$ V et $R = 10 \Omega$.

CHIMIE : Le fer et ses ions

Les valeurs données sont à 25°C, température de travail.

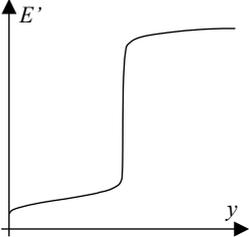
D- Données structurales

données : $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; premiers éléments chimiques (par Z croissant) : H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...

- D.1) La masse molaire du fer est $M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa masse volumique est $\mu \approx 7,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en phase solide ; sans préjuger de la structure réelle du cristal, en déduire un ordre de grandeur de la distance entre les noyaux.
- D.2) Le fer est un métal de transition de numéro atomique $Z = 26$. Déterminer sa configuration électronique puis sa position dans la classification périodique des éléments.
- D.3) Par analyse du spectre d'émission, on détecte dans la couronne solaire des ions Fe^{13+} (ce qui témoigne d'une température de l'ordre de 10^6 K !) ; quel est l'élément dont l'atome est isoélectronique de cet ion exotique ? Entre cet atome et l'ion Fe^{13+} , lequel présente le plus grand rayon (à justifier) ?
- D.4) Lorsqu'on compare les potentiels rédox standards des couples du type X^{2+}/X dans la ligne du fer, on constate que celui du manganèse est anormalement bas, ce qui signifie que Mn se transforme plus facilement en X^{2+} que ses voisins (... $_{24}\text{Cr}$, $_{25}\text{Mn}$, $_{26}\text{Fe}$...) ; interpréter ce fait en relation avec les structures électroniques de valence des cations obtenus.

E- Analyse d'une méthode de dosage

données : $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $R.T \ln(10)/F \approx 0,06 \text{ V}$;
 $E^\circ_1 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$; $E^\circ_2 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

- E.1) On envisage le dosage potentiométrique des ions fer(II) par des ions cérium(IV) (ions ferreux et ions cériques) : écrire la réaction de dosage.
 Quelle est la quantité d'électricité échangée pour un avancement de 1 mole ?
- E.2) Si l'on prépare un mélange initialement équimolaire en ions ferreux et cériques, quelles relations simples aura-t-on entre les concentrations à l'équilibre des ions fer(II) et cérium(IV) d'une part, fer(III) et cérium(III) d'autre part ?
 En déduire la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de cette solution, en fonction de E°_1 et E°_2 .
- E.3) Exprimer (en justifiant) la constante d'équilibre de la réaction de dosage : $K = f(E^\circ_1, E^\circ_2)$.
 Faire l'application numérique et conclure.
- E.4) On dose une solution ferreuse contenant initialement a mol d'ions fer(II) dans un volume V_0 , par une solution d'ions cérium(IV) de même concentration ; la quantité d'ions cériques apportés à un stade donné du dosage est $y \cdot a$, avec $y \in [0, 2]$. Tout au long du dosage, on mesure la différence de potentiel E' entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode de référence au calomel saturée (E.C.S.). En représentant $E' = f(y)$, on obtient une courbe dont l'allure est figurée ci-contre. On rappelle qu'à 25 °C le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'électrode normale à hydrogène vaut 0,25 V.
- 
- E.4.1) Schématiser le dispositif décrit en identifiant clairement les électrodes et la tension mesurée (on ne demande pas de détailler la structure de l'E.C.S.).
- E.4.2) Sans nouveaux calculs, donner la valeur du potentiel E' pour $y = 1$. En déduire la proportion d'ions ferreux résiduels (non dosés) lorsque $y = 1$, sous la forme $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} / [\text{Fe}^{2+}]_0$; conclure.
- E.4.3) Comparer les concentrations à l'équilibre des espèces du cérium lorsque $y = 2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 2$. En raisonnant de façon analogue sur les espèces du fer lorsque $y = 1/2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 1/2$.

- E.4.4) Compte tenu des questions précédentes, la courbe obtenue permettra-t-elle ou non un dosage précis (à justifier) ?
- E.5) En fait, on mesure $E'(y = 1/2) \approx 0,42$ V. Pour interpréter cet écart à la théorie, sachant qu'on travaille en milieu sulfurique et qu'on a utilisé des sulfates (ferreux et cérique), on envisage la formation d'un ion complexe $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ entre le fer(III) et l'ion sulfate en excès (*remarque* : l'ion sulfate complexe aussi les ions fer(II), mais beaucoup plus faiblement et on négligera ce phénomène). On donne pour ce complexe : $pK_d = 3,85$; d'autre part, lorsque $y = 1/2$, la concentration en ions sulfates est voisine de 10^{-2} mol.L⁻¹. Exprimer $E'(y = 1/2)$ en tenant compte de la complexation du fer(III) et montrer qu'on retrouve effectivement la valeur mesurée.

F- Étude d'une cinétique d'oxydation

données : les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (toutes espèces dissoutes dans l'eau).

- F.1) Écrire l'équation bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer(III), en affectant les espèces du fer du coefficient stoechiométrique 1. Si la concentration d'ions iodure passe de c_0 à $c_0 - x$ entre 0 et t , comment définit-on par rapport à x la vitesse volumique v de la réaction ?
- F.2) On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse k ; on note a l'ordre partiel par rapport aux ions fer(III) et b l'ordre partiel par rapport aux ions iodure. Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k (au besoin en fonction de a et b) ?
- F.3) A la date t après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on le dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.
- F.4) Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous, x se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

t (s)	60	120	180	240	300
x ($\mu\text{mol/L}$)	13	25	36	46	55

Que représente la grandeur $x(t)/t$? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction ? Sur votre copie, représenter graphiquement cette grandeur en fonction de t à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse $t \in [0, 300$ s] ; en déduire une estimation de la valeur initiale $(dx/dt)_0$.

- F.5) Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $(dx/dt)_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\text{I}^-]_0$ en $\mu\text{mol/L}$	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$ en $\mu\text{mol/L}$	2	4	8	2	4	8
$(dx/dt)_0$ en $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de a et b , supposées entières.

- F.6) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k définie à la question 2 ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.
- F.7) Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration c_0 , établir la relation littérale donnant $x(t)$, sous la forme : « expression en (x, c_0) = expression en (k, t) ». En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction τ et la concentration c_0 .

~ FIN ~