

Mines Physique et Chimie PCSI 2007

Corrigé

Ce corrigé est proposé par Julien Dumont (Professeur en CPGE) et Thomas Tétart (ENS Cachan) ; il a été relu par Alban Sauret (ENS Lyon), Fabrice Maquère (Professeur agrégé) et Jean-Julien Fleck (Professeur en CPGE).

La partie physique de ce sujet aborde de différentes façons la notion de température, à travers six parties indépendantes et touchant à tous les domaines du programme : mécanique, électrostatique, thermodynamique, électrocinétique et optique. Le sujet est assez long, assez facile et permet une révision intéressante de la plupart des chapitres du cours. Il s'apparente à une compilation d'exercices classiques rencontrés en première année, agrémentée de quelques questions plus originales.

Le sujet de chimie s'intitule : « La chimie et l'été au bord de mer ». Il regroupe une grande partie des thèmes de chimie au programme de première année. À sujet original, questions classiques. En effet, à trois reprises, le problème fait intervenir les notions de conductimétrie, dosage acido-basique et dosage par précipitation qui sont des notions souvent approfondies en séances de travaux pratiques. Les nombreuses questions de cours et la partie chimie organique montrent, vu l'extrême longueur du sujet, que connaître son cours sur le bout des doigts peut rapporter gros.

La première partie de ce problème s'intéresse à l'eau de mer. Après quelques considérations d'atomistique sur la molécule d'eau elle-même, composant principal de l'eau de mer, on étudie un montage de deux piles pour trouver la valeur du produit ionique de l'eau. On quitte ensuite le thème de l'eau comme solvant pour effectuer quelques rappels d'atomistique sur les ions, puis pour faire de la thermodynamique sur le second composant principal de l'eau de mer, le chlorure de sodium. Enfin, un dosage des ions chlorure selon la méthode de Mohr, pour déterminer la salinité de l'eau de mer, clôt le thème de l'eau.

La seconde partie du sujet nous plonge dans l'étude de l'acide 4-aminobenzoïque, utilisé dans les filtres et les écrans solaires. Commenant par une étude des propriétés acido-basiques de ce composé, suivi d'un dosage, le sujet se termine par la synthèse organique du PABA. Schémas et mécanismes réactionnels, justifications de régiosélectivité, profil réactionnel et questions d'ordre pratique en chimie organique achèvent l'épreuve.

INDICATIONS

Sujet de Physique

- Q4 La constante intervenant dans le théorème de Gauss est $-4\pi k_G$.
- Q6 Que signifie physiquement la « liberté » pour une particule ?
- Q10 Séparer les variables pour intégrer l'équation différentielle.
- Q20 Effectuer un bilan de chaleur sur la résistance. Une nouvelle fois, utiliser la méthode de séparation de variables.
- Q21 Comment traduire le fait que le mercure semble remplir le tube ? Utiliser alors un peu de géométrie pour satisfaire cette condition.
- Q28 Il faut étudier les signes des transferts thermiques pour bien définir ce qui est reçu et ce qui est fourni. Penser également à appliquer le premier principe pour un cycle entier.
- Q29 Exprimer toutes les températures en fonction de T_A , puis réintroduire les résultats trouvés dans l'expression obtenue à la question 28.

Sujet de chimie

- Q4 Le moment dipolaire de la molécule d'eau est la somme des moments dipolaires des liaisons O-H.
- Q7 La conductivité d'une solution est la somme des conductivités molaires des ions présents dans la solution, pondérés par leur concentration qui a pour unité mol.m^{-3}
- Q8.a Le potentiel du couple (AgCl/Ag) est aussi le potentiel du couple (Ag^+/Ag). En déduire la valeur du potentiel standard du couple (AgCl/Ag)
- Q8.b Établir l'application numérique. Le pôle positif est le pôle de potentiel le plus élevé.
- Q8.c Même si HO^- est l'espèce prépondérante, utiliser l'unicité du potentiel et considérer la demi équation électronique faisant intervenir H^+ .
- Q9.b Expliquer la particularité de l'aluminium, comparé au magnésium, et celle du soufre, comparé au phosphore. Écrire les configurations électroniques fondamentales des éléments et de leur premier cation.
- Q11 Faire un cycle thermodynamique. L'énergie réticulaire est positive dans le sens de destruction du cristal.
- Q15 Écrire la condition de précipitation et en calculer le logarithme.
- Q16 Attention, contrairement à la question Q15, on demande la concentration dans le bécher et non dans la solution de 5,5 mL.
- Q18 Noter que $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Q19.a Il faut deux électrodes.
- Q19.b La fonction amine R-NH_2 , base faible, a un pK_a plus élevé que la fonction acide carboxylique. Elles réagissent quantitativement.
- Q19.d Écrire l'expression de K_a .
- Q21.b Les solvants adéquats pour la synthèse magnésienne sont de type étheroxyde.
- Q22 Il y a double addition d'iodure de méthylmagnésium.
- Q23.a On peut former un carbocation stabilisé.
- Q23.b Les réactifs sont plus bas en énergie que les produits.
- Q24.a C'est une addition radicalaire de HBr.
- Q24.b On peut former un radical stabilisé ou non.

PHYSIQUE

A. ASPECT CINÉTIQUE DE LA TEMPÉRATURE

Q1 La température cinétique caractérise l'agitation des molécules ; on la nomme ainsi car on peut la relier à l'énergie cinétique de ces mêmes molécules selon

$$\frac{3}{2} k_B T_C = \frac{1}{2} m u^{*2}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, m la masse des particules et u^* la vitesse quadratique moyenne des molécules.

Q2 D'après les données du texte, la masse molaire du dioxygène est de $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle du diazote de $28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour obtenir la masse d'une particule, on divise cette masse molaire M par le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A , et on obtient

$$u^* = \sqrt{\frac{3 k_B \mathcal{N}_A T}{M}}$$

soit

$$u_{\text{O}_2}^* = 480 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad u_{\text{N}_2}^* = 510 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

L'énoncé ne précise pas la valeur du nombre d'Avogadro. Si on ne la connaît pas ($\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), on utilise $k_B \mathcal{N}_A = R$ avec $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Dans les deux cas, il fallait donc une valeur qui n'était pas indiquée.

Q3 Soit M la masse de la Terre, très supérieure à celle m d'une molécule, la masse réduite μ de ce système à deux corps est définie par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \simeq \frac{1}{m}$$

soit

$$\mu \simeq m$$

Ainsi, dans cette situation où les deux masses sont très différentes, la masse réduite est équivalente à la masse du plus léger des deux corps, c'est-à-dire la molécule. Soit un point arbitraire A , le barycentre G du système est par définition

$$\vec{AG} = \frac{M \vec{AO} + m \vec{AP}}{M + m} \simeq \vec{AO}$$

puisque $M \gg m$. Il est donc légitime de confondre le barycentre du système et le centre de la Terre.

Q4 Considérons le système constitué par la molécule, soumise à la seule force de gravitation de la Terre, dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen. Le système étant à symétrie sphérique, le champ de gravitation est lui-même à symétrie sphérique, c'est-à-dire qu'il est radial et ne dépend que de la distance r :

$$\vec{G} = G(r) \vec{u}_r$$

Le théorème de Gauss pour la gravitation précise que pour une surface quelconque (\mathcal{S}) définissant un volume (\mathcal{V}), on a, si M_{int} désigne la masse contenue dans le volume (\mathcal{V}),

$$\oiint_{\mathcal{S}} \vec{G} \cdot d\vec{\mathcal{S}} = -4 \pi k_G M_{\text{int}}$$

Choisissons comme surface de Gauss une sphère de rayon $r > R_T$, la masse intérieure à cette sphère est alors la masse M de la Terre. On peut écrire

$$\oiint_S \vec{G} \cdot d\vec{S} = \oiint_S G(r) dS = 4\pi r^2 G(r) = -4\pi k_G M$$

soit finalement

$$\vec{G} = -\frac{k_G M}{r^2} \vec{u}_r$$

Q5 La force qui s'exerce sur la particule est

$$\vec{F}_G(r) = m \vec{G}(r) = -\frac{k_G M m}{r^2} \vec{u}_r$$

À partir du théorème de Gauss, on retrouve l'expression de la force de gravitation. Il faut surtout retenir le coefficient $-4\pi k_G M_{\text{int}}$ dans cette formule. On remarque également que le champ créé pour $r > R_T$ est le même que celui créé par une particule ponctuelle de masse M placée au centre de la Terre.

L'énergie potentielle associée à la force de gravitation est par définition

$$\vec{F}_G(r) = -\vec{\text{grad}} E_p = -\frac{dE_p(r)}{dr} \vec{u}_r$$

ce qui conduit après intégration et à une constante C près à

$$E_p(r) = -\frac{k_G M m}{r} + C$$

On choisit une énergie potentielle nulle à l'infini, ce qui conduit à $C = 0$ et donc

$$E_p(r) = -\frac{k_G M m}{r}$$

Le choix d'une constante nulle à l'infini permet notamment de caractériser facilement la « liberté » de la particule (voir question suivante).

Q6 En l'absence de frottement, l'énergie mécanique est une constante et vaut

$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{k_G M m}{r}$$

La particule est « libre » si elle peut rejoindre l'infini, c'est-à-dire si $E_c(\infty) \geq 0$.

$$\text{Une particule est libre si } E_m \geq 0.$$

Notons v_ℓ la vitesse de libération, il faut

$$\frac{1}{2} m v^2 - \frac{k_G M m}{r} \geq 0$$

soit

$$v \geq v_\ell = \sqrt{\frac{2 k_G M}{r}}$$

À la surface de la Terre, cela conduit à

$$v_\ell = \sqrt{\frac{2 k_G M}{R_T}} = 11 \text{ km.s}^{-1}$$