

DS 05

CONCOURS BLANC Physique-Chimie

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Le sujet est constitué de 11 pages (1 → 5, copie A, 6 → 11, copie B).

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera le sujet.

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 raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

Si nécessaire, des données sont regroupées à la fin de chaque exercice.

COPIE A

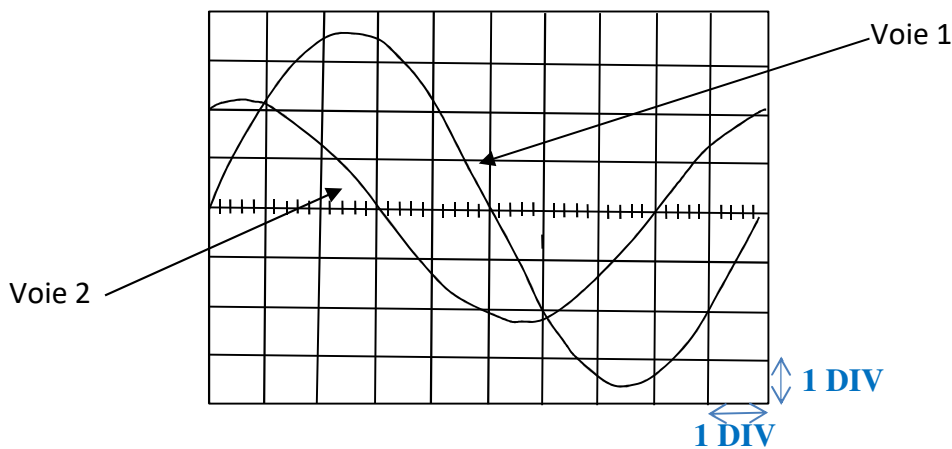
Cette partie est constituée de 3 exercices indépendants.

Exercice 1 : – Silence, moteur ! – C'est le signal du départ de l'épreuve !

Un bassin d'ornementation est installé dans un jardin public. Il est équipé d'une fontaine à eau.

1. La pompe qui remplit la fontaine est alimentée par une tension sinusoïdale $U = U_{\max} \cdot \cos(\omega t)$ et peut être considérée comme un petit moteur électrique. L'oscillogramme suivant correspond pour la voie 1 à la tension aux bornes d'un résistor (conducteur ohmique) de résistance r branché en série avec le moteur et pour la voie 2 à la tension aux bornes du moteur.

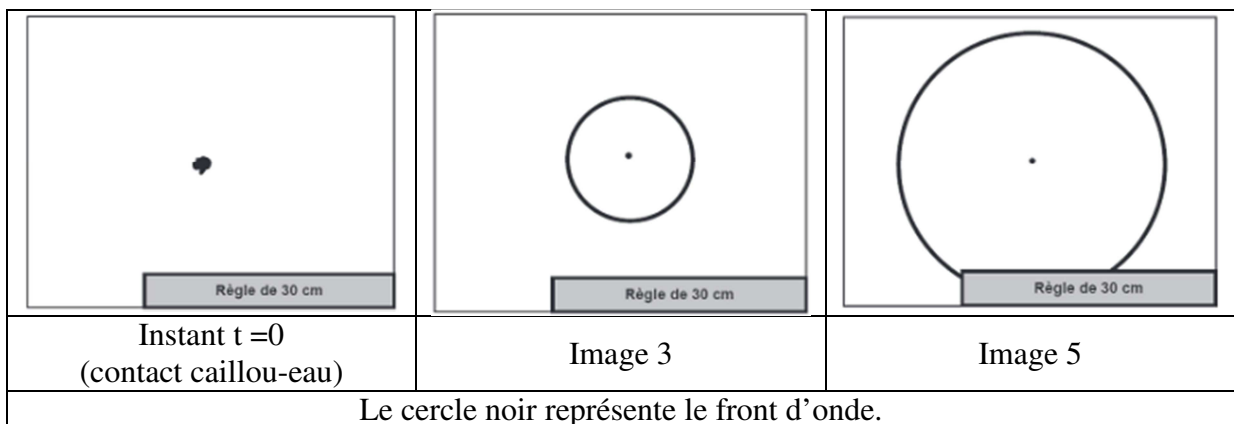
Caractériser autant que possible les deux tensions visualisées.



Base de temps : 2 ms/DIV

Coefficient de déviation vertical (voie 1 et voie 2) : 2 V/DIV

2. La chute verticale d'un petit caillou dans le bassin rempli d'eau provoque une déformation de la surface qui s'étale ensuite. Le phénomène est filmé avec une caméra enregistrant 10 images par seconde. Trois images sont reproduites à l'échelle ci-dessous.

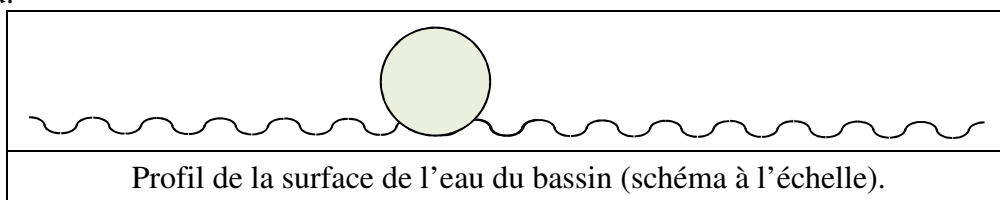


2.1. Qu'appelle-t-on « onde » ?

2.2. L'onde filmée est-elle transversale ou longitudinale ?

2.3. Calculer la vitesse de propagation de l'onde à la surface de l'eau du bassin.

3. Une balle de ping-pong de rayon $r = 1,9$ cm est maintenant mise en oscillation verticale à la surface de l'eau. La vitesse de propagation des ondes a pour valeur celle déterminée en 2.3. En exploitant le schéma ci-dessous, évaluer la fréquence des ondes se propageant à la surface de l'eau.

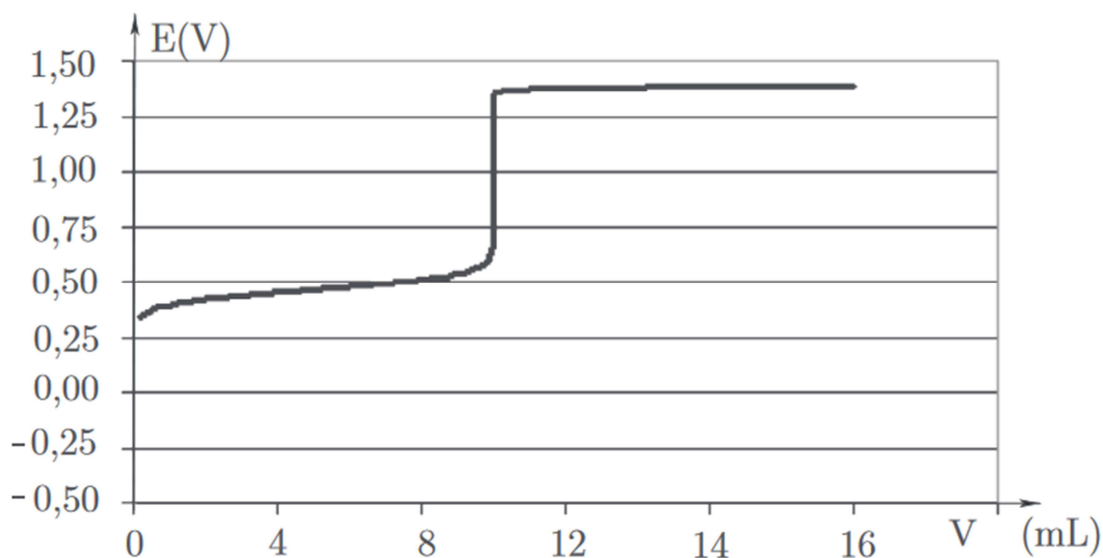


Exercice 2 : –j'ai fait une Bonne action, je suis un as – Tu es irrésistible...

L'utilisation des supraconducteurs pour transporter l'électricité est croissante. Leur résistance électrique étant nulle, les pertes par effet Joule le sont aussi. Pour des supraconducteurs contenant du fer, le nombre d'atomes de fer ne doit pas être trop élevé sinon ces derniers font perdre au matériau son état supraconducteur à cause de leur effet magnétique.

Les supraconducteurs de formule générale $Ba_xFe_yAs_z$ contiennent des atomes de fer en proportions variables (y peut ne pas être un entier). Dans cette étude, le supraconducteur considéré est tel que $x = 1$ et $z = 2$. La détermination expérimentale de sa composition peut s'effectuer en réalisant l'expérience suivante.

- On dissout 100 g d'une pastille supraconductrice $BaFe_yAs_2$ dans une solution d'acide chlorhydrique molaire.
- On réalise ensuite un dosage potentiométrique (électrode de platine, électrode au calomel saturée en chlorure de potassium) des ions Fe^{2+} , obtenus lors de l'étape précédente, par une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $C_1 = 1,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH est maintenu constamment proche de zéro. On obtient les résultats ci-dessous, en notant V le volume de solution titrante versé :



1. Donner la structure électronique fondamentale de l'atome de fer puis celle de l'ion Fe^{2+} ($Z = 26$).
2. Justifier la possibilité thermodynamique de l'oxydation du fer lors de la première étape de l'expérience.
3. Quelle est la géométrie de l'ion permanganate MnO_4^- ? ($Z_{\text{Mn}} = 25$, $Z_{\text{O}} = 8$, Mn atome central).
4. Pourquoi a-t-on besoin de deux électrodes? Donner le schéma annoté du montage expérimental.
5. Comment aurait-on pu repérer visuellement l'équivalence?
6. À partir de différentes équations chimiques et de la courbe potentiométrique, déterminer la quantité de matière en fer dans la pastille.
7. Un autre titrage, non décrit ici, permet d'obtenir la quantité de matière de baryum dans la pastille : $n(\text{Ba}) = 0,250 \text{ mol}$.
En déduire y .

Données :

à 25C et $\text{pH} = 0$,

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

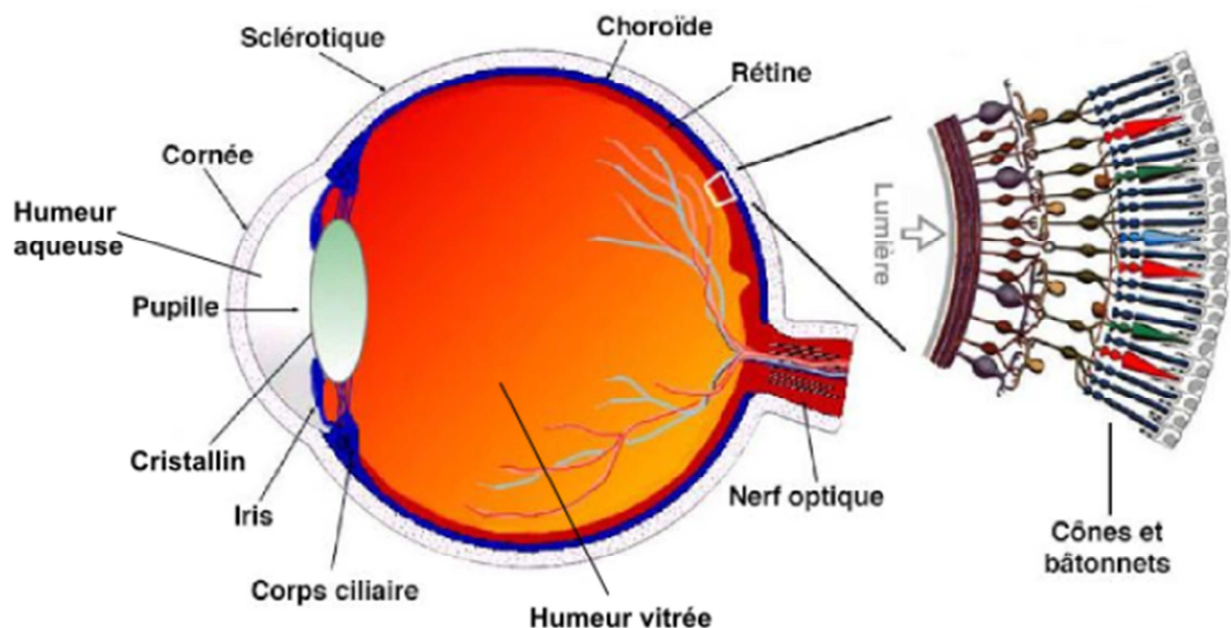
$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Exercice 3 : – j'peux l'faire les yeux fermés ! – Regarde plutôt, tu es en train d'écrire sur la table...

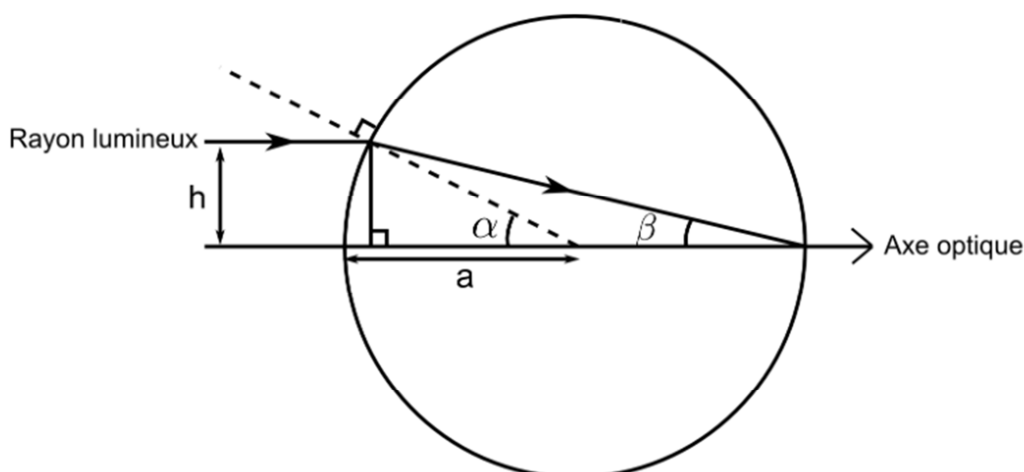
Ce problème aborde quelques phénomènes physiques liés au fonctionnement de l'œil humain et à la transmission électrique vers le cerveau. Le fonctionnement général est introduit par le schéma ci-dessous :



Lorsqu'ils pénètrent dans l'œil, les photons suivent la trajectoire des rayons lumineux. Cette partie étudie l'œil d'un point de vue optique géométrique.

A. Dioptré sphérique

Dans une modélisation préliminaire, on considère que l'œil est une sphère de rayon a , et d'indice n . Un rayon lumineux incident arrive sur l'œil, parallèlement à l'axe optique, avec une hauteur h petite devant a . Il est alors réfracté et atteint la rétine en son centre. Dans toute cette partie on se place dans l'approximation des petits angles, ce qui revient à supposer $h \ll a$.



Rayons venant de l'infini traversant l'œil modélisé par une sphère d'indice n

1. Donner une relation entre h , a et $\sin \alpha$ et la simplifier pour de petits angles. De même relier, h , a et β .
2. Reproduire le schéma ci-dessus, et y indiquer l'angle d'incidence i et l'angle de réfraction r . Relier i et r à α et β .
3. Écrire la loi de Descartes et la simplifier aux petits angles ; en déduire l'indice n de l'œil dans ce modèle.
4. L'indice des humeurs aqueuse et vitrée est en fait plus faible, proche de celui de l'eau 1,33. Commenter en considérant l'effet du cristallin, qui n'a pas été pris en compte.

B. Lentille convergente.

L'ensemble de l'œil est à présent modélisé par une unique lentille convergente, et la rétine par un écran situé à la distance $d = 20$ mm de la lentille.

5. Définir les notions d'accommodation, de punctum proximum PP et de punctum remotum PR.
6. Pour un œil sans défaut, le PP est situé à une distance de l'ordre de 20 cm et le PR est à l'infini.
 - 6.1 Quelle est la distance focale lorsque l'œil regarde un objet à l'infini ? Faire une construction géométrique.
 - 6.2 Même question lorsque l'œil regarde au PP. Faire une construction géométrique.

6.3 Calculer l'écart relatif entre ces deux valeurs et commenter l'action du cristallin dans la réfraction.

7. Un patient myope voit flou les objets situés à plus d'un mètre de distance. Il cherche des lentilles de contact pour corriger ce défaut.

7.1 Rappeler ce qu'est la vergence d'une lentille.

7.2 Calculer la vergence de la lentille de contact à prescrire au patient pour qu'il puisse voir net un objet situé à l'infini.

C. Lunettes contre lentilles, questions pratiques

8. Par rapport aux lentilles, les lunettes limitent le champ de vision accessible. Un patient porte des lunettes à verres rectangulaires, de côtés 2,5 cm et 5,0 cm, et la distance entre l'œil et le verre de lunette est 1,5 cm.

À l'aide d'un schéma, calculer, en degrés, l'angle de vision que l'on a à travers ces lunettes dans les deux directions.

9. Qu'est-ce qu'un verre progressif ?

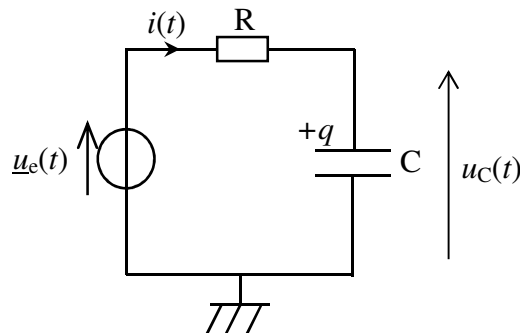
COPIE B

Cette partie est constituée de trois exercices indépendants.

Exercice 4 : – Sans transition, début de la copie B – Arrête de me perturber, je n’aurais plus d’énergie !

On alimente un circuit constitué par l’association en série d’un conducteur ohmique de résistance R , et d’un condensateur, de capacité C , par une source de tension en échelon : $u_e(t) = E$ pour $t \geq 0$ et 0 sinon.

Le symbole t désigne le temps. On note i l’intensité du courant électrique délivré par la source.



Circuit RC alimenté par un échelon de tension

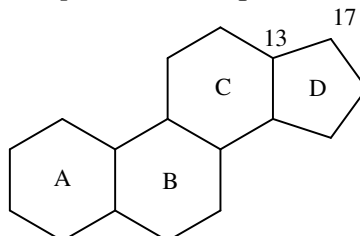
- 1.** Quelle est l’équation différentielle du premier ordre qui régit l’évolution de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur $t \geq 0$.
- 2.** Comment s’écrit la tension u_C en fonction du temps, si à l’instant initial ($t = 0$), la plaque qui reçoit algébriquement le courant porte une charge $q(t = 0) = q_0 = C \cdot u_C(0)$, où $u_C(0) = u_C(t = 0)$?
- 3.** Quelle est la tension u_C en régime permanent indépendant du temps ?
- 4.** Quelle est l’évolution de l’intensité i du courant électrique dans le circuit au cours du temps ?
- 5.** On souhaite faire un bilan énergétique du circuit RC. Pour cela, on rappelle que selon la convention internationale issue de la thermodynamique, les échanges d’énergie sont algébriques : pour un système, une quantité d’énergie qui est *effectivement* reçue est comptée positivement alors qu’une quantité d’énergie *effectivement* perdue est comptée négativement.
Quelle est, à l’issue du régime transitoire, l’expression de l’énergie électrique $\mathcal{E}_{\text{elec}}$ reçue algébriquement par le circuit RC série de la part de la source de tension ?
- 6.** Donner, à l’issue du régime transitoire, l’expression de l’énergie \mathcal{E} reçue par le condensateur de la part de la source de tension et celle de l’énergie \mathcal{E}_R reçue par le résistor de la part de la source de tension.

**Exercice 5 : – courir comme un as, stéroïde pris, c'est de la triche !
– tu ferais mieux de doper ton sens de l'humour...**



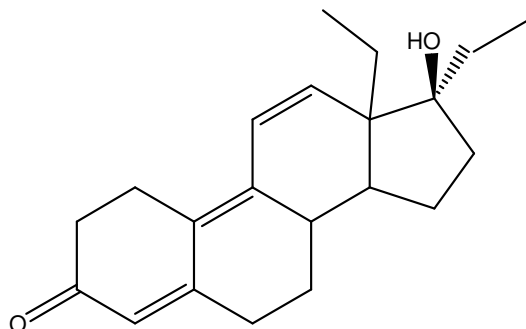
Le tétrahydrogestrinone (THG) est un stéroïde anabolisant de synthèse, qui a été la molécule vedette d'un scandale de dopage qui toucha le sport américain, mettant en cause un grand nombre d'athlètes mondialement célèbres, et aboutissant à l'incarcération pour 6 mois et au retrait des 5 médailles olympiques et de 2 titres mondiaux de la sprinteuse Marion Jones.

Le terme stéroïde est utilisé depuis 1936 pour décrire les molécules qui possèdent une structure de type perhydrocyclopentaphénanthrénique :



La dénomination A, B, C et D des 4 cycles du squelette stéroïdien ainsi que la numérotation des 17 atomes de carbone de ce squelette sont universelles. Certaines questions feront référence aux atomes de carbone 13 et 17 de ce squelette.

La molécule de THG est représentée ci-dessous. Bien que l'atome de carbone 13 du squelette stéroïdien du THG ait une configuration absolue bien définie, la stéréochimie de ce centre asymétrique n'est ici pas précisée.

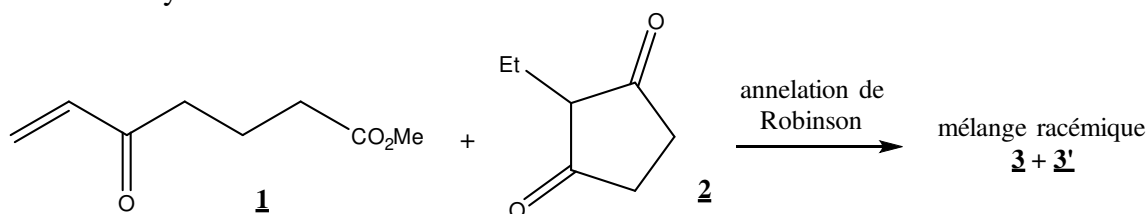


Ce problème étudie quelques-unes des étapes de la synthèse du tétrahydrogestrinone.

1. Combien de stéréomères de configuration autre que le THG existe-t-il au maximum ?

Formation des cycles C et D du THG.

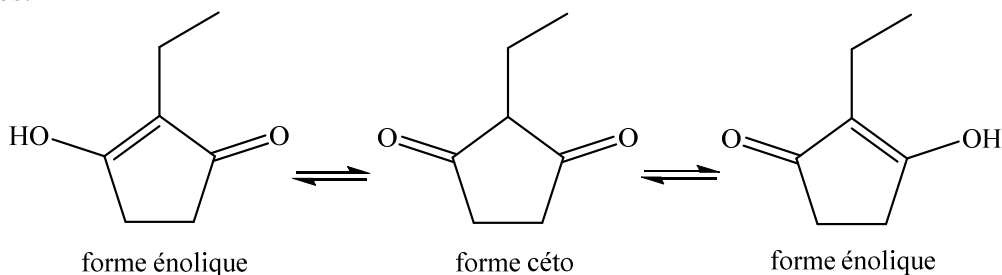
La synthèse du THG débute par une annélation de Robinson (méthode très efficace de construction des cycles à 6 atomes de carbone) entre les composés **1** et **2**, permettant la formation du cycle C.



On donne les pK_a suivants :

Couple	pK _A
H ₃ CC(=O)CH ₃ / H ₃ CC(=O)CH ₂ ⁻	≈ 20
H ₃ CC(=O)CH ₂ C(=O)CH ₃ / H ₃ CC(=O)CH ⁻ C(=O)CH ₃	≈ 9

2. La 2-éthylcyclopentane-1,3-dione est naturellement en équilibre avec deux formes énoliques.



À l'aide des informations obtenues par RMN ^1H (voir **Données**), identifier la forme majoritaire dans cet équilibre dit céto-énolique.

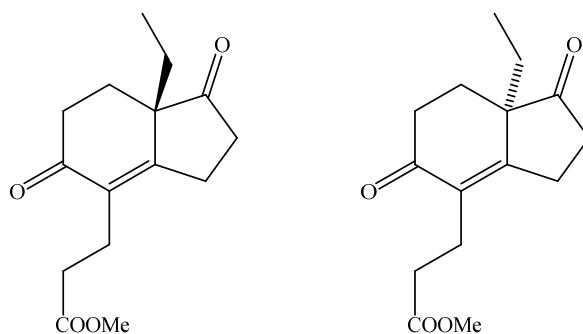
3. Justifier le choix du solvant DMSO ($\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$) pour solubiliser la 2-éthylcyclopentane-1,3-dione.

4. Déterminer la configuration de la double liaison présente dans la forme énolique.

5. L'annélation de Robinson a lieu en milieu basique (soude). Identifier le site acide de **2** qui va réagir avec la base introduite.

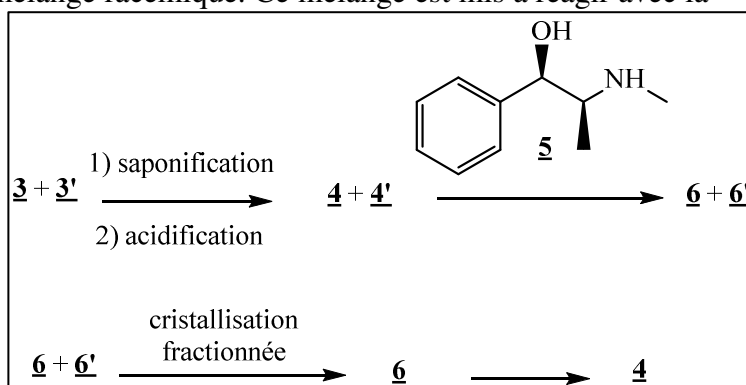
6. Mettre en évidence les trois sites électrophiles du 5-oxohept-6-énoate de méthyle **1**.

7. Les produits de cette annélation sont représentés ci-dessous. Le descripteur stéréochimique du carbone n°13 (cf introduction du sujet) pouvant être S (composé **3**) ou R (composé **3'**). Définir l'expression « mélange racémique » utilisée dans le schéma de synthèse. Identifier **3** et **3'**.



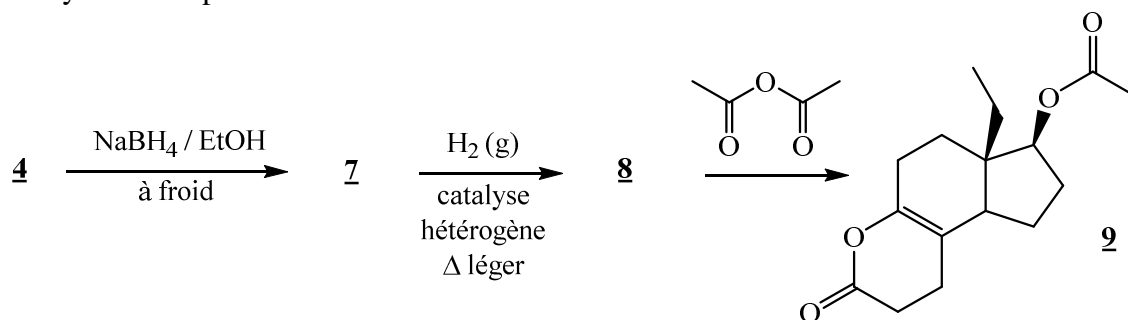
Formation des cycles A et B du THG.

Une saponification permet de transformer les groupes ester de **3** et **3'**, après acidification, en acides carboxyliques notés **4** et **4'**, en mélange racémique. Ce mélange est mis à réagir avec la (-)-éphédrine **5** pour donner les composés **6** et **6'**. L'opération effectuée est qualifiée de salification. Après une cristallisation fractionnée et filtration, on isole le composé **6** qui est aisément transformé en composé **4** (descripteur stéréochimique S pour le carbone n°13).



8. Expliquer le principe de la séparation de **4** et de **4'** décrit ci-dessus.

La synthèse se poursuit selon le schéma suivant :



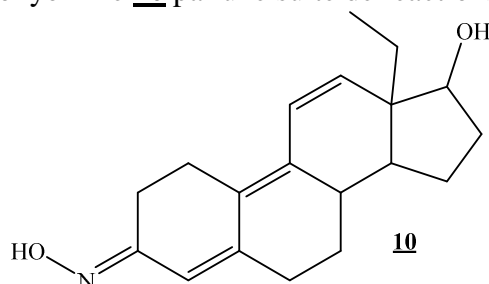
9. L'atome de carbone n°17 a dans le composé **7** une configuration bien définie, induite par l'atome de carbone n°13 qui joue le rôle de centre d'induction asymétrique. Représenter le composé **7**, en justifiant le fait que l'atome de carbone n°17 prenne une configuration particulière que l'on représentera, sans toutefois déterminer la nature R ou S du descripteur stéréochimique de cet atome de carbone.

Commenter les éventuelles sélectivités de l'étape **4** \rightarrow **7**.

10. Le composé **12** obtenu subit une dihydrogénation catalytique dans des conditions de pression et de température relativement douces. Donner la structure du composé **8** obtenu.

La réaction du composé **8** avec l'anhydride acétique permet la protection de la fonction alcool de **8** en un ester. En outre, dans ces conditions, on assiste à une cyclisation spontanée aboutissant à une lactone (ester cyclique) **9**.

9 est transformé en un hydroxyoxime **10** par une suite de réactions non étudiées ici.



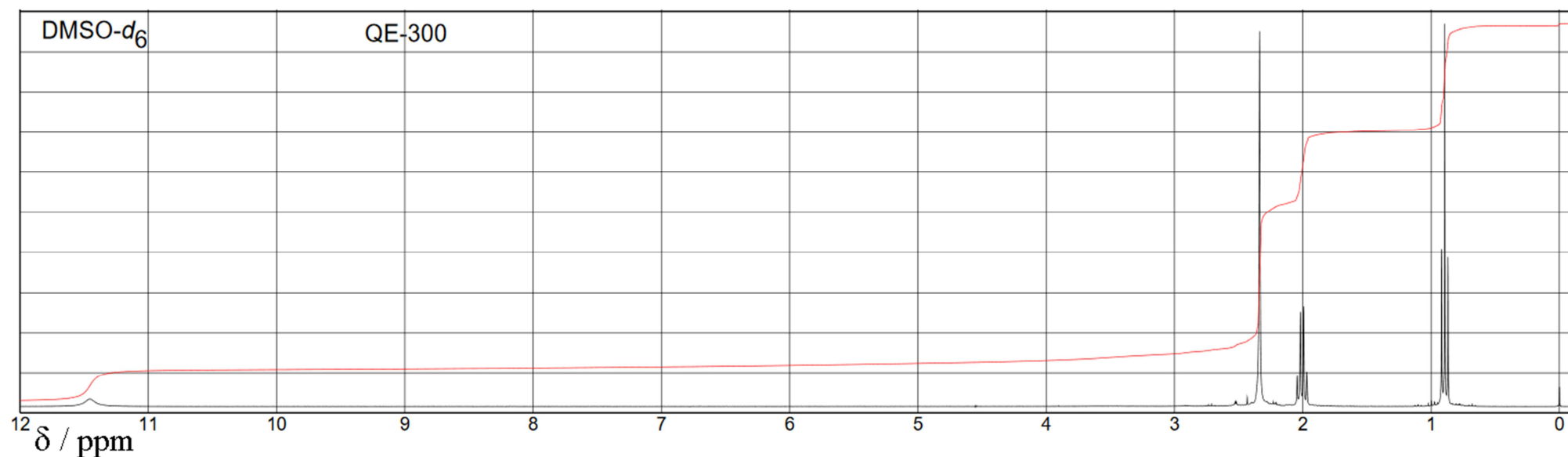
Fin de la synthèse du THG.

11. La fin de la synthèse fait intervenir, entre autres, l'oxydation de l'alcool secondaire de **10** en cétone. Proposer des conditions opératoires et donner la demi-équation électronique du couple dans lequel l'alcool est impliqué.

Données

Numéros atomiques

H	1
B	5
C	6
N	7
O	8
Na	11
S	16



Spectre RMN ^1H de la 2-éthylcyclopentane-1,3-dione dans le DMSO deutéré

Type de protons		δ (ppm)	Type de protons		δ (ppm)
Alkyle	R-CH ₃	~1 à 2	Halogéno- alcane	I-CH _n	~3 à 4
	R-CH ₂ -R'			Br-CH _n	
	RR'R''CH			Cl-CH _n	
Alcènes	C=C-CH _n (allylique)	~1,5 à 2	C=O	-C(O)-CH _n	~2 à 2,5
	C=C-H _n	~5 à 7		-C(O)H (aldéhyde)	~9,5 à 10
Aromatique	Ph-CH _n (benzylique)	~2 à 2,5	Amine	C(O)OH (acide carboxylique)	~10 à 13
	Ph-H (aromatique)	~7			
Alcool et éther	RO-CH _n et HO-CH _n	~3 à 4		RR'N-CH _n	~3 à 4
	HO	0,5 à 10		R-NH _n	1 à 5

Exercice 6 : – Atmosphère, atmosphère, est-ce que j'ai une gueule d'atmosphère ? – Ça tourne vraiment pas rond chez toi, il est (Ti)temps que cette épreuve se termine...

Saturne possède un satellite remarquable, Titan, sur lequel la sonde Huygens, véhiculée par la capsule spatiale Cassini, s'est posée avec succès le 14 janvier 2005. Les capteurs embarqués ont permis d'enregistrer les variations de pression et de température en fonction de l'altitude lors de "l'atterrissage". Par exemple, au sol, la température T_0 était de l'ordre de 90 K.

On admettra que dans l'atmosphère, l'accélération de la pesanteur de Titan garde une valeur constante $g_T = 1,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$. On note $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante molaire des gaz parfaits, $\rho(z)$ la masse volumique du gaz et $P(z)$ sa pression à l'altitude z .

1. On assimile la mésosphère ($250 \leq z \leq 500 \text{ km}$) et la thermosphère ($500 \leq z \leq 1\,500 \text{ km}$) à un gaz parfait de masse molaire M en évolution isotherme. En écrivant l'équation d'état des gaz parfaits et l'équation fondamentale de la statique des fluides, établir l'équation différentielle vérifiée par $P(z)$.

2. Résoudre cette équation sans chercher à déterminer la constante d'intégration.

3. Dans la troposphère ($0 \leq z \leq 30 \text{ km}$), on admet que le principal constituant est le diazote N_2 de masse molaire $M = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, assimilé à un gaz parfait. On note P_0 et ρ_0 les valeurs de la pression et de la masse volumique du gaz au niveau du sol.

3.1. On suppose que le gaz est en évolution telle que $P \cdot (V)^\gamma = \text{cste}$ avec $\gamma = 1,4$.

Montrer que cette relation entraîne : $\rho = \rho_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$.

3.2. Établir l'expression de la pression en fonction de P_0 , ρ_0 , g_T et z .

3.3. Déterminer une valeur approchée de l'altitude à laquelle la pression P s'annule.