

CONCOURS COMMUN 1998
DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve spécifique de Physique et Chimie
(filère PCSI option PC)

Mercredi 20 mai 1998 de 08h00 à 12h00

Instructions générales :

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

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

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

Les parties Physique et Chimie seront rédigées sur des feuilles de composition séparées, et rendues également séparées à la fin de l'épreuve.

Les candidats colleront sur la première feuille de composition de chaque partie l'étiquette correspondante figurant sur leur convocation. Sur chaque feuille de composition, ils préciseront Physique ou Chimie.

Toute application numérique, qui ne comportera pas d'unité, ne donnera pas lieu à attribution de points.

PROBLEME DE PHYSIQUE

Le problème aborde certains aspects du Soleil et de son interaction avec la Terre et comporte trois parties indépendantes :

La partie **I** traite des caractéristiques de l'orbite terrestre autour du Soleil :

La partie **II** décrit un modèle de la structure interne du Soleil ;

la partie **III** envisage une méthode de production industrielle 'd'énergie solaire'.

Données :

Constante de la gravitation universelle : $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

Période orbitale de révolution terrestre (année solaire) $T_A = 365,26$ jours solaires de 86400 s

Rayon moyen de l'orbite terrestre : $R = 1,50 \cdot 10^{11} \text{ m}$

Masse de la Terre : $M_T = 5,98 \cdot 10^{24} \text{ kg}$

Rayon du Soleil : $a_S = 7,1 \cdot 10^8 \text{ m}$

Constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse du proton : $m_P = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Formulaire sur les ellipses :

Soit une ellipse d'excentricité e , de paramètre p , de demi-grand axe a , de demi-petit axe b et d'aire A .

Alors :
$$a = \frac{p}{1-e^2} \quad b = \frac{p}{\sqrt{1-e^2}} \quad A = \pi ab$$

Partie I

Le Soleil est considéré comme un astre dont la répartition de masse est à symétrie sphérique, de centre S et de masse M_S , **très supérieure à celle M_T de la Terre**. Le référentiel de Képler (R_K) = ($S \text{ XYZ}$) centré en S et dont les axes SX , SY et SZ gardent des directions fixes est considéré comme galiléen.

Sauf indication contraire, la Terre sera considérée comme à symétrie sphérique de centre T et on suppose qu'elle ne subit que l'action du Soleil.

On considère dans un premier temps (questions **I-1** et **I-2**) que l'orbite terrestre est circulaire de centre S et de rayon R

I-1 :

I-1-1 : Dans ces conditions, en appliquant le Principe Fondamental de la Dynamique à la Terre, établir simplement la relation existant entre la vitesse angulaire de révolution Ω_A de la Terre sur son orbite, la constante de gravitation universelle G , R et M_S .

I-1-2 : Donner alors l'expression de la durée de l'année T_A en fonction de G,R et M_S et en déduire la valeur numérique de M_S .

I-2 : Tous les 11 ans en moyenne, le Soleil connaît de brutales éruptions qui éjectent violemment de grande quantités de particules chargées. Quand ce 'vent solaire' atteint la Terre, cela nuit aux télécommunications hertziennes. Il est donc nécessaire de disposer de satellites de surveillance du Soleil, placés constamment entre le Soleil et la Terre.

On travaillera dans le référentiel $(R')=(S\ xyZ)$ tournant autour de (SZ) par rapport au référentiel de Képler en suivant le mouvement de la Terre, toujours supposé circulaire de rayon R , tel que T soit constamment sur la droite (Sx) .

Soit P un tel satellite, assimilable à un point matériel de masse m . P doit tourner autour de S sur une orbite circulaire, de façon que S, P et T soient constamment alignés. P est donc supposé en équilibre dans le référentiel (R') , en un point tel que $\vec{PT} = d \cdot \vec{e}_x$ où \vec{e}_x est le vecteur directeur de l'axe (Sx) , voir

Figure 1

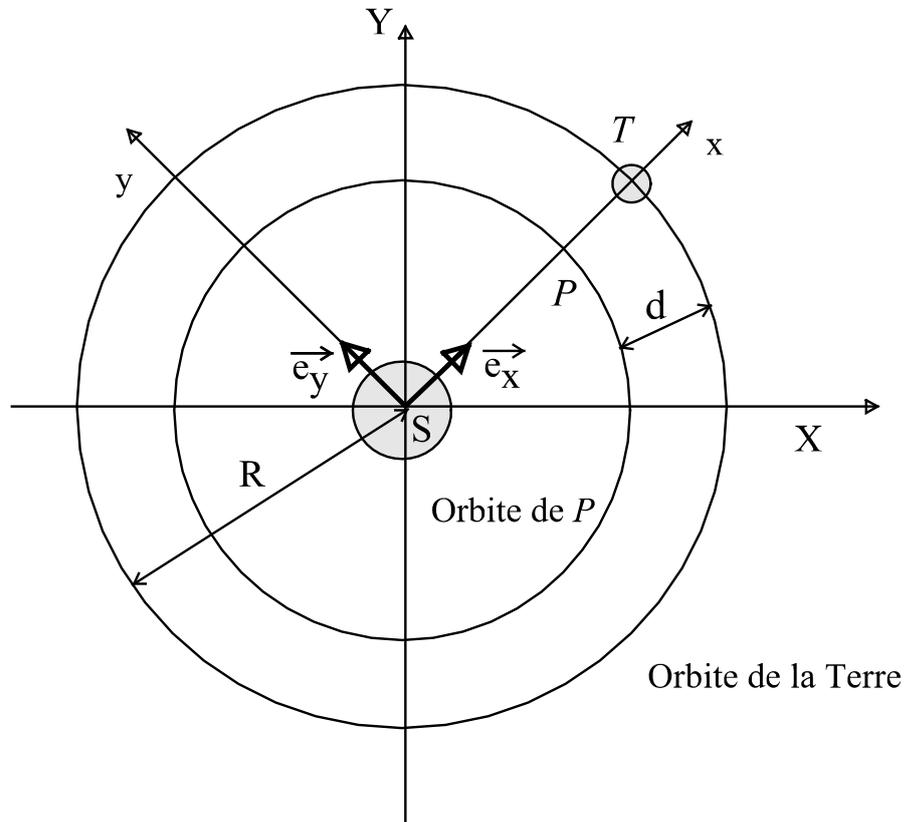


Figure 1

I-2-1 : Le référentiel (R') est-il galiléen ?

Effectuer le bilan des forces s'exerçant dans ce référentiel sur P , qui y sera supposé à l'équilibre. Ces forces seront exprimées dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ liée à (R') en fonction de G, M_S, M_T, R et d .

I-2-2 : Ecrire alors la condition d'équilibre de P relativement à (R') . En déduire une relation entre M_S, M_T, R et d .

I-2-3 : Résoudre cette équation en d : on utilisera le fait que $d \ll R$, et l'on pourra effectuer un développement limité en $\frac{d}{R}$. On rappelle que si $|\varepsilon| \ll 1$, alors $(1 + \varepsilon)^\alpha \approx 1 + \alpha\varepsilon$

Vérifier l'homogénéité du résultat.

Calculer numériquement cette valeur de d à l'équilibre.

I-2-4 : Discuter rapidement et sans calculs de la stabilité de cette position d'équilibre vis à vis de petites variations de position, qu'on supposera avoir lieu le long de la droite (SX).

I-3 : En réalité, l'orbite de la Terre n'est pas rigoureusement circulaire.

I-3-1 : Justifier que l'orbite terrestre (trajectoire de son centre T dans le référentiel de Képler) est cependant plane ; on supposera dans la suite que ce plan, appelé écliptique, est confondu avec le plan (S XY).

La conséquence principale de la non-circularité de l'orbite terrestre est l'inégalité des durées des saisons. Il se trouve que les dates des solstices d'hiver (de l'hémisphère nord) et d'été coïncident respectivement avec le passage de la Terre au périhélie H (*point de l'orbite le plus proche du Soleil*) et à l'aphélie E (*point de l'orbite le plus éloigné du Soleil*) de son orbite : H est supposé être sur l'axe (SX) de (R_K) .

Les positions des équinoxes de printemps P et d'automne A coïncident aux passages de la Terre sur la droite (SY) perpendiculaire à la direction (SX) = (SH).

La durée de l'hiver $T_H = 89,4$ jours solaires moyens de 86 400 s, celle du printemps est

$T_P = 93,2$ jours solaires.

I-3-2 : Énoncer sans démonstration la nature géométrique de l'orbite terrestre (ou première loi de Képler dans le cas présent). Représenter cette orbite sur un schéma où figureront aussi S, H, P, E et A, et les axes (SX) et (SY). Pour plus de clarté, on ne craindra pas d'en exagérer l'excentricité.

I-3-3 : Énoncer et justifier la loi des aires (ou deuxième loi de Képler dans le cas présent).

I-3-4 : Soit e l'excentricité de l'orbite terrestre. Comme $e \ll 1$, on peut montrer que l'aire du secteur SHP de l'ellipse est $A_H = \frac{ab}{4} (\pi - 4e)$, a et b représentant respectivement le demi-grand axe et le demi-petit axe de l'ellipse trajectoire.

Établir alors la relation entre la durée de l'hiver T_H , la durée T_A de l'année et l'excentricité e .

I-3-5 : En déduire la valeur numérique de l'excentricité e de l'orbite terrestre.

I-3-6 : Donc, durant la 'belle saison' (printemps et été) de l'hémisphère nord,, la Terre est en moyenne plus éloignée du Soleil que durant la 'mauvaise saison'.

A ce propos, quelle caractéristique du mouvement de la Terre permet d'interpréter le phénomène des saisons ? On illustrera la réponse par un schéma clair.

Interpréter le fait que les saisons sont plus contrastées dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord.

I-3-7 : On sait que la Terre n'est pas exactement sphérique : le Soleil a alors une faible influence sur sa rotation propre, qui fait que l'axe des pôles n'a pas une direction rigoureusement fixe. De même, l'action perturbatrice des autres planètes fait varier l'excentricité. En conséquence, tous les 10 000 ans en moyenne la situation est inversée : le solstice d'été coïncide avec le périhélie, celui d'hiver avec l'aphélie. Quel phénomène ces variations d'insolation entraînent-elles ?

Partie II

II-1 :

II-1-1 : En un point P de l'espace, on place une charge ponctuelle q .

Donner l'expression du champ électrostatique $\vec{E}(M)$ créé par cette charge en un point M tel que $\vec{PM} = r.\vec{u}$.

En un point P de l'espace, on place une masse ponctuelle m. Donner l'expression du champ gravitationnel $\vec{G}(M)$ créé par cette masse en un point M tel que $\vec{PM} = r.\vec{u}$.

II-1-2 : Mettre en évidence les analogies mathématiques entre les grandeurs caractéristiques de ces champs. Cette analogie entre gravitation et interaction électrostatique est-elle cependant totale ?

II-2 :

II-2-1 : Enoncer précisément le théorème de Gauss relatif au champ électrostatique.

II-2-2 : Soit alors une distribution de masses créant un champ gravitationnel. En utilisant les analogies relevées à la question **II-1-2**, justifier que le flux du champ gravitationnel sortant d'une surface fermée est égal au produit de la somme des masses intérieures à cette surface par une constante qu'on explicitera . Cette loi est le théorème de Gauss de la gravitation.

II-3 : Dans cette question, on utilisera un modèle de l'intérieur du Soleil qui est le suivant .

- Le Soleil est sphérique, de rayon a_S et de masse M_S qu'on prendra égale à $M_S = 2.10^{30}$ kg
On suppose qu'il n'est pas en rotation dans le référentiel de Képler et qu'il constitue un système thermodynamique en équilibre macroscopique.

- On suppose qu'il est composé uniquement d'hydrogène entièrement ionisé en protons et électrons. Leurs densités particulières sont *uniformes* dans tout le Soleil et *égales*, et on note n leur valeur commune. Cette matière sera assimilée à un gaz parfait.
- Les distributions de pression, température et masse volumique sont à symétrie sphérique ; en un point de l'intérieur du soleil situé à une distance r ($r < a_S$) de son centre S , on les note respectivement $P(r)$, $T(r)$ et $\mu(r)$.

II-3-1 : Justifier que le modèle choisi impose que la masse volumique μ est uniforme, la relier à la densité particulière n et à la masse m_P du proton, en remarquant que la masse de l'électron est très inférieure à m_P .

En déduire n en fonction de M_S , a_S et m_P .

II-3-2 : Préciser soigneusement les symétries et invariances du champ gravitationnel créé par le Soleil.

En utilisant le théorème de Gauss de la gravitation, déterminer ce champ gravitationnel $\vec{G}(M)$ en un point M à l'intérieur du Soleil tel que $\vec{SM} = r \cdot \vec{e}_r$ ($r < a_S$) en fonction de G , r , M_S , a_S et \vec{e}_r .

Discuter de la pertinence du résultat, en examinant les cas : $r = 0$; $r = a_S$.

II-3-3 : Le gaz composant la Soleil est supposé en équilibre hydrostatique.

On rappelle que la résultante \vec{df}_p , des forces de pression s'exerçant sur un volume élémentaire $d\tau$ de fluide se trouvant autour d'un point M s'écrit : $\vec{df}_p = - \vec{\text{grad}}_M(P) \cdot d\tau$

Montrer alors qu'en un point M du Soleil : $\vec{\text{grad}}_M(P) = \mu \cdot \vec{G}(M)$, relation fondamentale de l'hydrostatique.

On rappelle que si un champ scalaire $f(M) = f(r)$ ne dépend que de la distance r du point M considéré à un point origine fixe S , alors $\vec{\text{grad}}_M(f) = \frac{df}{dr}(r) \cdot \vec{e}_r$ où $\vec{SM} = r \cdot \vec{e}_r$

II-3-4 : En déduire $P(r)$ en fonction de G , M_S , r et a_S en posant qu'à la surface du Soleil $P(a_S) = 0$.

II-3-5 : Justifier que $P(r) = 2 \cdot n \cdot kT(r)$, où k est la constante de Boltzmann.

En déduire la loi $T(r)$ en fonction de G , M_S , m_P , k , r et a_S .

Quelle critique peut-on faire au modèle utilisé ?

II-3-6 : Calculer numériquement la pression P_0 et la température T_0 au centre du Soleil dans le cas de ce modèle.

Ces conditions sont suffisantes pour déclencher les réactions nucléaires de fusion de

l'hydrogène : l'énergie produite par ces réactions est, en régime permanent, entièrement rayonnée par le Soleil.

Partie III : Etude d'une centrale thermo-solaire expérimentale à accumulation.

Aucune connaissance sur le rayonnement n'est nécessaire pour traiter cette partie.

On admet simplement qu'au niveau du sol une surface Σ orientée perpendiculairement aux rayons solaires reçoit du Soleil une puissance par rayonnement P_R égale à $\pi_0 \cdot \Sigma$, avec $\pi_0 = 1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

La plus grande importance sera accordée aux résultats numériques.

Le principe de cette centrale thermo-solaire est le suivant : le rayonnement solaire, concentré par un grand miroir sphérique, apporte de l'énergie thermique à une chaudière qui sert de source chaude à un moteur ditherme entraînant un générateur électrique.

III- 1 : La conférence de Kyoto qui a eu lieu en décembre 1997 a fixé pour objectif une réduction des rejets de gaz carbonique liés à l'utilisation des combustibles fossiles. Il faudra donc développer la production d'énergies renouvelables, comme 'l'énergie solaire'.

En 5 lignes maximum, pouvez.-vous indiquer la raison majeure qui a conduit à cette résolution ?

III-2 : Rappels sur les miroirs sphériques.

Soit un miroir sphérique de centre C, de sommet S et d'axe principal (Cx), utilisé dans les conditions de Gauss.

III-2-1 : Qu'appelle-t-on foyer principal d'un miroir sphérique ? Préciser sa position, et illustrer sa propriété par une figure, pour un miroir concave puis pour un miroir convexe.

III-2-2 : Indiquer rapidement une méthode expérimentale permettant de déterminer la position du foyer d'un miroir concave. Indiquer aussi une méthode expérimentale permettant de déterminer rapidement le caractère concave ou convexe d'un miroir sphérique.

III-3 : Etude de la concentration du rayonnement solaire.

La concentration du rayonnement solaire est réalisée par un grand miroir sphérique concave, de sommet S_0 de centre C, de rayon de courbure $R_0 = CS_0$ et de rayon d'ouverture c (le rayon d'ouverture est le rayon de base de la calotte sphérique effectivement réfléchissante), représentée en *Figure 2*. Ce miroir est orientable, si bien que le centre S du Soleil est constamment situé sur son axe principal (Cx). On admet que les conditions de Gauss sont vérifiées.

On a : $R_0 = 40 \text{ m}$; $c = 5,6 \text{ m}$.

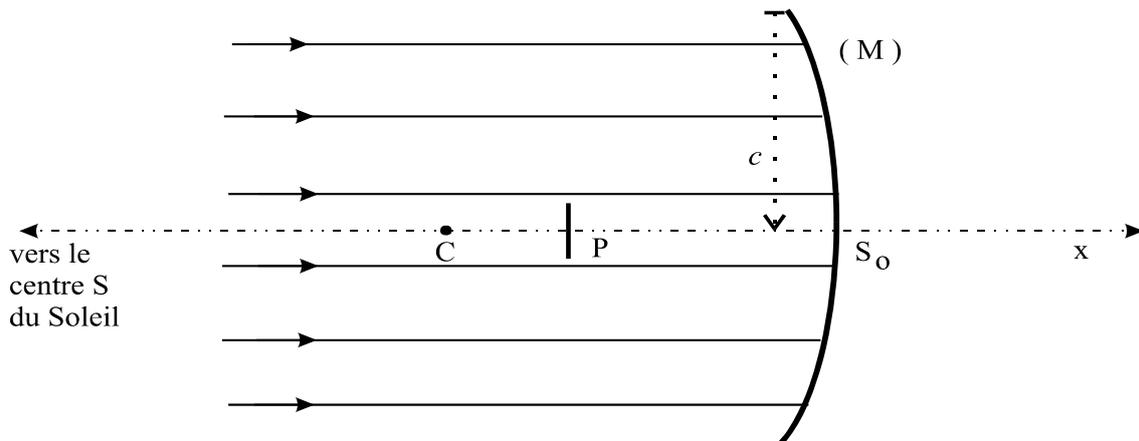


Figure 2

III-3-1 : Sur le schéma, ne sont représentés que des rayons solaires parallèles à l'axe optique du miroir. Exprimer en fonction de a_s , rayon du Soleil, et de R , distance Soleil-Terre l'inclinaison maximale α par rapport à l'axe optique des rayons tombant sur le miroir, effectuer l'application numérique.

III-3-2 : Préciser la position du plan (P) sur lequel se formera l'image géométrique du Soleil, et réaliser la construction géométrique de cette image. Préciser son rayon a' .

III-3-3 : Le miroir est parfaitement réfléchissant : quelle est la puissance rayonnée P_R incidente sur le plan (P) au niveau de l'image du Soleil ? On négligera la faible partie du faisceau incident qui aura été arrêtée avant réflexion par (P).

III-4 : (P) est en fait la paroi d'une chaudière (Ch) dont la température T_C est constante et qui joue le rôle de source chaude pour un moteur ditherme dont la source froide est l'atmosphère de température T_0 . Sauf indication contraire, ce moteur est supposé fonctionner de façon réversible.

III-4-1 : Faire un schéma symbolique donnant le principe thermodynamique d'un moteur ditherme en précisant le sens des échanges d'énergie.

III-4-2 : Définir le rendement η_M de ce moteur et établir soigneusement son expression en fonction de T_0 et T_C à l'aide des deux principes de la thermodynamique, en supposant qu'il fonctionne de façon réversible.

III-4-3 : On admet que (Ch) reçoit sous forme de transfert thermique toute la puissance rayonnée P_R incidente sur (P). On raisonne ici en régime permanent, comme si (Ch) se bornait à transférer intégralement la puissance thermique P_R reçue du Soleil au moteur qui délivre alors la puissance mécanique P_M . On définit le rendement global de l'installation comme $\eta_T = \frac{P_M}{P_R}$. Expliquer pourquoi on aurait intérêt à choisir T_C élevée.

Pour des raisons technologiques, on a en réalité $T_C = 740 \text{ K}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; que vaut le rendement global de l'installation et la puissance du moteur ?

III-4-4 : Si l'on considère que ce moteur fonctionne de façon non réversible, quelle conséquence cela a-t-il sur l'écriture des deux principes ? De même, que peut-on affirmer au sujet de la valeur de son rendement ? (on ne demande pas de le justifier).

Dans la suite du problème, le fonctionnement du moteur sera de nouveau supposé réversible.

III-5 : En fait, le moteur fonctionne continûment, alors que (P) n'est éclairée par le Soleil que 1/3 du temps, soit 8 heures par jour. (Ch) doit donc 'stocker' l'énergie thermique durant l'insolation afin de pouvoir restituer la nuit.

Pour ce faire, (Ch) est constituée d'une masse M d'un mélange solide-liquide d'un même corps pur (du nitrate de potassium) ; on suppose que ce mélange évolue à pression constante et que sa température est constamment la température $T_C = 740 \text{ K}$ de l'équilibre solide-liquide ; on note m_L la masse de liquide dans (Ch). L'enthalpie massique de fusion (ou chaleur latente de fusion) de ce corps pur est l_F .

Sur une journée, toute l'énergie thermique reçue du Soleil par (Ch) est intégralement transférée au moteur.

III-5-1 : Quelle est alors la puissance thermique constante P_C fournie par (Ch) au moteur ?
En déduire la puissance mécanique $|P_M|$ du moteur.

III-5-2 : En effectuant pendant un intervalle de temps dt un bilan d'enthalpie sur (Ch).

Déterminer la variation $\frac{dm_L}{dt}$ de la masse de liquide en fonction de P_R et l_F , d'une part durant l'insolation, d'autre part hors insolation. On suppose que l'insolation a lieu quotidiennement entre les dates 8 h et 16 h.

Donner l'allure du graphe de $m_L(t)$ entre les dates 0 h et 24 h .

III-5-3 : On a $l_F = 2,6 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$.

Déterminer la masse minimale de nitrate de potassium que doit contenir (Ch) pour assurer une température T_C constante .

PROBLEME DE CHIMIE

Depuis son invention en 1986 par Binnig, Quate et Gerber, le microscope à force atomique (AFM) est devenu un outil privilégié d'étude des surfaces ; qu'il s'agisse de surfaces dures comme celle que l'on rencontre en métallurgie ou de surfaces molles comme les polymères ou les matériaux biologiques (ADN, protéine...).

L'AFM permet d'étudier la surface de composés chimiques, et d'appréhender les propriétés mécaniques de ces composés à l'échelle pseudo-microscopique (une centaine de molécules par exemple).

Le problème aborde l'étude de divers composés observés ou utilisés en AFM, et comporte quatre parties indépendantes :

La partie **I** porte sur les composés du silicium.

La partie **II** porte sur la formation du nitrure de silicium.

La partie **III** porte sur l'étude de polymères.

La partie **IV** porte sur le sulfure de plomb.

Données :

Toutes les enthalpies de réaction et capacités thermiques standards sont données à 298 K et sont supposées être indépendantes de la température.

Numéro atomique :

N, $Z=7$; **Si**, $Z=14$.

Enthalpies standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

SiO_{2(s)} - 910 ; **CO_(g)** - 110 ; **CaC_{2(s)}** - 60 ; **SiCl_{4(g)}** - 605 ; **HCl_(g)** - 92 ; **CaO_(s)** - 635.

Capacités thermiques molaires standards en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

N_{2(g)} 30 ; **Si₃N_{4(s)}** 95.

Potentiel d'oxydoréduction :

Pb²⁺/Pb $E^\circ = -0,13 \text{ V}$.

$$\frac{RT}{F} \ln () = 0,06 \log ()$$

Partie I : Composés du silicium.

Les nanopointes utilisées en microscopie à force atomique (AFM) sont souvent réalisées avec des composés du silicium : **Si₃N₄** nitrure de silicium, **SiO₂** oxyde de silicium (silice), **Si** silicium.

I-1 : Donner la configuration électronique du silicium et de l'azote à l'état atomique dans l'état fondamental.

I-2 : Justifier la stoechiométrie du nitrure de silicium en supposant que ce composé est parfaitement

ionique.

Donner la configuration des ions concernés.

I-3 : Calculer l'énergie de première ionisation du silicium en utilisant les règles de Slater.

Dans l'approximation de Slater, l'énergie orbitale associée à un électron est donnée en eV par la relation ;

$$E_{n,l} = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

où Z^* désigne la charge nucléaire effective et n^* le nombre quantique principal apparent.

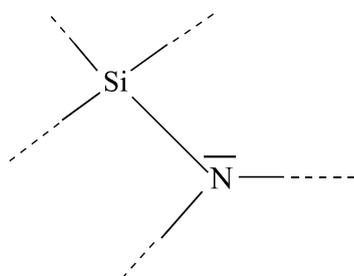
Pour le silicium $n^* = n$.

| Groupe de l'électron étudié | CONTRIBUTION DES AUTRES ELECTRONS | | | | | | niveaux supérieurs |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|--------|------|------|--------------------|
| | niveaux $n - 2, n - 3, \dots$ | niveau $n - 1$ | Autres électrons de niveau n | | | | |
| | | | 1s | s et p | d | f | |
| 1s | | | 0,30 | | | | 0 |
| s et p | 1,00 | 0,85 | | 0,35 | 0 | 0 | 0 |
| d | 1,00 | 1,00 | | 1,00 | 0,35 | 0 | 0 |
| f | 1,00 | 1,00 | | 1,00 | 1,00 | 0,35 | 0 |

Comment évoluent les 2^{ème}, 3^{ème}, n^{ème} énergies d'ionisation du silicium ?

Justifier qualitativement cette évolution.

I-4 : Le nitrure de silicium peut être considéré comme un édifice moléculaire dont les liaisons entre atomes d'azote et de silicium s'articulent de la façon suivante :



I-4-1 : Prévoir la géométrie des liaisons autour des atomes de silicium et d'azote.

I-4-2 : Les liaisons covalentes entre l'azote et le silicium sont polarisées.

Que signifie ce terme ?

Indiquer le sens de polarisation de ces liaisons.

Partie II : Formation du nitrure de silicium.

Le nitrure de silicium peut être formé directement à partir des éléments :

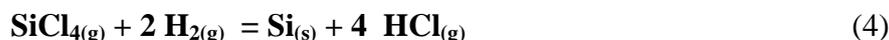


Le silicium est fabriqué à partir de la silice $\text{SiO}_{2(s)}$ selon :



Le silicium obtenu de cette manière contient beaucoup d'impuretés. Il est purifié par voie chimique.

Les réactions de purification sont, entre autres :



II-1 : Calculer les enthalpies standard de réaction des réactions (2), (3), (4).

II-2 :

II-2-1 : On réalise la réaction (1) à pression constante $P = P^\circ = 1$ bar. Les réactifs sont pris dans les proportions stoechiométriques et la réaction est supposée adiabatique et totale. La température initiale des réactifs est de 300 K.

Calculer la température finale du système. Justifier la méthode de calcul.
Commenter le résultat.

II-2-2 : La réaction précédente est assez lente du fait de la grande stabilité de l'azote et du silicium.

Donner la structure de Lewis de la molécule d'azote N_2 .

Justifier qualitativement que cette molécule se décompose difficilement.

II-3 : La réaction est effectuée avec un courant d'azote pur sur du silicium pur et divisé.

La réaction est amorcée au début puis continue, l'azote et le nitrure de silicium atteignant une température finale T_f . Pour simplifier, la température initiale des réactifs est prise à 300 K.

La pression P au cours de l'expérience est constante. Cette pression vaut $P^\circ = 1$ bar. Dans ce système seulement 5% de l'azote est consommé.

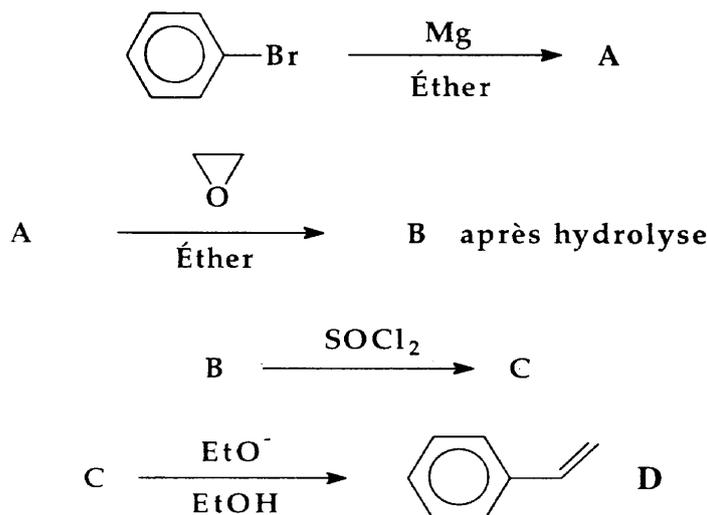
Calculer la température finale.

Partie III : Étude de polymères.

L'AFM permet d'approcher les caractéristiques physiques microscopiques des polymères. A l'heure actuelle les études ont été réalisées sur des édifices rassemblant une centaine de chaînes polymériques.

III-1 :

III-1-1 : On réalise la suite de réactions chimiques suivantes :



A, B, C et **D** représentent les composés organiques obtenus, les produits inorganiques n'ont pas été indiqués.

Donner la formule développée des composés **A, B** et **C**.

Donner le nom du composé **D**.

III-1-2 : Donner le mécanisme simplifié de la réaction de formation de **B**.

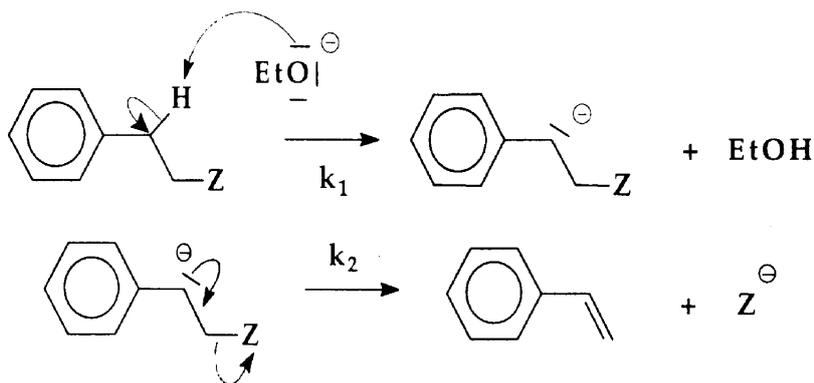
III-1-3 : Écrire le bilan de la réaction de formation de **C**.

III-1-4 : Quel est le type de réaction qui a lieu lors de la formation de **D** ?

Citer les deux mécanismes limites proposés pour ce type de réaction.

Donner ces mécanismes sur des exemples judicieusement choisis.

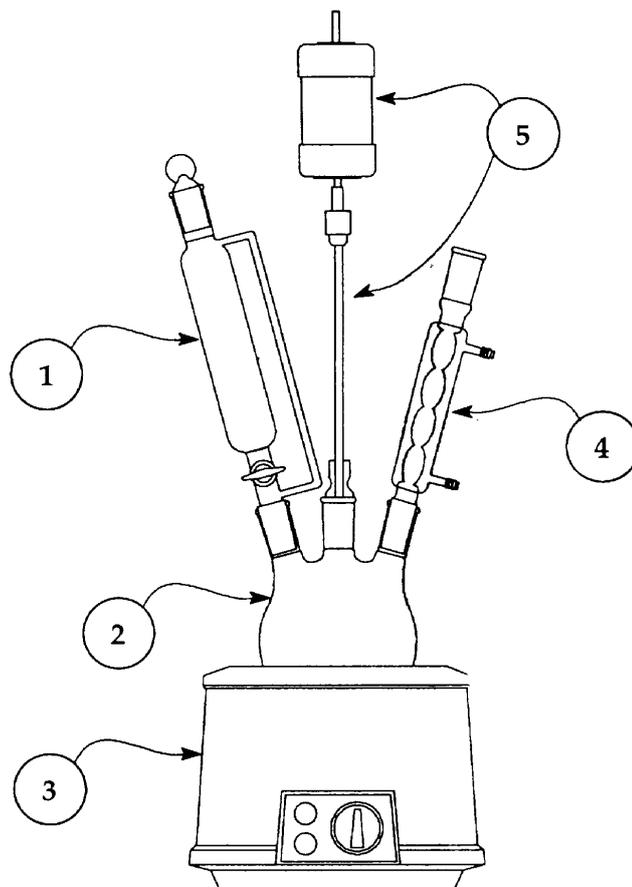
III-1-5 : Un autre mécanisme possible pour cette réaction est le suivant :



Le groupe **Z** est apparu au cours de la synthèse. Indiquer la molécularité de chaque étape élémentaire.

En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires, donner la vitesse de formation du produit organique en fonction des constantes de vitesse et de la concentration des réactifs.

III-2 : La réaction précédente est réalisée dans l'appareillage suivant :



Expliquer comment fonctionne ce montage, nommer les différents éléments qui le composent en faisant référence à la numérotation.

III-3 :

III-3-1 : Quelle chaîne polymérique le composé **D** peut-il donner ?

III-3-2 : Les propriétés mécaniques du polymère obtenu dépendent de la stéréorégularité des groupes phényle dans la chaîne polymérique.

Quels sont les trois types de stéréorégularité ? Les nommer et les représenter.

Partie IV : Le sulfure de plomb.

L'AFM permet de réaliser des images de la surface des cristaux. Le sulfure de plomb **PbS** a été étudié par Heinzelmann en 1990.

IV-1 : Solubilité.

Dans ce qui suit une espèce est supposée négligeable devant une autre lorsque sa concentration est au moins dix fois inférieure à celle de l'autre espèce.

Le sulfure de plomb est un composé peu soluble :



Les équilibres acido-basiques suivants sont réalisés en solution aqueuse :



Les solubilités sont exprimées en mol.L^{-1} d'espèces dissoutes. Il ne sera pas tenu compte de la précipitation des hydroxydes éventuels.

IV-1-1 : Établir le diagramme de prédominance des espèces provenant du sulfure d'hydrogène (H_2S) en fonction du pH.

IV-1-2 : Calculer la solubilité du sulfure de plomb à $\text{pH} = 14,0$.

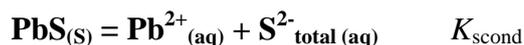
IV-1-3 : Écrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $\text{pH} = 9,0$.

Calculer alors la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.

IV-1-4 : Écrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $\text{pH} = 1,0$.

Calculer alors la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.

IV-1-5 : On considère la dissolution du sulfure de plomb de la manière suivante :



K_{scond} est appelée constante de solubilité conditionnelle de cette réaction :

$$K_{\text{scond}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}_{\text{total}}]}{C^{\circ 2}}$$

où C° est la concentration standard égale à 1 mol.L^{-1} et $[\text{S}^{2-}_{\text{total}}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^{-}] + [\text{S}^{2-}]$.

Déterminer K_{scond} en fonction de K_S , K_{A1} , K_{A2} et $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$.

Calculer la solubilité du sulfure de plomb à $\text{pH} = 7,0$.

IV-2 : Oxydoréduction.

On réalise une solution de sulfure de plomb à $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 0$ par dissolution du sulfure de plomb dans de l'acide nitrique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On plonge dans cette solution une lame de plomb, et le potentiel d'oxydoréduction correspondant est mesuré.

IV-2-1 : Comment réalise-t-on la mesure du potentiel d'oxydoréduction ?

IV-2-2 : On augmente progressivement le pH par ajout d'hydroxyde de sodium concentré. Vérifier que le sulfure de plomb commence à précipiter à $\text{pH} = 0,55$.

IV-2-3 : Calculer le potentiel d'oxydoréduction du couple Pb^{2+}/Pb pour $0,00 \leq \text{pH} \leq 0,55$.

IV-2-4 : Exprimer le potentiel d'oxydoréduction du couple Pb^{2+}/Pb en fonction de la solubilité du sulfure de plomb, lorsque le précipité de sulfure de plomb coexiste avec la solution.

Dans ces conditions, exprimer le potentiel d'oxydoréduction en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

IV-2-5 : Déterminer le potentiel d'oxydoréduction en fonction du pH dans les conditions de la question **IV-2-4**.

Pour simplifier on prendra $[\text{S}^{2-}\text{total}] = [\text{espèce prépondérante}]$.