

Session de 2003

CA/PLP2

Concours externe

Section : MATHÉMATIQUES-SCIENCES PHYSIQUES

Composition de physique-chimie

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée (conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999).

Il est recommandé aux candidats de partager également le temps entre la physique et le chimie.

La composition comporte deux exercices de chimie et trois exercices de physique, composant deux parties, que les candidats peuvent résoudre dans l'ordre qui leur convient, tout en :

- *résolvant physique et chimie sur des copies séparées ;*
- *respectant la numérotation de l'énoncé.*

L'annexe 1 est à rendre avec la copie.

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

Les correcteurs tiennent le plus grand compte des qualités de soin et de présentation.

PLAN DU SUJET

PREMIÈRE PARTIE : CHIMIE

- I. L'azote en chimie générale.
- II. Synthèse d'une phéromone.

DEUXIÈME PARTIE : PHYSIQUE

- I. Exercice d'optique : viseur.
- II. Exercice de thermodynamique : transformations d'un gaz parfait.
- III. Exercice d'électricité : principe d'une sonde thermique.

PREMIÈRE PARTIE : CHIMIE

I.-L'AZOTE EN CHIMIE GÉNÉRALE

L'acide nitrique est utilisé dans des domaines aussi variés que l'industrie des engrais, celle des explosifs ou des colorants. Il est synthétisé par oxydation de l'ammoniac. Lors de la synthèse, se forment intermédiairement les composés NO, NO₂, HNO₂.

On se propose d'étudier ici divers aspects de la chimie de composés azotés.

DONNÉES :

Numéros atomiques Z : H : Z = 1 ; N : Z = 7 ; O : Z = 8

Enthalpies molaires standard de formation à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
NO ₂ (g)	33,5
N ₂ O ₄ (g)	9,7

$2,3RT/F = 60$ mV à T = 298 K

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6,02.10^{23}$ mol⁻¹

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 : $E_1^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94$ V ; $E_2^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}(g)) = 0,99$ V

Masses molaires M en g.mol⁻¹ : N : M = 14 ; H : M = 1 ; Cl : M = 35,5 ; O : M = 16

I.A. Structure d'atomes, de molécules et d'ions

I.A.1. Donner les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes d'azote N et d'oxygène O.

I.A.2. Soient les molécules et ions suivants :



I.A.2.a. Donner la formule de Lewis de chaque espèce en précisant les charges formelles éventuellement portées par les atomes.

I.A.2.b. En utilisant la méthode VSEPR, exprimer chaque espèce en nomenclature AX_pE_q (p et q, nombres entiers) ; en déduire leur géométrie.

I.A.2.c. Justifier la possibilité de dimérisation de NO.

I.B. Thermodynamique : Etude de l'équilibre de dimérisation du dioxyde d'azote NO₂

On introduit dans un volume clos V, constant, n moles de N₂O₄ gazeux, à la pression P de 1,00 bar et à la température T de 298 K.

L'équilibre suivant s'établit : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$

On considère que les gaz ont le comportement de gaz parfaits.

A la même température, à l'équilibre, la pression totale du système s'établit à P' = 1,53 bar.

I.B.1. Calculer la valeur de α , taux de dissociation de N₂O₄ à l'équilibre.

- I.B.2.** Exprimer, à la température T, la constante K° de l'équilibre en fonction de α , de la pression P' et de la pression standard $P^\circ=1,00$ bar. Calculer la valeur de K° à la température T. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$.
- I.B.3.** A l'aide des données, calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$
- I.B.4.** Quelle est l'influence, sur cet équilibre, d'une augmentation de température à pression constante ? Justifier à partir de la loi de modération sans la démontrer.
- I.B.5.** Quelle est l'influence, sur cet équilibre, d'une augmentation de pression à température constante ? Justifier à partir de la loi de modération sans la démontrer.

I.C. Les composés azotés en solution aqueuse : diagramme potentiel-pH de l'azote (à T=298 K)

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH de l'azote entre pH=0 et pH=7, tracé pour des concentrations en espèces dissoutes égales à $C=10^{-2}$ mol.L⁻¹ et des pressions partielles égales à 1 bar pour les espèces gazeuses. Tous les gaz seront supposés avoir le comportement des gaz parfaits .

- I.C.1.** Exprimer les demi-équations rédox relatives aux couples $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ et $\text{HNO}_2/\text{NO}(\text{g})$
- I.C.2.** On donne les expressions de la droite frontière $E_1=f_1(\text{pH})$ séparant les domaines de prédominance des espèces NO_3^- et HNO_2 et de la droite frontière $E_2 = f_2(\text{pH})$ séparant les domaines de prédominance des espèces HNO_2 et $\text{NO}(\text{g})$:

$$E_1 = 0,94 - 0,09.\text{pH} \qquad E_2 = 0,87 - 0,06 \text{ pH}$$

Ces droites sont tracées sur un graphe $E = f(\text{pH})$ entre pH = 0 et pH = 7 (annexe 1). On note pH_I et E_I les coordonnées du point I à l'intersection de ces deux droites.

- I.C.2.a.** Afin de placer les différentes espèces chimiques dans leur domaine de prédominance respectif, associer les espèces NO , HNO_2 , NO_3^- aux lettres A, B, C, D, E, F, G sur le graphe de l'annexe 1
- I.C.2.b.** Définir la réaction de dismutation d'une espèce.
- I.C.2.c.** Justifier qu'au-delà du point I l'acide nitreux HNO_2 se dismute.
- I.C.2.d.** Ecrire l'équation de la réaction associée à la dismutation de HNO_2 .
- I.C.3.** A partir du point I, il faut considérer le couple NO_3^-/NO .
- I.C.3.a.** Exprimer la demi-équation rédox relative à ce couple.
- I.C.3.b.** Déterminer la valeur du potentiel standard E_3° du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ à pH = 0.
- I.C.3.c.** Etablir l'équation de la nouvelle droite frontière $E_3 = f_3(\text{pH})$ pour pH > pH_I . En utilisant une autre couleur, corriger le diagramme (annexe 1) et associer les espèces H et J à NO et NO_3^- .
- I.C.4.** On fait barboter, à 298 K, du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ sous une pression maintenue à 1 bar dans une solution d'acide nitrique à $C = 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On rappelle que l'acide nitrique HNO_3 est un acide fort dans l'eau.
- I.C.4.a.** Quel est le pH de la solution ?

I.C.4.b. Les deux espèces en présence réagissent-elles dans ces conditions ? Écrire l'équation de la réaction chimique associée à cette transformation s'il y a lieu. Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.

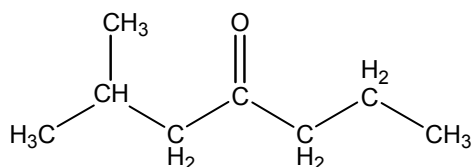
I.D. Cristallographie

L'étude aux rayons X des cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl montre qu'à 250°C , le système cristallise comme le chlorure de sodium NaCl . Le paramètre de la maille cubique est $a_2 = 653 \text{ pm}$.

- I.D.1.** Faire un schéma de la maille cubique de NH_4Cl de type NaCl .
- I.D.2.** Calculer le nombre de motifs de NH_4Cl dans la maille cubique.
- I.D.3.** Calculer la distance $d(\text{N-Cl})$ minimale.
- I.D.4.** Calculer la masse volumique, à 250°C , du chlorure d'ammonium.

II.- SYNTHÈSE D'UNE PHÉROMONE

La 2-méthylheptan-4-one **A** est la phéromone d'alarme de deux espèces de fourmis. Nous allons nous intéresser à la synthèse de ce composé, en plusieurs étapes.



A

II.A.Première étape :

On utilise un ballon tricol de 250 mL muni d'une ampoule de coulée isobare et d'un réfrigérant prolongé d'un tube garni de chlorure de calcium (agent desséchant). Dans l'ampoule, on place une solution de 4,81g de 1-chloro-2-méthylpropane dans 30 mL d'éther diéthylique (éthoxyéthane) anhydre. On fait circuler dans le dispositif un courant d'azote.

On ajoute 1,9 g de magnésium avec quelques cristaux de diiode dans le ballon, dans lequel on place un barreau aimanté.

On ajoute goutte à goutte la solution contenue dans l'ampoule, en 20 minutes environ, dans le ballon, sous agitation magnétique.

Une réaction se produit, qui se manifeste par un dégagement de chaleur et la couleur brune du mélange dans le ballon. Après l'addition, on maintient le reflux par un chauffage modéré pendant environ 20 min.

II.A.1. Faire un schéma légendé du montage réactionnel.

II.A.2. Donner la formule semi-développée du 1-chloro-2-méthylpropane.

II.A.3. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique réalisée lors de cette synthèse.

Donner la formule semi-développée et le nom du composé **B** obtenu.

- II.A.4.** Quels sont les rôles de l'éther diéthylique dans cette synthèse ?
- II.A.5.** Pourquoi utilise-t-on un tube avec agent desséchant et de l'éther diéthylique anhydre ?
- II.A.6.** Quel est l'intérêt du courant de diazote ?
- II.A.7.** Pourquoi avoir introduit quelques cristaux de diiode dans le ballon ?
- II.A.8.** Qu'appelle-t-on chauffage à reflux ? Quel est son rôle ?
- II.A.9.** La masse molaire du 1-chloro-2-méthylpropane est de $92,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et celle du magnésium de $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$.
Calculer les nombres de moles initiaux des deux réactifs.
Pourquoi n'a-t-on surtout pas introduit le 1-chloro-2-méthylpropane en excès ?

II.B. Deuxième étape :

On refroidit, puis on ajoute goutte à goutte une solution de 2,40 g de butanal dans 10 mL d'éther anhydre, toujours sous agitation. Après l'addition, on maintient à nouveau le reflux pendant 20 min, par un chauffage modéré. Dans la troisième étape, on réalisera une hydrolyse acide du produit **C** obtenu.

- II.B.1.** Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation du composé **B** en composé **C**. Donner la formule semi-développée de **C**.

II.C. Troisième étape :

On ajoute avec précaution 5 mL d'eau et 35 mL de solution chlorhydrique à 5%. Après décantation, on filtre pour éliminer le magnésium qui n'a pas réagi. On obtient un filtrat (f).

Deux phases se séparent. On lave la solution étherée avec 30 mL de solution aqueuse de soude à 5%. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et on élimine l'éther avec un évaporateur rotatif. On obtient 3,6 g d'un liquide incolore. Soit **D** le composé obtenu, sa température d'ébullition est $T_1^{\text{eb}} = 164^\circ\text{C}$ sous 752 mm Hg.

- II.C.1.** Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à l'hydrolyse du composé **C**. Donner la formule de **D**, sachant qu'il présente une forte bande d'absorption en Infrarouge à 3330 cm^{-1} .
- II.C.2.** « Bien que le composé **D** possède un atome de carbone asymétrique, le liquide incolore obtenu n'est pas optiquement actif ». Justifier cette affirmation en écrivant les mécanismes des réactions **B**→**C** et **C**→**D**.
- II.C.3.** Quel est l'intérêt du lavage à la soude ?
- II.C.4.** Calculer le rendement de la synthèse conduisant au produit **D**.

II.D. Quatrième étape :

Dans un tricol de 100 mL équipé comme précédemment d'une ampoule de coulée, et surmonté d'un tube à chlorure de calcium, on place un barreau aimanté et 2,0 g du produit **D** en solution dans 10 mL d'acide éthanoïque. On place le ballon dans un bain d'eau froide. On ajoute goutte à goutte, en 30 minutes, 14,5 mL d'une solution aqueuse oxydante d'hypochlorite de sodium NaClO , à $2,1 \text{ mol.L}^{-1}$, en maintenant la température constante entre 15 et 25 °C. On retire le bain d'eau froide et on continue à agiter pendant 1,5 h.

A la solution jaune, on ajoute 50 mL d'eau et on extrait avec deux fois 60 mL de dichlorométhane. Les extraits organiques sont lavés deux fois avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et deux fois avec une solution à 5 % du même produit.

On sèche la solution sur sulfate de sodium anhydre et on élimine l'éther à l'évaporateur rotatif. Il reste 1,5 g d'un liquide incolore, après distillation. Le composé **A** vient d'être synthétisé.

La température d'ébullition de **A** est $T_2^{\text{eb}} = 156^\circ\text{C}$ sous 752 mm de mercure et son spectre Infrarouge présente une bande d'absorption intense à 1710 cm^{-1} .

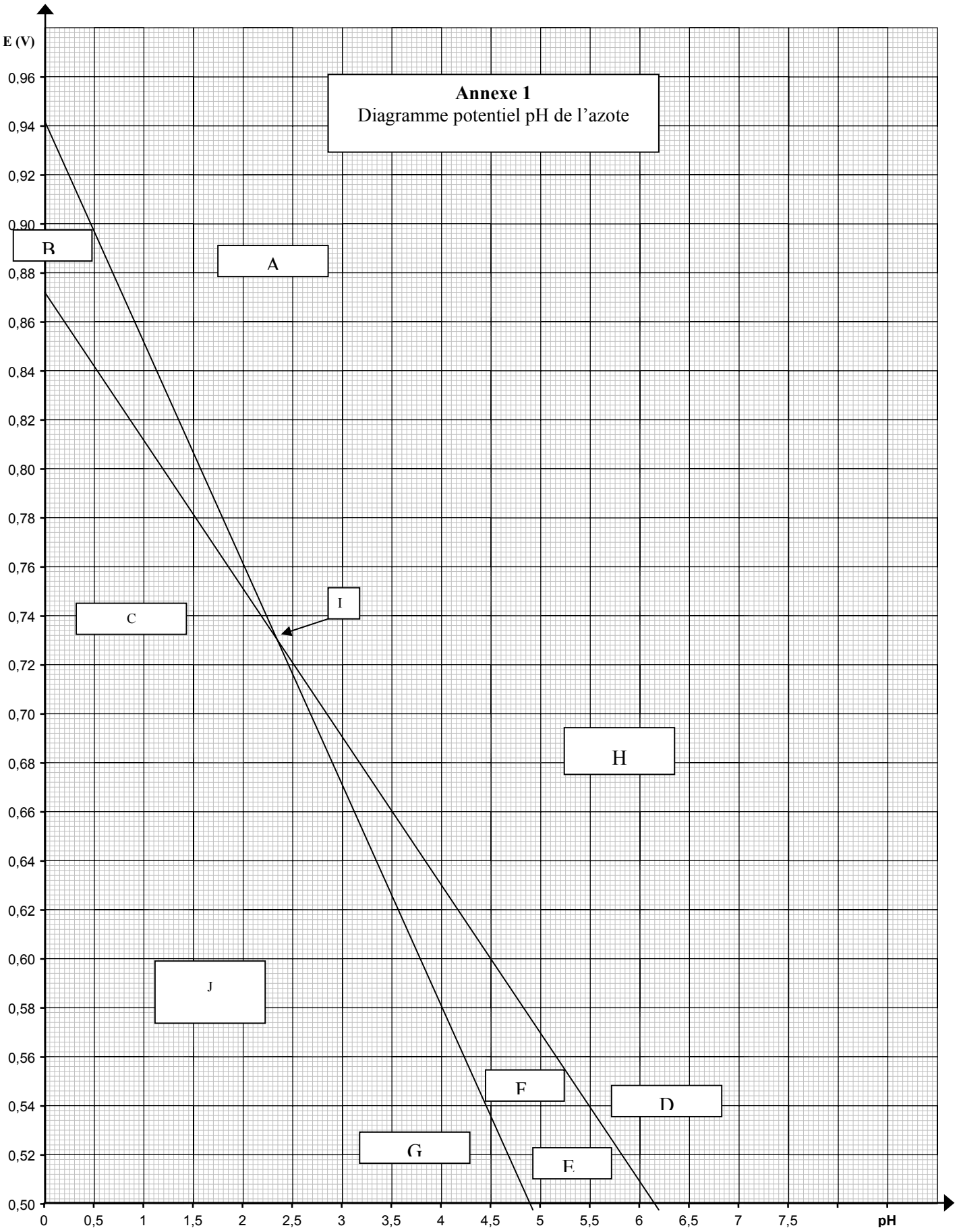
II.D.1. L'hypochlorite de sodium est l'oxydant du couple ClO^-/Cl^- . L'autre couple redox étant le couple **A/D**.

Ecrire les deux demi-équations redox. En déduire l'équation de la réaction associée à la transformation de **D** en **A**.

II.D.2. Pourquoi opère-t-on en milieu acide ?

II.D.3. Quel est le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium ? Pourquoi doit-on opérer avec précaution ?

II.D.4. Quel est le rendement de la transformation chimique lors de la quatrième étape ?



ANNEXE 2 :

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine et imine	Valence	3100-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3000-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{tét} -H	Valence	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
-NO ₂	Valence	1510-1580	F ; 2 bandes
		1325-1365	
C=N	Valence	1600-1680	F
N=N	Valence	1500-1400	f
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tét} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	950-1000	F
(Z)	Déformation	650-770	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué			
1,2,3	Déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
		685-720	
1,2,4	Déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
		800-860	
1,3,5	Déformation	810-865 et 675-730	F ; 2 bandes

F:fort ; m:moyen ; f: faible

On distingue les atomes de carbone tétraonaux (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di})

DEUXIÈME PARTIE : PHYSIQUE

I. Exercice d'optique : viseur.

Un viseur est constitué :

- d'un objectif assimilable à une lentille mince convergente L_1 de distance focale image $f_1' = 10$ cm, dont la monture circulaire a pour diamètre $D = 3$ cm ;
- d'un oculaire réglable en distance par rapport à l'objectif ; cet oculaire est assimilable à une lentille mince convergente L_2 de distance focale image $f_2' = 2$ cm et d'axe optique confondu avec celui de L_1 .

On rappelle qu'un œil normal n'accorde pas quand il observe à l'infini.

I.A. Le viseur est utilisé pour observer un objet réel situé à l'infini. Pour cette question, le foyer image F_1' de L_1 est confondu avec le foyer objet F_2 de L_2 .

I.A.1. Pourquoi peut-on dire que le viseur utilisé dans ces conditions est un système afocal ?

I.A.2. Construire avec soin la marche d'un rayon lumineux venant de l'infini et faisant un angle θ avec l'axe optique du viseur.

I.A.3. Où se situera l'image par le viseur d'un objet réel situé à l'infini et de diamètre angulaire θ (le diamètre angulaire d'un objet situé à l'infini est l'angle sous lequel on l'observe à l'œil nu) ? construire cette image.

I.A.4. Définir et exprimer le grandissement γ et le grossissement G du viseur en fonction de f_1' et de f_2' .

I.A.5. Déterminer les valeurs numériques de la longueur L et du grossissement G du viseur.

I.A.6. Déterminer, en fonction des distances focales f_1' et f_2' et du diamètre D de l'objectif, la position et la taille du cercle oculaire, image de l'objectif à travers l'oculaire.

Dans les questions suivantes, le foyer image F_1' de L_1 **n'est plus** confondu avec le foyer objet F_2 de L_2 .

I.B. Le viseur est maintenant réglé de façon à viser un objet réel à 40 cm de l'entrée de l'objectif. L'observation de l'image définitive se fait toujours à l'infini avec un œil normal. Déterminer la nouvelle longueur du viseur.

I.C. On désire placer un réticule dans le viseur ; ce réticule est constitué de deux fils très fins, orthogonaux, situés dans un plan orthogonal à l'axe optique et se coupant en un point situé sur l'axe optique. À quel endroit faut-il le placer pour qu'un œil normal, regardant dans le viseur, puisse le voir sans accommoder ?

I.D. L'œil est maintenant placé au foyer image F'_2 de l'oculaire et observe, à travers le viseur, un objet réel toujours situé à l'infini. Sachant que l'œil voit net de 25cm à l'infini, quelle serait la latitude de mise au point effectuée par déplacement de l'oculaire ?

II. Exercice de thermodynamique : transformations d'un gaz parfait.

Dans tout l'exercice, on considère une mole de gaz parfait de capacité thermique molaire à volume constant $C_{vm} = \frac{5R}{2}$ et de coefficient $\gamma = \frac{7}{5}$. La constante des gaz parfait est notée $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

II.A. Questions préliminaires.

II.A.1. Rappeler l'expression du travail des forces de pression s'exerçant sur un système en distinguant le cas de la transformation réversible de celui de la transformation irréversible.

II.A.2. On rappelle que pour un gaz parfait, l'énergie interne n'est fonction que de la température ; pour une mole de gaz on peut exprimer la différentielle de l'énergie interne par $dU = C_{vm} dT$.

Montrer que l'entropie d'une mole de gaz parfait s'écrit :

$$S(T,V) = C_{vm} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S(T_0, V_0)$$

où $S(T_0, V_0)$ est la valeur de l'entropie dans l'état de référence (T_0, V_0).

II.B. Compression adiabatique réversible.

On enferme dans un cylindre parfaitement calorifugé une mole de diazote N_2 , considéré comme un gaz parfait. Le cylindre est fermé par un piston également parfaitement calorifugé. Le piston de masse négligeable est mobile sans frottement.

Dans l'état initial, le gaz est à la température $T_1 = 300\text{K}$ et à la pression $P_1 = 1\text{bar}$ identique à la pression extérieure.

Par action sur le piston, on comprime très lentement le diazote jusqu'à $P_2 = 3 \text{ bar}$

II.B.1. Pourquoi peut-on dire que la transformation du gaz est adiabatique réversible ? Déterminer la température finale T_2 .

II.B.2. Déterminer la variation d'énergie interne du gaz au cours de la transformation. En déduire le travail des forces de pression.

II.C. Compression irréversible et cylindre au contact d'un thermostat.

L'ensemble cylindre + piston (de masse négligeable) n'est plus calorifugé ; il est au contact d'un thermostat de température $T_0 = 300\text{K}$. Dans l'état initial, la mole de gaz est à la température $T_1 = T_0 = 300\text{K}$ et à la pression $P_1 = 1\text{bar}$ identique à la pression extérieure P_0 .

On comprime brutalement le gaz en exerçant sur le piston de section $S = 0,1 \text{ m}^2$ une force \vec{F} d'intensité constante et perpendiculaire à la surface du piston . Le piston descend rapidement puis se stabilise. Après quelques instants, le gaz retrouve un état final d'équilibre thermodynamique.

II.C.1. La pression finale du gaz est $P_2 = 3 \text{ bar}$; en déduire la valeur de l'intensité de la force \vec{F} .

II.C.2. Quel est le volume V_2 du gaz dans l'état final ?

II.C.3. Déterminer la variation d'entropie du gaz au cours de la transformation.

II.C.4. Déterminer le travail reçu par le gaz au cours de la transformation. En déduire la quantité de chaleur échangée par le gaz avec le thermostat.

II.C.5. Ecrire le bilan entropique de la transformation et calculer l'entropie d'échange S_e . En déduire l'entropie créée S_c Conclure.

III. Exercice d'électricité : Principe d'une sonde thermique.

Les amplificateurs opérationnels sont idéaux.

III.A. Thermomètre à diode.

Dans un domaine de température $T \in [273K, 373K]$, la tension U_d aux bornes d'une diode au silicium, polarisée en direct, est proportionnelle à la température selon une loi du type :

$$U_d = -aT + b = -a\theta + U_0 \quad \text{avec } T = \theta + 273 \text{ et}$$

des constantes caractéristiques de la diode : $a \approx 2.10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$, $U_0 = 0,8 \text{ V}$.

On souhaite utiliser cette propriété pour réaliser un thermomètre à diode donnant une tension $U(\theta)$ proportionnelle à la température θ en Celsius. On réalise le montage de la figure 1. Les amplificateurs opérationnels fonctionnent en régime linéaire.

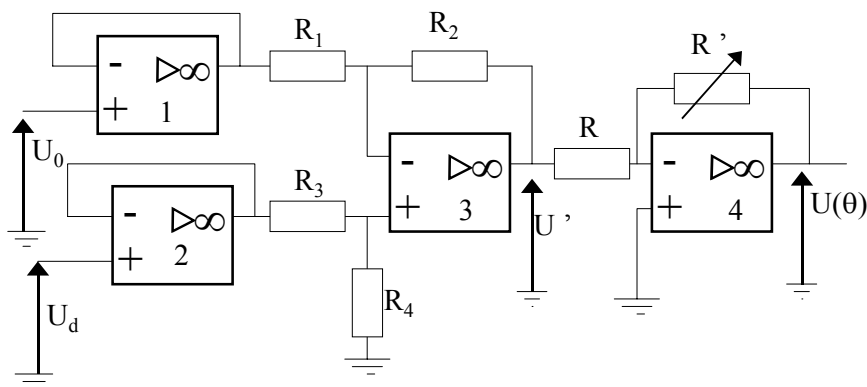


Figure 1

III.A.1. Quel est le rôle des amplificateurs opérationnels 1 et 2 ?

III.A.2. Déterminer U' en fonction de U_0 , U_d et des résistances R_1 , R_2 , R_3 et R_4 . Déterminer la relation entre R_1 , R_2 , R_3 et R_4 pour que $U'=\lambda(U_d-U_0)$, où λ est une constante qu'on exprimera en fonction de R_1 , R_2 . On choisit $R_1=R_2=R$.

III.A.3. On veut obtenir $U(\theta) = 0,1.\theta$. Quelle doit être la valeur de R' sachant que $R=200\Omega$. ?

III.B. Détection d'une différence de température

On applique $U(\theta) = 0,1.\theta$ au circuit de la figure 2 dans lequel sont utilisées deux diodes électroluminescentes (DEL). Chacune de ces DEL s'allume si la tension U'_d entre ses bornes, mesurée dans le sens direct, vérifie $U'_d \geq 2$ V. La tension de référence constante U_{ref} correspond à une température de 30°C , et vaut donc 3V. Les tensions de saturation de l'amplificateur opérationnel sont ± 14 V.

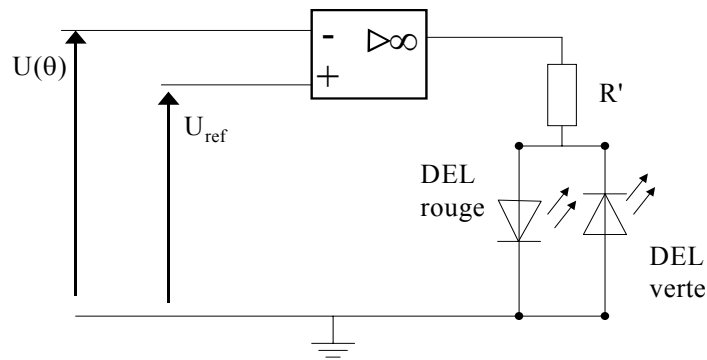


Figure 2

III.B.1. Expliquer le fonctionnement du montage de la figure 2 quand $U(\theta)$ varie.

III.B.2. Pour obtenir la tension de référence U_{ref} , on réalise le montage potentiométrique de la figure 4. Le générateur G utilisé dans ce montage a une caractéristique (intensité, tension) donnée figure 3.

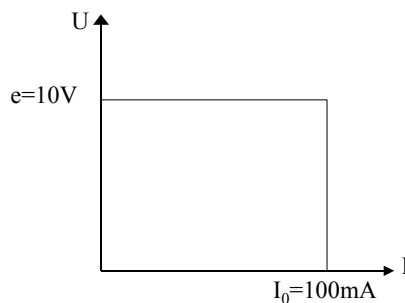


Figure 3

III.B.2.1 En supposant qu'on branche directement une résistance R_t aux bornes du générateur, déterminer les différents modes de fonctionnement de celui-ci en fonction de la valeur de la résistance R_t .

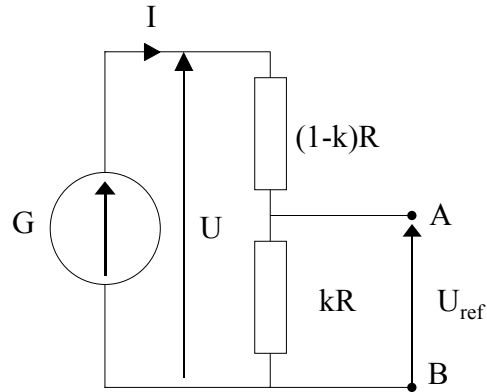


Figure 4

III.B.2.2. G est placé dans le montage de la figure 4 où $R=2k\Omega$.

Quel est le mode de fonctionnement de G ? Déterminer la valeur de k pour obtenir une tension référence de 3V demandée.

Déterminer alors les valeurs des caractéristiques du générateur de Thévenin équivalent à ce circuit vu des bornes A et B.

III.B.3. Le montage de la figure 4 est inséré directement entre l'entrée non inverseuse et la masse dans le montage décrit figure 2. Peut-on considérer qu'il fonctionne encore comme une source de tension ou doit-on tenir compte de la résistance interne du générateur de Thévenin équivalent ?

III.B.4. La diode est placée dans un milieu dont la température est de 25°C . Quelle DEL est allumée ?

3-5 CORRIGÉ SUCCINT DE PHYSIQUE-CHIMIE

Corrigé de la première partie : chimie

CHIMIE I.-L'AZOTE EN CHIMIE GÉNÉRALE

I.A.1. azote N (Z=7) : $1s^2 2s^2 2p^3$; oxygène O (Z=8) : $1s^2 2s^2 2p^4$

I.A.2.a. NH_3 : $v=8$; 4 doublets d'électrons ; NO : $v=11$; 5 doublets d'électrons et 1 électron célibataire ;

HNO_2 : $v=18$; 9 doublets d'électrons ; NO_3^- : $v=5+3.6+1=24$; 12 doublets d'électrons

I.A.2.b. NH_3 : AX_pE_q ; tétraèdre ; pyramide à base rectangulaire ; NO : - ; - ; linéaire

HNO_2 : AX_2E ; triangle équilatéral plan ; coudée ; NO_3^- : AX_3 ; triangle équilatéral plan ; id

I.A.2.c. NO porte un électron célibataire, d'où possibilité de dimérisation par formation d'une liaison covalente

I.B.1.E.I. n mol gaz ; $P=nRT/V=1$; E.F. : $n(1-\alpha) \text{N}_2\text{O}_4$ et $2n\alpha \text{NO}_2$: $n(1+\alpha)$ mol gaz :

$$P'=n(1+\alpha)RT/V=1,53 \Rightarrow \alpha = 0,53 \text{ ou } 53\%$$

I.B.2. $K^\circ = (p \text{NO}_2/p_0)^2 / (p \text{N}_2\text{O}_4/p_0) = 4 \alpha^2 P' / (1-\alpha^2) p_0 = 2,39$; $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -RT \ln K^\circ = -2159 \text{ J.mol}^{-1}$

I.B.3. $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 57,3 \text{ k J.mol}^{-1} > 0$; réaction endothermique

I.B.4. déplace l'équilibre dans le sens endothermique, donc dans le sens de formation de NO_2

I.B.5. déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz, donc de formation de N_2O_4

I.C.1. demi-équations rédox $\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1 \text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

I.C.2.a. espèces et lettres : A et E : NO_3^- ; B, D et G : HNO_2 ; C et F : NO

I.C.2.b. dismutation d'une espèce : l'espèce est à la fois oxydée et réduite.

I.C.2.c. pour $\text{pH} > \text{pH}_i$, HNO_2 se situe dans deux domaines disjoints.

I.C.2.d. dismutation de HNO_2 : $3 \text{HNO}_2 = \text{NO}_3^- + 2 \text{NO} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

I.C.3.a. $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

I.C.3.b. $3 E_3^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 2 E_1^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) + E_2^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) \Rightarrow E_3^\circ = 0,96 \text{ V}$

I.C.3.c. pour $\text{pH} > \text{pH}_1$, $E_3 = E_3^\circ + 0,02 \log [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4/P_{\text{NO}} = 0,92 - 0,08 \text{ pH}$; H : NO_3^- et J : NO .

I.C.4.a. $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et acide fort : le pH de la solution est 2.

I.C.4.b. $\text{pH} < \text{pH}_1$: $\text{NO}_3^- + 2 \text{NO} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{HNO}_2$; $\log K^\circ = (E_1^\circ - E_2^\circ).2/0,06 \Rightarrow K^\circ = 2,15.10^{-2}$

I.D.1. Cl^- en réseau cfc dont les NH_4^+ occupent les sites octaédriques (milieux des arêtes, centre du cube)

I.D.2. 12 arêtes à $1/4$ de NH_4^+ et 1 centre à 1 NH_4^+ : 4 NH_4^+ ; 8 sommets à $1/8$ de Cl^- et 6 faces à $1/2$ Cl^- : 4 Cl^- ;

4 motifs par maille

I.D.3.d (N-Cl) minimale : la moitié de l'arête du cube : 326,5 pm.

I.D.4. $\rho = N. M_{\text{NH}_4\text{Cl}} / \mathcal{N}. a_2^3 = 4.53,5.10^{-3} / 6,02.10^{23}. (653.10^{-12})^3 = 1277 \text{ kg.m}^{-3}$

CHIMIE II.- SYNTHÈSE D'UNE PHÉROMONE

II.A.1. schéma légendé du montage réactionnel.

II.A.2. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$

II.A.3. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Cl-Mg-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ chlorure de 2-méthylpropylmagnésium

II.A.4. l'éther diéthylique est le solvant de la synthèse ; il stabilise RMgX

II.A.5. H_2O détruit RMgX par $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \text{HOMgX}$

II.A.6. le courant de diazote chasse les gaz qui détruisent RMgX tels O_2 , CO_2 , H_2O

II.A.7. les cristaux de diiode permettent de faire démarrer la réaction.

II.A.8.: pas de perte de matière car les vapeurs de solvant sont recondensées dans le réfrigérant.

II.A.9. 4,81 g de 1-chloro-2-méthylpropane représente 0,052 mol ; 1,9 g de magnésium représente 0,078 mol ;

RX ne doit pas être en excès pour éviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$

II.B.1. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-MgCl} + \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COH} \rightarrow \text{H}_3\text{C-(CH}_3)_2\text{-CHOMgCl-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$

II.C.1. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D} + \text{ClMgOH}$ avec **D** : $\text{H}_3\text{C-(CH}_3)_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$

une forte bande d'absorption en Infrarouge à 3330 cm^{-1} caractérise une fonction alcool: O-H (liée par liaison H)

II.C.2. mécanismes des réactions **B** \rightarrow **C** et **C** \rightarrow **D**.

II.C.3. Le lavage à la soude permet de neutraliser la solution.

II.C.4. On obtient 0,052 mol de produit B ; l'éthanol, à raison de 0,033 mol, est le réactif limitant. Si toutes les réactions sont totales, on obtient 0,033 mol de C et 0,033 mol de D ; or, on obtient $3,6/130=0,0277$ mol de D, et le rendement est $0,0277/0,033=0,84$, soit 84%.

II.D.1. couple ClO^-/Cl^- : $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{ClO}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$; couple A/D : $\text{D} = \text{A} + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$; bilan : $\text{D} + \text{ClO}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{A}$

II.D.2. $E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + 0,03 \log [\text{ClO}^-]/[\text{Cl}^-] - 0,06\text{pH}$;

plus le milieu est acide, plus $E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ est grand et ainsi, ClO^- est le meilleur oxydant

II.D.3. Le lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium sert à neutraliser la solution ;

on doit opérer avec précaution car il y aura dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$.

II.D.4. $n(\text{D}) = 2/130 = 0,0154$ mol ; or, on obtient 1,5g de A, soit $1,5/128 = 0,0117$ mol ;

le rdt = $0,0117/0,0154 = 0,76$ ou 76%

Corrigé de la deuxième partie: physique

I. EXERCICE D'OPTIQUE : VISEUR (13 PTS).

I.A.1. Le montage est afocal car le foyer image de l'objectif est confondu avec le foyer objet de l'oculaire. Les foyers objet et image de l'association sont donc rejetés à l'infini.

I.A.2. Construction de la marche d'un rayon lumineux. **I.A.3.** construction d'une image.

I.A.4. .5. 6. $G = -\frac{f'_1}{f'_2} = -5$ et $\gamma = -\frac{f'_2}{f'_1} = -0,2$. $\overline{O_2O'_1} = f'_2 \left(1 + \frac{f'_2}{f'_1} \right) = 2,4\text{cm}$. $D' = D \times \left| \frac{\overline{O_2O'_1}}{\overline{O_2O_1}} \right| = 0,6\text{cm}$.

I.B. L'image de l'objet par l'objectif doit être dans le plan focal objet de l'oculaire pour que l'œil puisse observer sans accommoder. On obtient la position de l'image par la relation de conjugaison sur l'objectif : $\overline{O_1A'} = 13,3\text{cm}$. La nouvelle longueur du viseur est donc de 15,3cm.

I.C. Dans le plan focal objet de l'oculaire, c'est à dire à 2cm en avant de l'oculaire.

I.D. L'œil voit un objet situé entre 25cm et l'infini. Il faut donc que l'image A'_1 de l'objet A vérifie : $-\infty \leq \overline{O_2A'_1} \leq -23\text{cm}$. L'image A' de A par l'objectif est liée à A'_1 par l'oculaire: $\overline{O_2A'} = \frac{\overline{O_2A'_1} \cdot f'_2}{-\overline{O_2A'_1} + f'_2}$

soit $-2,00\text{cm} \leq \overline{O_2A'} \leq -1,84\text{cm}$. On a donc une latitude de mise au point de 1,6mm.

II. EXERCICE DE THERMODYNAMIQUE : TRANSFORMATIONS D'UN GAZ PARFAIT (14 PTS).

II.A.1. irréversible: $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ où (P_{ext} pression extérieure au système). réversible: $\delta W = -PdV$.

II.A.2 entre les états (T_0, V_0) et (T, V) , par intégration : $S(T, V) = C_{\text{vm}} \ln T + R \ln V + S(T_0, V_0)$.

II.B.1. L'ensemble cylindre piston est calorifugé : la transformation s'opère sans transfert thermique : elle est adiabatique. On comprime lentement : la transformation est réversible. Loi de Laplace : $T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right)} = 410\text{K}$.

II.B.2. Avec A.2, après intégration et application du premier principe : $\Delta U = C_{\text{vm}}(T_2 - T_1) = W = 2285\text{J}$.

II.C.1. $F = PS = 30000\text{N}$

II.C.2. $V_2 = \frac{RT_0}{P_2} = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 = 8,31\text{L}$. **II.C.3.** On a $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_0} = -9\text{J.K}^{-1}$.

II.C.4. transformation irréversible sous une pression extérieure P_2 donc $W = -P_2 \int dV = -P_2 \left(V_2 - \frac{RT_0}{P_0} \right)$.

L'énergie interne est constante donc $W = -Q = -P_2 \left(V_2 - \frac{RT_0}{P_0} \right) = 2RT_0 = 4990\text{J}$

II.C.5. L'entropie d'échange est telle que $S_e = \frac{Q}{T_0}$ donc par bilan entropique $S_c = \Delta S - S_e = 7,5\text{J.K}^{-1}$.

L'entropie créée est bien positive : la transformation est bien irréversible.

III. EXERCICE D'ÉLECTRICITÉ : PRINCIPE D'UNE SONDE THERMIQUE (13 PTS).

III.A.1. Les amplificateurs 1 et 2 sont montés en suiveur : on réalise ainsi une adaptation d'impédance.

III.A.2. On écrit l'égalité des potentiels des entrées + et - en régime linéaire :

$$U' = \frac{R_1 + R_2}{R_1} \left[\frac{R_4}{R_3 + R_4} U_d - \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_0 \right]; \text{ on obtient la relation } U' = \frac{R_2}{R_1} [U_d - U_0] \text{ si } R_1 R_4 = R_2 R_3.$$

III.A.3. L'ampli 4 est un inverseur $U(\theta) = -\frac{R'}{R} U' = \frac{R'}{R} a\theta$. Il faut $R' = 10k\Omega$.

III.B.1. comparateur simple : $U_{ref} - U(\theta) \geq 0$, sortie saturée à 14V et LED rouge allumée ; $U_{ref} - U(\theta) \leq 0$, sortie saturée à -14V et LED verte allumée.

III.B.2.1 G fonctionne comme une source idéale de tension si $R_t \geq 100\Omega$

et comme une source idéale de courant si $R_t \leq 100\Omega$

III.B.2.2. G est source de tension. On a $U_{ref} = kR$ donc $k = 0,3$; $E_{eq} = 3V$ et $R_{eq} = 420\Omega$;

III.B.3. Il n'y a pas de courants en entrée de l'ampli op. : on peut donc négliger l'influence de la résistance équivalente.

III.B.4. $U(\theta) = 2,5V$; $U_{ref} - U(\theta) > 0$, donc c'est la LED rouge qui est allumée.