

**MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**

Direction des personnels enseignants

**SCIENCES PHYSIQUES :
OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE
AGRÉGATION INTERNE ET CAERPA**

Rapport présenté par :

Monsieur Jean-Pierre DEDONDER

Professeur des Universités

Président du jury

2006

RAPPORT DU JURY DES CONCOURS D'AGRÉGATION INTERNE ET DU CAERPA DE SCIENCES PHYSIQUES, OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE

SESSION 2006

Sommaire	i	
Composition du Jury	ii	
A) Avant propos	A1	A3
B) Résultats détaillés de la session 2006		
Bilan global des dix dernières sessions	B1	
Résultats aux épreuves écrites et orales	B2	
Résultats par académie de l'agrégation interne	B3	
Résultats par académie du CAERPA	B4	
Quelques statistiques (âge et genre)	B5	B10
C) Composition sur la physique		
Énoncé du sujet	C1	C14
Rapport du jury	C15	C17
Correction de l'épreuve	C18	C27
D) Composition sur la chimie		
Énoncé du sujet	D1	D24
Rapport du jury	D25	D27
Correction de l'épreuve	D28	D49
E) Épreuves orales		
Organisation, déroulement et remarques générales du jury	E1	E3
Rapport sur les leçons et montages de physique	E4	E8
Rapport sur les leçons et montages de chimie	E10	E14
Liste des leçons et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales	E15	E19
F) Session 2007		
Programme des épreuves écrites et orales	F1	F5

COMPOSITION DU JURY

DEDONDER Jean-Pierre	Professeur des Universités, Président
PIETRYK Gilbert	Inspecteur Général de l'Éducation Nationale, Vice Président
GABORIAU Geneviève	IA-IPR, académie de Versailles, secrétaire générale
CAMÉLIO Béatrice	Professeure de Chaire supérieure
HIMBERT Marc	Professeur du CNAM
JACQUIER Philippe	Professeur des Universités, Paris
LEDOUX Odile	IA-IPR, académie de Lille
MARCHOU Patrice	IA-IPR, académie de Toulouse
MORVAN Anne	Professeure agrégée, Valenciennes
OBERT Dominique	Professeur de Chaire Supérieure, Besançon
OBERT Françoise	Professeure agrégée (PRAG), Besançon
PORTEU de la MORANDIERE Florence	Professeure agrégée (PRAG), Orléans-Tours
REHEL Christophe	IA-IPR, académie de Nantes
RUHLMANN Laurent	Maître de Conférences, Paris XI, académie de Versailles
THOMASSIER Georges	Professeur de Chaire Supérieure, Aix en Provence

AVANT-PROPOS

L'habitude étant prise désormais, le rapport du jury des concours de l'agrégation interne et du CAERPA de sciences physiques, option physique et chimie, de la session 2006 est mis en ligne sur le serveur du Ministère. <http://www.education.gouv.fr/siac/siac2>. Il est donc rapidement accessible par tous ceux, candidats et formateurs, concernés par ces concours de promotion interne.

Les épreuves écrites d'admissibilité se sont déroulées les 2 et 3 février 2006. Les épreuves orales d'admission ont eu lieu du 9 au 18 avril 2006 dans le cadre traditionnel, pour celles-ci, du lycée Saint-Louis à Paris. A l'issue des épreuves écrites 108 candidats ont été déclarés admissibles, ce qui montre une fois de plus la grande sélectivité de ces concours de promotion interne. La barre -15,50¹- est quasiment stable par rapport à l'an dernier comme la note moyenne des admissibles (18,22/40 au lieu de 17,53). Cette année, 106 candidats (100 pour l'Agrégation interne et 6 pour le CAERPA) ont passé l'ensemble des épreuves d'admission.

Le jury constate avec une satisfaction certaine -ce qui répondait à ses vœux- que le nombre d'inscrits a encore crû sensiblement : 1373 (AI) plus 252 (CAERPA), soit 1625 à comparer à 1311 pour la session 2005, ce qui correspond à une augmentation de 24 %. Néanmoins l'accroissement du nombre de présents à au moins une des épreuves est moindre : 19% (957 candidats pour l'agrégation interne au lieu de 814 et 167 au lieu de 131 pour le CAERPA). Enfin, seulement 924 et 158 candidats ont été présents aux deux épreuves écrites, ce qui correspond à une diminution notable du taux moyen de présents par rapport aux inscrits : 67 % au lieu de 72 % en 2005 et près de 80 % en 2004.

Cependant, le nombre de postes offerts était en diminution de près de 20 % pour le concours public (45 postes au lieu de 54) et stable pour le CAERPA (10 postes). Globalement les chances de succès étaient donc pour cette session de l'ordre de 1 pour 21 pour les présents (au lieu de 1 pour 14 en 2005). Le rajeunissement des candidats semble stabilisé puisque la moyenne d'âge globale des inscrits est de 36,8 ans (35,9 pour les femmes et 37,2 pour les hommes), celle des présents est de 36,4 ans et celle des admissibles de 33,9 ans. Cela signifie notamment que près de 46 % des inscrits et des présents ont moins de 35 ans tandis que seulement 13 % des inscrits (11 % des présents) ont 45 ans et plus. Pour les admissibles, la distorsion est encore plus grande 69 % des admissibles ont moins de 35 ans alors que moins de 3 % d'entre eux ont plus de 45 ans. La moyenne d'âge ces admis est inférieure à 33 ans. Pour une part, cette évolution est à corréliser avec l'évolution démographique du corps des professeurs de sciences physiques, qui s'est considérablement rajeuni en dix ans.

Les résultats de cette année, à l'admissibilité comme à l'admission, confirment donc que ces concours s'adressent désormais en grande partie à des enseignants qui ont fait le choix de l'immersion professionnelle immédiate après leur succès au CAPES et se présentent au concours interne dès qu'ils remplissent les conditions statutaires requises. Nombre d'entre eux ont préparé et continuent à préparer aussi les concours externes de l'agrégation. Lors de cette session, près de la moitié des admissibles se présentait aussi à un concours externe de l'Agrégation (physique, chimie, physique appliquée).

Constatant que la nature des épreuves écrites des concours internes s'est considérablement rapprochée de celle des épreuves des concours externes et favorise plutôt les collègues les plus jeunes, le jury a souhaité faire évoluer les épreuves de façon à mieux prendre en compte les compétences professionnelles des candidats. C'est ainsi que depuis deux années, une composante pédagogique explicite apparaît dans l'épreuve écrite de physique, représentant une fraction non négligeable de la note.

¹ Pour le concours public, 15,00 pour le CAERPA.

Le jury se réjouit de voir quelques professeurs chevronnés accepter d'affronter cette concurrence et de pouvoir se féliciter de leur réussite. Ils sont cependant trop rares aujourd'hui et le jury, tout en étant conscient des difficultés et des sacrifices que cela représente, tient à souligner qu'il souhaiterait voir beaucoup plus de collègues quadragénaires et quinquagénaires relever le défi. Il va de soi qu'il ne faut pas se laisser décourager par une ou plusieurs tentatives infructueuses. L'expérience montre que la persévérance est la plupart du temps récompensée.

Force est aussi de constater que le déséquilibre des genres est toujours aussi présent et les répartitions entre hommes et femmes, tant au niveau des inscrits et des présents que des admissibles - moins du tiers de femmes admissibles - ne reflètent absolument pas les proportions constatées dans la profession. Il convient de remarquer que, cette année, la bien meilleure réussite des femmes aux épreuves d'admission conduit in-fine à une meilleure répartition des admis par genre (22 femmes admises pour 25 hommes pour les deux concours).

La préparation aux concours fournit aux candidats l'occasion de se remettre en cause et celle de réaffirmer leur maîtrise des disciplines enseignées. Elle doit jouer, à cet égard, le rôle de formation continue et il serait naturel que ceux qui se préparent avec toute la rigueur nécessaire (et les sacrifices correspondants) en soient aussi récompensés. Le jury tient à réaffirmer que ces concours doivent reposer sur un socle très solide de connaissances garantissant la capacité à assurer un enseignement au niveau du premier cycle post-baccalauréat. Il ajoute que si ces connaissances doivent à l'évidence être testées lors des épreuves, d'autres valeurs, telles l'expérience professionnelle acquise, les compétences expérimentales (capacités expérimentales, protocoles, ...), se doivent aussi d'être prises en compte dans le cadre d'un concours interne. Le jury se propose ainsi de continuer à faire évoluer les épreuves d'admissibilité en ce sens pour qu'elles se différencient davantage de celles des concours externes.

Comme toujours, le rapport du jury est avant tout un outil d'information, de travail et de conseil pour les futurs candidats ainsi que pour les centres de préparation. Les épreuves écrites font ainsi l'objet d'une correction détaillée, certaines questions faisant l'objet de recommandations ou commentaires plus précis.

Le jury invite les candidats à mener de front la préparation aux épreuves écrites d'admissibilité et la préparation aux épreuves orales d'admission. Les sciences physiques et chimiques sont avant tout des sciences expérimentales et les deux épreuves se nourrissent l'une de l'autre. Il est parfaitement illusoire de penser que l'on peut réussir à l'oral en ne s'y préparant que quelques jours avant les épreuves. Aussi est-il conseillé avec insistance aux candidats qui ne disposent pas dans leur établissement d'un environnement sur lequel ils peuvent s'appuyer pour conforter leur préparation de suivre les formations académiques et/ou universitaires assurant cette préparation. Le lecteur trouvera dans ce rapport un ensemble très détaillé de commentaires et conseils sur les épreuves orales qu'il conviendra de lire avec attention.

Les programmes des classes préparatoires scientifiques étant stabilisés depuis la rentrée 2005, le jury n'a pas souhaité modifier pour la session 2007 les titres des leçons et de montages proposés à la session 2006. Le jury maintient son choix de ne proposer qu'un nombre limité de leçons et de montages, trente par discipline et par épreuve, pour permettre aux candidats de mieux se préparer aux épreuves d'admission. Les thématiques des montages sont très larges, permettant à chacun de proposer un choix d'expériences variées. Le jury attire toutefois l'attention sur le fait que les candidats doivent éviter de se disperser. Il leur conseille de ne proposer qu'un nombre limité d'expériences judicieusement choisies, illustrant de manière convaincante le sujet proposé, correspondant à une progression pédagogique raisonnée et autorisant de plus des mesures qui doivent être précises, exploitées et interprétées. Il rappelle enfin qu'il considère que l'outil informatique est désormais intégré

dans la pratique pédagogique quotidienne. Les logiciels standards sont disponibles lors des épreuves orales.

L'expérience montre par ailleurs que de nombreux lauréats s'étaient déjà présentés aux épreuves d'une ou plusieurs sessions précédentes. Ainsi, lors de cette session, près de 30 % des candidats avaient été admissibles au moins une fois à une session précédente. Parmi les admis près du tiers ont été admissibles à la session précédente.

Le jury a corrigé d'excellentes copies et, surtout, il a assisté, lors des épreuves d'admission, aussi bien pour les leçons que pour les montages, à certaines prestations remarquables. Il reconnaît et apprécie à leur juste valeur les efforts consentis par l'ensemble des candidats. Il encourage ceux qui n'en ont pas été récompensés lors de cette session à les renouveler, tout en mesurant les sacrifices que cela représente et les difficultés qu'ils peuvent rencontrer à mener de front l'exercice normal du métier et la préparation aux concours. Il souligne encore son souhait de voir croître sensiblement le nombre de candidates aux concours.

Comme chaque année, hélas, il faut constater qu'un (ou des) candidat(s) décide(nt) d'abandonner en cours d'épreuves alors même qu'il(s) avai(en)t encore toutes ses(leurs) chances d'être reçu(s). Le jury ne peut donc que souligner avec force qu'il est « interdit d'abandonner ». Etre admissible à un tel concours représente à l'évidence de grands sacrifices personnels dont le jury est pleinement conscient et il est dommage de les remettre en cause. Les candidats sont, en ces circonstances, peu aptes à juger de la qualité de leur « performance » et, puisque c'est un concours, ils doivent aller jusqu'au bout sans, à aucun moment, se laisser aller au découragement. L'expérience prouve, d'une part, que des candidats admissibles avec un écrit moyen sont reçus dans les tous premiers rangs après les épreuves orales, et que, d'autre part, ne pas briller à l'une des épreuves orales, n'empêche pas d'être admis. L'analyse des résultats montre ensuite que pratiquement tous les admis ont eu la moyenne à l'oral.

Le jury tient enfin à rappeler que le niveau des épreuves étant celui des classes préparatoires, de faibles résultats à celles-ci, pour un candidat donné, ne sauraient en aucun cas remettre en question la qualité de l'enseignement qu'il dispense dans les classes du second degré dont il a la charge. Bon courage et tous nos vœux de réussite à tous.

BILAN GLOBAL DES DIX DERNIÈRES SESSIONS

Agrégation interne

Année	Postes	Inscrits	Présents*	Taux de présence	Admissibles	Admis
1997	89	843	411	48,8%	134	70
1998	89	864	400	46,3%	131	50
1999	74	762	504	66,1%	128	46
2000	50	838	545	65%	127	50
2001	50	882	626	71%	101	50
2002	51	809	619	76,5%	102	51
2003	52	873	674	77,2%	101	52
2004	52	1044	833	80,6%	100	52
2005	54	1121	814	75%	106	52
2006	45	1373	957	69,7%	102	45

CAERPA

Année	Postes	Inscrits	Présents*		Admissibles	Admis
1997	7	150	84	56%	17	7
1998	7	157	74	47,1%	20	6
1999	7	159	102	64,2%	24	7
2000	8	169	120	71%	24	8
2001	9	167	117	70,%	13	7
2002	10	184	137	74,4%	13	7
2003	10	157	115	73,2%	12	4
2004	9	171	135	78,9%	14	7
2005	10	190	131	69%	10	4
2006	10	252	167	66,3%	6	2

* Présents à au moins une épreuve

SESSION 2006

Épreuves écrites (2 et 3 février 2006)

- Composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information

	Moyenne	Meilleure note
Agrégation interne	4.72/20	15.49/20
CAERPA	3.48/20	11.12/20

- Composition avec exercices d'application

	Moyenne	Meilleure note
Agrégation interne	4.70/20	13.75/20
CAERPA	3.56/20	12.34/20

Barre d'admissibilité :

Agrégation interne	15,50/40
CAERPA	15,00/40

Nombre d'admissibles

Agrégation interne	102
CAERPA	6

Épreuves orales (moyennes des épreuves orales 16,84/40)

	Moyenne
• Leçon de physique	8,65 /20
• Leçon de chimie	8,36 /20
• Montage de physique	8,48 /20
• Montage de chimie	8,35 /20

Barre d'admission :

Agrégation interne	35,15/80
CAERPA	35,15/80

Nombre d'admis :

Agrégation interne	45	(pour 45 postes)
CAERPA	2	(pour 10 postes)

RÉSULTATS AGRÉGATION INTERNE 2006

Académie	Inscrits	Présents à une épreuve au moins	Admissibles	Admis
Aix-Marseille	65	43	5	2
Besançon	20	18		
Bordeaux	45	28	3	2
Caen	26	17	3	2
Clermont-Ferrand	17	9	2	1
Dijon	46	26	1	1
Grenoble	50	30	4	2
Lille	114	88	6	
Lyon	59	35	4	1
Montpellier	68	44	4	2
Nancy-Metz	52	40	1	1
Poitiers	30	26	1	
Rennes	33	21	3	
Strasbourg	44	32	8	3
Toulouse	46	30	3	2
Nantes	62	50	10	4
Orléans-Tours	47	29	3	2
Reims	26	22	3	2
Amiens	35	25	3	1
Rouen	57	44	4	2
Limoges	11	8	1	1
Nice	52	40	10	4
Corse	4	4		
Réunion	33	16	1	
Martinique	16	9	1	
Guadeloupe	22	13		
Guyane	6	4		
Paris-Créteil-Versailles	287	206	18	10
TOTAL	1373	957	102	45

Candidats non éliminés 918

RÉSULTATS CAERPA 2006

Académie	Inscrits	Présents à une épreuve au moins	Admissibles	Admis
Aix-Marseille	10	7		
Besançon	5	4		
Bordeaux	6	4	1	
Caen	6	5		
Clermont-Ferrand	3	2		
Dijon	5	2		
Grenoble	10	7		
Lille	41	35	2	
Lyon	14	7		
Montpellier	9	6		
Nancy-Metz	8	5		
Poitiers	5	4		
Rennes	11	4		
Strasbourg	1	1		
Toulouse	13	11		
Nantes	24	16		
Orléans-Tours	10	4	1	1
Reims	5	3		
Amiens	7	5		
Rouen	4	1		
Nice	5	2		
Réunion	2	1		
Martinique	3	1		
Guadeloupe	3	3		
Paris-Créteil-Versailles	42	27	2	1
TOTAL	252	167	6	2

Candidats non éliminés 158

Répartition par genre des candidats

2006

	Agrégation interne				CAERPA			
	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis
HOMME	938	666	72	25	158	106	2	0
FEMME	435	291	30	20	94	61	4	2

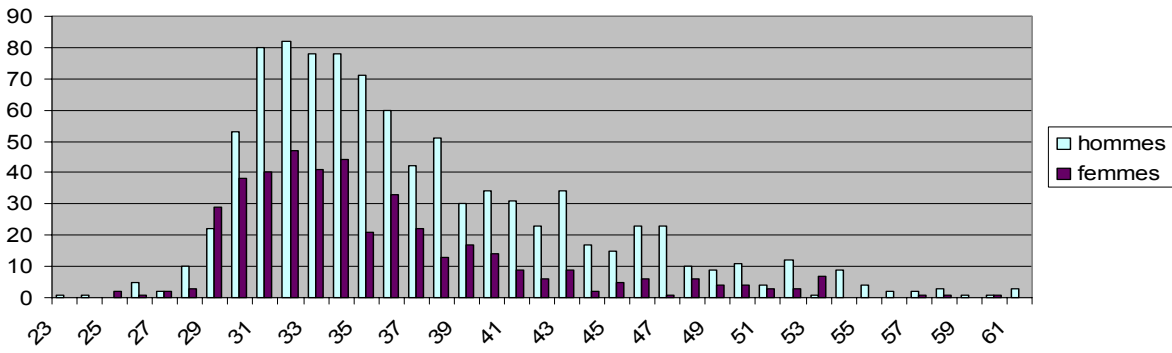
Rappel 2005

2005	Agrégation interne				CAERPA			
	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis
HOMME	789	569	76	44	110	76	6	3
FEMME	332	245	30	10	80	55	4	1

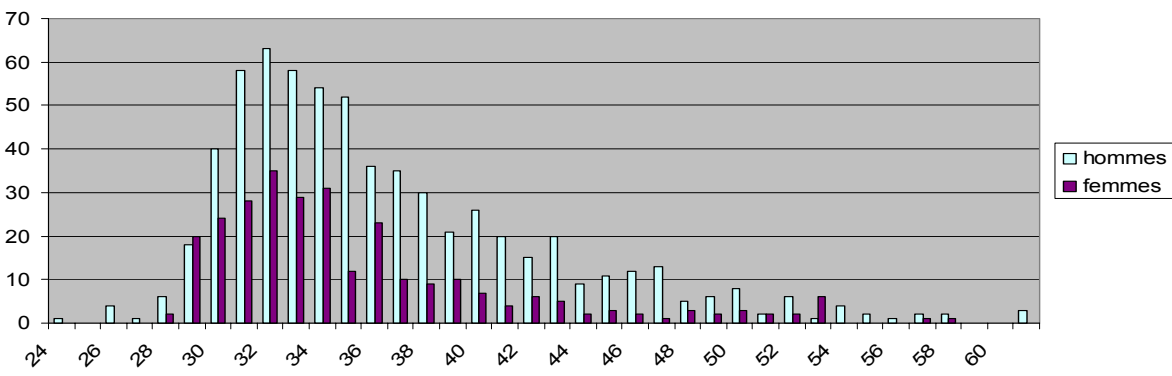
Rappel 2004

2004	Agrégation interne				CAERPA			
	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis	Nb inscrits	Nb présents	Nb admissibles	Nb admis
HOMME	718	574	80	40	111	91	10	4
FEMME	326	259	20	12	60	44	4	3

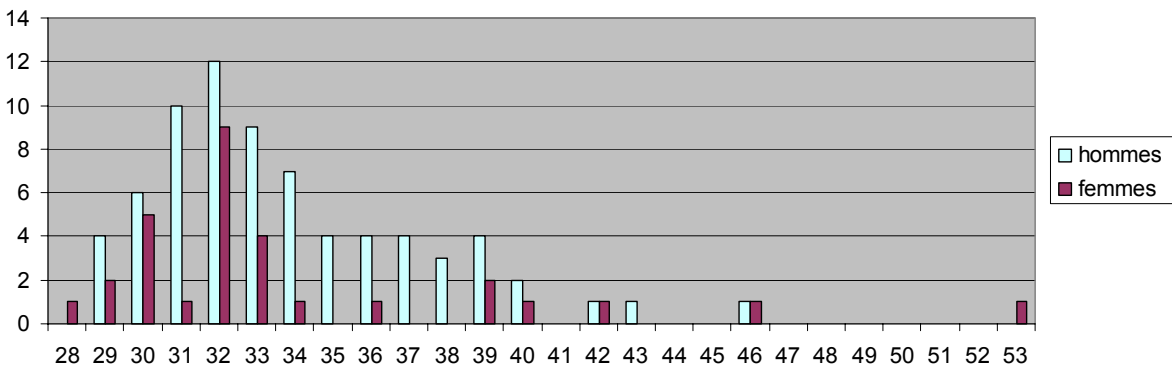
Public : inscrits par âges et par genres



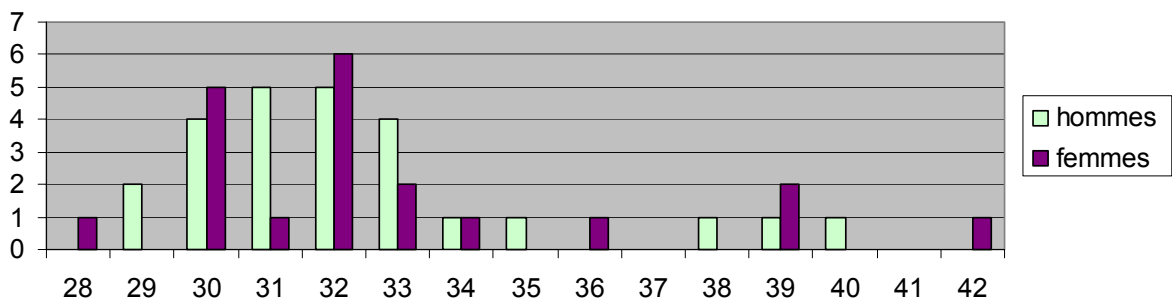
Public : présents par âges et par genres



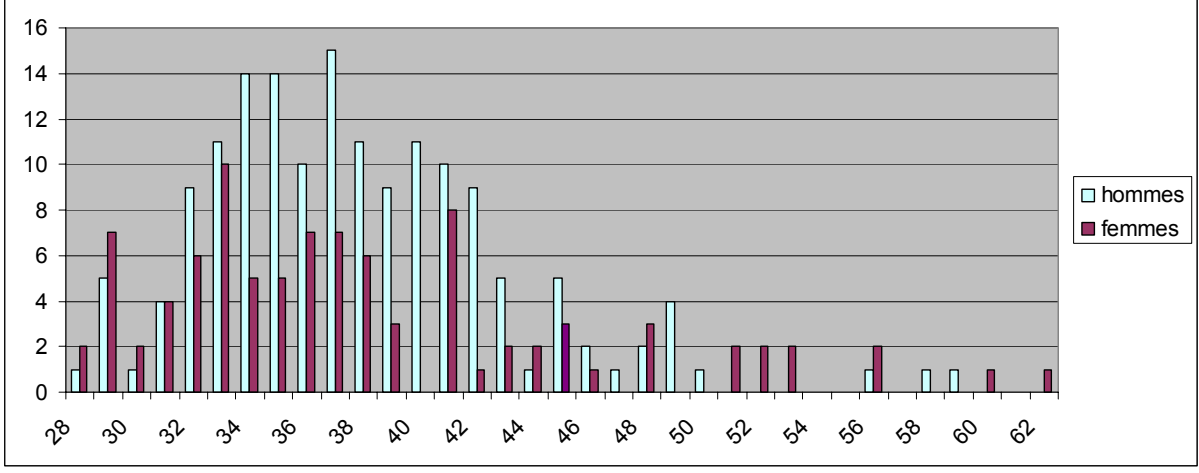
Public: admissibles par âges et par genres



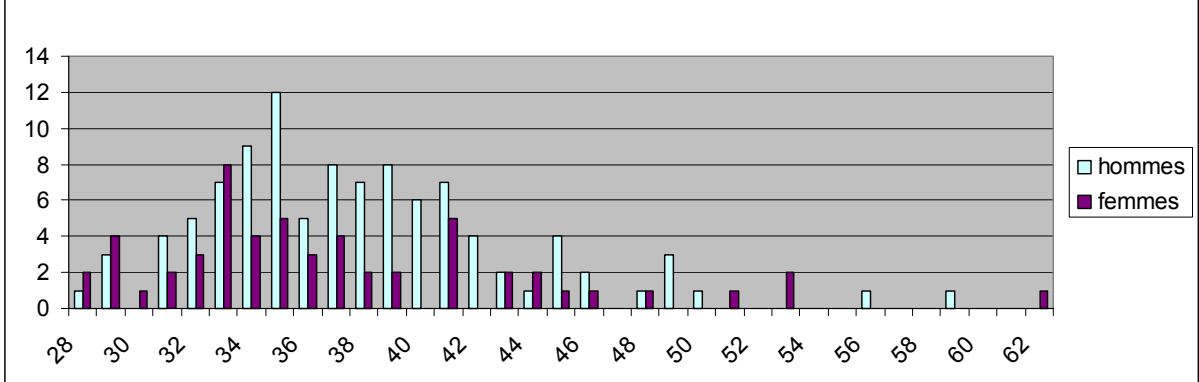
Public : admis par âges et par genres



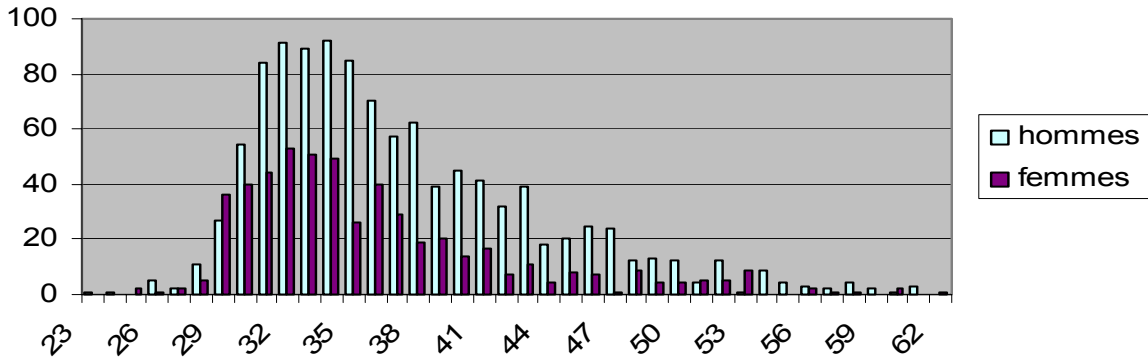
Privé : inscrits par âges et par genres



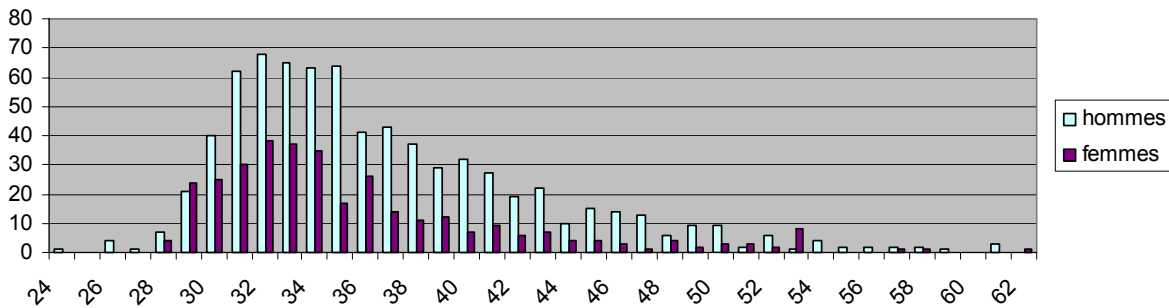
Privé : présents par âges et par genre



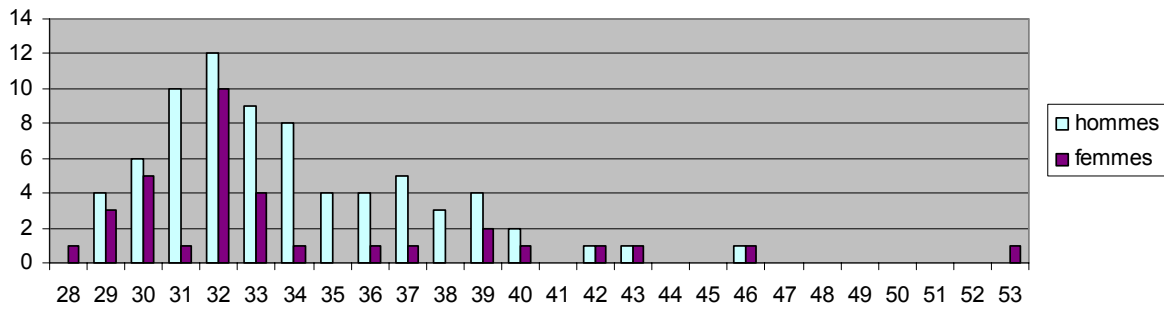
Tous inscrits par âges et par genres



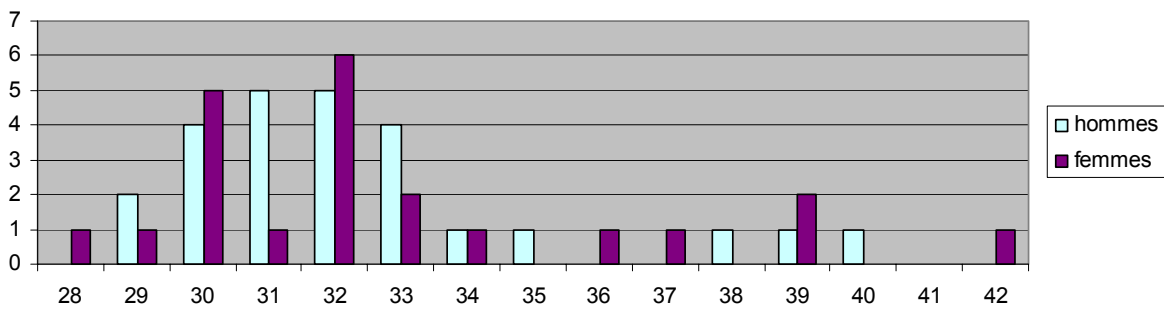
Tous présents par âges et par genres



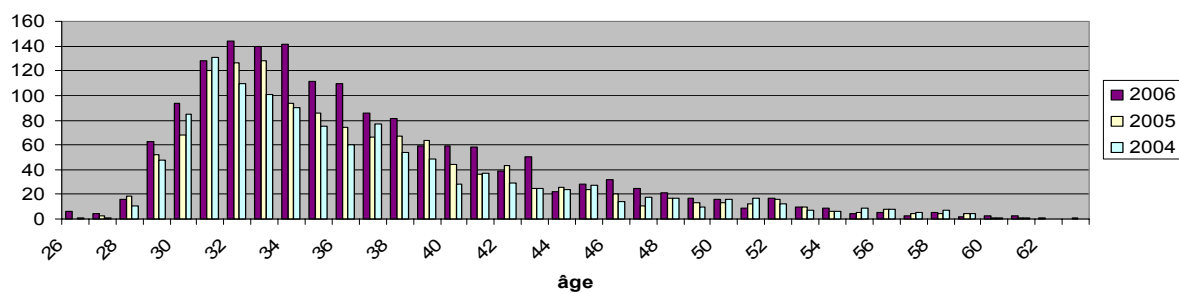
Tous admissibles par âges et par genres



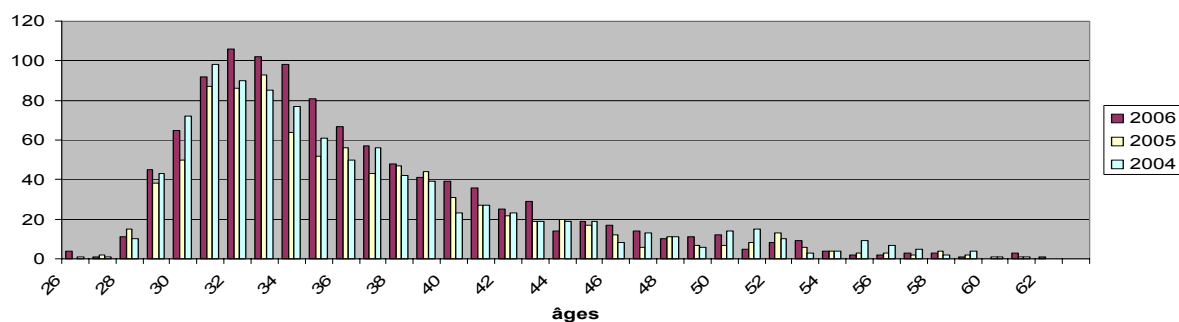
Tous admis par âges et par genres



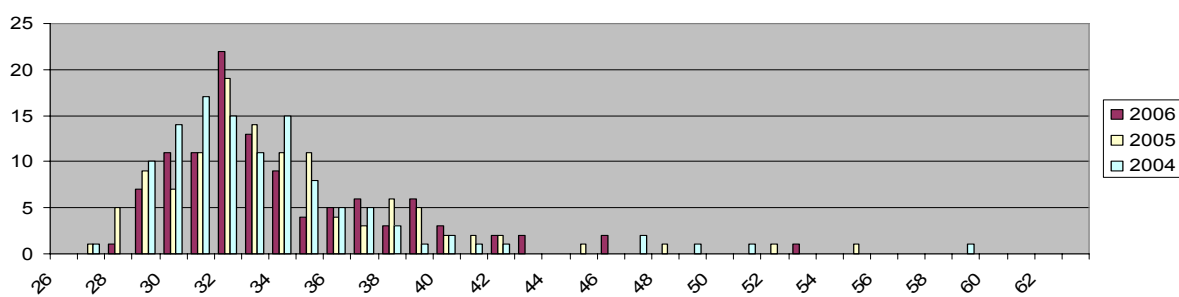
Evolution du nombre d'inscrits par âges sur les 3 dernières années



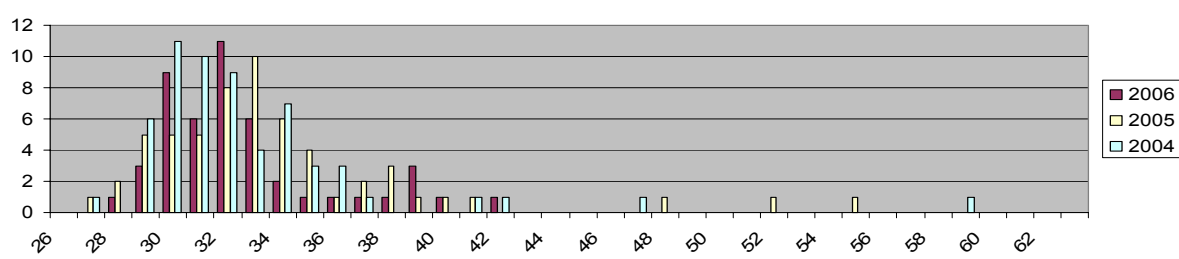
Evolution du nombre de présents par âges sur les 3 dernières années



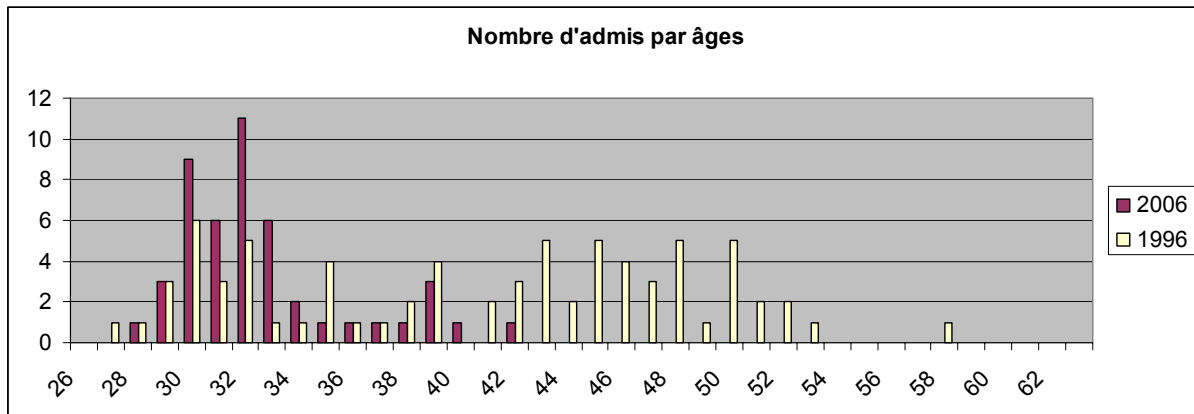
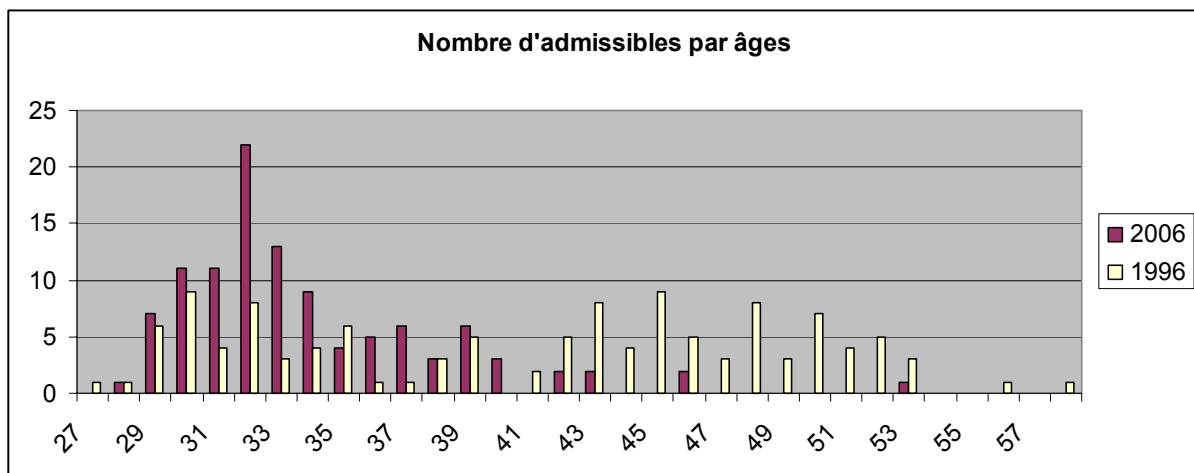
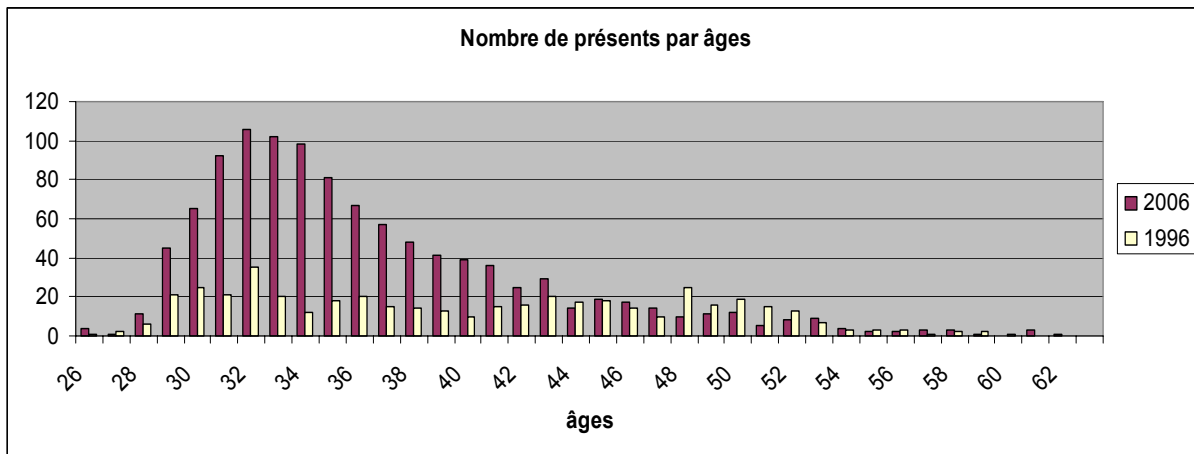
Evolution du nombre d'admissibles par âge sur les trois dernières années



Evolution du nombre des admis par âge sur les 3 dernières années



Comparaison entre 2006 et 1996



SESSION DE 2006

**concours interne
de recrutement de professeurs agrégés
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

section : sciences physiques

option : physique et chimie

composition sur la physique
et le traitement automatisé de l'information

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche, y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique, à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout document et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

N.B. : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Informations utiles

Les parties de A jusqu'à H du problème illustrent les possibilités d'un modèle historique de l'atome d'hydrogène, le modèle de Thomson. Chacune de ces parties peut être traitée indépendamment des autres. Il suffit de se reporter aux résultats fournis dans les questions précédentes.

La partie J, consacrée à l'effet Thomson dans un conducteur électrique, est indépendante du reste du problème.

La partie K est une partie pédagogique portant sur le programme d'optique de terminale S. On utilisera les données suivantes dans les applications numériques demandées :

masse de l'électron $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg,

vitesse de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹ ;

charge élémentaire $e = 1,60 \times 10^{-19}$ C ;

perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m⁻¹.

La permittivité du vide ϵ_0 est donnée par la relation $\mu_0\epsilon_0c^2 = 1$.

A Le modèle atomique de Thomson

À la suite de ses travaux sur les rayons cathodiques et de sa découverte de l'électron, Joseph John Thomson, physicien anglais, émit l'hypothèse que les électrons étaient contenus dans les atomes. Il proposa un modèle de l'atome qu'il surnomma lui-même "plum pudding model". Les atomes de Thomson sont constitués :

– d'une sphère pleine, positivement et uniformément chargée, dont le rayon est de l'ordre du nanomètre ;

– d'électrons ponctuels qui peuvent vibrer librement à l'intérieur de la sphère. L'atome reste électriquement neutre.

Ainsi l'atome d'hydrogène est représenté par une sphère de rayon R (charge $+e$), de centre O et un électron (charge $-e$, masse m).

A. 1. À quelle époque J.J. Thomson publia-t-il ses principaux travaux : 1800 ; 1900 ; 1930 ?

A. 2. D'autres scientifiques firent évoluer le modèle de l'atome. Pouvez vous en citer au moins deux ?

A. 3. L'expérience de Rutherford conduisit à réviser en profondeur le modèle atomique.

A. 3. a. Décrire en quelques lignes et à l'aide d'un schéma cette expérience.

A. 3. b. Rutherford estima la taille du noyau d'or ($Z = 79$) en déterminant la distance minimale d'approche R_0 des particules α correspondant à un angle de diffusion de 180°. Quelle est la valeur de R_0 si l'énergie cinétique initiale des particules α est de 7,7 MeV ?

B Mouvement de l'électron dans l'atome de Thomson

L'atome d'hydrogène n'est soumis à aucune action extérieure. On s'intéresse à l'oscillation libre de l'électron par rapport à la sphère de centre O . On admet dans cette première partie que l'électron ne perd pas d'énergie par rayonnement.

B. 1. À l'instant t , l'électron est en M tel que $\overrightarrow{OM} = \vec{r} = r \vec{e}_r$ ($r \leq R$). Montrer que l'électron est soumis à un champ électrique \vec{E} créé par la charge $+e$ répartie uniformément dans la sphère de rayon R tel que $\vec{E} = k.r \vec{e}_r$. Exprimer k en fonction de R , e et ϵ_0 .

B. 2. A l'instant $t = 0$, l'électron est écarté de sa position d'équilibre par une perturbation quelconque.

B. 2. a. Montrer que le mouvement de l'électron est plan.

B. 2. b. Montrer qu'il décrit une trajectoire rectiligne ou circulaire ou elliptique avec une pulsation ω_0 telle que

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3}.$$

De quels paramètres la nature de la trajectoire dépend-elle ?

B. 2. c. Calculer la valeur de R pour laquelle la pulsation ω_0 correspond à la fréquence ν_0 d'une des raies du spectre de Lyman de l'atome d'hydrogène ($\lambda_0 = 121,8 \text{ nm}$). Commenter.

B. 3. On admet que l'électron décrit une trajectoire circulaire de rayon a dans un plan Oxy perpendiculaire à un axe Oz dans le sens direct. L'atome possède alors un moment dipolaire $\vec{p} = -e\vec{r}$ équivalent à deux dipôles élémentaires $p_x(t)$ et $p_y(t)$.

B. 3. a. Donner les expressions de ces deux dipôles. Quelle est la valeur p_0 de leur amplitude ?

B. 3. b. Exprimer l'énergie mécanique \mathcal{E}_M de l'oscillateur constitué par l'électron en fonction de p_0 , ω_0 , m et e .

C Champ électromagnétique dans le vide

C. 1. Rappeler les équations de Maxwell dans le vide.

C. 2. On repère tout point M de l'espace à l'aide d'un repère $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

C. 2. a. Montrer qu'une onde plane rectiligne $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx) \vec{e}_y$ peut se propager dans le vide. E_0 est une amplitude constante.

Préciser la direction de propagation et la valeur de la norme k du vecteur d'onde \vec{k} .

C. 2. b. Donner l'expression du champ magnétique \vec{B} associé. Faire un schéma représentant \vec{E} , \vec{B} et \vec{k} , le vecteur d'onde.

C. 2. c. On définit le vecteur de Poynting par $\vec{R} = \frac{1}{\mu_0} [\vec{E} \wedge \vec{B}]$. Donner la signification physique de ce vecteur et son unité de mesure.

Calculer sa valeur moyenne $\langle \vec{R} \rangle$ sur une période, en fonction de E_0 , ϵ_0 et c (vitesse de la lumière dans le vide).

Rappel : pour une fonction périodique de période T , $\langle R(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T R(t) dt$.

C. 3. Un faisceau laser polarisé rectilignement est assimilable à une onde plane de section 1 mm^2 . Pour une puissance transportée P_0 de 100 mW, calculer l'amplitude du champ électrique correspondant.

C. 4. On définit une onde $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx) \vec{e}_y + E_0 \sin(\omega t - kx) \vec{e}_z$.

C. 4. a. Pourquoi cette onde est-elle appelée "circulaire" ?

C. 4. b. Déterminer le champ \vec{B} associé et le vecteur de Poynting \vec{R} . Conclure.

D Champ électromagnétique rayonné par un dipôle

Pour $r = OM \gg \lambda = 2\pi c/\omega$, le champ électromagnétique rayonné en M par un dipôle oscillant, de moment dipolaire $\vec{p}(t) = p_0 \cos(\omega t) \vec{e}_z$, placé en un point O est tel que :

$$E_\theta = \frac{-\omega^2 \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 r c^2} p_0 \cos[\omega(t - r/c)] ; B_\varphi = E_\theta/c.$$

Les autres composantes sont négligeables.

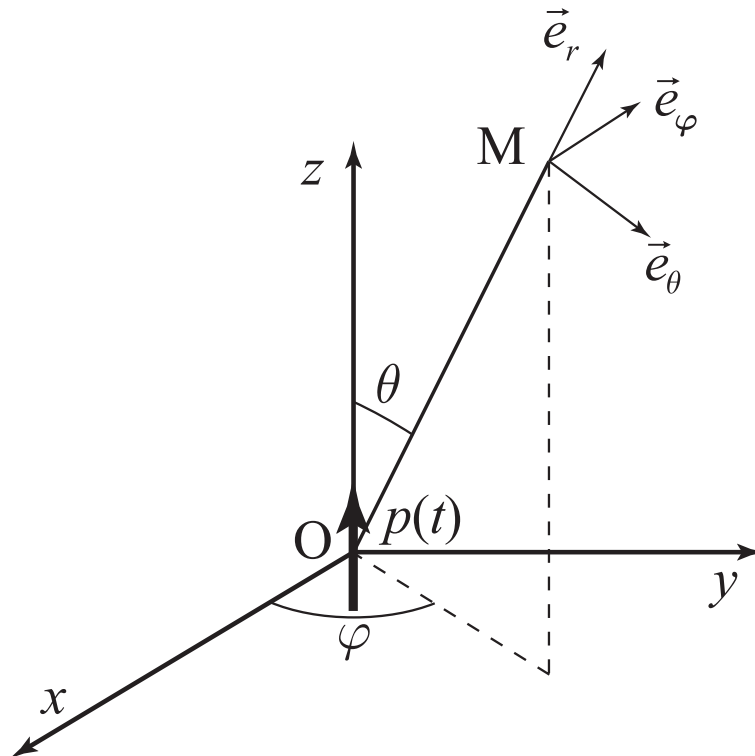


FIG. 1 –

- D. 1. Justifier, par des considérations de symétrie, la direction des champs \vec{E} et \vec{B} .
- D. 2. L'onde électromagnétique est-elle une onde plane ? quasi-plane ?
- D. 3. Exprimer le vecteur de Poynting \vec{R} de cette onde et sa valeur moyenne $\langle \vec{R} \rangle$.
- D. 4. Montrer que l'énergie moyenne rayonnée par unité de temps à travers la sphère de rayon r , c'est à dire le flux de \vec{R} à travers la surface de la sphère de rayon r , est :

$$P_R = \frac{\omega^4 p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}.$$

E Rayonnement de l'électron dans le modèle de Thomson

L'atome d'hydrogène est modélisé comme un double dipôle oscillant appliqué en O :
 $p_x = p_0 \cos(\omega t)$; $p_y = p_0 \sin(\omega t)$. Il rayonne un champ électromagnétique.

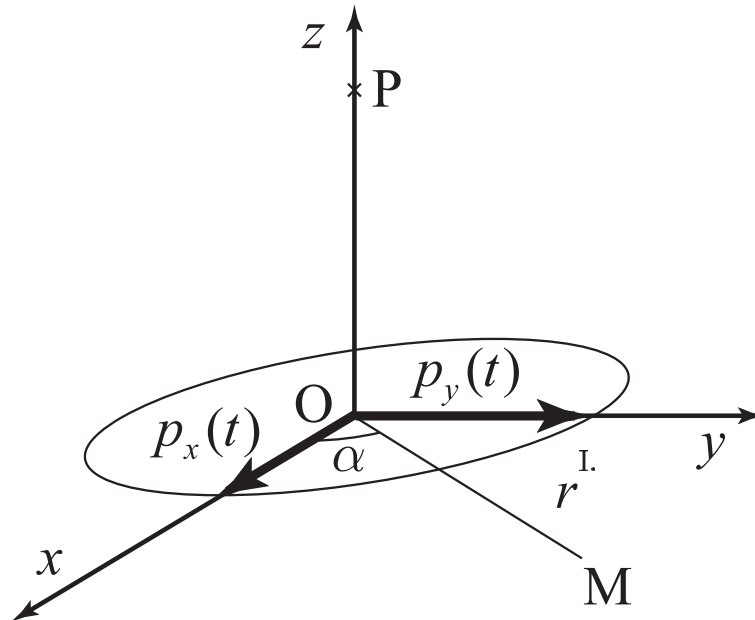


FIG. 2 -

- E. 1. À l'aide d'un schéma, donner les composantes du champ \vec{E} associé aux deux dipôles en un point M du plan de l'orbite (Oxy) de l'électron; M est repéré par les coordonnées polaires r et α . En déduire que l'onde dans ce plan est polarisée rectilignement.
- E. 2. À l'aide d'un schéma, donner les composantes du champ \vec{E} en un point P ($OP = r$) de l'axe Oz de l'orbite. En déduire que l'onde en P est polarisée circulairement.
- E. 3. On admet que l'énergie moyenne rayonnée par unité de temps P_R est celle de deux dipôles d'amplitude p_0 , de pulsation ω .
 Cette énergie correspond à une diminution $P_R = -d\mathcal{E}_M/dt$ de l'énergie mécanique \mathcal{E}_M de l'oscillateur constitué par l'électron.
- E. 3. a. En déduire que p_0 et donc le rayon a de l'orbite de l'électron doivent décroître.
 On admet que la pulsation reste inchangée et que p_0 décroît suffisamment lentement dans le temps pour que le mouvement reste circulaire durant des intervalles de temps grand devant $T = 2\pi/\omega$ correspondant à la période de la radiation considérée de l'hydrogène ($\lambda = 434,1 \text{ nm}$).
- E. 3. b. Montrer que l'on peut écrire la relation suivante $d\mathcal{E}_M/dt = -\mathcal{E}_M/\tau$.
 Donner l'expression de la constante de temps τ et l'expression de $\mathcal{E}_M(t)$.
- E. 3. c. Application numérique $\omega = 4,34 \times 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$. Calculer la constante de temps τ et le comparer à T . Conclure.

F Diffusion Rayleigh

Soit un milieu constitué d'atomes d'hydrogène. Le nombre d'atomes par unité de volume est N . Une onde électromagnétique plane polarisée rectilignement se propage dans la direction Ox . Le champ électrique est : $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx) \vec{e}_z$. L'électron de l'atome oscille alors selon la direction \vec{e}_z .

- F. 1. Montrer que le déplacement z de l'électron appartenant à un atome situé dans le plan d'abscisse x est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = (-e/m)E_0 \cos(\omega t - kx).$$

Justifier vos approximations .

- F. 2. On néglige le régime transitoire.

F. 2. a. Donner l'expression $z(t, x)$ du régime forcé à la pulsation ω .

F. 2. b. Donner l'expression du dipôle induit $\vec{p}(t) = -e.z \vec{e}_z$. On précisera son amplitude p_0 .

- F. 3. En se référant à la partie D donner l'expression de l'énergie moyenne rayonnée P_R par unité de temps par le dipôle \vec{p} .

- F. 4. La puissance moyenne de l'onde traversant sous incidence normale une surface d'aire S est $P_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 S$. Exprimer P_R en fonction de P_i .

- F. 5. En fait la puissance rayonnée qui correspond à une diffusion provient de la diminution de P_i et donc de E_0 lorsque l'onde se propage dans le milieu. On peut admettre que P_i (et donc E_0) dépend de x mais varie lentement selon x .

- F. 5. a. En réalisant un bilan énergétique dans un cylindre de section S entre x et $x + dx$ montrer que l'on peut écrire :

$$\frac{dP_i(x)}{dx} = -\frac{P_i(x)}{\ell}.$$

Exprimer ℓ en fonction de N , ω , ω_0 , m , c , e . Préciser son unité.

- F. 5. b. Que devient l'expression de ℓ pour $\omega \ll \omega_0$ (cas de la diffusion Rayleigh) ?

Calculer alors les valeurs de ℓ pour des ondes électromagnétiques correspondantes aux radiations rouge (800 nm) et bleue (400 nm). On prendra ω_0 correspondant à $\lambda_0 = 121,8$ nm et $N = 10^{25}$ électrons par m^3 .

- F. 5. c. A l'aide de ces résultats donner une interprétation du bleu du ciel et de la couleur rouge du Soleil au couchant.

G Effet Zeeman

Dans le modèle de Thomson de l'atome d'hydrogène, le mouvement de l'électron en l'absence de champ extérieur est celui d'un oscillateur harmonique de pulsation ω_0 . On considère maintenant une situation où l'atome est placé dans un champ magnétique uniforme constant \vec{B}_0 à l'instant $t = 0$. On utilise un système de coordonnées ayant pour origine O le centre du noyau. L'axe Oz est tel que $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. L'électron est repéré par le vecteur $\vec{OM} = r \vec{e}_r$. On suppose

qu'avant d'appliquer \vec{B}_0 , l'électron est sur une orbite circulaire de rayon a dont l'axe forme l'angle θ avec Oz . Pour simplifier, on supposera que la position initiale de l'électron à l'instant $t = 0$ est $\vec{OM}_0 = a \sin \theta \vec{e}_z - a \cos \theta \vec{e}_y$ et sa vitesse initiale est $\vec{v}_0 = \omega_0 a \vec{e}_x$.

G. 1. Projeter les équations du mouvement de l'électron sur les axes du trièdre $Oxyz$.

G. 2. Déterminer $z(t)$ pour $t > 0$.

G. 3. On introduit le nombre complexe $Z = x + iy$ avec $i^2 = -1$.

G. 3. a. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par $Z(t)$. On utilisera la pulsation $\Omega = eB_0/2m$.

G. 3. b. On considère dans toute la suite de la partie G que $\Omega \ll \omega_0$; montrer que

$$Z(t) = (ia/2)e^{i\Omega t}[(1 - \cos \theta)e^{-i\omega_0 t} - (1 + \cos \theta)e^{i\omega_0 t}].$$

G. 3. c. En déduire les fonctions $x(t)$ et $y(t)$.

G. 3. d. Déduire de ces résultats que le mouvement de l'électron est la superposition d'un mouvement sinusoïdal de pulsation ω_0 suivant Oz et de deux mouvements circulaires directs dans le plan xOy de pulsation $\omega_1 = (\omega_0 + \Omega)$ et $\omega_2 = (\omega_0 - \Omega)$.

G. 3. e. On peut admettre que ce mouvement confère à l'atome un moment dipolaire $\vec{p} = -e\vec{r}$. Donner les composantes de ce dipôle suivant le trièdre $Oxyz$.

G. 4. On observe le rayonnement de l'atome dans la direction du champ magnétique, en un point de l'axe Oz . Montrer que l'onde émise en présence de \vec{B}_0 est la superposition de deux ondes polarisées circulairement de fréquence $\nu_0 + \Delta\nu$ et $\nu_0 - \Delta\nu$ très voisines. C'est l'effet Zeeman longitudinal.

Donner l'expression de $\Delta\nu$.

Calculer $\Delta\nu$ et $\Delta\nu/\nu_0$ pour $B = 0,1$ T et une fréquence ν_0 correspondant à la radiation à 434,1 nm de l'hydrogène. Commenter.

G. 5. On observe le mouvement dans une direction perpendiculaire au champ magnétique c'est à dire dans le plan xOy . Montrer que l'onde émise est la superposition de trois ondes polarisées rectilignement comportant trois fréquences très voisines. C'est l'effet Zeeman transversal.

H Observation des raies Zeeman

On étudie expérimentalement l'effet Zeeman avec un interféromètre de Michelson.

H. 1. Les interférences à deux ondes sont produites par des dispositifs à division du front d'onde ou des dispositifs à division d'amplitude.

H. 1. a. Préciser pour les deux types de dispositifs la localisation des franges en lumière monochromatique dans les cas :

- i. d'une source ponctuelle,
- ii. d'une source étendue.

On donnera un exemple de dispositif à division du front d'onde autre que le Michelson.

- H. 1. b. Quel est le rôle de la longueur de cohérence temporelle dans les conditions d'observation des franges d'interférences ?
- H. 2. Un interféromètre de Michelson (Fig. 3) est constitué d'une lame semi réfléchissante, non absorbante, appelée séparatrice S_P dont les facteurs de transmission et de réflexion sur les amplitudes valent $1/2$, et de deux miroirs plans M_1 et M_2 perpendiculaires l'un à l'autre. La lame S_P est inclinée à 45° par rapport aux normales à M_1 et M_2 . L'interféromètre est plongé dans l'air. On ne tiendra compte, ni des inconvénients liés à l'épaisseur non négligeable de la séparatrice (qui sont supposés parfaitement corrigés grâce à une lame compensatrice), ni d'éventuels changements de phase par réflexion. L'indice de l'air sera pris égal à $1,0000$. On utilise comme source étendue une lampe spectrale de symétrie de révolution autour de l'axe SO parallèle à l'axe Ox . On observe en lumière monochromatique dans le plan focal d'une lentille mince convergente L d'axe optique Oy et de distance focale $f' = 1,0$ m.

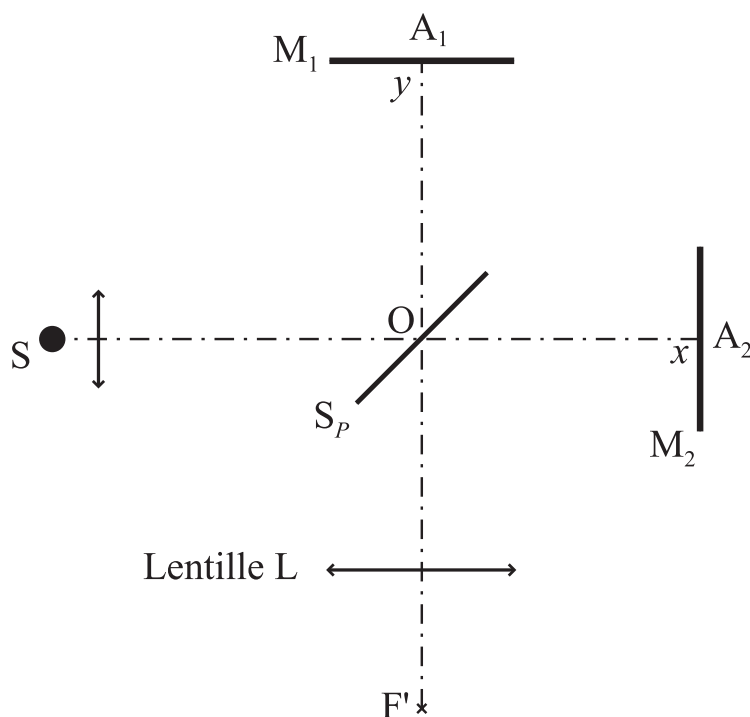


FIG. 3 –

- H. 2. a. On part de la situation où les deux bras sont égaux ($OA_1 = OA_2$). Qu'observe-t-on ?
- H. 2. b. Pourquoi est-il nécessaire de diaphragmer la lentille ou de limiter l'inclinaison des rayons incidents issus de la source primaire ?
- H. 3. On déplace M_2 normalement à son plan d'une distance $e = 1,050$ mm dans la direction des x positifs.
- H. 3. a. Montrer à l'aide d'un schéma que le phénomène d'interférences observé est analogue à celui d'une lame d'air à faces parallèles.

- H. 3. b. Déterminer le rayon du premier anneau brillant correspondant à une raie de longueur d'onde incidente 434,1 nm.
- H. 4. La source primaire est maintenant une lampe à hydrogène. À l'aide d'un filtre interférentiel on sélectionne la radiation de longueur d'onde λ_0 . Cette radiation n'est pas rigoureusement monochromatique : on admet que l'intensité lumineuse émise $I(\nu) = I_0$ est constante entre $(\nu_0 - \Delta\nu/2)$ et $(\nu_0 + \Delta\nu/2)$; ν_0 est la fréquence centrale de la raie.
- H. 4. a. Déterminer l'éclairement détecté $E(e)$ au foyer F' de la lentille pour une distance $e = (OA_2 - OA_1)$.
- H. 4. b. On enregistre $E(e)$ en fonction du déplacement e à l'aide d'un photomultiplicateur. Déterminer le facteur de visibilité V des franges d'interférence en fonction de la distance e , de $\delta\nu$ et de la vitesse de la lumière dans le vide c . On définit V par la relation $V = (E_2 - E_1)/(E_2 + E_1)$, E_2 étant l'éclairement maximal et E_1 l'éclairement minimal.
 Pour quelle valeur de e , le facteur V s'annule-t-il pour la première fois ?
 Donner l'allure de la courbe d'enregistrement obtenue.
 Montrer alors que l'on peut déterminer la longueur de cohérence $L_c = c/\Delta\nu$ de la radiation.
- H. 5. On soumet maintenant la lampe à hydrogène à un champ magnétique intense et on sélectionne à l'aide d'un filtre interférentiel les radiations de fréquence $\nu_1 = \nu_0 + \Delta\nu$ et $\nu_2 = \nu_0 - \Delta\nu$ dues à l'effet Zeeman. Pour simplifier on admettra que les deux raies ont une intensité d'émission I_0 égale et qu'elles sont rigoureusement monochromatiques.
- H. 5. a. Déterminer l'éclairement $E(e)$ au foyer F' de la lentille en fonction du déplacement $e = OA_2 - OA_1$.
- H. 5. b. Tracer l'allure de la courbe $E(e)$.
- H. 5. c. Montrer qu'on peut déduire la valeur $\Delta\nu$ d'un enregistrement de $E(e)$.
- H. 5. d. Avec quel autre interféromètre pourrait-on mesurer $\Delta\nu$ avec une plus grande précision ?

I Détection et traitement du signal

Le photomultiplicateur placé au foyer de la lentille dans le montage du Michelson transforme le flux lumineux qu'il reçoit en signal électrique. Cette partie propose un système de traitement du signal permettant la détermination des fréquences ν_0 et $\Delta\nu$.

- I. 1. Du point de vue électrique, le photomultiplicateur (noté PM sur la Fig. 4) se comporte comme une source de courant $i(t)$ en parallèle avec un condensateur de capacité $C_0 = 15$ pF. Afin de prélever une tension $u(t)$ proportionnelle à ce courant, on charge le photomultiplicateur par une résistance $r = 50$ Ω (Fig. 4).
- I. 1. a. On étudie la réponse de ce système à un échelon de courant : la source idéale de courant délivre une intensité I constante à partir de l'instant $t = 0$. Établir l'équation différentielle déterminant $u(t)$.

- I. 1. b. Résoudre cette équation en considérant la condition initiale $u(0) = 0$ et évaluer t_R , le temps de réponse à 5 % du photomultiplicateur.
- I. 1. c. Le chariot du Michelson portant le miroir M_2 se déplace à une vitesse constante v telle que $e(t) = vt$. La source de courant délivre un courant $i(t)$ proportionnel à l'éclairement $E(t)$ que le détecteur reçoit. Montrer que pour des temps d'évolution très supérieurs à t_R , la tension $u(t)$ reproduit les variations de l'éclairement.
- I. 2. Les signaux détectés par le photomultiplicateur sont faibles, noyés dans des bruits aussi bien continus qu'alternatifs. La transmission de l'information s'accompagne de parasites et nous considérerons qu'en pratique, un signal parasite existe identiquement sur les fils de liaison de résistance nulle notés [1] et [2]. Le signal du photomultiplicateur a besoin d'être conditionné.

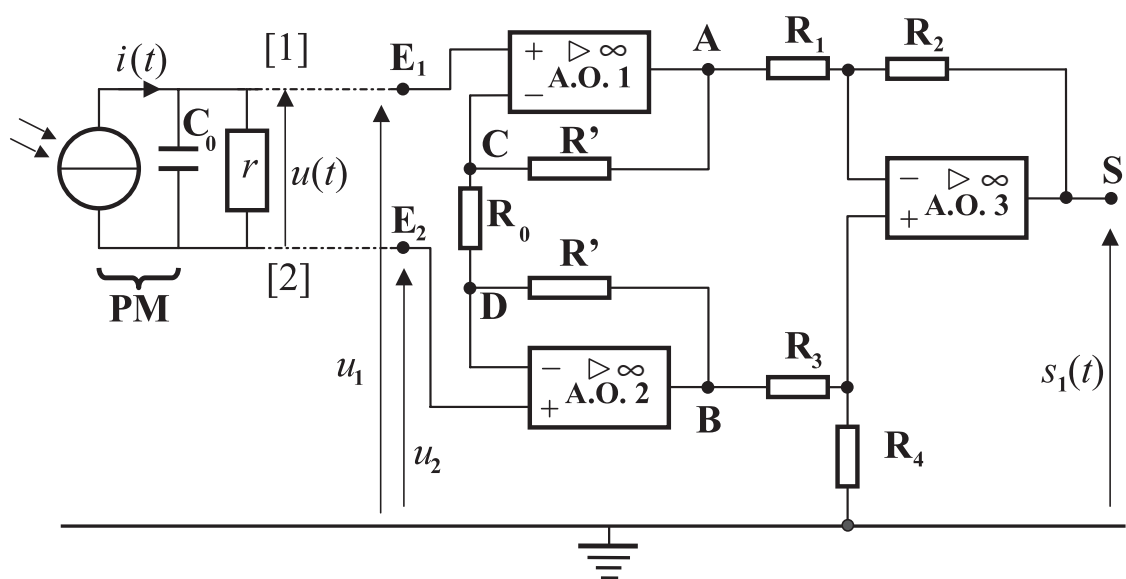


FIG. 4 –

Les amplificateurs opérationnels (notés A.O. sur les Fig. 4 et 5) utilisés sont supposés idéaux. Si un amplificateur fonctionne dans les conditions de saturation, on notera la tension de saturation V_{sat} et on prendra $V_{sat} = 15$ V.

- I. 2. a. Exprimer la différence de potentiel entre les points A et B de la Fig. 4, $v_A(t) - v_B(t)$, en fonction de la différence de potentiel entre les points [1] et [2], $u_1(t) - u_2(t) = u(t)$.
- I. 2. b. Quelles conditions doivent satisfaire les résistances R_1 , R_2 , R_3 et R_4 pour que le signal $s_1(t)$ soit proportionnel à $u(t)$? *Ces conditions seront respectées par la suite.*
- I. 2. c. Quelles sont les fonctions de chacun des amplificateurs opérationnels de la Fig. 4? Quel est l'intérêt d'un tel montage?
- I. 3. Après conditionnement, le signal est traité par le montage de la Fig. 5.
- I. 3. a. Expliquer la fonction de l'A.O.4 dans le montage.

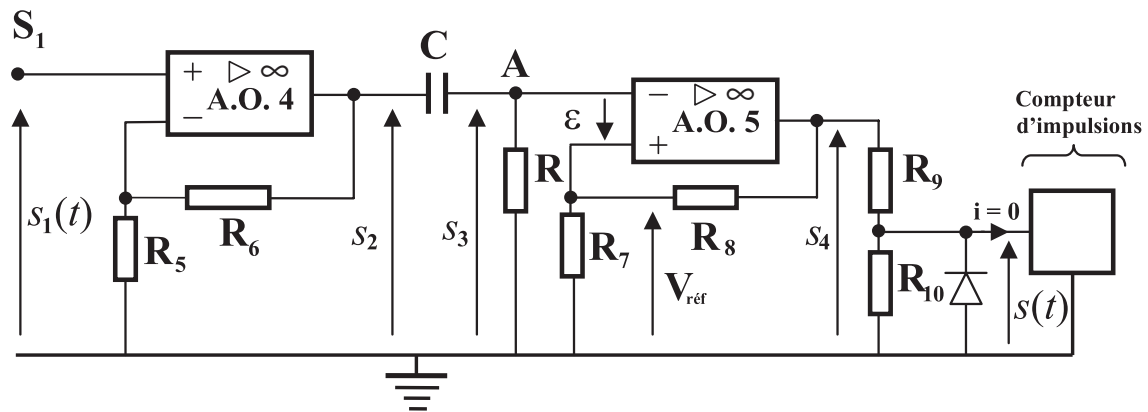


FIG. 5 -

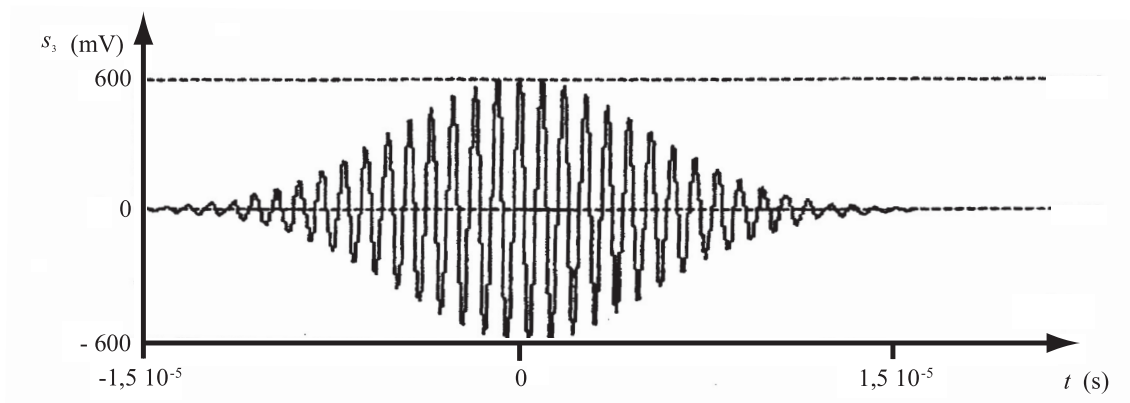


FIG. 6 -

- I. 3. b. Le signal $s_3(t)$ est observé à l'oscilloscope, on obtient le tracé de la Fig. 6.
 Quel est l'intérêt du dispositif permettant de passer du signal $s_2(t)$ au signal $s_3(t)$?
 Comment choisir le produit RC pour obtenir le meilleur résultat?
- I. 3. c. Expliquer de manière détaillée le fonctionnement de l'A.O.5. On prendra $R_8 = 100 R_7$.
- I. 4. Le compteur d'impulsions placé en fin de montage fonctionne avec une tension d'entrée voisine de 5 V et l'intensité de son courant d'entrée est nulle. La diode est idéale, de tension de seuil nulle et de résistance nulle dans le sens passant. Les résistances R_9 et R_{10} vérifient la relation $R_9 = 2 R_{10}$. Expliquer le rôle joué par la diode dans l'évolution de $s(t)$ au cours du temps et tracer sur le même graphique l'allure des oscillogrammes $s_4(t)$ et $s(t)$.
- I. 5. Entre deux annulations du facteur de visibilité, le nombre d'impulsions affiché par le compteur est $N = 4464$ pour une durée de comptage $2\tau = 3 \times 10^{-5}$ s correspondant à un déplacement $e = 0,2721$ mm. Calculer la valeur des fréquences ν_0 et $\Delta\nu$.

J Effet Joule et effet Thomson dans un fil conducteur

Cette partie est indépendante du reste du problème.

Sir William Thomson (Lord Kelvin) découvre en 1852 l'effet maintenant appelé Joule-Kelvin ou effet Thomson. Il résulte du passage d'un courant électrique dans un conducteur où règne un gradient de température. La puissance Thomson absorbée lors du passage d'un courant d'intensité I dans un tronçon de fil dont les extrémités sont portées à des températures différentes de dT s'écrit $dP_T = hIdT$. Le coefficient h s'exprime en volt par kelvin. Il est appelé coefficient de Thomson du conducteur. Cet effet dépend du sens de passage du courant. On convient de compter $h > 0$ si le passage d'un courant dans le sens des températures croissantes s'accompagne d'une absorption d'énergie. C'est le cas du cuivre.

- J. 1. On néglige dans un premier temps l'effet Thomson pour se consacrer à l'étude de l'effet Joule. Une barre conductrice en cuivre calorifugée de longueur L , de section s , de conductivité électrique γ et de conductivité thermique λ , est parcourue par un courant d'intensité I uniformément réparti. Les températures imposées aux extrémités sont $T_1(x = 0)$ et $T_2(x = L)$. La masse volumique du cuivre est ρ ; sa capacité calorifique massique est c . La température $T(x, t)$ est identique en tout point de la section d'abscisse x .

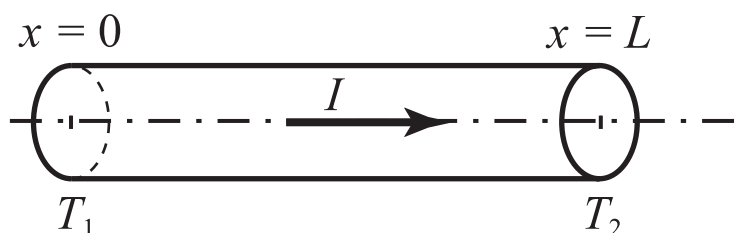


FIG. 7 –

- J. 1. a. Rappeler la loi de diffusion de Fourier pour la conduction de l'énergie thermique.
 J. 1. b. Quelle est la puissance Joule fournie à la barre entre les sections d'abscisse x et $x + dx$?
 J. 1. c. Réaliser un bilan d'énergie pour une section comprise entre x et $x + dx$.
 J. 1. d. Trouver l'équation différentielle vérifiée par $T(x, t)$.
- J. 2. On considère le régime permanent $T(x)$.
- J. 2. a. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par $T(x)$ est : $\frac{d^2T(x)}{dx^2} = -KI^2$.
 J. 2. b. Calculer K pour la barre de cuivre, on utilisera les valeurs suivantes :
 $\lambda = 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\gamma = 6 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, $s = 2 \text{ mm}^2$.
 J. 2. c. Déterminer $T(x)$.
 J. 2. d. À quelle condition la fonction $T(x)$ passe-t-elle par un maximum entre $x = 0$ et $x = L$?
 J. 2. e. On suppose que $T_2 - T_1 = 100 \text{ K}$. Déterminer la valeur minimale I_1 que doit posséder l'intensité I pour qu'un maximum de température existe entre les extrémités du fil, $x = 0$ et $x = L$. La longueur L du conducteur est 1,00 m.

- J. 3. On prend en compte maintenant l'effet Thomson; on se place en régime permanent dans la situation où le courant I et les températures T_1 et T_2 satisfont les conditions $I < I_1$ et $T_2 > T_1$. Le courant I circule dans le sens des températures croissantes.
- J. 3. a. Trouver l'équation différentielle à laquelle obéit la distribution de température $T(x)$.
- J. 3. b. Pour quelle valeur I_2 de l'intensité I obtient-on un gradient de température uniforme $\frac{dT(x)}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L} = \text{cte}$?
- J. 3. c. Pour le cuivre $h = 2,2 \times 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer I_2 en utilisant les données précédentes.

K Quelques questions pédagogiques sur l'optique en Terminale S

Cette partie est indépendante des parties précédentes. Il est conseillé de ne pas y consacrer plus d'une heure. Un extrait du programme d'optique de Terminale S est proposé en annexe. Les réponses devront être les plus concises possibles.

- K. 1. Donner une réponse succincte aux questions suivantes :
- K. 1. a. Définir une lumière monochromatique et une lumière polychromatique.
- K. 1. b. Donner les limites en longueurs d'onde du spectre visible et l'ordre de grandeur des longueurs d'onde des couleurs principales : rouge, jaune, vert, bleu.
- K. 1. c. Situer les rayonnements ultraviolets et infrarouges en termes de longueur d'onde, de fréquence et d'énergie.
- K. 1. d. Définir l'indice d'un milieu transparent pour une fréquence donnée.
- K. 2. Proposer un exercice du niveau de Terminale S pour chacun des objectifs suivants :
- K. 2. a. Savoir utiliser la relation $\lambda = c/\nu$, connaître la signification et l'unité de chaque terme.
- K. 2. b. Connaître et utiliser la relation de diffraction $\theta = \lambda/a$, la signification et l'unité de chaque terme.
- K. 2. c. Savoir que la lumière se propage dans le vide et dans les milieux transparents.
- K. 2. d. Savoir que la fréquence d'une radiation monochromatique ne change pas lorsqu'elle passe d'un milieu transparent à un autre.
- K. 3. Proposer deux activités à réaliser en cours sur le thème suivant : "*Observation expérimentale de la diffraction en lumière monochromatique et en lumière blanche (irisation)*".
On fera un schéma précis des montages avec des commentaires sur les appareils utilisés.

Rapport sur la composition sur la physique et le traitement informatisé de l'information

Remarques générales

Le concours interne est un concours s'adressant à des enseignants. La présentation des copies doit satisfaire à plusieurs exigences :

- clarté c'est-à-dire maîtrise d'un langage scientifique
- concision grâce à une rédaction précise en évitant tout développement inutile
- rigueur dans la présentation des applications numériques (chiffres significatifs, unités) et l'utilisation de l'outil vectoriel sans oublier les flèches sur les vecteurs
- esprit critique sur les réponses données, en particulier sur les ordres de grandeur des valeurs calculées.

Une lecture approfondie de l'énoncé permet d'éviter des réponses trop hâtives et de repérer les parties que chaque candidat peut traiter plus ou moins facilement.

Le sujet comportait plusieurs parties indépendantes. Dans de nombreuses questions, le résultat à démontrer était donné. Cela permettait aux candidats de ne pas rester bloqués sur un point particulier. Peu de candidats ont saisi cette opportunité.

Observations particulières

Partie A

Il faut éviter de citer des noms de scientifiques qui n'ont rien à voir avec le modèle de l'atome.

L'expérience de Rutherford est une des expériences scientifiques historiques les plus connues. Il faut évidemment ne pas confondre les électrons avec les particules α , respecter un langage scientifique (particules qui rebondissent !).

Sur la distance minimale d'approche, peu de bonnes réponses bien rédigées. La méthode énergétique est la plus appropriée pour répondre à cette question. Certains calculent le travail de la force de répulsion comme si elle était constante.

Partie B

B.1 L'expression du champ électrique est souvent déterminée à partir du théorème de Gauss mais la rédaction est succincte et très imprécise (symétrie et direction du champ électrique).

B.2.a Pour montrer que la trajectoire est plane, les réponses sont souvent très évasives. Le moment cinétique constant est fixé par les conditions initiales ; le plan de la trajectoire est alors déterminé par ces conditions initiales.

B.2.b. Seul un très petit nombre de candidats a correctement traité cette question. Nombreux sont ceux qui

confondent les expressions :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \omega_0^2 \vec{r} = \vec{0} \qquad \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \omega_0^2 \vec{r} = 0$$

L'oscillateur spatial semble inconnu des candidats. Sûrement influencés par le cas du mouvement dans un champ newtonien, certains introduisent les formules de Binet. D'autres amalgament base de Frenet et base locale des coordonnées polaires.

Partie C

Cette partie est généralement assez bien traitée.

Les équations de Maxwell sont connues. Il faut cependant donner leurs expressions vectorielles et non pas scalaires. On demande de montrer qu'une onde plane peut se propager dans le vide. Il faut vérifier qu'elle est solution de l'équation de propagation supposée connue mais que l'on retrouve facilement.

Des candidats confondent puissance et énergie transportée par le vecteur de Poynting. On oublie dans certains cas que cette grandeur et sa valeur moyenne sont des vecteurs.

Pour l'onde circulaire, sa définition est très imprécise : un bon schéma suffit à bien expliquer sa signification.

Partie D

Il suffit de dire que le plan (OM, e_z) constitue un plan de symétrie pour le système pour confirmer que le vecteur champ électrique \mathbf{E} est dans ce plan et que le vecteur champ magnétique \mathbf{B} est perpendiculaire à ce plan.

Le champ électrique \mathbf{E} dépendant de θ et r , l'onde n'est pas plane. Sa structure « quasi-plane » vient du fait que les champs sont orthogonaux et le rapport de leur norme égale à c .

Dans le calcul de l'énergie rayonnée, bon nombre de candidats ne tiennent pas compte de la dépendance en θ .

Partie E

Quelques candidats ont abordé cette partie avec succès. Un bon schéma permettait de répondre correctement aux questions.

Partie F

Dans le bilan des forces qui s'exercent sur un électron, on néglige des forces de frottement « hypothétiques » ou le poids mais bien peu de candidat parlent de l'action du champ magnétique \mathbf{B} .

Cette partie pouvait être traitée de façon indépendante et quelques candidats l'ont correctement résolue.

Partie G

L'effet Zeeman ne semble pas connu des candidats. On oublie l'action du champ électrique de l'onde sur le mouvement des électrons. L'énoncé permettait de retrouver facilement les résultats proposés. La notation complexe semble poser beaucoup de difficultés aux candidats.

Partie H

Cette partie est consacrée à l'optique ondulatoire. Les notions de non localisation et de localisation des phénomènes d'interférences sont mal maîtrisées par la plupart des candidats. Il suffit de s'appuyer sur des exemples précis pour répondre correctement aux questions : miroirs de Fresnel, fentes d'Young ou interféromètre de Michelson.

Pour traiter l'analogie Michelson / lame d'air, certains considèrent que la source est ponctuelle alors que l'énoncé précise qu'il s'agit d'une source étendue. La différence de marche $\delta = 2e \cos i$ est connue mais son exploitation est le plus souvent fautive : par exemple, l'ordre d'interférence pour lequel on a le premier anneau brillant ne correspond pas à $\delta = \lambda$. Les données numériques permettaient simplement d'évaluer l'ordre de grandeur du premier anneau brillant à partir de l'ordre d'interférence au centre.

Les questions H4 et H5 ont été souvent abordées avec des calculs convenables. Cependant, les courbes proposées pour illustrer le phénomène sont rarement réalistes.

Partie I

La complexité du schéma semble avoir rebuté beaucoup de candidats. Remarquons cependant que cette partie ne présentait aucune difficulté : la connaissance de l'AO idéal et l'application de la loi des nœuds suffisaient pour répondre aux questions. À cet égard le jury a constaté avec satisfaction que quelques candidats avaient fort bien traité cette partie.

Les AO1 et 2 ont des impédances d'entrée infinies ; la tension $u = u_1 - u_2$ n'est pas perturbée.

L'AO3 est un soustracteur. L'ensemble est un amplificateur différentiel. L'AO4 fonctionne en montage non inverseur. Le filtre RC est un filtre passe haut qui supprime la composante continue.

L'AO5 fonctionne en comparateur : il va permettre de ne conserver que les maxima du signal et de supprimer le bruit qui peut se superposer au signal initial.

Partie J

On attend sur la loi de diffusion de Fourier quelques commentaires : signification des grandeurs, signe moins, unités.

La puissance Joule est souvent donnée sous la forme RI^2 sans revenir à la loi locale exprimant la puissance par unité de volume $p_J = j^2/\gamma$.

Il est rarement fait référence au premier principe de la thermodynamique pour établir le bilan énergétique. Dans le bilan d'énergie δQ et dU sont souvent confondus : les signes des échanges sont alors erronés.

Partie K

Cette partie s'appuie sur le programme d'optique en terminale S. Dans les réponses, les candidats doivent mettre en valeur leur expérience, leur faculté d'innovation, leur souci de trouver des exercices adaptés.

Donner une définition exige de s'exprimer correctement en français : il ne suffit pas de répondre par quelques mots mais de définir le phénomène par une phrase compréhensible par des élèves. On peut illustrer le phénomène par des exemples.

Les examinateurs ont été surpris par quelques réponses : méconnaissance des domaines UV et IR, confusion couleur et radiation monochromatique.

Les exercices s'adressent à des élèves de terminale S.

Proposer un exercice, ce n'est pas simplement reprendre le texte du programme ou de la question. Il faut que l'exercice proposé soit explicitement rédigé et contextualisé en s'appuyant par exemple sur l'environnement des élèves. Il doit comporter des évaluations avec des valeurs convenables.

Les examinateurs ont valorisé les rédactions originales faisant appel à des situations physiques attractives, modernes et pertinentes. Proposer des exercices sur le son n'était pas souhaitable dans ce cadre.

Dans les activités à réaliser en cours, des candidats confondent dispersion par le prisme et diffraction. Il faut préciser le choix des appareils, donner un schéma réaliste de l'expérience proposée. On lit trop souvent que l'observation du phénomène de diffraction nécessite une fente dont la largeur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière utilisée alors que les fentes disponibles pour les travaux pratiques ont habituellement des largeurs comprises entre 40 et 120 μm .

Le Laser semble la seule source de lumière permettant d'évaluer le phénomène de diffraction. Et pourtant ce phénomène fut découvert bien avant que cette source n'existe !

Conclusion

Le jury a corrigé un nombre significatif de bonnes copies, qui témoignent incontestablement d'une préparation sérieuse. Il l'apprécie d'autant plus qu'il est pleinement conscient de la difficulté qu'ont les candidats de concilier une préparation aussi exigeante avec leurs vies professionnelle et personnelle.

CORRIGE

A. Le modèle de Sir Joseph John Thomson

A.1 En 1897, Thomson mesure la charge de l'électron et propose en 1902 le modèle de l'atome.

A.2 Rutherford, Schrodinger, Bohr, Perrin.

A.3

A.3.a En 1908, Ernest Rutherford entreprit de mesurer la distribution de la charge positive de la sphère du modèle de Thomson. Il projeta des particules α , noyaux d'hélium (composés de 2 protons et de 2 neutrons) au travers d'une plaque d'or afin d'en étudier la diffusion par les atomes. Les résultats qu'il obtint montrèrent indubitablement que la charge positive des atomes ne se trouvait pas répartie dans une sphère de 10^{-8} cm de rayon, comme le prévoyait le modèle de Thomson, mais était au contraire confinée dans un volume beaucoup plus petit, de rayon de l'ordre de 10^{-13} cm.

Cette découverte conduisit Rutherford à réviser en profondeur le modèle atomique de Thomson. Il proposa à la place un modèle de type planétaire où les charges positives, regroupées dans un très petit volume nommé le *noyau atomique*, occupaient une position centrale et les électrons, tels des planètes autour du Soleil, tournaient autour du noyau sur des orbites circulaires ou elliptiques.

L'expérience de Rutherford permet d'estimer la taille du noyau atomique. En effet, les particules α qui ont « rebondi » sur le noyau avec un angle de diffusion de 180° , sont celles qui se sont approchées le plus près de ce dernier.

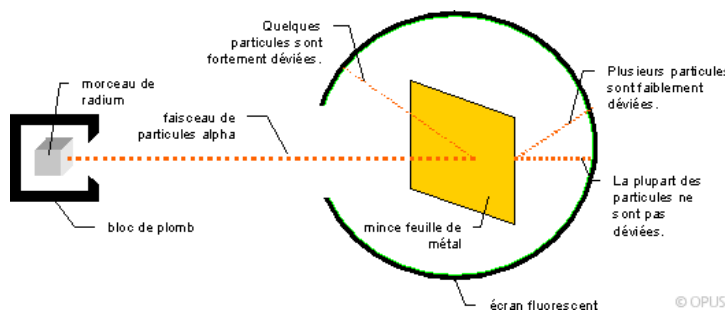
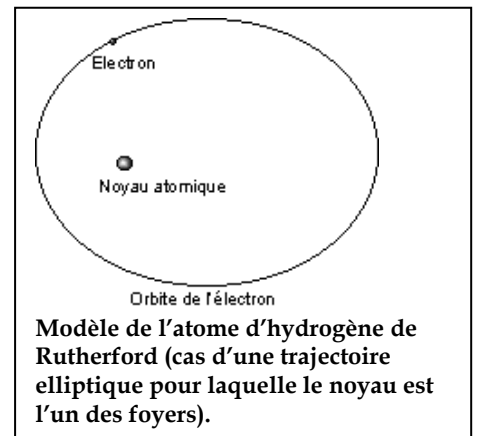
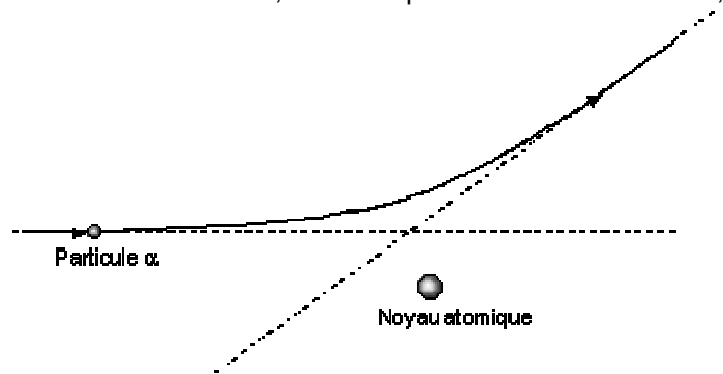
A.3.b

Ze est la charge du noyau cible (noyau contenant Z protons); $2e$ est la charge de la particule α .

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$$

La conservation de l'énergie mécanique permet d'écrire où R_0 est la distance minimale d'approche de la particule α . Cette distance fournit une limite supérieure à la valeur du rayon du noyau atomique.

Avec une énergie cinétique initiale de 7,7 MeV, $R_0 \approx 3.10^{-14}$ m



B/ Mouvement de l'électron de l'atome d'hydrogène dans le modèle de Thomson.

B.1 La distribution de charge positive de densité $\rho = e / (4/3 \pi R^3)$ crée en tout point M un champ à symétrie

sphérique $\vec{E} = E(r) \vec{e}_r$

Le théorème de Gauss appliqué à une sphère de rayon $r < R$ donne la relation suivante :

$$E(r) \times 4 \pi r^2 = \rho \times 4/3 \times \pi r^3 / \epsilon_0 \text{ soit } E(r) = \rho r / 3 \epsilon_0$$

$$E(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} r \quad \text{avec} \quad k = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

B.2.a Il est soumis à une force centrale $\vec{F} = -ek \vec{r}$. Le mouvement est donc plan ou selon une droite (selon les conditions initiales).

En effet, le moment cinétique $\vec{\sigma}_0$ de l'électron est une constante ; le mouvement se fait dans un plan perpendiculaire à $\vec{\sigma}_0$ lorsque ce vecteur n'est pas nul.

$$\vec{\sigma}_0 = m \vec{OM}_0 \wedge \vec{v}_0$$

B.2.b L'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + ek \vec{r} = \vec{0}$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique spatial de pulsation

$$\omega_0^2 = \frac{ek}{m} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3}$$

La trajectoire dépend des conditions initiales : position M_0 et vecteur vitesse \vec{v}_0 .

$$\vec{OM} = \vec{OM}_0 \cos(\omega_0 t) + (\vec{v}_0 / \omega_0) \sin(\omega_0 t)$$

B.2.c $R = 10^{-10}$ m ; rayon plus grand que celui prévu par Rutherford mais il correspond au rayon d'un atome.

B.3.a $\vec{\pi} = -e a \vec{e}_r$; $p_x = p_0 \cos(\omega_0 t)$; $p_y = p_0 \sin(\omega_0 t)$ avec $p_0 = -e a$

B.3.b $E_M = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k e a^2 = k e a^2 = m \omega_0^2 a^2 = m \omega_0^2 p_0^2 / e^2$ car $v = a \omega_0$ et $ke/m = \omega_0^2$

C.1.

$$\begin{aligned} \text{Maxwell - Ampère : } \text{rot}(\vec{B}) &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \text{Conservation du flux } \text{div}(\vec{B}) &= 0 \\ \text{Maxwell - Faraday : } \text{rot}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{Maxwell - Gauss } \text{div}(\vec{E}) &= 0 \end{aligned}$$

C.2.a Elle doit vérifier l'équation de propagation, déduite des équations de Maxwell :

Cette équation est vérifiée pour $k = \omega / c$; la direction de propagation est celle de l'axe $x'x$;

C'est une onde monochromatique rectiligne progressive

se propageant dans le sens de \vec{e}_x ; $\vec{k} = k \vec{e}_x$

$$\Delta \vec{E} - 1/c^2 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{avec } \mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$$

$$\text{soit } \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = 0$$

C.2.b

$\vec{B} = (E_0/c) \cos(\omega t - kx) \vec{e}_z$; (\vec{E} , \vec{B} , \vec{e}_x)
forment un trièdre direct.

C.2.c La direction de \vec{R} correspond à la direction de propagation de l'énergie ; le flux de \vec{R} à travers une surface S correspond à l'énergie transmise par unité de temps à travers cette surface. Son unité est le watt par m² (W.m⁻²).

$$\vec{R} = \epsilon_0 c E_0^2 \cos^2(\omega t - kx) \vec{e}_x ; \quad \langle \vec{R} \rangle = (\epsilon_0 c E_0^2 / 2) \vec{e}_x$$

C.3 $P_0 = \epsilon_0 c S E_0^2 / 2$; $E_0 = 8,7 \times 10^3$ V/m

C.4.a Le champ garde une amplitude constante E_0 ; Le vecteur \vec{E} tourne autour de l'axe Ox avec une vitesse angulaire ω .

C.4.b

$$\vec{B} = E_0/c [\cos(\omega t - kx) \vec{e}_z - \sin(\omega t - kx) \vec{e}_y] ; \quad \vec{R} = \epsilon_0 c E_0^2 \vec{e}_x$$

Le vecteur de Poynting indépendant du temps et de x : $\vec{R} = \langle \vec{R} \rangle = \epsilon_0 c E_0^2 \vec{e}_x$

D.1 Le dipôle est assimilé à deux charges (+q, -q) situé à une distance d. Le courant qui circule entre les deux charges est équivalent à un élément de courant $\ell \cdot dq/dt \vec{e}_z = dp/dt \vec{e}_z$. Tout plan passant par l'axe Oz est un plan de symétrie pour le système.

Le champ électrique est dans ce plan (E_r et E_θ) et le champ \vec{B} créé est perpendiculaire à ce plan (B_ϕ).

D.2 Ce n'est pas une onde plane puisque l'amplitude des champs dépend de r et de θ . On peut la qualifier de quasi-plane car \vec{E} et \vec{B} sont perpendiculaires, transversaux et le rapport de leur amplitude est $E/B = c$.

D.3

$$\vec{R} = \frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\omega^4 \sin^2 \theta p_0^2}{r^2} \cos^2[\omega(t - r/c)]$$

$$\vec{e}_r \quad \langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\omega^4 \sin^2 \theta p_0^2}{r^2} \vec{e}_r$$

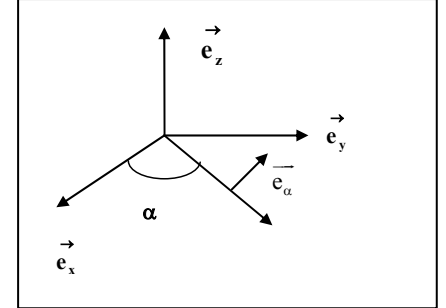
D.4 La puissance moyenne rayonnée est :

$$P_R = \iint_S \langle \vec{R} \rangle \cdot \vec{e}_r r^2 \sin \theta d\varphi d\theta \text{ soit}$$

$$P_R = \frac{\omega^4 \cdot p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}$$

E. Rayonnement de l'électron de l'atome d'hydrogène de Thomson

E.1 C'est une onde plane monochromatique polarisée rectilignement.



$$\vec{E} = \left\{ \frac{-\omega^2 \sin \alpha \cdot p_0}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \cos [\omega (t-r/c)] + \frac{\omega^2 \cos \alpha \cdot p_0}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \sin [\omega (t-r/c)] \right\} \vec{e}_\alpha$$

$$\vec{E} = \frac{\omega^2 p_0}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \sin [\omega (t-r/c) - \alpha] \vec{e}_\alpha$$

E.2

En P, le dipôle p_x crée un champ

$$E_x = \frac{\omega^2 p_0}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \cos [\omega (t-r/c)] \vec{e}_x$$

En P, le dipôle p_y crée un champ

$$E_y = \frac{\omega^2 p_0}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \sin [\omega (t-r/c)] \vec{e}_y$$

Le champ \vec{E} en P est donc une onde circulaire les composantes E_x et E_y ont la même amplitude et sont déphasées de $\pi/2$.

E.3.a

$$P_R = \frac{\omega^4 \cdot p_0^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \text{ or } E_M = m \omega^2 p_0^2 / e^2$$

Si E_M décroît alors $|p_0|$ diminue et a diminue aussi.

E.3.b $-dE_M/dt = E_M/\tau$ avec $\tau = 6m \pi \epsilon_0 c^3 / \omega^2 e^2$; $E_M = E_0 \exp(-t/\tau)$

E.3.c A.N : $t = 8,5 \cdot 10^{-9} \text{ s} \gg T_0 = 1,45 \cdot 10^{-15} \text{ s}$

L'approximation qui admet que l'énergie décroît lentement est valable. C'est le modèle classique de l'électron qui est à rejeter !

F. Diffusion Rayleigh

F.1

$$\vec{d}^2 \vec{r} / dt^2 + k \vec{e} \vec{r} = -e \vec{E}$$

En projection sur l'axe z : on obtient l'équation différentielle du mouvement suivant z.
On néglige évidemment le poids et la force de Lorentz $-e(\vec{v} \wedge \vec{B})$ car $E/B = c$.

$$\ddot{z} + \omega^2 z = (-e/m) E_0 \cos(\omega t - kx)$$

$$\begin{aligned} \text{F.2.a } z &= [e / (m (\omega_0^2 - \omega^2))] E_0 \cos(\omega t - kx) \\ \text{F.2.b } p_z &= [e^2 / (m (\omega_0^2 - \omega^2))] E_0 \cos(\omega t - kx) \\ &\text{avec } p_0 = e^2 E_0 / (m (\omega_0^2 - \omega^2)) \\ \text{F.3 } P_R &= \frac{\omega^4 \cdot p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{\omega^4 \cdot e^4 E_0^2}{12\pi\epsilon_0 m^2 c^3 (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \\ \text{F.4 } P_R &= \frac{\omega^4 e^4 P_i}{6\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4 S (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \\ \text{F.5.a } P_i(x) - P_i(x+dx) &= NS dx P_R \end{aligned}$$

$NSdx$ atomes diffusent de l'énergie dans ce volume Sdx : $N \cdot S \cdot P_R = -dP_i / dx$

$$\begin{aligned} dP_i/dx &= -P_i / \ell ; \\ \ell &= \frac{6\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}{N\omega^4 \cdot e^4} ; \end{aligned}$$

ℓ s'exprime en mètre d'après l'équation différentielle.

F.5.b ;

$$\ell = \frac{6\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4 \cdot \omega_0^4}{N\omega^4 \cdot e^4}$$

AN $\ell = 1500 (\lambda / \lambda_1)^4$ en m , $\ell_R = 2790$ km , $\ell_B = 174$ km

F.5.c La lumière diffusée est plus riche en radiations bleu qu'en radiation rouge

$$P_R(B)/P_R(R) = (\lambda_R / \lambda_B)^4$$

Pour l'absorption, ℓ est proportionnelle à λ^4 : c'est le rouge qui est le moins absorbé que le bleu . Le soir le soleil couchant est rouge car la lumière traverse une plus grande couche d'atmosphère .

Effet Zeemann

$$G.1 \quad m \cdot d\vec{v} / dt = -m \omega_0^2 \vec{OP} - e \vec{v} \wedge \vec{B}$$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -2 \Omega \dot{y} \quad \ddot{y} + \omega_0^2 y = +2 \Omega \dot{x} \quad ; \quad \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0$$

$$G.2 \quad z(t) = a \cdot \sin \theta \cdot \cos \omega_0 t.$$

$$G.3.a \quad Z = x + iy \quad Z'' - 2i \Omega Z' + \omega_0^2 Z = 0$$

$$G.3.b \quad \Delta' = -(\Omega^2 + \omega_0^2) \approx -\omega_0^2 \quad Z(t) = \exp(i \Omega t) [z_1 \exp(i \omega_0 t) + z_2 \exp(-i \omega_0 t)]$$

$$t=0 : Z = -ia \cos \theta \quad ; \quad dZ/dt = \omega_0 a$$

$$Z(t) = (ia/2) e^{i\Omega t} [(1 - \cos \theta) e^{-i\omega_0 t} - (1 + \cos \theta) e^{i\omega_0 t}]$$

$$G.3.c \quad x = a/2 [(1 + \cos \theta) \sin(\Omega + \omega_0)t - (1 - \cos \theta) \sin(\Omega - \omega_0)t]$$

$$y = a/2 [-(1 + \cos \theta) \cos(\Omega + \omega_0)t + (1 - \cos \theta) \cos(\Omega - \omega_0)t]$$

G.3.d Donc le mouvement est la superposition :

- d'un mouvement sinusoïdal de pulsation ω_0 le long de Oz ;
- d'un mouvement circulaire de pulsation $(\Omega + \omega_0)$ et d'amplitude $a/2 (1 + \cos \theta)$ (sens direct)
- d'un mouvement circulaire d'amplitude $a/2 (1 - \cos \theta)$ et de pulsation $(\omega_0 - \Omega)$ (sens rétrograde)

$$G.3.e \quad p_z = -e \cdot a \sin \theta \cos \omega_0 t$$

$$p_x = -e \cdot x = -ea/2 [(1 + \cos \theta) \sin(\Omega + \omega_0)t - (1 - \cos \theta) \sin(\Omega - \omega_0)t]$$

$$p_y = -e \cdot y = -e a/2 [-(1 + \cos \theta) \cos(\Omega + \omega_0)t + (1 - \cos \theta) \cos(\Omega - \omega_0)t]$$

G.4 On se place donc sur l'axe Oz. Le mouvement selon Oz ne rayonne pas de l'énergie.

- Le mouvement de pulsation $\omega_0 + \Omega$ émet une onde polarisée circulairement donc de fréquence $\nu_0 + \Delta \nu$
 - Le mouvement de pulsation $\omega_0 - \Omega$ émet une onde polarisée circulairement donc de fréquence $\nu_0 - \Delta \nu$
- $$\Delta \nu = \Omega / 2 \pi = eB_0 / 4 \pi m \quad \Delta \nu = 1,4 \cdot 10^9 \text{ Hz} \quad ; \quad \Delta \nu / \nu_0 = 2 \cdot 10^{-6}$$

G.5 On se place dans le plan xOy.

- Le mouvement selon Oz émet une onde polarisée rectilignement suivant Oz, de pulsation ω_0 .
- Le mouvement circulaire de pulsation $\omega_0 + \Omega$ émet une onde polarisée rectilignement dans le plan xOy de pulsation $\omega_0 + \Omega$.
- Le mouvement circulaire de pulsation $\omega_0 - \Omega$ émet une onde polarisée rectilignement dans le plan xOy de pulsation $\omega_0 - \Omega$.

L'onde émise est une superposition de trois ondes polarisées rectilignement de fréquences :

$$\nu_0, \nu_0 + \Delta \nu \text{ et } \nu_0 - \Delta \nu.$$

H .Détermination des raies dues à l'effet Zeeman

H.1.a Avec une source ponctuelle ,on obtient des franges non localisées

Dans l'interféromètre de Michelson avec une source ponctuelle réalisée avec un laser et un objectif de microscope :

Miroirs perpendiculaires : sources secondaires situées sur l'axe de symétrie ; anneaux non localisées

Miroirs à égales distances mais inclinés : sources secondaires décalées franges non localisées
Exemples de dispositif à division de front d'onde : les miroirs de Fresnel, fentes d'Young

Avec une source étendue les franges non localisées se brouillent .

Par division d'amplitude , on obtient alors des franges localisées sur des surfaces.

Dans le cas de l'interféromètre de Michelson

Miroirs parallèles équivalent à une lame d'air : anneaux d'égal inclinaisons localisés à l'infini.

Miroirs équivalent à un coin d'air : franges rectilignes localisées au voisinage des miroirs (pour le Michelson : sur les miroirs ou à l'infini)

H.1.b La différence de marche entre les ondes qui interfèrent doit être inférieure à la longueur de cohérence pour avoir un bon contraste .

H.2.a On observe la teinte plate.

H.2.b Le diaphragme permet de se placer dans les conditions de l'optique de Gauss.

H.3.a

Si M'_2 est le symétrique de M_2 par rapport à la séparatrice, alors , pour un rayon quelconque tel que (1), les trajets réels : KM et MN sont égaux aux trajets symétriques : KM' et $M'N$. On peut remplacer le miroir M_2 par son symétrique M'_2 et constater alors que l'interféromètre est équivalent à une lame d'air d'épaisseur e , distance entre M_1 et M'_2 .

Les réflexions sur les faces de la lame créent des rayons réfléchis parallèles qui interfèrent à l'infini. Les franges sont observées dans le plan focal image de la lentille d'observation.

Les éléments de symétrie du problème permettent de préciser que les franges seront de révolution autour de Oy. Ce sont donc des anneaux.

H.3.b La différence de marche (2) - (1) est

pour des angles i petits .

δ est une fonction décroissante de i .

$$\delta = 2e \cos i \approx 2e \left(1 - \frac{i^2}{2}\right)$$

$$p_0 = \frac{2e}{\lambda}$$

Au centre de l'écran ($i = 0$) l'ordre d'interférence est :

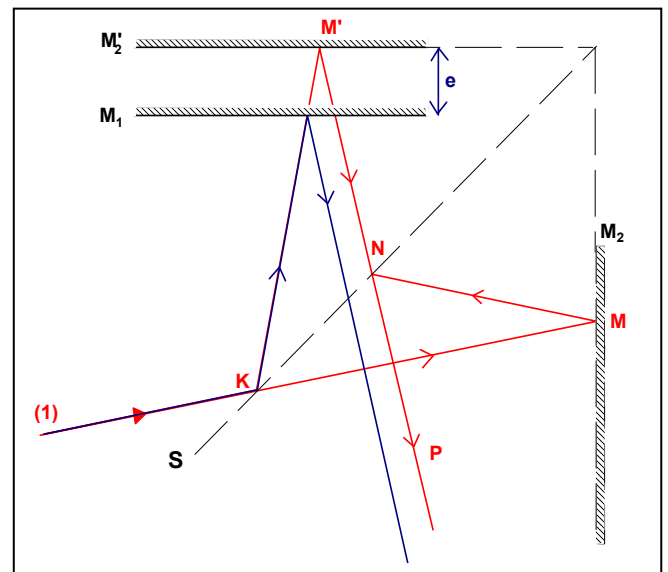
C'est la valeur maximale de p !

Le premier anneau brillant a pour ordre : $p_1 = E(p_0)$

Pour cet anneau

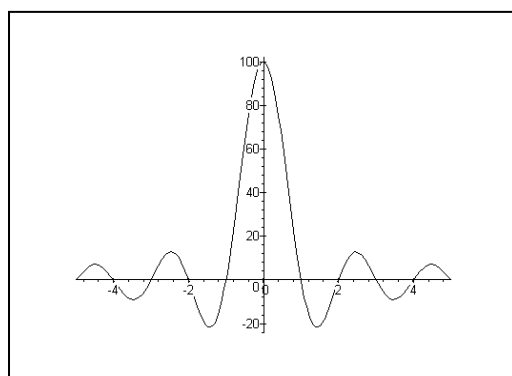
Avec les valeurs numériques données $p_0 = 4837,6$

$r_1 \approx 1,6$ cm

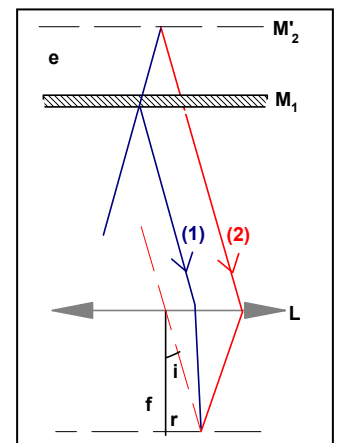


$$1 - i^2/2 = \frac{p_1}{p_0} \text{ son rayon est}$$

$$r_1 = f \cdot i = f \left[2 \frac{p_0 - E(p_0)}{p_0} \right]^{1/2}$$



C24



H.4.a. On a une multiplicité de systèmes d'interférences. L'intensité totale est :

$$I = \int_{\nu_1 - \Delta\nu}^{\nu_1 + \Delta\nu} \frac{I_0 d\nu}{\Delta\nu} \left[1 + \cos \frac{2\pi\delta}{c} \nu \right] = I_0 \left[1 + \text{sinc} \left(\frac{\pi\delta}{c} \Delta\nu \right) \cos \left(\frac{2\pi\delta}{c} \nu_0 \right) \right]$$

La visibilité est donc

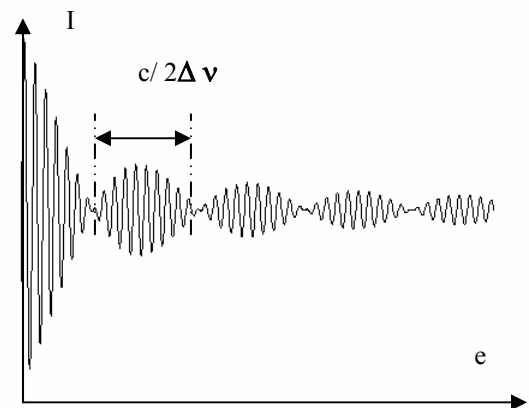
H.4.b

$$V = \left| \text{sinc} \left(\frac{\pi 2e}{c} \Delta\nu \right) \right| \quad \delta = 2e$$

V s'annule pour la première fois lorsque $2e = \frac{c}{\Delta\nu}$. La longueur de cohérence vaut $L_c = c / \Delta\nu = 2e$

H.5.a Le phénomène observé est la superposition de deux systèmes d'interférences ayant des interférences légèrement différents. Dans la position initiale il y a coïncidence: les franges brillantes de chaque système sont aux mêmes endroits. Dans la position finale il y a anticoincidence: les franges brillantes de l'un et les franges sombres de l'autre sont situées aux mêmes endroits.

L'intensité lumineuse est égale à :



$$I = 2I_0 \left(1 + \cos \nu_1 \frac{4\pi e}{c} \right) + 2I_0 \left(1 + \cos \nu_2 \frac{4\pi e}{c} \right) = 4I_0 \left[1 + \cos \left(\frac{4\pi e}{c} \Delta\nu \right) \cdot \cos \left(\nu_0 \frac{4\pi e}{c} \right) \right]$$

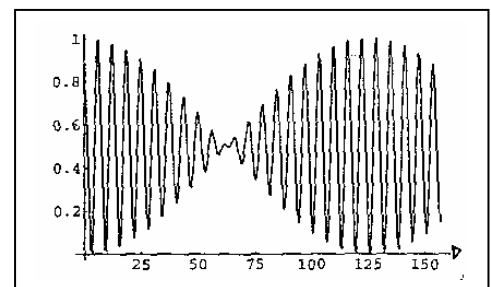
H.5.b

H.5.c Il n'y a plus de différence d'intensité entre les franges lorsque :

$$V = \cos \left(\frac{4\pi e \Delta\nu}{c} \right) = 0$$

c'est à dire pour $e = (2k+1)c / (8 \Delta\nu)$

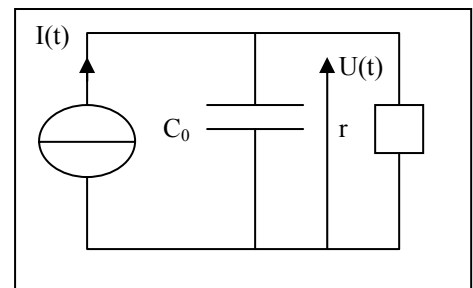
H.5.c En mesurant la position du miroir entre deux disparitions on a accès à $\Delta\nu$.



H.5.d Avec un Perot-Fabry, la précision sera meilleure.

G. Détection et Traitement du signal .

I.1.a $I = u/r + C du/dt$ pour $t > 0$



I.1.b $u(t) = r[1 - \exp(-t/\tau)]$ avec $\tau = rC_0$

Le temps de réponse à 5% :

$$\exp(-t_R/\tau) = 0,05 \quad t_R = 2,25 \text{ ns}$$

I.1.c On peut alors négliger le temps de réponse du détecteur ;

La tension $u(t)$ suit les variations de $I(t)$ $u(t) = r \cdot I(t)$ donc les variations de l'éclairement $E(t)$.

I.2.a

Appliquer la loi des noeuds en C et D . On obtient facilement $V_A - V_B = (2R'/R_0 + 1)(u_1 - u_2)$

I.2 b

A l'entrée de AO3 on applique la loi des noeuds en + et en - puis $V_+ = V_-$

$$(V_A R_2 + V_{S1} \cdot R_1) / (R_1 + R_2) = V_B R_4 / (R_4 + R_3)$$

$$V_{S1} = V_B (R_1 + R_2) (R_4 / R_1) / (R_4 + R_3) - V_A (R_2 / R_1)$$

Il suffit de prendre $R_4 R_1 = R_2 R_3$

$$V_{S1} = (R_2/R_1)(V_B - V_A)$$

I.2.c

Les AO 1 et 2 ont des impédances d'entrée infinies ; la tension $u = u_1 - u_2$ n'est pas perturbée .

L'ampli O3 est un soustracteur

L'ensemble est un amplificateur différentiel

I.3.a L'AO4 fonctionne à un montage non inverseur , de gain $\beta = (1 + R_5/R_6)$

$$V_{S2} = \beta V_{S1} ; \quad V_{S1} = -(R_2/R_1) (2R'/R_0 + 1) u(t)$$

I.3.b

Le filtre RC est un filtre passe haut qui supprime la composante continue.

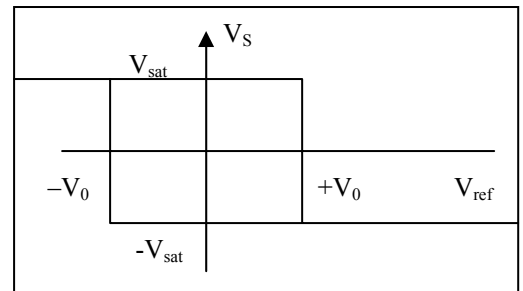
La fréquence de coupure du filtre est $f_c = 1/RC \ll f_D$ (du signal) pour que le signal ne soit pas déformé.

I.3.c Il fonctionne en comparateur à hystérésis

$$V_{Ref} = \pm V_{sat} R_7 / (R_7 + R_8) = \pm V_0$$

$$V_{ref} = \pm 0,01 V_{sat}$$

Ce comparateur va permettre de ne conserver que les maximums du signal et de supprimer le bruit qui peut se superposer au signal initial.



I.4 Les résistances R_9 et R_{10} jouent un rôle de diviseur de tension donc $V_S = V_{S4}/3$

La diode ne conserve que la partie positive du signal.

I.5 Le compteur compte 4464 impulsions correspondant à un déplacement $2e = 4464 \lambda_0$

$$\text{soit } \lambda_0 = 121,9 \text{ nm} ; \quad v_0 = 2,46 \cdot 10^{15} \text{ Hz} ; \quad \Delta v = c/4e = 2,8 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

J. Température dans un conducteur isolé thermiquement et parcouru par un courant d'intensité I.

J.1.a

$$\vec{j}_Q = -\lambda \text{ grad } T$$

λ conductivité thermique en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

$$J.1.b \quad dP_J = dR I^2 = (dx / s \gamma) I^2$$

$$J.1.c \quad -s dj/dx + I^2 / s \gamma = \rho c s \partial T / \partial t$$

J.1.d

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2}{\gamma s^2 \lambda} = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}$$

J.2.a En régime permanent, T ne dépend plus du temps :

$$\frac{d^2T(x)}{dx^2} = -K I^2 \text{ avec } K = 1/\gamma\lambda s^2$$

J.2.b $K = 10,42 \text{ K.m}^{-2}\text{A}^{-2}$

J.2.c $T(x) = -K I^2 L^2/2 [(x/L)^2 - x/L] + (T_2 - T_1) x/L + T_1$

J.2.d T(x) passe par un maximum pour : $x_{\max} = \Delta T / K I^2 L + L/2$

Il faut que $x_{\max} < L$ et donc $I^2 > 2 \Delta T / K L^2$.

J.2.e $I > I_1 = 4,38 \text{ A}$.

J.3.a $\lambda s \frac{d^2T}{dx^2} + dx I^2 / s \gamma - h I dT = 0$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2}{\gamma s^2 \lambda} - \frac{h I}{\lambda s} \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

J.3.b $I_2 = \gamma h s \Delta T / L$;

J.3.c $I_2 = 26,4 \text{ mA}$.

SESSION DE 2006

concours interne
de recrutement de professeurs agrégés
et concours d'accès à l'échelle de rémunération

section : sciences physiques

option physique et chimie

composition avec exercices d'application

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable, alpha-numérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Aucun document n'est autorisé.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

N.B. : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Données relatives à l'ensemble du sujet

Constantes physiques :

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

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques et masses molaires (g.mol^{-1}) :

Elément	H	O
Numéro atomique	1	8
Masse molaire	1,0	16,0

Unité :

Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

Données sur la molécule d'eau :

Angle entre les deux liaisons OH, $\widehat{\text{HOH}}$, noté α , $\alpha = 104,5^\circ$

Longueur de la liaison OH : $d_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$

Enthalpie standard de sublimation de la glace III : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide à 298 K : $\mu = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Données sur la molécule de cyclohexane :

Densité par rapport à l'eau du cyclohexane liquide à 298 K : $d = 0,779$

Masse molaire du cyclohexane : $M = 84,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Données sur quelques solvants :

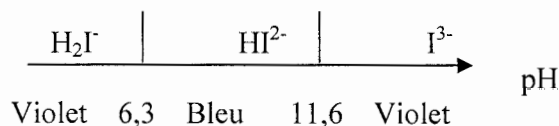
Solvant	Permittivité relative ϵ_r	Moment dipolaire en D
H ₂ O	78,4	1,85
Benzène	2,28	0
Acide acétique	6,15	1,71

Constantes d'acidité à 298 K :

a) Acide éthylènediaminetétraacétique : H₄Y de pK_{ai} : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3

b) Couple NH₄⁺(aq) / NH₃(aq) : $pK_a = 9,2$

c) NET : Noir Eriochrome T, triacide dont une partie du diagramme de prédominance est le suivant :



Constantes de dissociation à 298 K :

a) Ligand Y⁴⁻

	[MgY] ²⁻	[CaY] ²⁻	[NiY] ²⁻	[HgY] ²⁻
pK _d	8,7	10,7	18,6	21,0

b) Ligand I³⁻ du NET :

	[CaI] ⁻	[MgI] ⁻	[NiI] ⁻
pK _d	5,4	7,0	21

On précise que [MgI]⁻ et [CaI]⁻ sont de couleur rouge violacé.

Enthalpie standard de dissociation de liaison à 298 K, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$:

liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
$\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	411	358	743	346	460

Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$:

Corps	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	41,6	52,2	43,9	44,0

Température d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar :

	Cyclohexane	Acide éthanoïque	Pentan-1-ol	Acétate d'amyle	eau
$T_{\text{eb}}(\text{K})$	353,8	390,9	410,3	403,2	373,0

Potentiel standard à 298 K et à pH = 0 :

couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$	$E^\circ = 0,86 \text{ V}$
couple $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$E^\circ = 0,96 \text{ V}$

Vibrations de quelques liaisons dans le moyen infrarouge :

3600 cm^{-1}	OH (alcool, phénol) libre
$3000 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$	OH (alcool, phénol) lié
$3000 \text{ cm}^{-1} - 3100 \text{ cm}^{-1}$	CH aromatique ou éthylénique
$2900 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$	CH aliphatique
$2700 \text{ cm}^{-1} - 2900 \text{ cm}^{-1}$	CH (aldéhyde)
$1650 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$	C=C
$1450 \text{ cm}^{-1} - 1600 \text{ cm}^{-1}$	C=C aromatique
$1650 \text{ cm}^{-1} - 1730 \text{ cm}^{-1}$	C=O (aldéhyde et cétone)
$1250 \text{ cm}^{-1} - 1420 \text{ cm}^{-1}$	CO (alcool)

Le sujet comporte deux parties indépendantes :

Partie A : Autour de l'eau

Partie B : Chimie organique

Partie A : Autour de l'eau

L'eau est présente dans tout le cosmos, sous forme de glace ou de vapeur. La Terre est la seule planète du système solaire à posséder de l'eau liquide.

Nantie de propriétés originales, présente sur Terre depuis sa formation, en mouvement permanent entre ses différents réservoirs, indispensable à l'éclosion de la vie et à son maintien au sein des écosystèmes aquatiques et sur les continents, nécessaire à nombre d'activités et de réalisations humaines, l'eau est une substance essentielle à la survie et au développement de l'humanité. Ses usages se sont d'ailleurs intensifiés et les volumes d'eau utilisés par l'homme ont décuplé depuis le début du XX^e siècle.

Les différentes parties (1 à 4) sont indépendantes

1 La molécule d'eau

1.1 Architecture moléculaire

- 1.1.1 Donner la définition du numéro atomique d'un élément.
- 1.1.2 Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans leur état fondamental.
- 1.1.3 Enoncer :
 - 1.1.3.1 la règle de Klechkowski,
 - 1.1.3.2 la définition générale des électrons de valence,
 - 1.1.3.3 la définition du schéma de Lewis d'un atome et représenter celui des atomes d'oxygène et d'hydrogène.
- 1.1.4 Peut-on parler de radical pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ? Même question pour l'atome d'oxygène dans son état fondamental.
- 1.1.5 Symboliser les isotopes naturels de l'élément hydrogène.
- 1.1.6 Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'eau.
- 1.1.7 Rappeler le raisonnement sur lequel repose le modèle de Gillespie (VSEPR) et appliquer la méthode VSEPR à la détermination de la géométrie de la molécule d'eau. Commenter la valeur de l'angle entre les deux liaisons OH.

1.2 L'eau solvant

- 1.2.1 Le moment dipolaire expérimental de la molécule d'eau, noté $P_{\text{H}_2\text{O}}$, vaut 1,85 D.
 - 1.2.1.1 Proposer une expérience facilement réalisable devant les élèves permettant de mettre en évidence ce moment dipolaire.

©

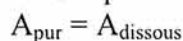
- 1.2.1.2 Caractériser les vecteurs moment dipolaire des liaisons O-H à partir de la valeur expérimentale du moment dipolaire de la molécule d'eau. En déduire le pourcentage de caractère ionique, δ , de cette liaison.
- 1.2.2 Quel que soit le type de molécules envisagées, il existe entre elles des forces intermoléculaires appelées forces de van der Waals. Donner un ordre de grandeur de la valeur de l'énergie associée. On distingue communément sous cette appellation trois types d'interactions, les citer. Parmi ces trois interactions, une seule est systématiquement présente, dire laquelle et justifier. Les forces de van der Waals sont elles attractives ou répulsives ?
- 1.2.3 On donne ci-dessous un tableau présentant les masses molaires M , les températures d'ébullition T_{cb} sous $P^\circ = 1$ bar, pour les séries de composés hydrogénés des éléments des colonnes 15, 16, 17 de la classification périodique.

Colonne 15	M (g.mol ⁻¹)	T _{cb} (°C)	Colonne 16	M (g.mol ⁻¹)	T _{cb} (°C)	Colonne 17	M (g.mol ⁻¹)	T _{cb} (°C)
NH ₃	17	-33	H ₂ O	18	100	HF	20	19
PH ₃	34	-87	H ₂ S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH ₃	78	-55	H ₂ Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH ₃	131	-17	H ₂ Te	130	-2	HI	128	-35

Interpréter brièvement ces données expérimentales. Donner la définition d'une liaison hydrogène et préciser l'ordre de grandeur de la valeur de l'énergie qui lui est associée.

- 1.2.4 Solubilisation d'un composé dans un solvant.

La réaction de solubilisation d'un composé A (solide, liquide ou gazeux) dans un solvant S peut être modélisée par l'équation suivante :



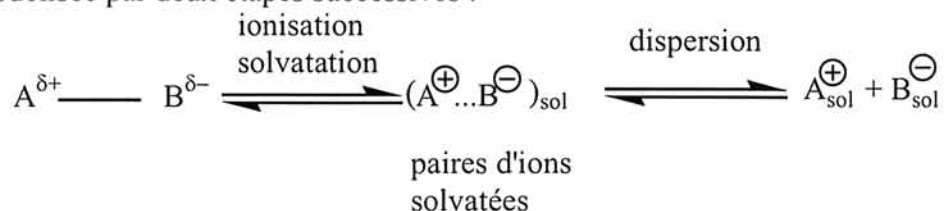
- 1.2.4.1 Comparer qualitativement, en justifiant votre réponse la solubilité du diiode dans les solvants suivants :

solvant	eau	benzène
solubilité (g/L)	0,3	140

- 1.2.4.2 Comparer qualitativement, en justifiant votre réponse la solubilité du saccharose dans l'eau et dans le benzène.

- 1.2.5 Solvolyse d'une molécule polaire.

Soit une molécule polarisée A^{δ+}-B^{δ-}. La mise en solution de A-B peut être modélisée par deux étapes successives :



- 1.2.5.1 Donner la définition d'une solvolyse.

- 1.2.5.2 Un étudiant propose, pour mettre en évidence les caractéristiques des solvants mises en jeu dans l'étape d'ionisation solvatation, les assertions suivantes :
- Plus le moment dipolaire du solvant est élevé, plus il est ionisant.
 - Plus la polarisabilité du solvant est élevée, moins il est ionisant.
 - Les solvants bases de Lewis solvatent bien les ions.
- Préciser si les affirmations précédentes sont justes et les corriger éventuellement.
- 1.2.5.3 Quelle est la caractéristique du solvant mise en jeu dans l'étape de dispersion ? Justifier.
- 1.2.5.4 Préciser tous les qualificatifs que l'on donne aux solvants eau et acide acétique. Comparer les solutions de $A^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ dans l'eau et dans l'acide acétique. Expliciter le mode d'action du solvant eau dans la solubilisation de $A^{\delta+}-Cl^{\delta-}$.
- 1.2.5.5 Rappeler la définition d'un réactif nucléophile. Comparer les notions de basicité au sens de Lewis et de nucléophilie.
- 1.2.5.6 Comparer le pouvoir nucléophile des molécules ou ions suivants :
- a) H_2O ; HO^-
 - b) HO^- dans le méthanol ; CH_3O^- dans le méthanol
 - c) HO^- dans le 2-méthylpropan-2-ol ; $(CH_3)_3CO^-$ dans le 2-méthylpropan-2-ol.
- 1.2.5.7 Justifier que l'ion I^- soit un meilleur nucléophile que l'ion HO^- dans l'éther.

1.3 Structure de l'eau glace

- 1.3.1 L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques, l'objet de cette partie est l'étude de la glace III, variété stable pour des pressions supérieures à 3×10^3 bar. Les atomes d'oxygène forment une structure de type diamant. Les atomes d'hydrogène s'alignent entre les atomes d'oxygène les plus proches. La distance d_1 la plus courte entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène vaut 100 pm. On note d_2 la distance la plus longue. Le paramètre de maille, noté a , vaut 637 pm. La structure de type diamant est une maille cubique à face centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques de façon alternée.
- 1.3.1.1 Représenter dans l'espace la maille élémentaire de la glace III en faisant figurer tous les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène seulement pour un atome d'oxygène situé dans un site tétraédrique.
 - 1.3.1.2 A quelle famille de cristaux la glace appartient-elle ? Quelles sont les forces qui assurent la cohésion du cristal ?
 - 1.3.1.3 Déterminer la valeur de la distance d_2 .
 - 1.3.1.4 Déterminer la valeur de la masse volumique de la glace III.
 - 1.3.1.5 Dédire des données de l'énoncé la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène dans la glace III.
- 1.3.2 Est-ce que la température de congélation de l'eau diminue ou augmente lorsque la pression augmente ? Justifier.

2 Dosage du calcium ou du magnésium dans une solution aqueuse

2.1 Préparation d'une solution tampon ammoniacal

- 2.1.1 Donner la définition d'une solution tampon acido-basique et préciser ses propriétés.
- 2.1.2 Donner la définition du pK_a d'un couple acido-basique puis l'appliquer aux couples de l'eau.
- 2.1.3 Donner une définition précise du pH en indiquant la signification de tous les termes utilisés. Justifier la définition proposée aux élèves au niveau d'une classe de l'enseignement secondaire.
- 2.1.4 A partir d'une solution d'ammoniac et d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer les volumes d'acide, V_a , et de base, V_b , nécessaires à la réalisation de $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,5$.

2.2 Dosage du magnésium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de magnésium. Le mode opératoire suivant est proposé.

Mode opératoire 1

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (noté EDTA) de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au $1/20$ de cm^3 .

Dans un bécher, verser :

- une prise d'essai de $V_1 = 25,00 \text{ cm}^3$ de la solution de nitrate de magnésium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal $\text{pH} \approx 9,5$
- $0,1 \text{ g}$ de NET dans NaCl (une pointe de spatule)

Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{e1} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

- 2.2.1 Ecrire la formule semi-développée de l'acide éthylènediaminetétraacétique.
- 2.2.2 Pourquoi utilise-t-on le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique dans le dosage proposé ?
- 2.2.3 Quelle est la particularité du ligand Y^{4-} ? Donner la géométrie du complexe $[\text{MgY}]^{2-}$.
- 2.2.4 Définir succinctement la notion de réaction prépondérante.
- 2.2.5 Ecrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu dans le bécher, avant l'ajout d'EDTA, pendant l'ajout d'EDTA avant l'équivalence, puis celle qui permet de visualiser l'équivalence et préciser à chaque fois les espèces colorées présentes ainsi que leur couleur. On rappelle que l'EDTA est sous la forme H_2Y^{2-} dans la burette.
- 2.2.6 Comment visualise-t-on l'équivalence ?
- 2.2.7 Un professeur propose à ses élèves les quelques expériences en tube à essais décrites dans un tableau consigné en annexe, à rendre avec la copie. Achever de remplir le tableau. Interpréter ces expériences et montrer leur intérêt.

- 2.2.8 Définir la notion d'équivalence lors d'un dosage quelconque.
- 2.2.9 Un élève a consigné dans sa copie les résultats de ses mesures de la façon présentée ci-après.

Extrait d'une copie :

V_{e1} (cm ³)	10,30	10,4
-----------------------------	-------	------

Volume retenu : $V_{e1} = 10,35$

Concentration retenue : $C_1 = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$

Proposer toutes les annotations que vous seriez susceptible de porter sur sa copie. La partie théorique afférente au sujet a été rédigée au préalable, seule la partie résultat est donc à considérer.

- 2.2.10 Peut-on doser une solution d'ion nickel Ni^{2+} par cette méthode et avec cet indicateur ? Justifier votre réponse.
- 2.2.11 La solution tampon préparée à la question 2.1.4 a un pouvoir tampon $\beta = 7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Est-elle adaptée au dosage proposé ? Justifier votre réponse.

2.3 Dosage du calcium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de calcium. Deux modes opératoires sont proposés.

Mode opératoire 2

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au 1/20 de cm³.

Dans un bécher, verser :

- $V_2 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution de nitrate de calcium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal de $\text{pH} \approx 9,5$
- 10 gouttes de solution d'ion $[\text{MgY}]^{2-}$
- une pointe de spatule de NET

Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{e2} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

- 2.3.1 Ecrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu successivement au cours de l'ajout des réactifs dans le bécher puis au cours du dosage, en justifiant l'ordre proposé. On suppose que le NET est introduit en défaut par rapport à $[\text{MgY}]^{2-}$.
- 2.3.2 Montrer que l'introduction de $[\text{MgY}]^{2-}$ ne perturbe pas le dosage. Pourquoi parle-t-on de dosage par substitution ?
- 2.3.3 Un élève a trouvé les résultats consignés ci-dessous.

V_{e2} (cm ³)	10,30	10,50
-----------------------------	-------	-------

Le dosage ayant une précision évaluée à 1%, ces mesures sont-elles concordantes ? Justifier.

- 2.3.4 Calculer la concentration molaire volumique en ion calcium Ca^{2+} .

- 2.3.5 Justifier, compte tenu du document 1, la nécessité d'introduire dans le milieu les ions $[\text{MgY}]^{2-}$.

Mode opératoire 3

Dans un bécher introduire :

- $V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution S de nitrate de calcium
- environ 25 cm^3 de tampon ammoniacal molaire à $\text{pH} \approx 9,5$
- une goutte de complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$
- environ 100 mL d'eau permutée.

Installer une électrode au calomel saturé et une électrode à cupule de mercure.

Remplir la burette au $1/20$ de cm^3 avec la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tracer les variations de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes en fonction du volume d'EDTA disodique versé.

Repérer le volume équivalent en utilisant une courbe dérivée. Soit V_{e3} le volume équivalent.

2.3.6 Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

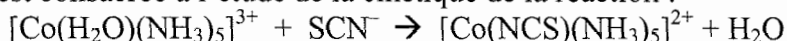
2.3.7 Exprimer le potentiel de Nernst E pris par l'électrode indicatrice choisie. Justifier que l'on puisse considérer que la concentration en $[\text{HgY}]^{2-}$ soit constante au cours du dosage. Montrer que dans les conditions de l'expérience, le potentiel E est fonction de la concentration en ions Y^{4-} .

2.3.8 En déduire que E est fonction du rapport $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$. Dessiner alors, en la justifiant mais sans calcul, l'allure de la courbe obtenue.

2.3.9 Etablir la relation permettant de calculer la concentration molaire volumique en ions calcium.

3 L'eau ligand : étude cinétique d'un échange de ligand dans la sphère de coordination du cobalt III

Cette partie est consacrée à l'étude de la cinétique de la réaction :



Cette cinétique est suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 497 \text{ nm}$, pour laquelle la différence entre les coefficients d'extinction molaire ϵ_1 et ϵ_2 respectivement des complexes $C_1 : [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ et $C_2 : [\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ est maximale. La longueur de la cuve utilisée est ℓ . On admet que cette réaction présente un ordre par rapport à chacun des réactifs.

Une première série de mesures est réalisée à 70°C pour une concentration initiale en aqua-complexe C_1 (sous forme de perchlorate) de $[C_1]_0 = 3,30 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration initiale en anion SCN^- de $[\text{SCN}^-]_0 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Absorbance A	0,228	0,266	0,302	0,337	0,379	0,400	0,441	0,461	0,482	0,620
t (min)	49,0	67,5	88,0	111,0	140,0	160,0	202,0	227,5	262,2	∞

L'absorbance A_∞ à t_∞ a été mesurée après chauffage à reflux de la solution pendant 2 h puis refroidissement et ajustement du volume.

- 3.1** Dans ces conditions expérimentales, que peut-on dire de l'ordre global apparent de la réaction, par rapport aux ordres partiels ?
- 3.2** Définir l'absorbance d'une solution. De quoi dépend-elle ? Rappeler la loi de Beer-Lambert. Préciser le nom et l'unité de chacune des grandeurs intervenant dans cette loi ainsi que ses conditions de validité.
- 3.3** Exprimer l'absorbance de la solution à un instant quelconque en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , $[C_1]$, $[C_2]$ et ℓ puis en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , $[C_1]$, ℓ et A_∞ .
- 3.4** Vérifier qu'un ordre global apparent égal à un est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. En déduire l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs et la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 70°C.

D'autres séries de mesures ont aussi été effectuées dans les mêmes conditions de température à partir des solutions suivantes préparées dans des fioles jaugées de 100 mL et complétées à 100 mL avec de l'eau déminéralisée :

Solution	1	2	3	4	5	6
Volume de solution de thiocyanate de sodium à 2,00 mol.L ⁻¹ (mL)	10,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
Volume de solution d'acide perchlorique à 0,5 mol.L ⁻¹ (mL)	2	2	2	2	2	2
Volume de solution de perchlorate de sodium à 2 mol.L ⁻¹ (mL)	30	20	15	10	5	0
Quantité de matière de C ₁ (mol)	$3,30 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$

L'acide perchlorique est un acide fort, il n'interagit pas dans la réaction mais permet, par l'intermédiaire des protons libérés, d'éviter la dissociation des complexes.

La série de mesures exploitée à la question précédente correspond à la série effectuée à partir de la solution 2.

Les résultats pour la valeur de la constante de vitesse apparente observée sont les suivants :

Solution	1	2	3	4	5	6
k_{app} (s ⁻¹)	$4,23 \times 10^{-5}$		$1,02 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-4}$

- 3.5** Quel est le rôle de la solution de perchlorate de sodium ajoutée ?
- 3.6** Déduire de ces résultats l'ordre partiel de la réaction étudiée par rapport à l'autre réactif et la valeur de la constante de vitesse.

4 Influence de la quantité de matière de l'eau sur la position d'un équilibre d'estérification

4.1 Critère d'évolution d'un système hors équilibre

L'équation d'une réaction chimique associée à toute transformation chimique :



est notée avec le symbolisme mathématique suivant :

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad \text{où } \nu_i > 0 \text{ pour les produits et } \nu_i < 0 \text{ pour les réactifs}$$

- 4.1.1 Définir l'avancement ξ d'une transformation chimique.
- 4.1.2 Pour une évolution élémentaire d'un système fermé subissant une transformation chimique, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes, établir une relation entre la création d'entropie élémentaire δS_i et l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G(T, P, \xi)$. En déduire la condition d'évolution d'un système hors équilibre.

4.2 Expérience 1

On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanoïque (noté A) et 2,00 mol de pentan-1-ol (noté P). On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, 1,32 mol d'acétate d'amyle (noté E). On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

- 4.2.1 Nommer, en nomenclature systématique, l'ester obtenu.
- 4.2.2 Définir puis calculer la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.
- 4.2.3 A partir des données figurant en début d'énoncé, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification, à 298 K.
- 4.2.4 En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K.
- 4.2.5 Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.
- 4.2.6 L'équilibre étant réalisé, on ajoute à température et pression constante, 2,00 moles d'acide éthanoïque. Prévoir le sens d'évolution du système physicochimique et déterminer la composition à l'équilibre. Un raisonnement quantitatif est attendu.

4.3 Etude du diagramme binaire isobare liquide vapeur eau-cyclohexane

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document 2. On note B_1 l'eau, et B_2 le cyclohexane.

- 4.3.1 Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?
- 4.3.2 Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Que vaut la variance en ce point ? Interpréter la valeur trouvée.
- 4.3.3 Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60°C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M_1 , M_2 et M_3 .
- 4.3.4 Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à 80°C ? Quelle est la composition des phases en présence ?

- 4.3.5 On considère, à T et P, l'équilibre liquide-vapeur pour le constituant cyclohexane dans le domaine III.
- 4.3.5.1 Définir le potentiel chimique μ_i pour une espèce i et établir une relation entre μ_i , l'enthalpie molaire partielle h_i et l'entropie molaire partielle s_i du constituant i.
- 4.3.5.2 Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane, $\mu_2^V(T,P)$, dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction $\mu_2^{*V}(T,P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T et de x_2^V , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
- 4.3.5.3 Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.
- 4.3.5.4 Retrouver, pour une température T comprise entre 342,5 K et 353,8 K, et moyennant des approximations que l'on précisera, l'expression donnant l'évolution de la fraction molaire en cyclohexane dans la phase vapeur, x_2^V , en fonction de la température : $\ln(x_2^V) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right)$ avec T en Kelvin et où $\Delta_{\text{vap}}H_2^0$ représente l'enthalpie standard de vaporisation du cyclohexane et T_2^* la température d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar du cyclohexane pur.
- 4.3.5.5 Evaluer, à l'aide du diagramme fourni, l'enthalpie standard de vaporisation du cyclohexane.

4.4 Expérience 2

On introduit dans un réacteur 0,40 mole d'acide éthanoïque, 0,40 mole de pentan-1-ol en présence d'acide paratoluène sulfonique et un volume V de cyclohexane, sous $P^\circ = 1$ bar. Un entraînement à la vapeur du mélange réactionnel est réalisé. On supposera que l'acide éthanoïque, l'alcool et l'ester restent dans le ballon.

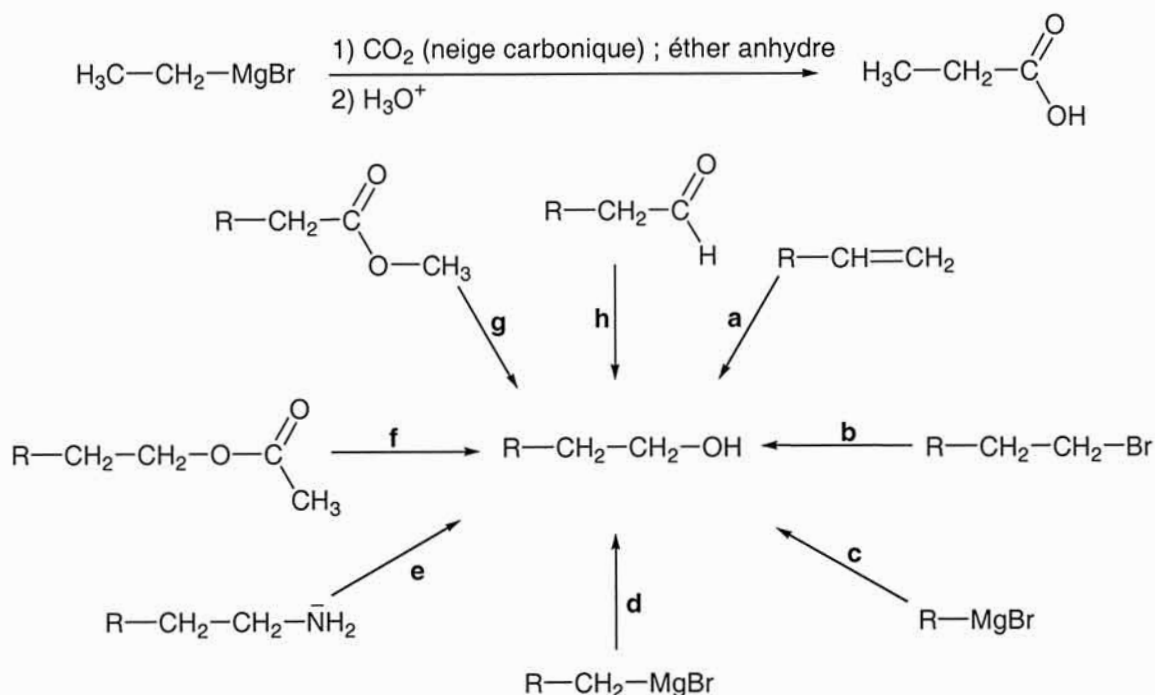
- 4.4.1 Proposer le schéma d'un montage utilisé pour l'entraînement à la vapeur.
- 4.4.2 Quel est le rôle de l'acide paratoluène sulfonique ? Représenter sa formule semi-développée.
- 4.4.3 Calculer le volume V minimal de cyclohexane à introduire pour éliminer toute l'eau susceptible de se former.
- 4.4.4 Préciser à partir du diagramme, comment évolue la composition du ballon et celle du distillat lors de l'entraînement à la vapeur. Quels intérêts présente une telle expérience ?
- 4.4.5 Le montage schématisé sur le document 3, montage à reflux équipé d'un décanteur Dean Stark, peut être proposé afin d'atteindre le même objectif que dans l'expérience précédente. Le volume de cyclohexane introduit dans le ballon est alors de 40 mL. Quel avantage présente ce montage par rapport au précédent ?

Partie B : Chimie Organique

Les différentes parties 5, 6 et 7 sont indépendantes

5 Interconversion de groupe fonctionnel conduisant à la synthèse d'un alcool primaire

5.1 Dans chacun des cas suivants, indiquer le ou les réactif(s) organique(s) ou inorganique(s) manquant(s). Indiquer également si la synthèse a lieu en une ou plusieurs étapes, et si nécessaire, dans quelles conditions expérimentales. On pourra s'inspirer du schéma suivant :

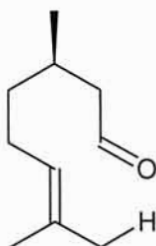


5.2 Proposer un mécanisme réactionnel pour la séquence c.

6 Deux exemples d'utilisation des énamines en synthèse organique

6.1 Protection du carbonyle

6.1.1 Le (+)citronellal a la structure suivante :



6.1.1.1 Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique ? Justifier la réponse en numérotant les substituants par ordre de priorité.

6.1.1.2 Quelle est la signification du symbole (+) ?

6.1.2 On envisage la formation d'un alcool par hydratation acido-catalysée de la double liaison carbone-carbone du (+)citronellal.

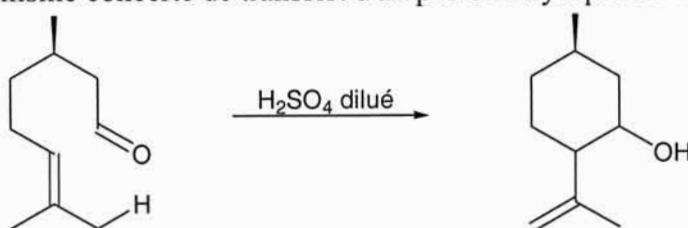
6.1.2.1 En représentant le citronellal par $R-CH=C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, indiquer le mécanisme de cette hydratation en catalyse acide.

6.1.2.2 Quelle est, en général, l'étape cinétiquement déterminante ?

6.1.2.3 Quel est le nom de la règle qui gouverne la régiosélectivité de la réaction ? L'énoncer.

6.1.2.4 Indiquer la formule topologique et le nom de l'alcool qu'on peut s'attendre à obtenir lors de l'hydratation acide du (+)citronellal.

6.1.3 En réalité, on ne peut procéder à l'hydratation du citronellal sans précaution, car en milieu acide dilué, le citronellal s'isomérise en pulégols par un mécanisme concerté de transfert d'un proton allylique sur le carbonyle :



6.1.3.1 Représenter le mouvement des électrons lors de cette transposition sigmatropique.

6.1.3.2 Combien d'isomères peut-on obtenir à partir du (+)citronellal ? Justifier.

6.1.3.3 Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre eux ? Justifier.

6.1.4 Pour éviter la formation des pulégols, il est donc nécessaire de protéger le carbonyle du citronellal avant de procéder à son hydratation. Pour réaliser cette

protection, on peut utiliser la morpholine :

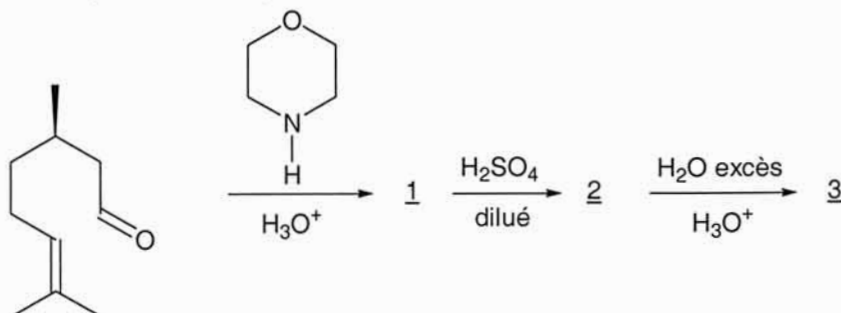
6.1.4.1 Dans le cas de l'action d'une amine secondaire sur un aldéhyde ou une cétone, la déshydratation du produit intermédiaire d'addition obtenu fait intervenir la mobilité d'un des atomes d'hydrogène portés par un atome de carbone en α du carbonyle de l'aldéhyde ou de la cétone, et conduit à une énamine.

Donner le mécanisme de la réaction entre la morpholine et le (+)citronellal

en catalyse acide. On pourra représenter le citronellal par $R'-CH_2-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$.

6.1.4.2 En milieu acide l'énamine se protone sur l'un des deux atomes de carbone doublement liés. Ecrire la formule semi-développée de cette forme protonée, et montrer qu'elle est stabilisée par résonance.

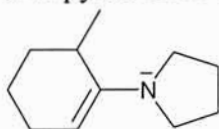
- 6.1.5 L'hydrolyse de l'énamine en milieu acide en présence d'un large excès d'eau régénère le carbonyle et donne la forme protonée de la morpholine. En résumé, les étapes de cette synthèse sont :



- 6.1.5.1 Indiquer les formules topologiques de 1, 2 et 3.
- 6.1.5.2 Comment nomme-t-on l'étape qui conduit à 1 et celle qui permet de passer de 2 à 3 ?
- 6.1.5.3 Sur les documents 4 et 5 figurent les spectres IR (infrarouge) du (+)citronellal et du produit 3. Dans ces deux spectres, indiquer la ou les bande(s) qui permet(tent) de confirmer l'hydratation du citronellal .

6.2 Alkylation régiosélective des énamines

- 6.2.1 L'énamine obtenue majoritairement par réaction entre la 2-méthylcyclohexanone et la pyrrolidine est la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine :



- 6.2.1.1 Quelle est la formule topologique de la pyrrolidine ?
- 6.2.1.2 Quelle est la formule topologique de l'autre énamine qui pourrait être obtenue ? La nommer.
- 6.2.1.3 La conjugaison entre le doublet non-liant de l'atome d'azote et la liaison π entre les deux atomes de carbone favorise la coplanéité de certaines liaisons. Indiquer quelles sont ces liaisons.
- 6.2.1.4 Justifier l'obtention préférentielle de l'une de ces deux énamines.
- 6.2.2 Alkylation de l'énamine
- 6.2.2.1 Quels sont les sites nucléophiles de la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine ? Justifier.
- 6.2.2.2 En synthèse organique, on peut mettre à profit la nucléophilie d'un des atomes de carbone de l'énamine pour l'alkyler par des agents alkylants suffisamment réactifs comme par exemple les halogénures benzyliques ou allyliques. Quel est le produit majoritairement obtenu par action du 3-bromoprop-1-ène sur la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine ?
- 6.2.2.3 Quels sont les produits obtenus après hydrolyse acide avec régénération de la fonction cétone ?
- 6.2.2.4 On aurait pu envisager l'alkylation directe de la 2-méthylcyclohexanone par le même dérivé halogéné, en milieu basique.
- 6.2.2.4.1. Indiquer le mécanisme de la réaction.
- 6.2.2.4.2. Quels sont les avantages de la méthode utilisant l'énamine ?

7 Synthèse d'un agent anticonvulsivant : la 5,5'-diphénylhydantoïne ou phénantoïne ou phénytoïne

Ce composé, découvert par le chimiste allemand Justus Liebig en 1838 possède des propriétés médicinales restées ignorées pendant une centaine d'années. Avec le phénobarbital, c'est l'un des médicaments les plus utilisés pour le traitement de l'épilepsie. On se propose ici d'étudier quelques aspects d'une des synthèses possibles de ce composé à partir du benzaldéhyde :

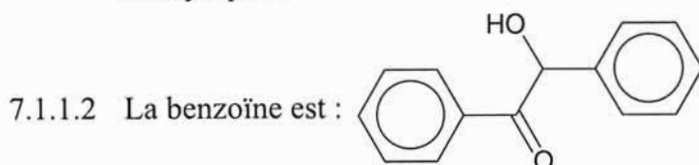


7.1 Etude de la première étape : réaction de benzoïnation

Un protocole opératoire est proposé : une quantité de 1,5 g (23 mmol) de cyanure de potassium est dissoute dans 15 mL d'eau dans un ballon de 100 mL. On ajoute 30 mL d'éthanol puis 15 mL (15,6 g ; 0,147 mol) de benzaldéhyde fraîchement distillé. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau et le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. On laisse refroidir à température ambiante puis on plonge dans un bain de glace. Après précipitation, on filtre et lave le précipité avec deux fois 15 mL d'éthanol glacé puis à l'eau et on sèche. Si le produit n'est pas pur, (température de fusion : 135°C), il peut être recristallisé dans le méthanol.

7.1.1 Equation de la réaction et mécanisme.

7.1.1.1 Les ions cyanure CN^- sont-ils introduits en quantité stœchiométrique ou catalytique ?



Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom de la benzoïne en nomenclature systématique.

7.1.1.3 La première partie du mécanisme est un processus équilibré qui commence par l'addition nucléophile de l'ion cyanure sur le benzaldéhyde. L'anion obtenu subit une prototropie qui conduit réversiblement à un carbanion, stabilisé par résonance avec le noyau benzénique et la fonction nitrile.

Schématiser cette partie du mécanisme réactionnel et écrire les formules mésomères du carbanion.

7.1.1.4 Le mécanisme se poursuit avec une addition nucléophile de ce carbanion sur une autre molécule de benzaldéhyde, puis, après une réaction acide-base intramoléculaire, par l'élimination de l'ion cyanure dans la dernière étape qui conduit à la benzoïne. Schématiser cette dernière partie du mécanisme réactionnel.

7.1.2 Protocole opératoire

7.1.2.1 Le cyanure de potassium est un poison dont la DL_{50} est 10 mg/kg pour le rat. Que signifie DL_{50} ? Pourquoi est-ce un poison ?

- 7.1.2.2 Que peut contenir un flacon de benzaldéhyde dont l'ouverture n'est pas récente ? Quel risque particulier y aurait-il ici à employer ce benzaldéhyde pour la réaction de benzoïnation ci-dessus ?
- 7.1.2.3 Comment, d'un point de vue pratique, pourrait-on initier la cristallisation du produit dans le ballon ?

7.2 Etude de la seconde étape de la synthèse : oxydation de la benzoïne en benzile

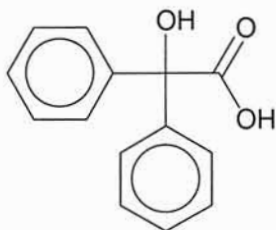
Le mode opératoire proposé est le suivant :

Une masse de 4,2 g (0,020 mol) de benzoïne est placée dans un ballon de 100 mL dans lequel sont ajoutés avec précaution 14 mL (20 g ; 0,22 mol) d'acide nitrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux sous une hotte aspirante. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par chromatographie sur plaque de silice, l'éluant étant constitué d'un mélange hexane, éthanoate d'éthyle à 20% en volume. A la fin de la réaction, on ajoute 75 mL d'eau glacée au milieu réactionnel préalablement refroidi à température ambiante. Le benzile cristallise sous forme d'un solide jaune brillant, que l'on filtre puis lave à l'eau pour enlever l'acide nitrique résiduel.

- 7.2.1 En s'aidant du spectre IR de la benzoïne (document 6) et de celui du benzile (document 7), donner la formule topologique du benzile. Le nommer en nomenclature systématique.
Expliquer pourquoi, sur le spectre IR du benzile (document 7) apparaissent deux bandes d'absorption aux alentours de 1680 cm^{-1} .
- 7.2.2 Ecrire l'équation de la réaction entre la benzoïne et l'acide nitrique.
Pourquoi est-il nécessaire de travailler sous la hotte ?
- 7.2.3 Comment procéder pour suivre l'évolution du milieu réactionnel par chromatographie sur couche mince ?
Peut-on prévoir, du benzile ou de la benzoïne, le composé qui aura le rapport frontal R_f le plus élevé ? Expliquer.
- 7.2.4 Donner l'allure qu'auront les plaques de chromatographie révélées au début, en cours et à la fin de la réaction.

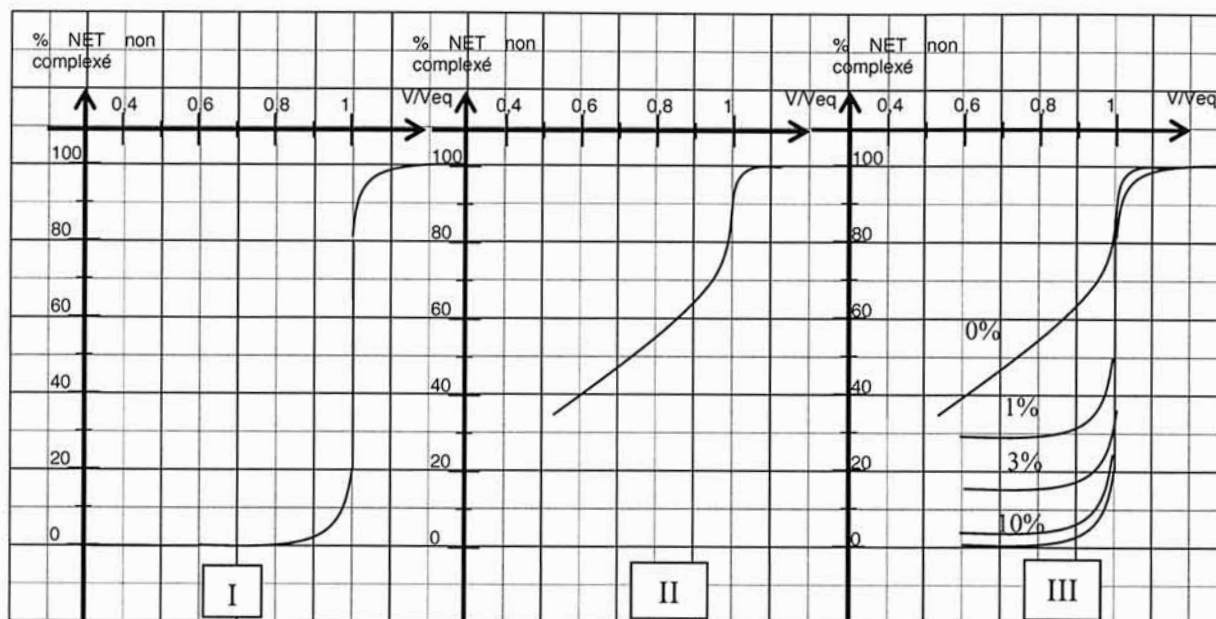
7.3 Etude de la dernière étape de la synthèse : réaction du benzile avec l'urée en présence d'hydroxyde de potassium

- 7.3.1 En présence d'hydroxyde de potassium, le benzile subit une réaction appelée réarrangement benzilique car elle conduit, après acidification du milieu, à l'acide benzilique :



Ce réarrangement (ou transposition) benzilique est également subi en milieu basique par le glyoxal (éthanedial) et s'apparente dans ce cas à une réaction de Cannizzaro intramoléculaire.

Document 1

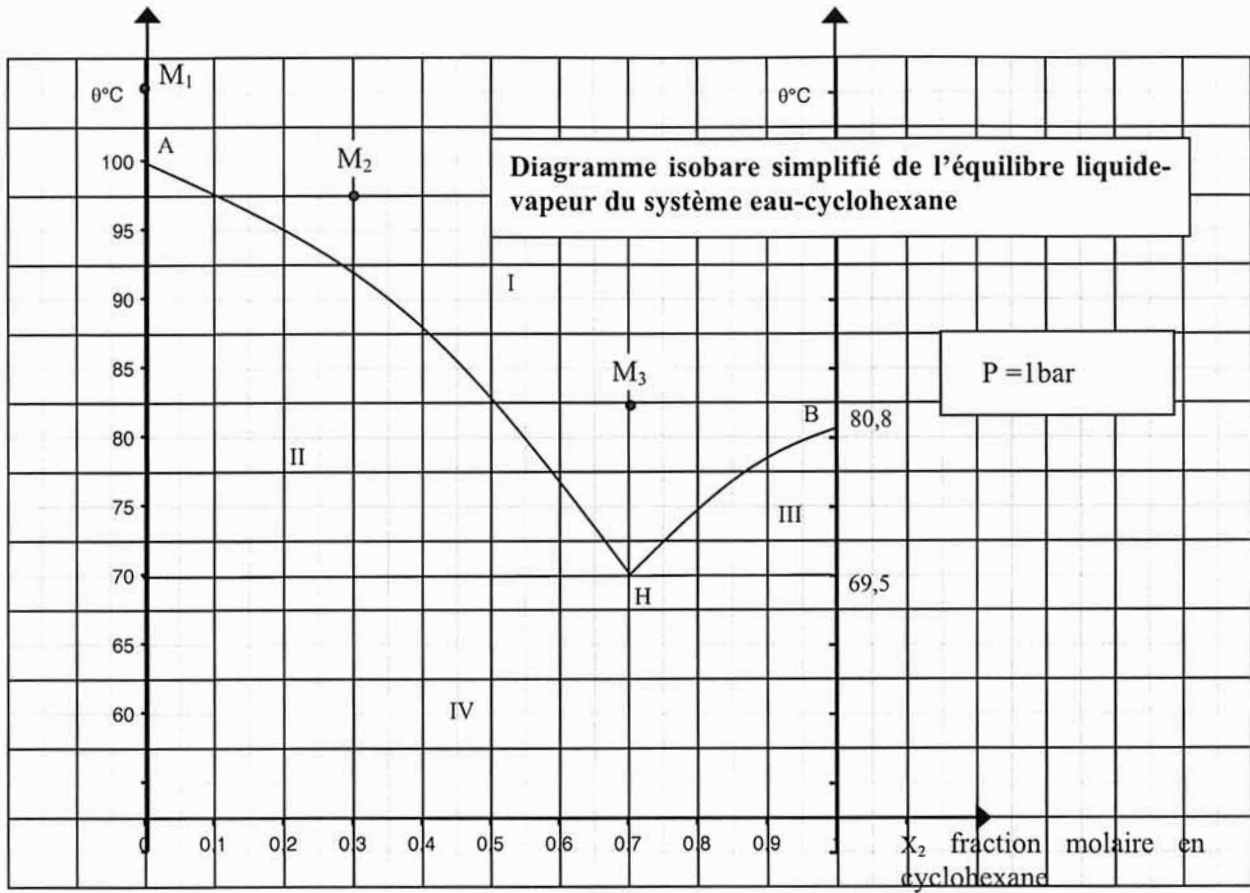


Virage de l'indicateur NET au cours du dosage direct à pH = 10 :

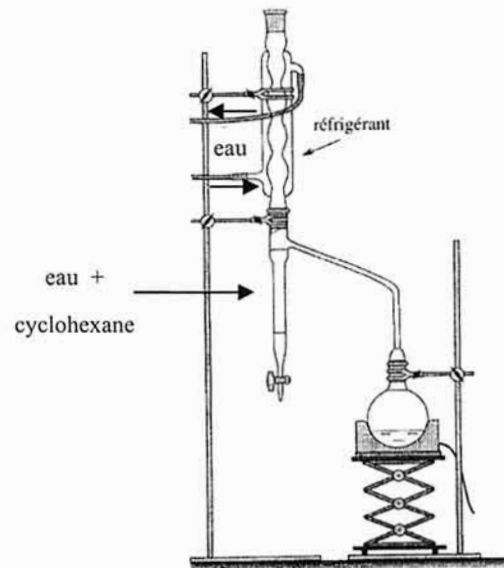
(I) de Mg^{2+} , (II) de Ca^{2+} , (III) de Ca^{2+} en présence de $[MgY]^{2-}$ (sur chaque courbe est noté le pourcentage en mol introduit par rapport à la quantité de Ca^{2+})

En abscisse : rapport V/V_{eq} de solution d'EDTA versée

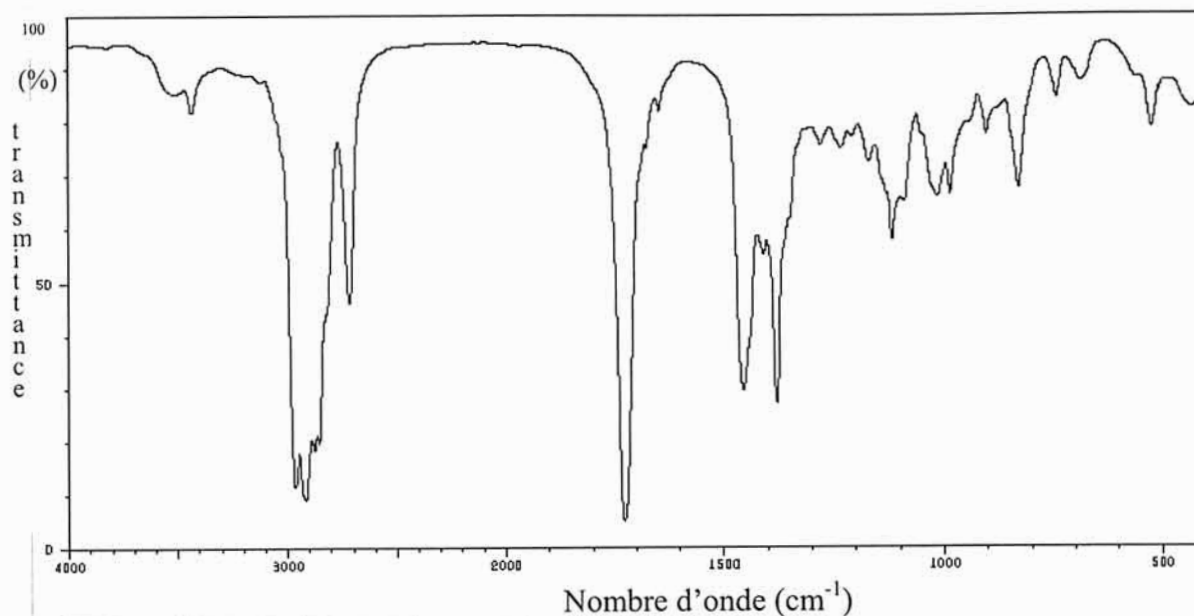
Document 2



Document 3

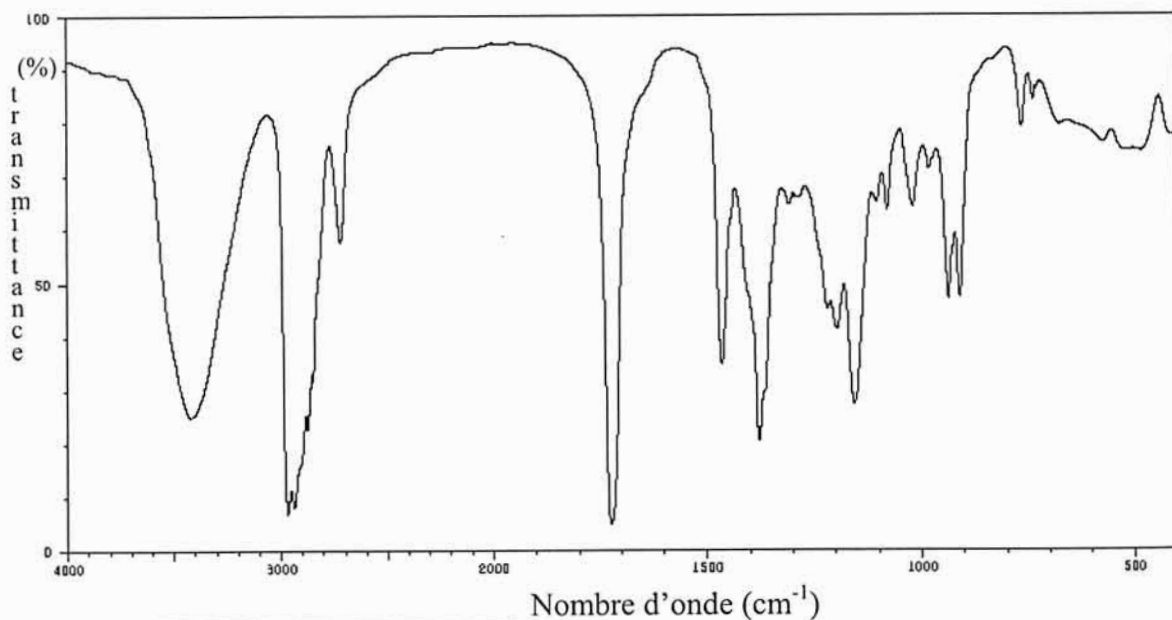


Document 4 : spectre IR du (+) citronellal.



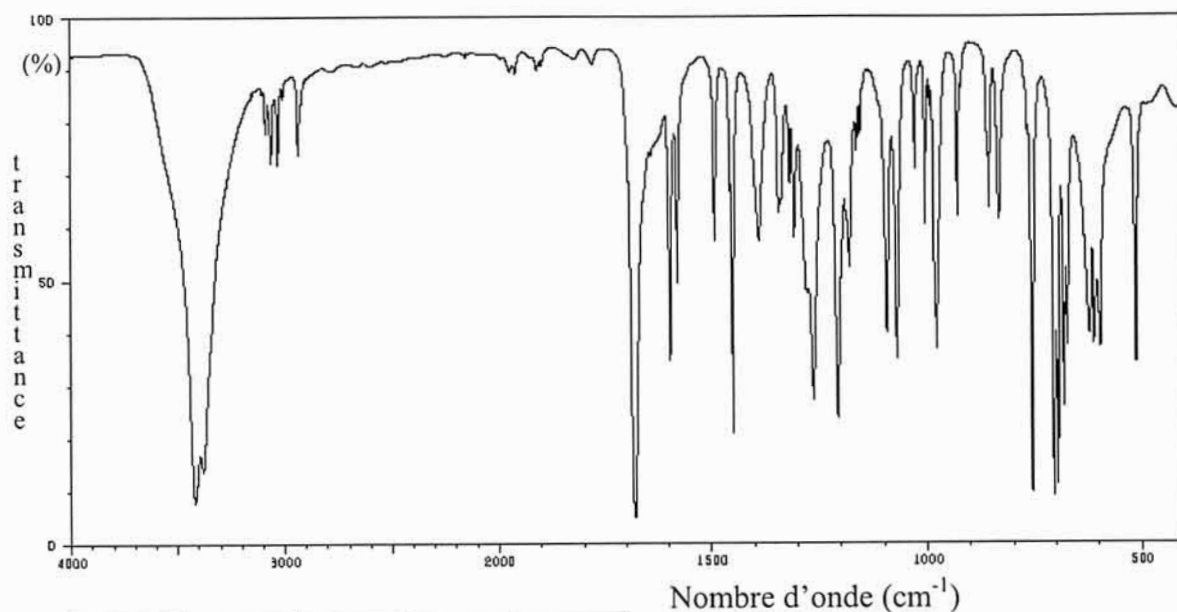
3433	79	1646	79	1118	65	686	84
2964	10	1455	28	1014	64	523	77
2917	8	1409	55	985	84	513	79
2876	17	1378	26	902	74	429	79
2856	18	1278	72	897	77		
2716	44	1233	72	829	84		
1727	4	1170	70	741	81		

Document 5 : spectre IR du produit 3.



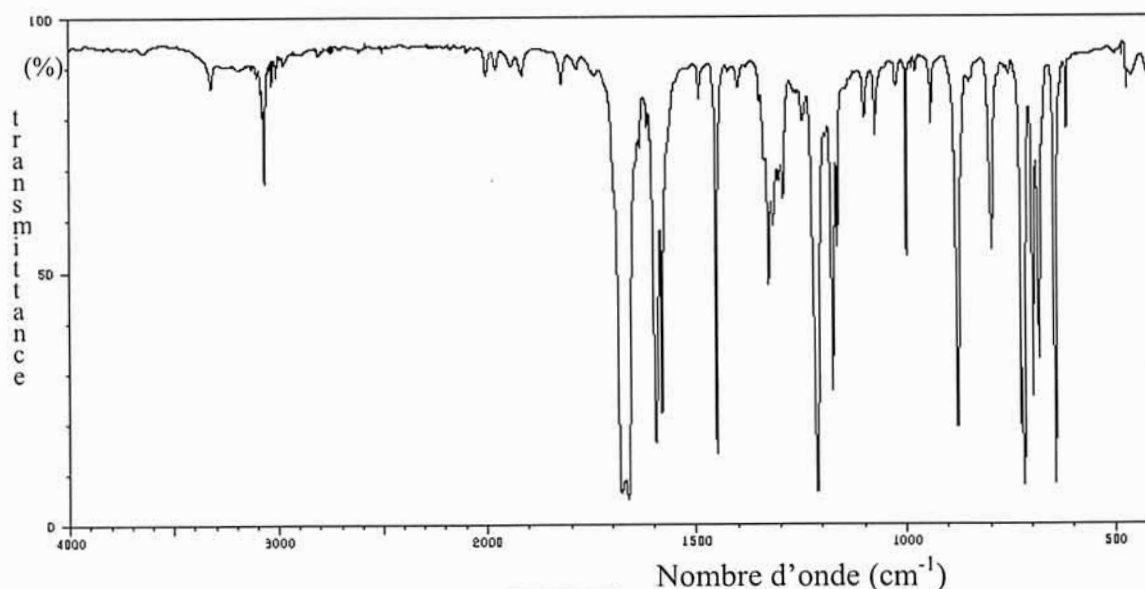
3418	24	1466	34	1198	39	937	46
2967	6	1379	20	1157	26	910	46
2937	6	1368	28	1105	82	766	77
2874	21	1308	62	1080	60	738	81
2850	31	1303	64	1021	62	733	84
2720	55	1298	64	983	88	572	74
1724	4	1220	49	976	70		

Document 6 : spectre IR de la benzoïne.



3418	7	1466	64	1263	26	983	47	696	10
3380	13	1450	20	1208	23	978	35	683	25
3061	70	1390	55	1180	50	929	60	675	36
1679	4	1343	60	1093	38	866	62	622	38
1596	33	1318	66	1070	34	833	58	613	36
1579	47	1308	55	1028	88	756	9	597	35
1492	66	1278	46	1005	68	706	8	613	33

Document 7 : spectre IR du benzile.



3076	77	1633	72	1326	46	1163	62	726	18
3065	64	1615	74	1316	57	1098	77	720	7
2001	84	1595	15	1303	84	1073	74	697	23
1914	84	1680	21	1292	62	999	60	682	31
1677	5	1491	81	1246	77	940	77	644	7
1668	8	1451	19	1212	6	878	18	615	74
1662	4	1348	78	1176	26	796	52	469	81

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

**MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE,
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**

Académie : _____ Session : _____

Concours : _____

Spécialité/option : _____ Repère de l'épreuve : _____

Intitulé de l'épreuve : _____




NOM : _____

*(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)*Prénoms : _____ N° du candidat *(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)*

4B82-90

Annexe

A rendre avec la copie

	Tampon pH = 5 	Tampon pH=10 	Eau permutée + qqs gouttes de soude 
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 10
	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET
Couleur observée	violet	bleu	bleu
	Ajouter 2 mL de sol Mg ²⁺	Ajouter 2 mL de sol Mg ²⁺	Ajouter 2 mL de sol Mg ²⁺
Couleur observée	rouge violacé	rouge violacé	rouge violacé
Espèces formées			
Espèces ayant disparu			
	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA
Couleur observée	violet	bleu	violet
Espèces formées			
Espèces colorées ayant disparu			
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 4 ou 5

RAPPORT SUR LA COMPOSITION AVEC EXERCICES D'APPLICATION – OPTION CHIMIE

Le sujet comportait deux parties A et B indépendantes, chacune composée de plusieurs exercices indépendants. La première, autour de l'eau, abordait plusieurs domaines de la chimie générale : atomistique, effets de solvants, cristallochimie, chimie analytique, cinétique et thermodynamique. La seconde, consacrée à la chimie organique, comportait une partie sur les méthodes de synthèse d'un alcool primaire, une autre partie sur l'utilisation des énamines et enfin une dernière partie proposait l'analyse de la synthèse d'un médicament et des protocoles opératoires s'y rapportant.

Observations générales

La lecture des copies amène quelques remarques d'ordre général, ces remarques devant aider les futurs candidats dans leur préparation au prochain concours :

- s'il est évident que le candidat peut répondre aux questions dans l'ordre de son choix, il est cependant préférable d'éviter de nombreux "allers et retours" entre différents exercices. Quel que soit l'ordre dans lequel les questions sont abordées, il est impératif de respecter la numérotation complète de l'énoncé ;

- s'il est inutile de porter sur la copie le détail de toutes les applications numériques, un soin tout particulier doit être apporté au nombre de chiffres significatifs retenus. Une valeur numérique non accompagnée de son unité exacte ne pourra être prise en compte lors de la correction ;

- la rédaction des copies doit être claire, précise et concise. Il n'est pas inutile de rappeler que les copies doivent être propres et lisibles, que les résultats doivent y être mis en valeur (encadrement, soulignement...). La présentation générale, les schémas de montage ou de maille cristalline et les formules des molécules doivent être soignés et éviter toute ambiguïté. Les flèches qui symbolisent les mécanismes réactionnels en chimie organique obéissent à un formalisme précis que les candidats doivent appliquer systématiquement ;

- une lecture attentive de l'énoncé est indispensable. Elle permet au candidat de cibler la réponse attendue et suffit le plus souvent à éviter les réponses laconiques, voire les contresens, résultant d'une compréhension superficielle du texte ;

- Il faut éviter les réponses trop vagues du type : « l'intérêt de ces expériences est de montrer que l'introduction de certaines espèces dans un milieu réactionnel va amener des déplacements d'équilibres montrant que certaines réactions seront prépondérantes par rapport à d'autres ».

Il est rappelé que le programme des épreuves écrites (et orales) est publié au Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale et que celui-ci constitue la référence à partir de laquelle les candidats sont invités à se préparer au concours. Le jury leur recommande de profiter des aides précieuses que peuvent apporter les centres de préparation académiques ou le centre national d'enseignement à distance (C.N.E.D). Il leur est également conseillé pour une préparation efficace aux épreuves écrites de composer sur les sujets des sessions précédentes ; un tel entraînement est profitable tant sur le plan de la rédaction des réponses aux questions traitées que sur celui de la maîtrise des connaissances exigibles au concours.

Observations particulières

Partie A

La molécule d'eau

Les premières questions, d'un niveau élémentaire, ont donné lieu en général à des réponses satisfaisantes, sauf en ce qui concerne la notion de radical qui est mal connue. Trop souvent les candidats pensent que les électrons de valence ne sont que les électrons qui participent à des liaisons de covalence, c'est-à-dire les électrons célibataires de la couche de valence ; il y a confusion entre « électrons de valence » et « valence d'un élément ».

Peu de candidats expliquent correctement la croissance de la température d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la période 3 à la période 5. Il est fait allusion à la masse molaire sans explication. La définition correcte d'une liaison hydrogène est ignorée dans de trop nombreuses copies.

Il y a souvent confusion entre solvolysse, solvatation et dissolution. Peu de candidats connaissent la notion de polarisabilité d'une espèce.

Dans la maille cristalline de la glace III, les atomes d'hydrogène sont rarement placés correctement, et par conséquent le calcul de la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène n'est en général pas mené à son terme.

Dosage du calcium ou du magnésium

L'expression correcte de la constante d'acidité en fonction des activités est rarement obtenue. La partie consacrée au dosage de cations métalliques par l'EDTA (dont la formule est très peu connue) a été traitée de façon décevante : la notion de réaction prépondérante n'est en moyenne pas acquise et un certain nombre de candidats pensent qu'une réaction prépondérante est forcément quantitative ou ne concerne que les réactions acido-basiques.

Par conséquent, le principe de ces dosages n'a pas été clairement compris.

Il fallait veiller à écrire les équations des réactions en faisant intervenir le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Il est à souligner qu'une burette graduée au vingtième de cm^3 permet bel et bien la lecture d'un volume de 10,40 ou 10,35 cm^3 .

Cinétique d'un échange de ligand

La dégénérescence de l'ordre de la réaction due à l'utilisation d'un large excès du ligand SCN^- a été bien perçue par une majorité de candidats ayant abordé cette partie. Les questions sur l'absorbance et son expression dans le cas particulier étudié ont été également bien traitées mais peu de candidats ont pensé à relier $\ln(A_\infty - A)$ au temps t . Le graphe n'étant pas explicitement demandé dans l'énoncé, une exploitation par régression linéaire avec indication du coefficient de corrélation était suffisante pour traiter la question relative à l'ordre partiel par rapport au complexe C_1 et celle relative à l'ordre par rapport à l'anion thiocyanate et à la constante de vitesse.

Influence de la quantité d'eau sur la position d'un équilibre d'estérification.

L'ester obtenu est nommé correctement la plupart du temps, par contre, le calcul de la valeur de la constante d'équilibre d'estérification est rarement juste, car, malgré les indications de l'énoncé, la plupart des candidats prennent la valeur 1 pour l'activité de l'eau.

Le calcul du $\Delta_r H_0$ est souvent mené sans réflexion préalable sur les liaisons créées ou rompues et sur l'état physique des constituants et donne donc lieu à de nombreuses erreurs de calcul. Certains

candidats ont l'intention d'appliquer la loi de Hess mais le font en confondant enthalpie standard de vaporisation et enthalpie standard de formation.

Les questions relatives au diagramme binaire liquide vapeur du système eau-cyclohexane ont été beaucoup mieux traitées que ne l'étaient les questions sur les diagrammes binaires des années précédentes. Par contre, trop de candidats se contentent de donner une valeur de la variance sans la justifier. Quant à la démonstration de la formule permettant de trouver la valeur de l'enthalpie standard de vaporisation du cyclohexane, elle est rarement juste et menée à bien.

Le montage utilisé pour un entraînement à la vapeur n'est pas souvent correctement schématisé.

Partie B

Synthèse d'un alcool primaire

Cet exercice faisait appel à un certain nombre de réactions importantes de la chimie organique qui sont connues des élèves de classes préparatoires ou de terminale STL. Mais les solutions attendues demandaient de la réflexion afin de proposer la solution la plus simple et rentable. Par exemple, il est inutile de saponifier un ester avant de le réduire par le tétrahydroaluminate de lithium.

Utilisation des énamines en synthèse organique

Le mécanisme de l'hydratation acido-catalysée d'un alcène est en général bien connu de même que la règle de Markovnikov. La nomenclature systématique d'un composé simple comme l'alcool attendu lors de l'hydratation du citronellal n'est que trop rarement donnée sans erreur. Dans le cas de l'action d'une amine sur un aldéhyde en catalyse acide, beaucoup de candidats oublient la première étape qui est la protonation de l'aldéhyde. De même, les candidats doivent réfléchir au pH du milieu avant de donner la formule d'un composé obtenu, par exemple, à la fin de la synthèse 6.1., puisqu'on est en milieu acide, c'est la forme protonée de la morpholine qu'on obtient.

Synthèse de la phénantoïne

La signification de l'abréviation DL 50 est en général peu connue. L'équation d'oxydation de la benzoiné en benzile par l'acide nitrique est rarement ajustée. Quelques candidats seulement ont parfaitement décrit le suivi par chromatographie de la réaction et ont donné un schéma complet des trois plaques de CCM après révélation. Le mécanisme de la réaction de Cannizzaro est connu de la plupart des candidats qui ont abordé cette partie. Par contre, peu d'entre eux ont répondu aux dernières questions portant sur les solubilités dans l'eau différentes de la phénantoïne et de sa forme protonée.

Conclusion :

Les membres du jury ont bien conscience de la relative longueur du sujet, qui permettait par ailleurs d'aborder de nombreux domaines de la chimie et autorisait ainsi le candidat à faire des choix.

Il est cependant dommage de constater que la partie chimie organique n'est pas systématiquement abordée comme l'est celle de chimie générale : les candidats faisant ce choix se privent ainsi d'une part significative des points.

Malgré les remarques qui précèdent, le jury a eu le plaisir de corriger un nombre important de copies témoignant d'un bon niveau général en chimie et des efforts que fournissent les candidats pour se préparer, souvent en menant de front une activité professionnelle très prenante.

Corrigé

Partie A

1 La molécule d'eau

1.1

1.1.1 Nombre de protons du noyau dans l'un des représentants de l'élément (atome isolé ou combiné, ion)

1.1.2 O : $1s^2 2s^2 2p^4$; H : $1s^1$

1.1.3

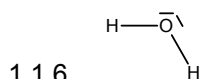
1.1.3.1 les orbitales sont classées par énergie croissante par valeurs de $(n + l)$ croissantes ; à valeurs de $(n + l)$ égales, l'énergie croît avec n .

1.1.3.2 L'ensemble des électrons dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ou qui appartient à des sous-couches en cours de remplissage.

1.1.3.3 Le noyau et les orbitales de cœur sont représentés par le symbole de l'élément. Autour du symbole on répartit les électrons de valence. On représente les électrons, par un tiret si l'orbitale de valence est occupée par un doublet, par un point si elle est occupée par un électron célibataire. $\cdot \bar{\text{O}} \cdot$; $\text{H} \cdot$

1.1.4 Les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans leur état fondamental sont des radicaux car ils possèdent des électrons célibataires.

1.1.5 Les isotopes naturels de l'hydrogène sont ^1_1H , deutérium ^2_1H ; tritium ^3_1H



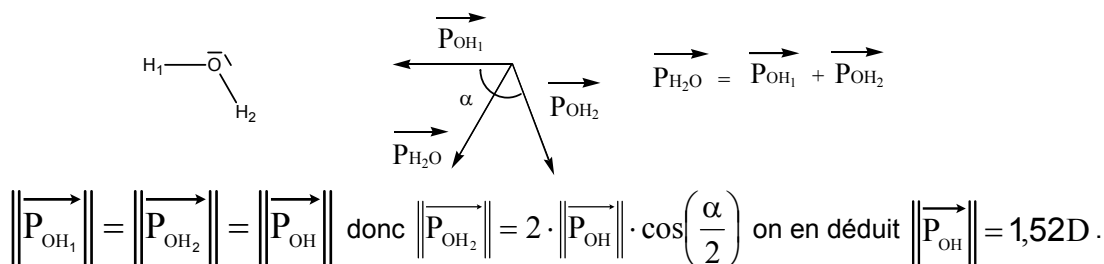
1.1.7 On suppose que toutes les paires liantes ou non liantes ainsi que l'électron célibataire se répartissent à la surface d'une sphère dont le noyau de l'atome central est le centre, de façon à minimiser les répulsions électroniques. H_2O : type AX_2E_2 ; la figure de répulsion est donc un tétraèdre ; la géométrie est donc une molécule coudée dont l'angle entre les liaisons OH est inférieur à $109^\circ 28'$. En effet, les répulsions entre doublets non liants sont plus fortes qu'entre doublets liants.

1.2

1.2.1

1.2.1.1 On électrise par frottements un double décimètre en plexiglas ; celui dévie alors un mince filet d'eau en écoulement.

1.2.1.2



Le pourcentage de caractère ionique de la liaison O-H, est tel que $\|\vec{P}_{\text{OH}}\| = \delta \cdot e \cdot d_{\text{OH}}$, par suite $\delta = 0,327 = 32,7 \%$

- 1.2.2 Les trois types d'interactions regroupées sous le nom de forces de Van de Waals sont :
- Interaction de type dipôle permanent - dipôle permanent (Keesom)
 - Interaction de type dipôle permanent - dipôle induit (Debye)
 - Interaction de type dipôle instantané - dipôle induit instantané (London)

La valeur de l'énergie associée à ces interactions est généralement faible de l'ordre de 0,1 à 10 kJ.mol⁻¹.

La seule interaction systématiquement présente est celle de London, car elle est liée aux polarisabilités des deux molécules et ne nécessite pas la présence d'un moment dipolaire permanent.

Les forces de Van der Waals sont attractives.

- 1.2.3 Observation 1 : T_{eb} diminue de la période 5 à la période 3.

Interprétation sur l'exemple de la colonne 16 : H₂Te est plus polarisable que H₂Se, elle-même plus polarisable que H₂S. Les interactions de London et Debye sont donc plus importantes pour H₂Te que pour H₂Se par suite il est logique que T_{eb}(H₂Te) > T_{eb}(H₂Se).

Observation 2 : T_{eb} augmente de la période 3 à la période 2.

Interprétation : C'est donc que les interactions moléculaires sont plus intenses pour H₂O que pour H₂S, (pour HF que pour HCl etc.). Et donc qu'il existe un autre type d'interaction, la liaison hydrogène plus intense que les interactions de type van der Waals.

La liaison hydrogène résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électro-négatif noté A (O, N, F...) et un atome électro-négatif noté B (N, O, F, Cl...). On la représente : A-H...B

- 1.2.4 L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 30 kJ.mol⁻¹ L

- 1.2.4.1 Le diiode est une molécule apolaire, tout comme benzène, par contre l'eau est une molécule polaire par suite le diiode est plus soluble dans le benzène que dans l'eau.

La solubilité du diiode dans le benzène s'explique aussi par l'existence de complexe de transfert de charge dans lequel le diiode joue le rôle d'accepteur et le benzène de donneur, comme en témoigne la coloration rougeâtre prise par la solution.

- 1.2.4.2 Le saccharose est un soluté dont la cohésion à l'état solide est assuré par des liaisons hydrogène, il est donc plus soluble dans des solvants à liaisons hydrogène comme l'eau. Le benzène étant apolaire et ne présentant pas de liaison H ne solubiliser pas le saccharose.

1.2.5

- 1.2.5.1 Rupture d'une liaison A-B par le solvant

- 1.2.5.2 Etape ionisation solvation :

- o plus son moment dipolaire est élevé plus il est ionisant **vrai**
- o plus sa polarisabilité est élevée ~~moins~~ **plus** il est ionisant **faux**
- o les solvants bases de Lewis solvatent bien les ~~ions~~ **cations**

- 1.2.5.3 L'étape de dissociation de la paire d'ions est caractérisée par la constante diélectrique du

solvant. La force d'attraction étant $f = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon^o \cdot \epsilon_r \cdot r^2}$, plus ϵ_r est grand plus la paire est dissociée.

- 1.2.5.4 L'acide acétique est un solvant polaire protique non dissociant. L'eau est un solvant polaire protique dissociant. Il y a donc essentiellement des paires d'ions dans l'acide acétique (paires d'ions très solvatées).

Lors de la solubilisation du chlorure, il y a une forte solvation du cation et de l'anion. L'anion est solvaté par liaison hydrogène, le cation grâce au site basique du solvant eau.

- 1.2.5.5 Un nucléophile est une espèce susceptible de céder un doublet d'électron, une espèce est d'autant meilleur nucléophile qu'elle cède rapidement son doublet.

La nucléophilie est un concept cinétique, la basicité un concept thermodynamique.

- 1.2.5.6 a) > signifie meilleur nucléophile. La nucléophilie évolue souvent dans le même sens que la basicité : HO⁻ > H₂O

b) Ces deux nucléophiles ont même atome centre nucléophile, ont des basicités voisines, et donc des nucléophilies comparables. Vis à vis de CH₃I, il semble que HO⁻ réagisse plus vite que HO⁻ alors que lors d'une SN sur aromatique (fluoroarènes), CH₃O⁻ réagit plus vite que HO⁻.

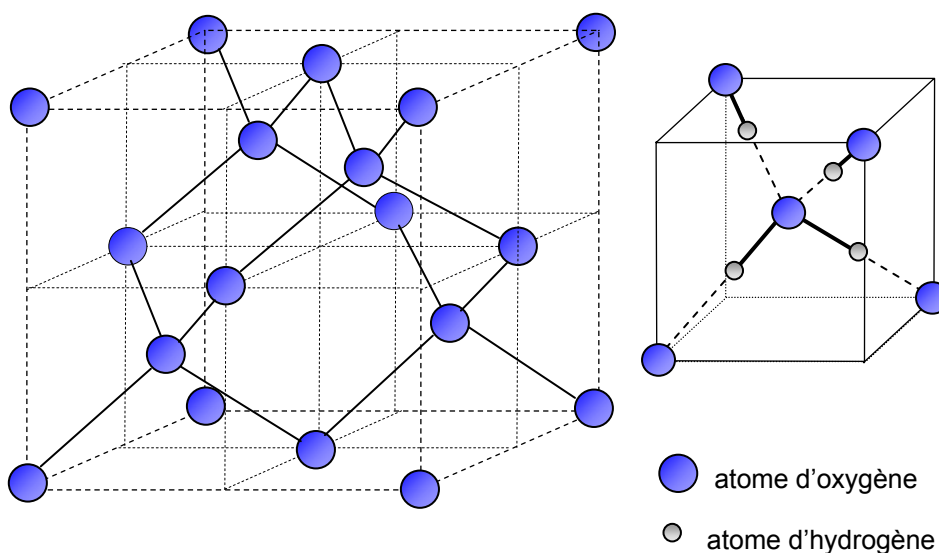
c) $\text{HO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ même si l'ion tertbutylate est plus basique que l'ion HO^- , il est très encombré et est donc moins nucléophile.

1.2.5.7 I⁻ est très polarisable c'est donc un très bon nucléophile.

1.3

1.3.1

1.3.1.1 Représentation de la maille élémentaire de la glace III :



1.3.1.2 C'est un cristal moléculaire et les forces de cohésion sont assurées par des liaisons hydrogène.

1.3.1.3 Sur le quart de la grande diagonale du grand cube, on a :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2 \text{ d'où } d_2 = 176 \text{ pm}$$

1.3.1.4 Le volume de la maille est $V = a^3 = 2,59 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$, Le nombre de motifs d'eau par maille est $Z = 8$: huit atomes aux sommets du cube, comptant donc chacun pour $1/8$; six au milieu des faces, donc comptant pour $1/2$ et quatre dans les sites tétraédriques, comptant chacun pour 1.

$$\text{On a } \rho = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V} = 923 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.3.1.5 Au cours de la sublimation de l'eau, on rompt toutes les liaisons hydrogène, il faut donc rompre deux moles de liaisons hydrogène par mole d'eau sublimée.

$$\Delta_{\text{sub}} H^0 \approx 2 \cdot D(\text{O} \dots \text{H}) \text{ d'où } D(\text{O} \dots \text{H}) = 25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3.2 La température de congélation de l'eau diminue lorsque la pression augmente. Pour la glace

$$dP/dT < 0 \text{ car pour l'équilibre de fusion de la glace : } \left(\frac{dP}{dT} \right)_f = \frac{L_f}{T(v_\ell - v_s)} \text{ avec}$$

$$(v_\ell - v_s) < 0 \text{ (formule de Clapeyron)}$$

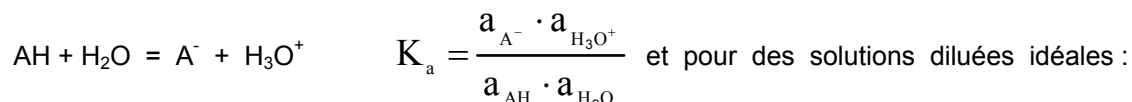
2 Dosage du calcium ou du magnésium

2.1

2.1.1 Une solution tampon est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions comparables de telle sorte que la valeur de son pH soit proche de celui du pKa du couple concerné. Une solution possède un effet tampon si son pH varie peu :

- par addition d'acides ou de bases en petite quantité.
- par une dilution modérée.

2.1.2 On appelle constante d'acidité d'un couple acido-basique (AH/A⁻), la constante de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse suivante :



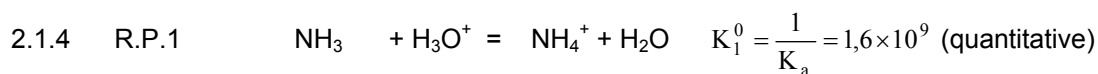
$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot C_0 \cdot 1} \text{ avec } C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Couple de l'eau H₃O⁺/H₂O : H₃O⁺ + H₂O = H₂O + H₃O⁺ K_A = 1 pK_A = 0

Couple de l'eau H₂O / HO⁻ : H₂O + H₂O = HO⁻ + H₃O⁺ K_A = K_e pK_e = 14 à 20°C

$$2.1.3 \quad \text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}\right) \text{ avec } C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \lim_{\sum C_i \rightarrow 0} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ c'est-à-dire}$$

dire lorsque la solution devient infiniment diluée. On se placera donc dans le secondaire dans le cas de solution diluée idéale (γ_i=1).



	NH ₃	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺
Quantité de matière initiale en mol	C.V _b	C.V _a	0
Quantité de matière finale en mol	C.(V _b - V _a)	ε	C.V _a

R.P.2 NH₃ + NH₄⁺ = NH₄⁺ + NH₃ K₂⁰ = 1 Réaction qui, au pH considéré, ne modifie pas le bilan de matière précédent.

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{V_b - V_a}{V_a} \right) = 9,5$$

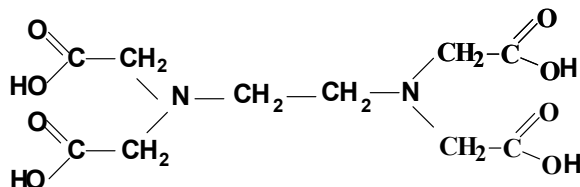
Il suffit donc de résoudre le système suivant :

$$V_a + V_b = V_0 \text{ et } \frac{V_b - V_a}{V_a} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$$

$$\text{d'où } V_a = \frac{V_0}{10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)} + 2} = 25 \text{ mL et } V_b = 75 \text{ mL}$$

2.2

2.2.1



2.2.2 H_4Y est très peu soluble dans l'eau contrairement à son sel disodique.

2.2.3 Y^{4-} est un ligand hexadentate donc type AX_6 donc géométrie octaédrique.

2.2.4 La réaction prépondérante est a priori la réaction entre les espèces majoritaires initialement présentes dont la constante d'équilibre est la plus élevée.

2.2.5 Avant ajout d'EDTA : $Mg^{2+} + HI^{2-} + NH_3 = [MgI]^- + NH_4^+$
 Excès Défaut Rouge violacé




Après ajout d'EDTA $Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 NH_3 = [MgY]^{2-} + 2 NH_4^+$
 Incolore

La solution garde la couleur rouge de $[MgI]^-$.

Juste avant l'équivalence : $[MgI]^- + H_2Y^{2-} + NH_3 = [MgY]^{2-} + HI^{2-} + NH_4^+$
 Rouge violacé Incolore Bleue

2.2.6 A l'équivalence la solution passe du rouge violacé au bleu.

2.2.7

	Tampon pH = 5 	Tampon pH=10 	Eau permutée + qqs gouttes de soude diluée 
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 10
	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET
Couleur observée	violet	bleu	bleu
	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}
Couleur observée	rouge violacé	rouge violacé	rouge violacé
Espèces formées	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$
Espèces ayant disparu	H_2I^- et Mg^{2+}	HI^{2-} et Mg^{2+}	H_2I^- et Mg^{2+}
	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA
Couleur observée	Violet	bleue	violet
Espèces formées	$[MgY]^{2-}$ et H_2I^-	$[MgY]^{2-}$ et HI^{2-}	$[MgY]^{2-}$ et H_2I^-
Espèces colorées ayant disparu	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 4 ou 5

Il faut que la couleur du NET libre soit différente de celle du NET complexé avec le magnésium au pH considéré d'où une valeur de pH comprise entre 7,5 et 10,5. On la prend la plus élevée possible pour déplacer les équilibres chimiques dans le sens 1 par consommation des H^+ formés. On travaille en milieu tamponné pour éviter que l'ajout de l'acide H_2Y^{2-} ne fasse baisser le pH jusqu'à une valeur inférieure à 7,5.

2.2.8 A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

2.2.9

V_1 (cm ³)	10,30	10,40
--------------------------	-------	-------

Volume retenu : $V_1 = 10,35 \text{ cm}^3$

Concentration retenue : $C_1 = 0,0209 \pm 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2.10 On ne peut pas doser une solution de Ni^{2+} car $[\text{NiY}]^{2-}$ est moins stable que $[\text{NiI}]^-$

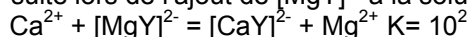
2.2.11 A l'équivalence la solution d'EDTA a apporté compte tenu des équations du 2.2.5 :

$$\Delta C_a = \frac{2 \times C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{el}}}{35 + V_{\text{el}}} = 0,023 \text{ mol.L}^{-1} \text{ de H}^+ \text{ par litre de solution. Or le pouvoir tampon}$$

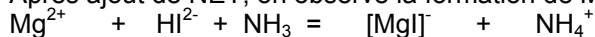
représente la concentration apportée en acide fort qui conduirait à une variation de pH de une unité et il vaut environ $7,7 \times 10^{-3} \times 10 / (10 + 25 + 10) \text{ mol.L}^{-1} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'utilisation d'un tel tampon conduirait donc à une variation de pH supérieure à une unité. Il ne joue plus le rôle d'un tampon.

2.3

2.3.1 Compte tenu des pK_d , on remarque que le complexe $[\text{MgY}]^{2-}$ est moins stable que CaY^{2-} , par suite lors de l'ajout de $[\text{MgY}]^{2-}$ à la solution de calcium on observe :

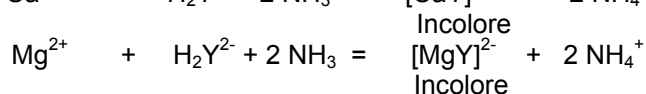
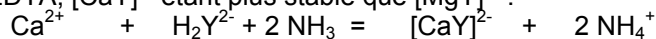


Après ajout de NET, on observe la formation de MgI^- car il est plus stable que CaI^-



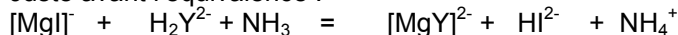
Excès Défaut Rouge violacé

Après ajout d'EDTA, $[\text{CaY}]^{2-}$ étant plus stable que $[\text{MgY}]^{2-}$:



La solution garde la couleur rouge de $[\text{MgI}]^-$.

Juste avant l'équivalence :



Rouge violacé Incolore Bleu

A l'équivalence la solution est bleue, $[\text{MgI}]^-$ est en quantité telle qu'il n'est plus perceptible à l'œil.

2.3.2 $n([\text{MgY}]^{2-} \text{ introduit}) = n(\text{Mg}^{2+} \text{ dosé}) + n([\text{MgI}]^- \text{ dosé}) = n([\text{CaY}]^{2-} \text{ formé avant ajout d'EDTA})$
On parle de dosage par substitution car dans la réaction qui permet de repérer l'équivalence, ce sont les ions Mg^{2+} qui interviennent et pas Ca^{2+} .

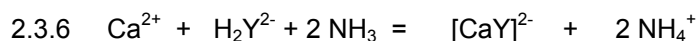
2.3.3 On calcule l'écart relatif entre les deux valeurs :

$$E_R = \frac{10,5 - 10,3}{10,4} \times 100 = 1,92\% < 2\% \text{ donc les résultats sont concordants pour un dosage}$$

d'une précision de 1%

2.3.4 $[\text{Ca}^{2+}] = 0,0262 \pm 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.3.5 Il faut introduire à peu près 3 % de $[\text{MgY}]^{2-}$ pour que l'on puisse observer un virage net à l'équivalence entre la couleur rouge violacé et le bleu.



2.3.7 Le couple rédox à considérer est $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}$
Le potentiel de Nernst est

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{Hg}^{2+}]) = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}\right)$$

$[\text{HgY}^{2-}]$ étant beaucoup plus stable que $[\text{CaY}^{2-}]$ et le volume d'eau ajouté étant important devant le volume de réactif titrant, on peut considérer que $[\text{HgY}^{2-}] = \text{constante}$. On peut donc écrire : $E = A - 0,03 \log [\text{Y}^{4-}]$ où A est une constante : équation (1)

2.3.8 Equation (1) :

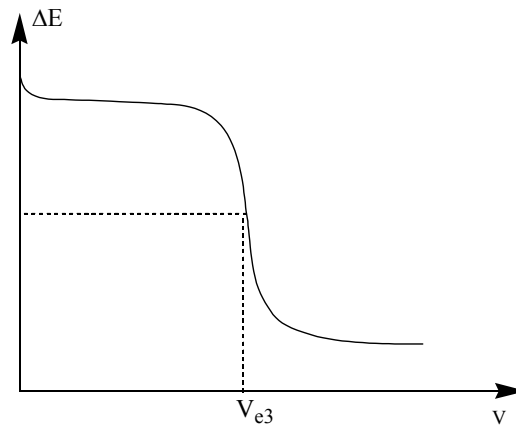
$$E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}\right) = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{K_d(\text{CaY}^{2-}) \cdot [\text{CaY}^{2-}]}\right)$$

$$E = B + 0,03 \cdot \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]}\right) \text{ où B est une constante : équation (2)}$$

$V < V_3$: l'équation (2) implique que E diminue quand on ajoute de l'EDTA car $[\text{Ca}^{2+}]$ diminue et $[\text{CaY}^{2-}]$ augmente

$V = V_3$: L'équation (1) implique que E diminue brutalement car $[\text{Y}^{4-}]$ augmente brutalement

$V > V_3$: l'équation (1) implique que E diminue régulièrement en même temps que l'on ajoute de l'EDTA.



$$2.3.9 \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{e3}}{V_3}$$

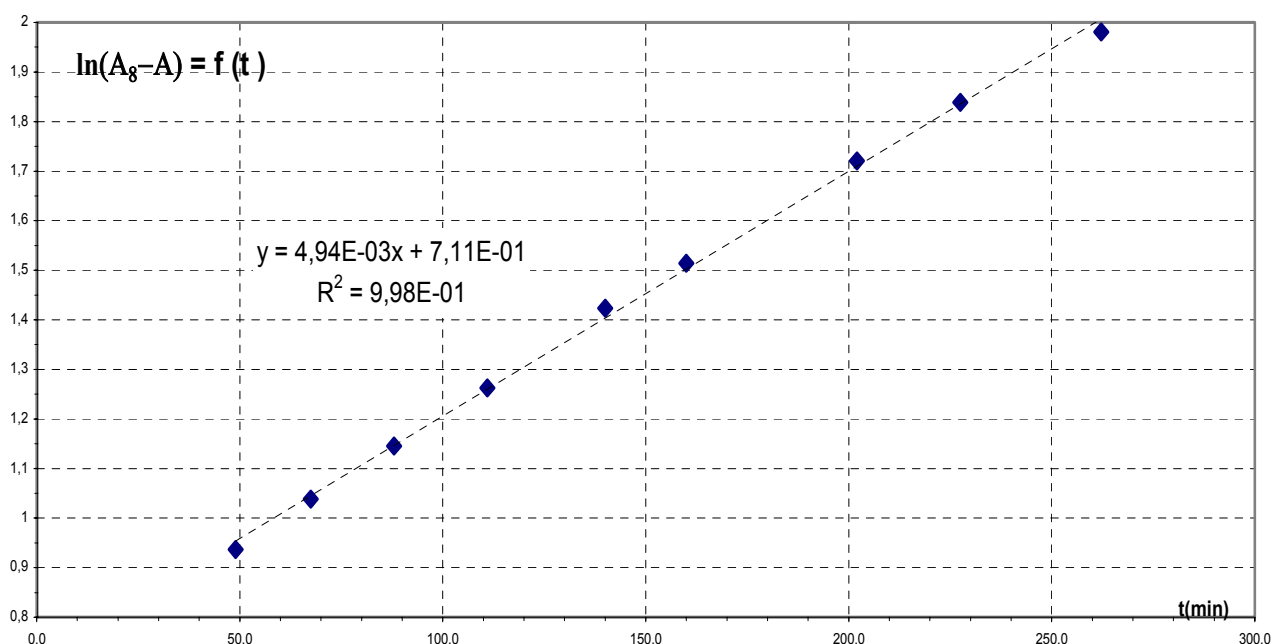
3 Etude cinétique d'un échange de ligand dans la sphère de coordination du cobalt III.

3.1 $v = k [C_1]^\alpha [SCN^-]^\beta$, la concentration en thiocyanate est beaucoup plus élevée que celle du complexe C_1 , par suite on est dans des conditions de dégénérescence de l'ordre pour SCN^- , dont la concentration au cours de l'expérience sera considérée comme constante $[SCN^-] = [SCN^-]_0$. Donc $v = k [SCN^-]_0^\beta [C_1]^\alpha = k_{app} [C_1]^\alpha$. L'ordre apparent est α , c'est l'ordre partiel par rapport à C_1 .

3.2 $A = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$ I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident, I est l'intensité du faisceau lumineux transmis. L'absorbance dépend de la longueur d'onde, de la température, de la nature du solvant, de la substance et de sa concentration. La loi de Beer-Lambert est : $A(\lambda) = \sum \varepsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$. L'absorbance n'a pas d'unité, la longueur est généralement exprimée en cm, la concentration en mol.L⁻¹ et donc le coefficient d'absorption molaire en cm⁻¹.L.mol⁻¹. Cette loi s'applique pour des solutions très diluées, homogènes, non fluorescentes et pour une radiation parfaitement monochromatique.

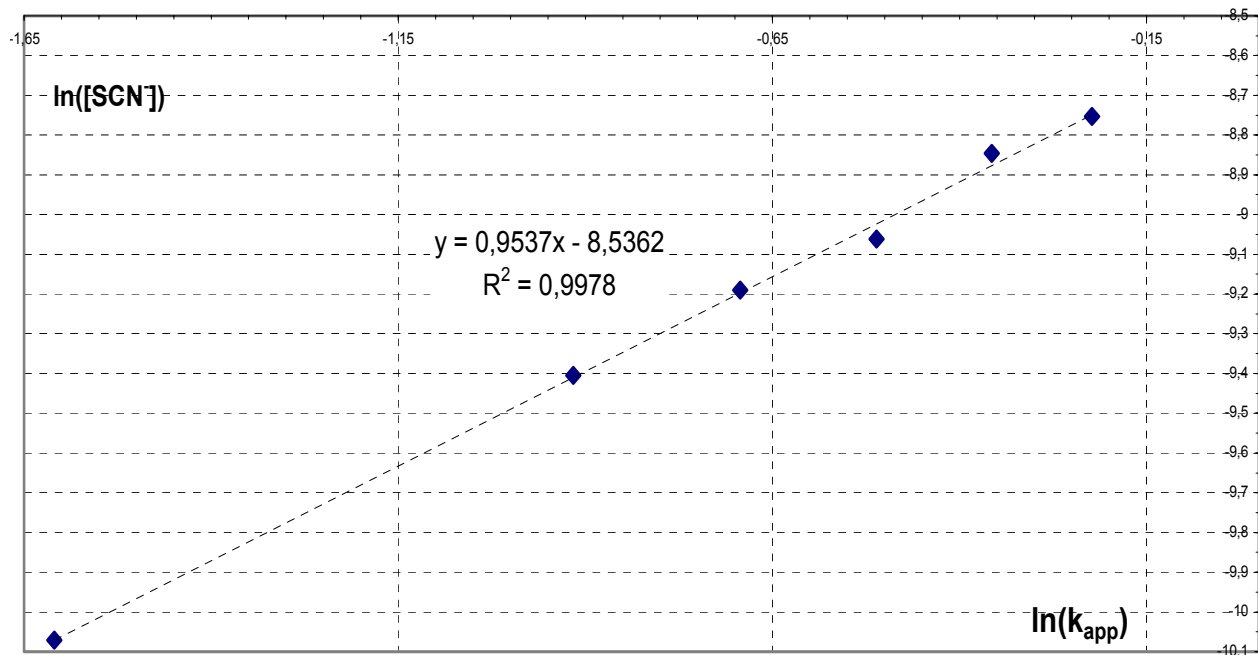
3.3 $A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot [C_1] + \varepsilon_2 \cdot l \cdot [C_2]$; $A_\infty = \varepsilon_2 \cdot l \cdot [C_1]_0$; $A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot l \cdot [C_1] + A_\infty$

3.4 L'ordre apparent étant de un, $\ln\left(\frac{[C_1]_0}{[C_1]}\right) = k_{app} \cdot t = \ln\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}\right)$, On trace donc $\ln(A_0 - A)$, la pente donne k_{app} . Le coefficient de corrélation est de 0,9984, on a donc bien une droite de pente $p = 4,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Par suite $k_{app} = 8,23 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. On a donc bien $\alpha = 1$



3.5 La solution de perchlorate ajoutée joue le rôle de sel de fond en maintenant la force ionique constante dans chaque fiole.

3.6 $v = k \cdot [C_1] \cdot [SCN^-]_0^\beta = k_{app} \cdot [C_1]$, donc on trace $\ln(k_{app}) = f(\ln[SCN^-])$, c'est une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$ le coefficient de corrélation est de 0,9978, la pente de 0,954, donc $\beta = 1$ et $\ln(k) = -8,54$ d'où $k = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$



4 Influence de la quantité de matière eau sur la position d'un équilibre d'estérification.

4.1

4.1.1 Pour la réaction $\sum_i \nu_i B_i = 0$, $\nu_i \cdot d\xi = dn_i$; si on prend $\xi = 0$ à $t = 0$: $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$.

4.1.2 Pour une évolution élémentaire d'un système fermé, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes et $P = P_{\text{ext}}$:

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_i$$

avec δS_i entropie interne créée par suite de phénomènes irréversibles.

Lorsque l'irréversibilité résulte d'une réaction chimique :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \cdot d\xi = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$$

En comparant ces expressions, il vient : $-T\delta S_i = \Delta_r G \cdot d\xi$, par suite et en vertu du second principe ($\delta S_i \geq 0$), on en déduit la condition d'évolution $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$, il y a égalité si le système est à l'équilibre.

4.2

4.2.1 éthanoate de pentyle

$$4.2.2 \quad K^\circ = \frac{a_E^{\text{éq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{a_A^{\text{éq}} \cdot a_P^{\text{éq}}} = \frac{x_E^{\text{éq}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{x_A^{\text{éq}} \cdot x_P^{\text{éq}}} = \frac{n_E^{\text{éq}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{n_A^{\text{éq}} \cdot n_P^{\text{éq}}}, \text{ d'où } K^\circ = 3,77$$

$$4.2.3 \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{atom}} H^\circ(P) + \Delta_{\text{atom}} H^\circ(A) - \Delta_{\text{atom}} H^\circ(E) - \Delta_{\text{atom}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(P) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(E) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{atom}} H^\circ(P) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{O-H}) + 4\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) + 11\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-O})$$

$\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{A}) = \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) + 3\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=O})$
 $\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{E}) = 5\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) + 14\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + 2\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=O})$
 $\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H})$
 Donc $\Delta_rH^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{P}) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{A}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{E}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 41,6 + 52,2 - 43,9 - 44 = 5,9$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Faiblement endothermique.

4.2.4 $\Delta_rG^\circ = -RT \ln(K^\circ) = -3,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T \Delta_rS^\circ$ d'où $\Delta_rS^\circ = 30,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

4.2.5 Une augmentation de température à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique c'est à dire celui de l'estérification, le rendement de la réaction d'estérification devrait donc augmenter. Mais compte tenu de la faible valeur de Δ_rH° , l'influence de la température sur le rendement sera négligeable.

4.2.6 On peut écrire $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$, avec $Q = \frac{n_E^i \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^i}{n_P^i \cdot n_A^i} = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 2,68} = 0,96$ d'où

$A = 3,4010^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$ par suite $d\xi > 0$ on observe donc un déplacement de l'équilibre chimique dans le sens 1, le rendement en ester augmente donc.

La composition à l'équilibre est donnée par la résolution de l'équation suivante :

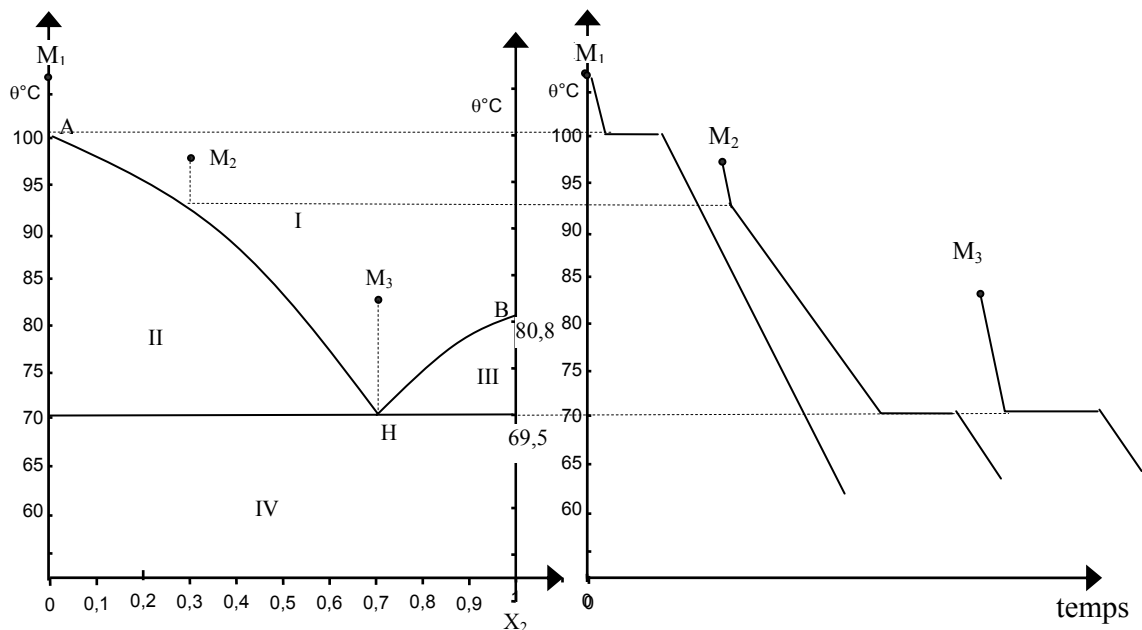
$$K^\circ = \frac{(1,32 + \xi)^2}{(0,68 - \xi) \cdot (2,68 - \xi)}$$
 d'où $\xi = 0,36 \text{ mol}$ $n_E = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,68 \text{ mol}$, $n_P = 0,32 \text{ mol}$ et $n_A = 2,32 \text{ mol}$.

4.3

4.3.1 Courbe de rosée.

4.3.2 Hétéroazéotrope. La variance $v = N - R + 2 - \varphi = 4 - 2 + 2 - 3 = 1$, comme on impose la pression (système isobare) le nombre de degré de liberté du système physico chimique est nul. La température et la composition des phases sont donc fixées pendant toute la durée du changement d'état au point H.

4.3.3 .



4.3.4 Un mélange de fraction molaire $x_2 = 0,3$ à 80°C , contient du cyclohexane vapeur et de l'eau liquide en équilibre avec de l'eau vapeur. La phase liquide est constituée d'eau pure, la phase

gazeuse est constituée de cyclohexane et d'eau sa composition est donnée par la fraction molaire en cyclohexane dans la phase gaz, $x_2^g = 0,55$

4.3.5

$$4.3.5.1 \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial (TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = h_i - T \cdot s_i$$

$$4.3.5.2 \quad \mu_2^V(T, P) = \mu_2^{*V}(T, P) + RT \ln(x_2^V); \quad \mu_2^L = \mu_2^{*L}(T, P)$$

4.3.5.3 Sous la pression P et à la température T, il y a, à l'équilibre, égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_2^V(T, P) = \mu_2^{*V}(T, P) + RT \ln(x_2^V) = \mu_2^L = \mu_2^{*L}(T, P)$$

$$4.3.5.4 \quad -R \ln(x_2^V) = \frac{\mu_2^{*V} - \mu_2^{*L}}{T} \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{*V} - \mu_2^{*L}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{(h_2^{*V} - h_2^{*L})}{T^2}, \text{ (Gibbs-Helmholtz) donc,}$$

en considérant que le diagramme est tracé à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$: $\frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{RT^2} = \left(\frac{d(\ln x_2^V)}{dT} \right)$; on

en déduit, en intégrant entre la température d'ébullition du cyclohexane pur et T celle de fin de vaporisation du mélange de composition x_2^V : $\int_{T_2^*}^T \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{RT^2} dT \right) = \int_1^{x_2^V} d(\ln x_2^V)$ et, en

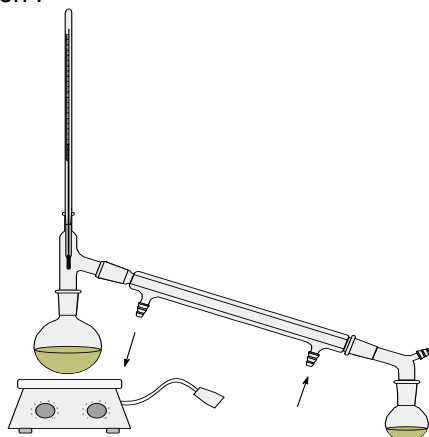
négligeant la variation de l'enthalpie de vaporisation avec la température :

$$\boxed{\ln(x_2^V) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right)}$$

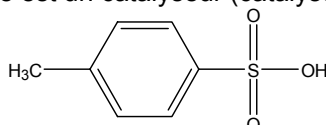
4.3.5.5 En utilisant les coordonnées d'un point proche de T_2^* ($x = 0,9$ et $T = 351,7 \text{ K}$) on trouve $\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ = 51,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4.4

4.4.1 Montage d'hydrodistillation :



4.4.2 L'acide paratoluènesulfonique est un catalyseur (catalyse acide).



4.4.3 0,40 mol d'eau sont susceptibles de se former

$$x_2^v = 0,70 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + 0,40} \text{ d'où } n_2 = 0,93 \text{ mol d'où}$$

$$V = \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho} = \frac{0,93 \times 84}{0,779} = 101 \text{ mL}$$

4.4.4 Composition du distillat : tant qu'il reste de l'eau dans le ballon le distillat contient un mélange hétéroazéotropique eau cyclohexane de composition constante $x_H = x_2 = 0,7$.

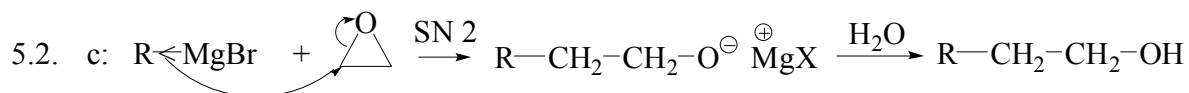
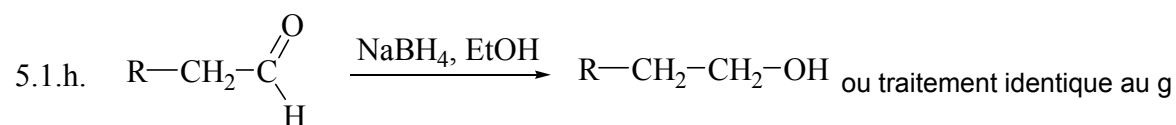
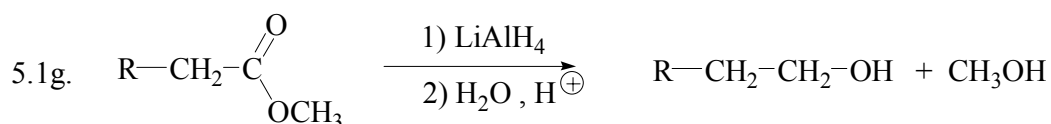
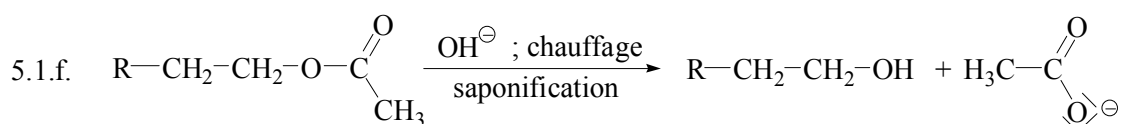
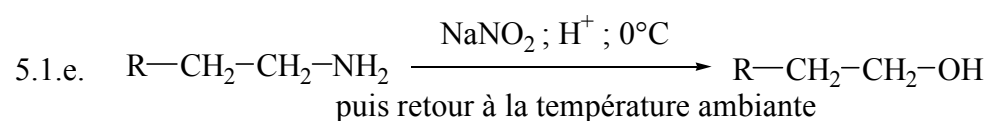
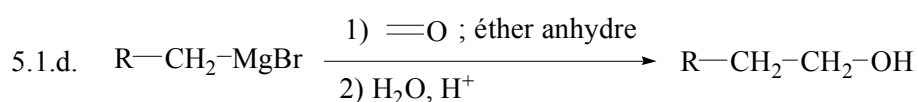
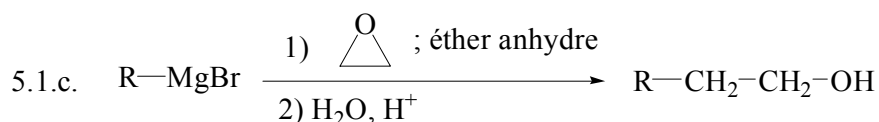
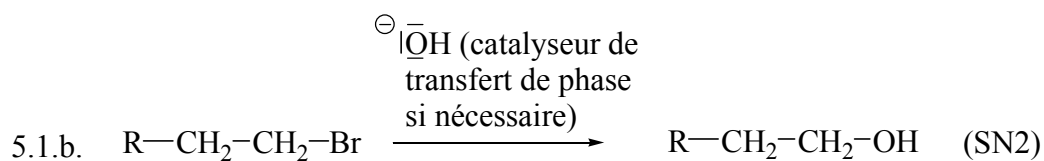
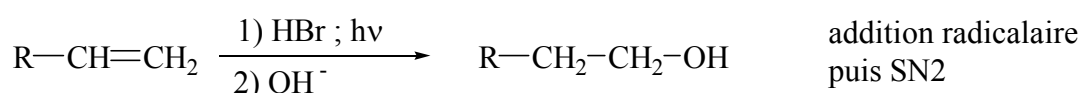
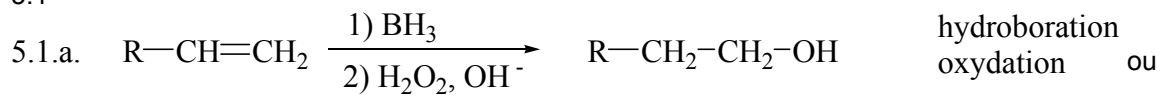
Composition du ballon : le mélange s'appauvrit en eau, jusqu'à sa disparition. Enlever l'eau du système réactionnel au fur et à mesure de sa formation permet de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification dans le sens de la formation de l'ester. Au final lorsque toute l'eau a été extraite, il ne reste dans le ballon que du cyclohexane et l'ester formé ainsi que l'acide paratoluènesulfonique.

4.4.5 L'eau étant plus dense que le cyclohexane, le tube décanteur permet le recyclage du cyclohexane. L'introduction de 40 mL de cyclohexane est alors suffisante pour extraire toute l'eau du milieu réactionnel. Il est aisé par l'intermédiaire du tube décanteur d'éliminer l'eau. On peut alors vérifier que la transformation chimique est terminée lorsque le volume d'eau dans le tube décanteur ne varie plus.

Partie B

5 Interconversion de groupe fonctionnel conduisant à la synthèse d'un alcool primaire

5.1

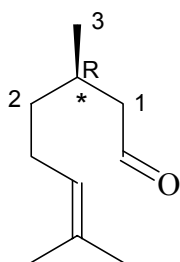


6 Deux exemples d'utilisation des énamines en synthèse organique

6.1

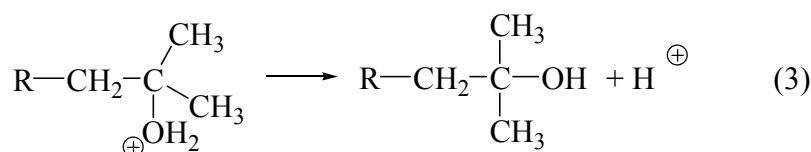
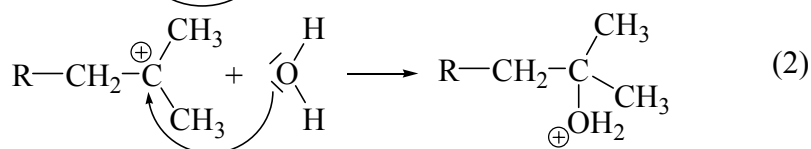
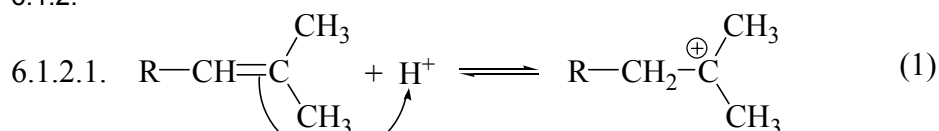
6.1.1.

6.1.1.1.



6.1.1.2 Le signe (+) signifie dextrogyre, et fait référence à l'activité optique du citronellal qui fait tourner dans le sens des aiguilles d'une montre le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement pour un observateur qui regarde en direction de la source lumineuse.

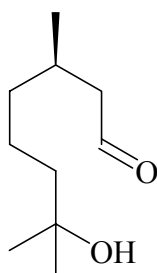
6.1.2.



6.1.2.2. L'étape 1 est en général l'étape cinétiquement déterminante.

6.1.2.3. C'est la règle de Markovnikov : lors de l'addition électrophile d'un composé de type $\overset{\delta^+}{\text{H}} \rightarrow \overset{\delta^-}{\text{A}}$ sur un alcène dissymétrique, l'hydrogène se fixe de manière à former le carbocation le plus stable.

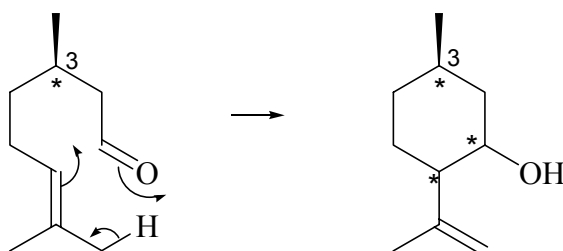
6.1.2.4.



7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal

6.1.3.

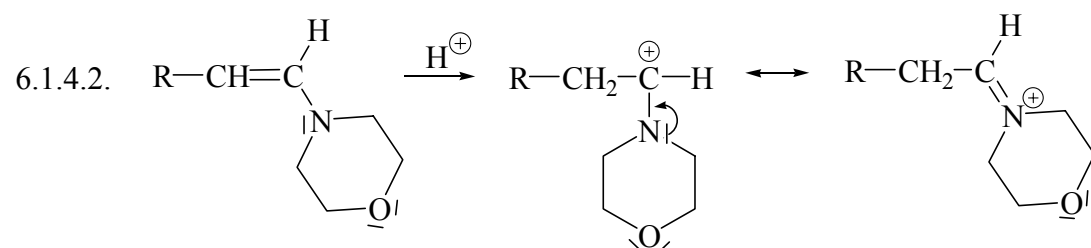
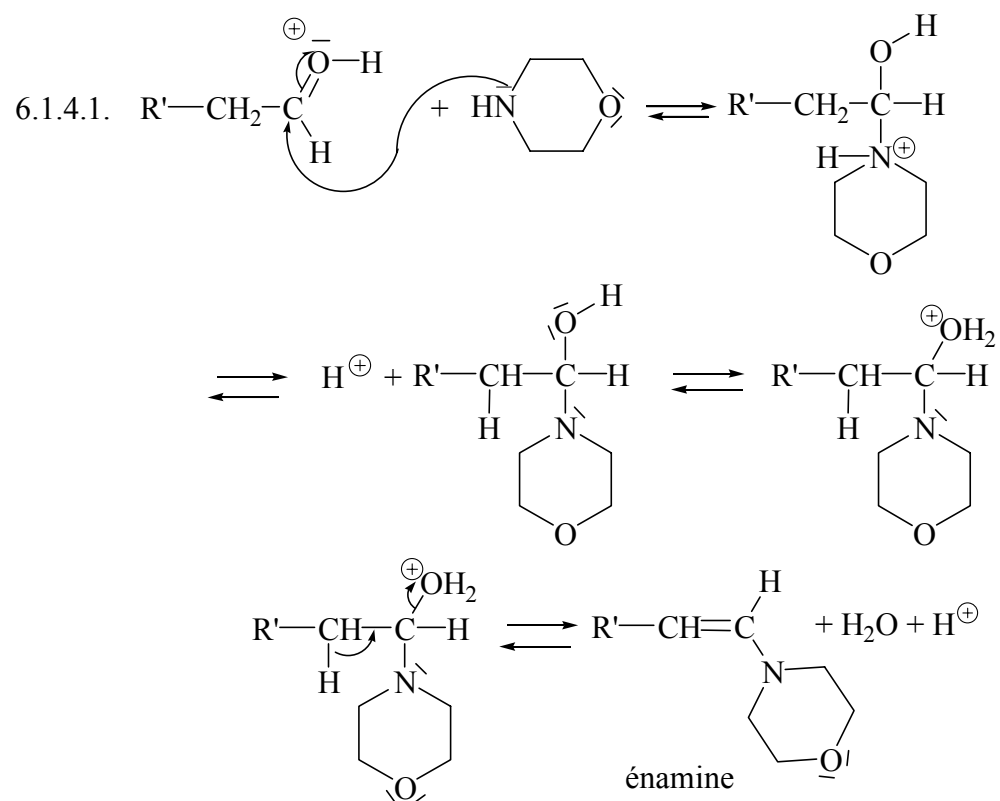
6.1.3.1.



6.1.3.2. Il y a création de deux carbones asymétriques \Rightarrow on peut donc obtenir quatre stéréoisomères, chaque carbone asymétrique créé pouvant être soit R, soit S.

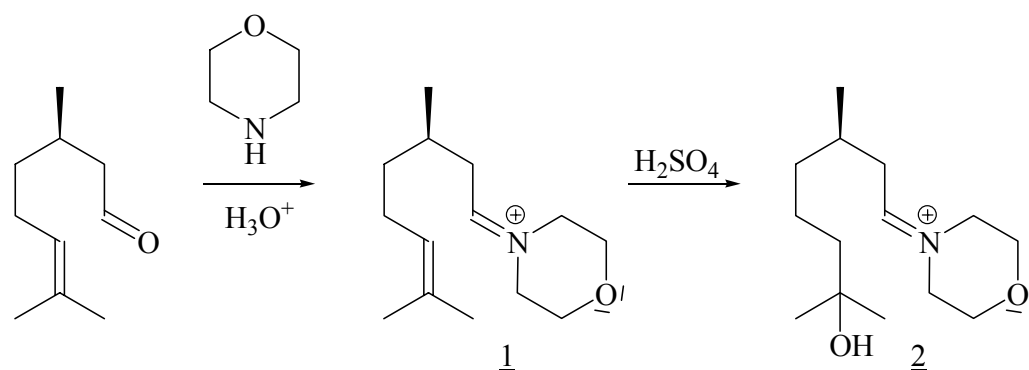
6.1.3.3. Ce sont des diastéréoisomères puisque la configuration du carbone 3 reste R.

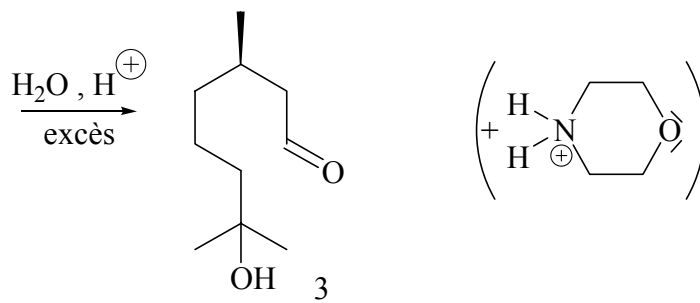
6.1.4.



6.1.5.

6.1.5.1.





6.1.5.2. Etape 1 : protection

Etape 2 : déprotection

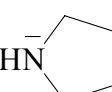
6.1.5.3. • La bande élargie de la vibration d'élongation de la liaison O–H associée (3400 cm^{-1}) n'apparaît que dans le spectre du 7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal.

Remarques (non demandées):

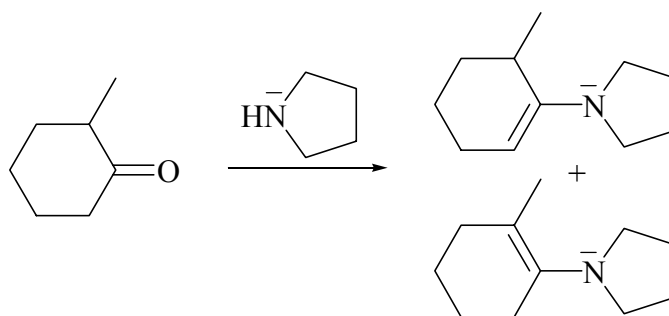
- La bande caractéristique d'absorption de la double liaison C=C n'apparaît pas (pas de modification du moment dipolaire) dans le spectre IR du citronellal.
- Les bandes C=O (1725 cm^{-1}) et C–H (2720 cm^{-1}) de la fonction aldéhyde sont présentes dans les deux spectres.

6.2.

6.2.1.

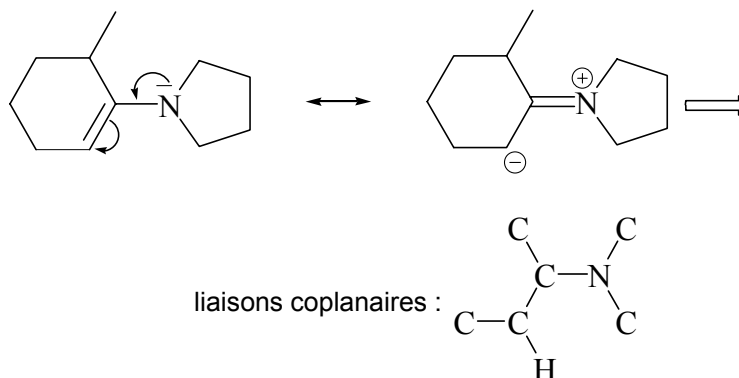
6.2.1.1. Formule topologique de la pyrrolidine :  (azacyclopentane)

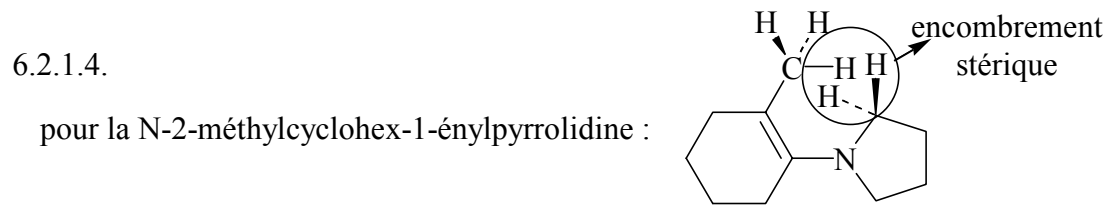
6.2.1.2.



N-2-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine

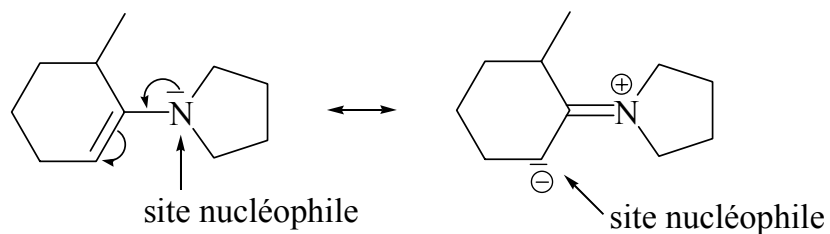
6.2.1.3.



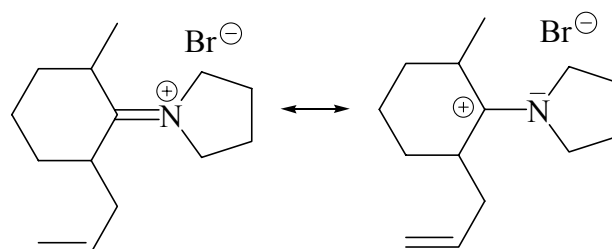


6.2.2.

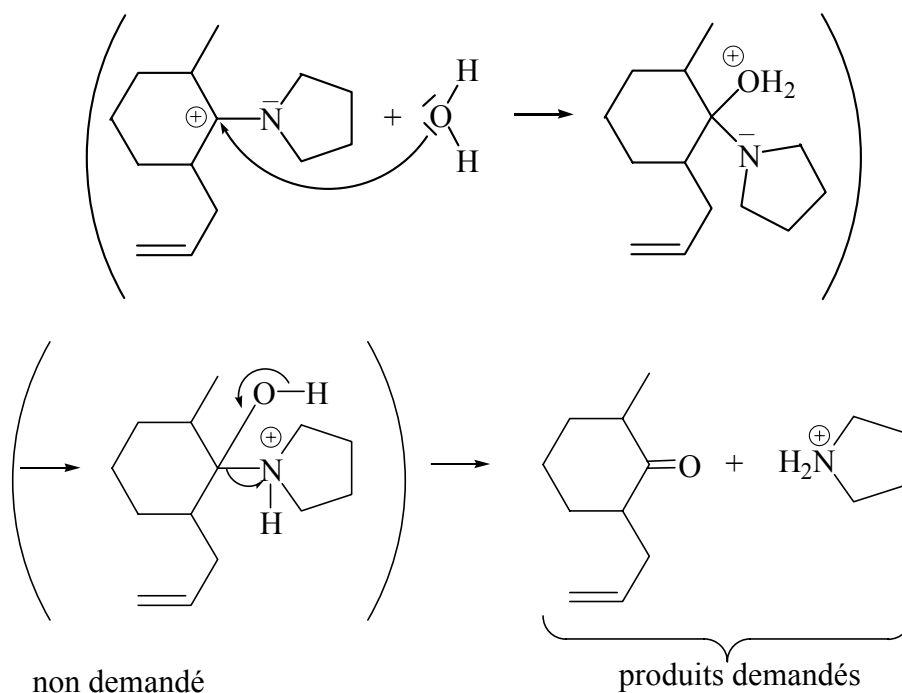
6.2.2.1.



6.2.2.2.

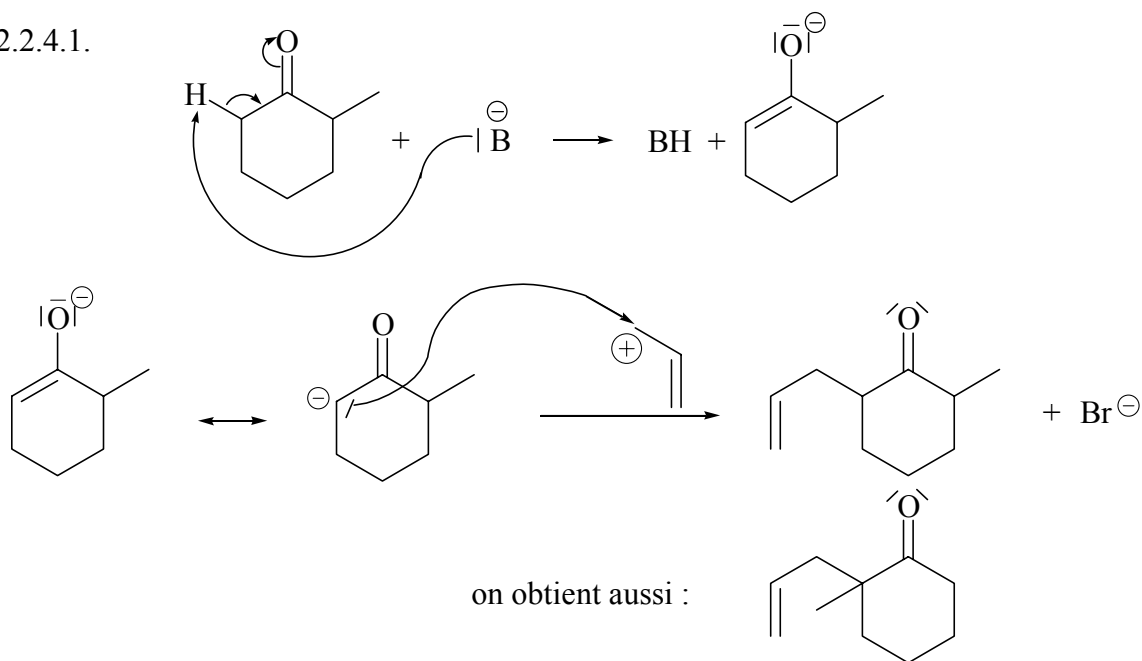


6.2.2.3.



6.2.2.4.

6.2.2.4.1.



6.2.2.4.2. - la réaction est régiosélective

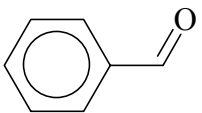
- on évite la polyalkylation car le cation immonium intermédiaire n'a plus d'atome de carbone nucléophile.

- on évite la réaction de céto-lisation (addition d'un ion énolate sur la cétone).

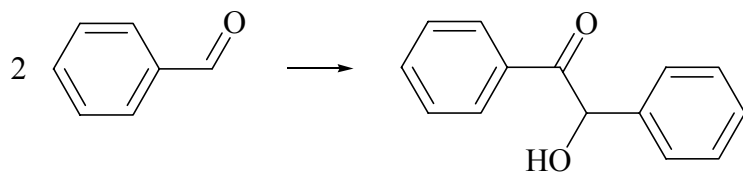
7 Synthèse d'un agent anticonvulsivant : la 5,5-diphénylhydantoïne ou phénantoïne ou phénytoïne.

7.1.

7.1.1.

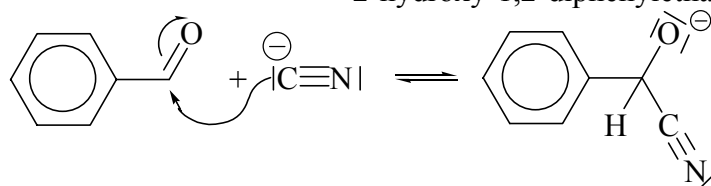
7.1.1.1. CN^- : 23 mmol
 : 147 mmol } les ions cyanure sont introduits en quantité catalytique

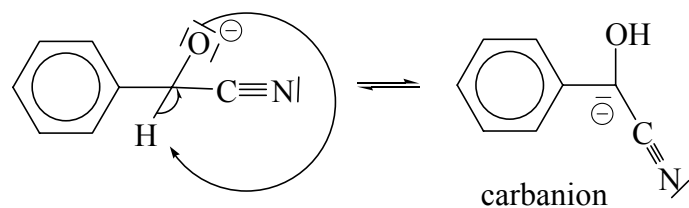
7.1.1.2.



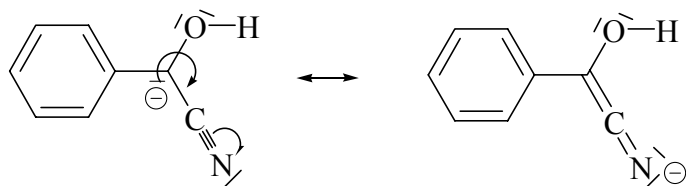
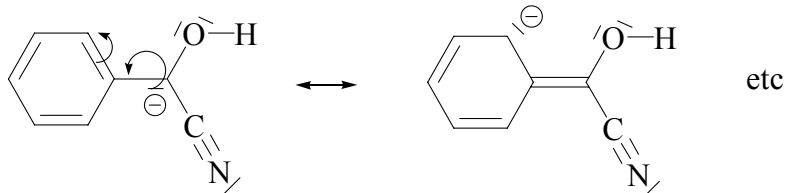
2-hydroxy-1,2-diphényléthanone

7.1.1.3.

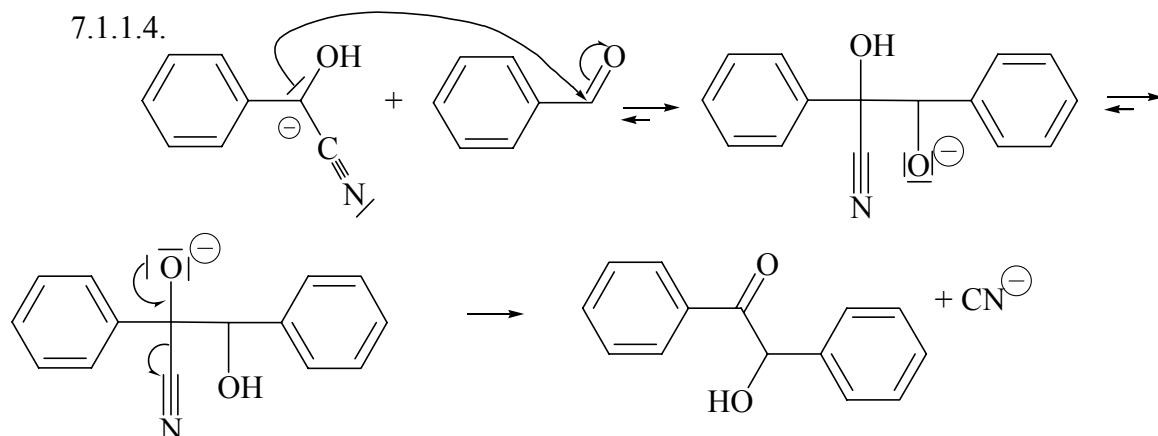




Formules mésomères :



7.1.1.4.



7.1.2.

7.1.2.1. DL 50 = dose létale 50

C'est la dose qui provoque la mort de 50 % des individus d'une population donnée.

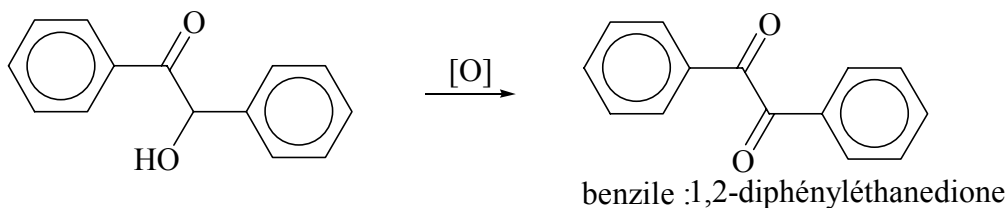
L'ion cyanure, excellent ligand, prend la place du dioxygène dans l'hémoglobine et provoque la mort par asphyxie (la victime est cyanosée).

7.1.2.2. Par oxydation à l'air, il se forme de l'acide benzoïque. Il pourrait y avoir formation d'acide cyanhydrique, toxique par inhalation.

7.1.2.3. On peut frotter la paroi du ballon avec une baguette de verre pour initier la cristallisation du produit.

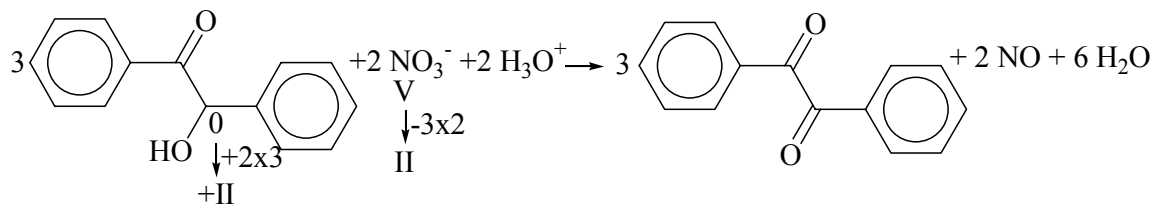
7.2.

7.2.1.



Les deux fréquences d'absorption correspondent au couplage des deux C=O et aux deux modes de vibration qui en résultent : symétrique et antisymétrique.

7.2.2.



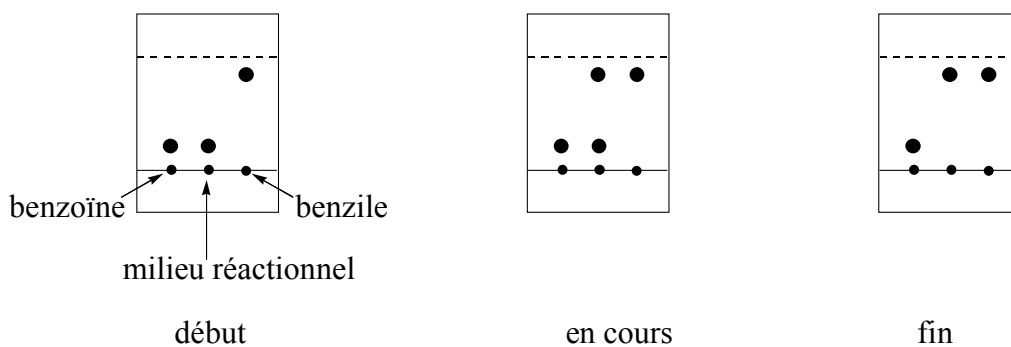
Lors de cette réaction, il se forme du monoxyde d'azote gazeux, toxique, qui au contact de l'air s'oxyde en dioxyde d'azote (NO₂, vapeur rousse) toxique lui aussi.

7.2.3.

Si l'on dispose du produit attendu commercial, on fait une plaque avec un dépôt de benzoïne, un dépôt du mélange réactionnel et un dépôt de benzile. A la fin de la réaction, la tache correspondant à la benzoïne dans le milieu réactionnel a disparu.

On peut prévoir que la benzoïne, plus polaire et susceptible de former des liaisons hydrogène, aura plus d'affinité pour la phase fixe, et donc le rapport frontal R_f le plus faible.

7.2.4.

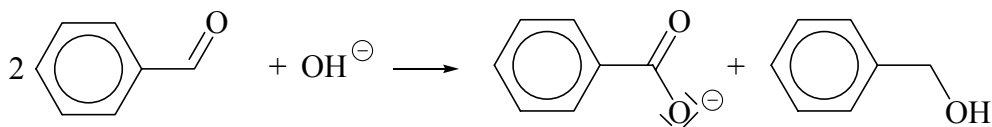


7.3.

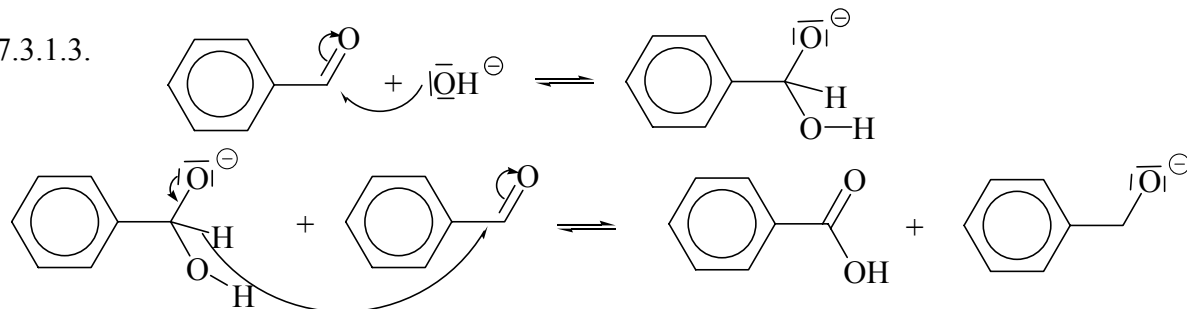
7.3.1.

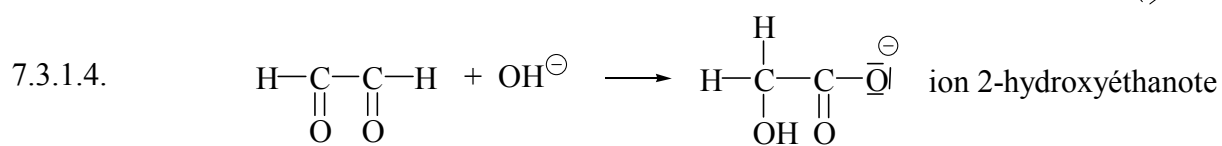
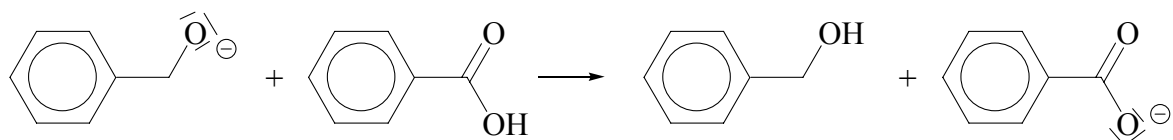
7.3.1.1. Les aldéhydes n'ayant pas d'atome d'hydrogène porté par un atome de carbone un α du C=O donnent une réaction de Cannizzaro en milieu basique. C'est une dismutation.

7.3.1.2.

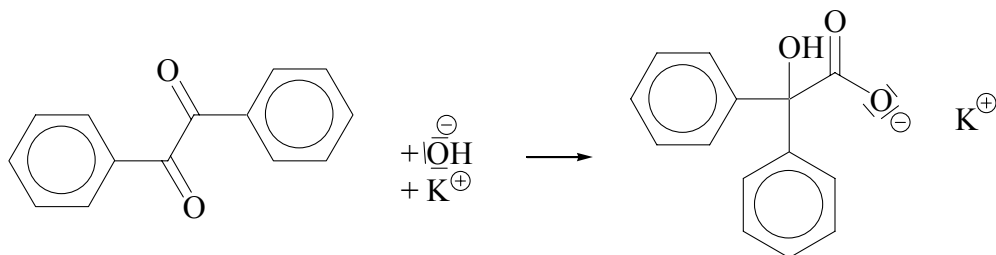


7.3.1.3.

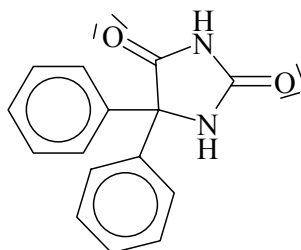




7.3.1.5.

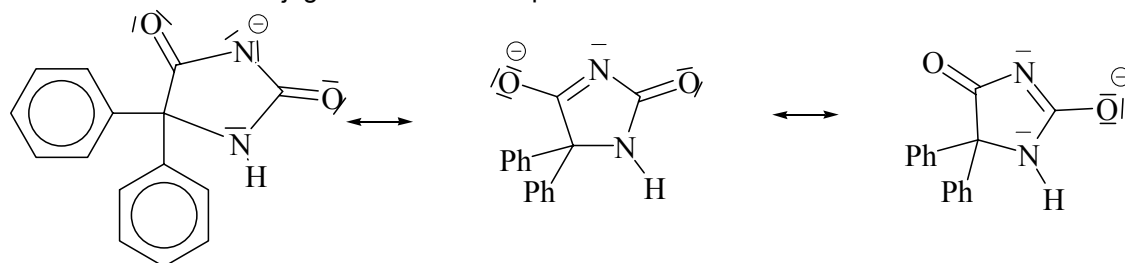


7.3.2.
7.3.2.1.

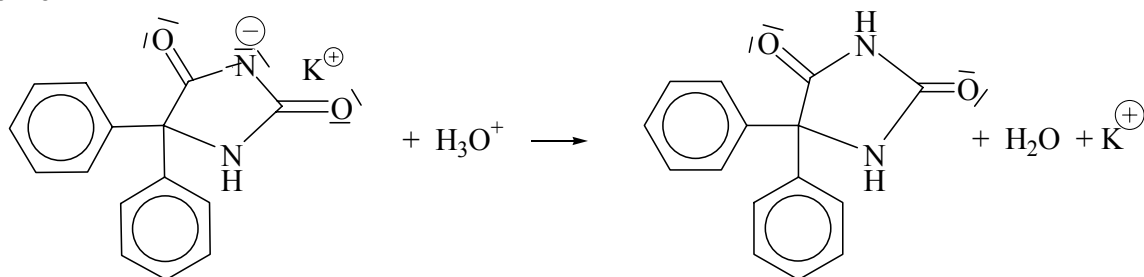


$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

7.3.2.2. La base conjuguée est stabilisée par résonance :



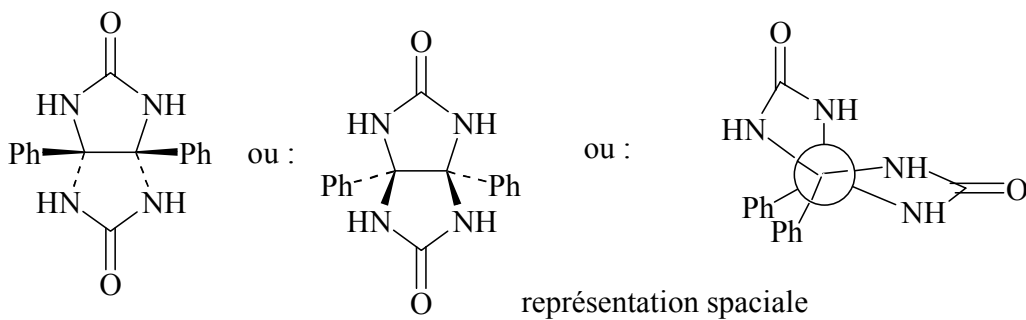
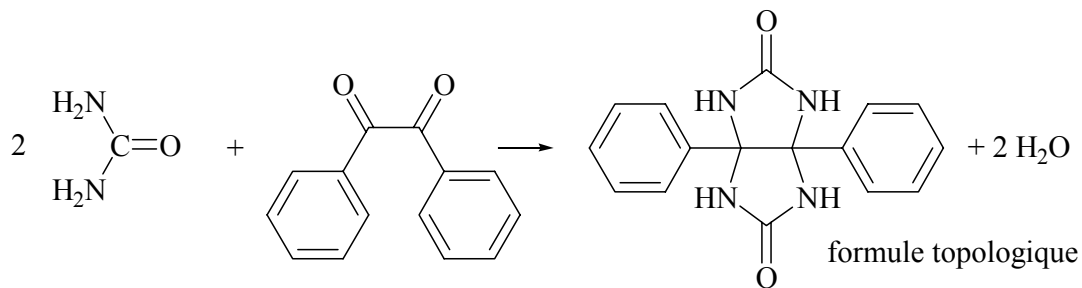
7.3.2.3.



soluble dans l'eau
(ionique)

insoluble
(moléculaire)

7.3.2.4.



ÉPREUVES ORALES

Les épreuves orales se sont déroulées au lycée Saint-Louis (Paris) du 09 au 18 avril 2006.

Le jury a délibéré immédiatement après la fin des épreuves.

Le lecteur trouvera ci-dessous les informations concernant l'organisation et le déroulement des épreuves orales puis les observations du jury sur les épreuves de la session 2006.

ORGANISATION ET DÉROULEMENT DES ÉPREUVES ORALES

Les candidats admissibles reçoivent une convocation leur demandant de se présenter au tirage au sort des épreuves orales correspondant à une série donnée. Le premier tirage au sort a eu lieu le matin, les épreuves commençant juste après ; chaque série dure 3 ou 4 jours, période durant laquelle chaque candidat passe deux épreuves.

Lors du tirage au sort, chaque candidat tire un numéro, correspondant à deux enveloppes contenant les sujets des épreuves qu'il sera amené à présenter ; ces épreuves sont :

- soit une leçon de physique (coefficient 1) et un montage de chimie (coefficient 1) ;
- soit une leçon de chimie (coefficient 1) et un montage de physique (coefficient 1).

Ces enveloppes sont ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves, selon les horaires ci-dessous :

Ouverture du sujet	6h00	7h20	8h40	11h30	12h50	14h10
Début de l'épreuve	10h00	11h20	12h40	15h30	16h50	18h10

Exceptionnellement un passage supplémentaire peut être mis en œuvre à 10 h 10 correspondant à un début d'épreuves à 14 h 10

Une épreuve se déroule de la façon suivante :

- ouverture du sujet tiré au sort : un sujet obligatoire pour la leçon, et un sujet à choisir parmi deux proposés pour le montage (choix à faire à l'ouverture de l'enveloppe) ;
- 4h de préparation à l'épreuve ; pendant la durée de cette préparation, le candidat dispose de l'assistance technique d'un personnel qualifié pour la préparation des expériences ;
- 1h20 d'épreuve, dont 50 minutes consacrées à l'exposé de la leçon ou à la présentation du montage et le reste du temps pouvant être utilisé par le jury pour poser des questions au candidat.

Les épreuves sont publiques.

L'usage des calculatrices personnelles n'est pas autorisé ; une calculatrice scientifique simple (non programmable) est fournie aux candidats.

Il est demandé aux candidats de se munir d'une pièce d'identité en cours de validité, ainsi que d'une blouse pour la chimie. Des transparents vierges ainsi que des marqueurs pour rétroprojecteur sont fournis aux candidats qui le demandent.

À la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques et la collection du matériel de physique et de chimie mis à leur disposition.

Les centres de préparation ont la possibilité de mettre à la disposition de l'ensemble des candidats admissibles du matériel scientifique et des ouvrages : dans ce cas, ils doivent les faire parvenir au lycée où se déroulent les épreuves orales avant le début de la première série et jusqu'à la fin des épreuves. Le matériel doit être accompagné d'un inventaire et **des notices d'utilisation** des appareils.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES DU JURY

Le jury a eu le plaisir d'écouter et de s'entretenir avec des candidats qui avaient bien préparé leurs épreuves orales et pris en compte les observations du jury faites au cours des années précédentes. Toutefois, il souhaite renouveler quelques conseils généraux formulés dans des précédents rapports afin de permettre aux futurs candidats de mieux présenter ces épreuves. En effet, les épreuves orales nécessitent une préparation sérieuse avant le concours. Pour espérer obtenir une note au moins correcte, le candidat doit avoir réfléchi au sujet qu'il traite ; la découverte au dernier moment du sujet, l'exposé établi à partir d'une compilation hâtive ne peuvent conduire qu'à un échec.

Bien entendu, le jury veille à ce que les candidats qui ont tiré au sort l'un des couplages leçon de physique-montage de chimie soient ni avantagés ni désavantagés par rapport à ceux qui ont tiré au sort l'un des couplages leçon de chimie-montage de physique.

Le jury est par ailleurs particulièrement sensible à la conviction avec laquelle les candidats font passer leurs messages lors des épreuves orales ; exposer sur un ton monocorde, d'une voix sourde et inaudible n'est pas du meilleur effet ; de même, il convient d'utiliser avec efficacité le tableau et de ne pas effacer les résultats aussitôt écrits.

L'outil informatique est désormais complètement intégré à la pratique. Pour autant, un candidat ne peut se permettre d'apprendre en préparation à utiliser un logiciel mis à sa disposition, sous peine de perdre un temps toujours précieux.

En outre, s'il s'agit de vérifier que les points correspondants aux mesures effectuées sont alignés, le rapport sur papier millimétré est probablement plus rapide. En revanche, un logiciel moderne, même « grand public », propose par exemple une représentation analytique avec la détermination des constantes (pente, ordonnée à l'origine, ...).

Le titre du sujet doit être lu avec soin. Les termes qui y figurent doivent être connus et le candidat interrogé sur ce point doit pouvoir répondre correctement et brièvement.

Le candidat doit gérer le temps dont il dispose. Il faut éviter tout gaspillage : introduction trop longue, expériences répétitives dont l'accumulation n'apporte que peu de choses, ... En revanche une conclusion soignée où figure autre chose que les titres et paragraphes successifs est appréciée.

Leçons

Le candidat dispose de 50 minutes pour son exposé portant sur un sujet faisant partie de la liste publiée au BOEN. S'ensuit une interrogation au cours de laquelle un dialogue s'établit entre le candidat et les membres du jury. Cette interrogation porte sur le fond du sujet traité et sur les approches pédagogiques. Le jury est supposé connaître ce qui précède dans le programme.

Cette épreuve permet aux candidats de montrer qu'ils dominent la discipline et qu'ils sont capables de l'enseigner avec clarté, talent et conviction. Il faut rappeler que le rythme de l'exposé doit être plus soutenu que celui adopté devant les élèves d'une classe.

Montages

Le candidat dispose de 50 minutes pour présenter les expériences qu'il a préparées. Au cours de cette présentation, le jury peut être amené à questionner le candidat, en lui demandant des précisions, des justifications, des explications sur les différentes manipulations présentées, la durée effective de présentation des expériences restant de 50 minutes.

Au cours de cette épreuve, les candidats montreront que les sciences physiques et chimiques sont des sciences expérimentales et qu'ils savent mettre en œuvre des expériences et les exploiter.

RAPPORT SUR LES EPREUVES ORALES DE PHYSIQUE

Le concours de l'agrégation est un concours difficile, il est indispensable de s'y être préparé si l'on veut y réussir. Le jury félicite les candidats, qui en plus de leurs tâches d'enseignement ont su mener une réflexion sérieuse et efficace sur des domaines de la physique qu'ils ne pratiquent pas, et sur leur pédagogie. Il est bien rare qu'un tel effort ne se traduise pas par une leçon ou un montage de qualité, auquel le jury a alors grand plaisir à pouvoir attribuer une bonne note.

L'une des sources de cette réflexion est le rapport du jury. Celui-ci en effet a, pendant une dizaine de jours, assisté avec beaucoup d'attention à de nombreux leçons et montages. Souvent il a pu comparer des présentations différentes du même sujet, il a longuement débattu, parfois même avec passion, des qualités et des défauts de telle ou telle prestation, de l'avantage ou des inconvénients de telle ou telle approche pédagogique ou technique. C'est le fruit de cette réflexion, qu'il espère utile, qu'il propose encore une fois dans ce rapport. Après quelques commentaires relatifs à chacune des deux épreuves, leçon et montage, on y détaillera, pour plusieurs des sujets proposés, quelques commentaires spécifiques. Les remarques, commentaires et conseils des rapports précédents restent quant à eux évidemment d'actualité et ils doivent donc être relus.

L'épreuve de leçon

La leçon est effectuée sur un sujet donné, devant être présenté dans le cadre des programmes officiels, à un niveau de classe imposé. Il est évidemment nécessaire d'avoir au préalable réfléchi à la progression pédagogique susceptible d'être suivie dans les classes concernées. Les programmes et les commentaires sont là pour donner un cadre global et on s'y référera toujours avec profit.

Remarques générales

Chaque leçon porte sur un sujet susceptible d'être enseigné en classe préparatoire aux grandes écoles, le niveau de classe auquel il s'adresse est toujours précisément indiqué, et il est impératif de respecter ce niveau imposé, le jury y est très attentif.

Il est donc toujours utile de situer rapidement en début d'épreuve, à l'attention du jury, la leçon dans une progression pédagogique. Il est en effet parfois possible d'envisager cette progression de plusieurs manières. Cette présentation doit cependant être rapide et simple, et bien sûr il ne faut pas profiter de cette liberté pour escamoter les difficultés de la leçon sous le prétexte que « ça a été vu avant par les élèves ».

La leçon doit ensuite être présentée comme s'il s'agissait d'un vrai cours devant de vrais élèves, même s'il est en fait difficile d'ignorer que les élèves en question sont un peu particuliers... Insistons sur le fait que c'est bien d'une leçon dont il s'agit et non pas d'un exposé général grand public ni au contraire d'un séminaire pour spécialistes.

La plupart des leçons ont plusieurs objectifs : faire découvrir à des élèves novices des phénomènes physiques qu'ils ne connaissent pas encore, leur exposer comment les décrire de manière théorique, par une modélisation et des calculs, et présenter des illustrations expérimentales ou des applications. La physique est avant tout une science expérimentale, et une expérience de cours, quand elle est possible (c'est très souvent le cas) est presque toujours profitable. Il faut cependant qu'elle soit pédagogiquement utile : elle doit être rapidement compréhensible par les élèves, et occuper une faible

partie du temps de la leçon, il faut donc impérativement qu'elle ait été préparée et répétée avant la présentation.

Le développement de longs calculs est souvent une difficulté pour les candidats : faut-il les faire au tableau, ou les montrer tout faits sur un transparent ? Doit-on s'aider de ses notes ? Il n'y pas de réponse générale, mais il faut garder à l'esprit que le but est l'acquisition de compétences nouvelles pour les élèves. Pour des calculs faciles mais longs et physiquement peu parlant, on peut s'aider d'un transparent. Dans ce cas il faut s'appliquer à réaliser un transparent irréprochable : bien écrit (et même calligraphié), dont on ne cachera pas une partie, ce qui est toujours désagréable, et s'il est permis de faire une erreur de calcul au tableau, cela est moins excusable sur un transparent ! Par contre dans le cas où les calculs présentent des difficultés particulières que les élèves doivent apprendre à maîtriser, il faut impérativement les développer au tableau, il n'y a pas alors de honte à s'aider de ses notes, ce qui ne veut toutefois pas dire les recopier servilement. Il est bien clair que durant la préparation, il faudra s'être entraîné à effectuer complètement ces calculs, et de préférence au tableau. Enfin, rappelons qu'il faut toujours commenter le résultat d'un calcul, en vérifier l'homogénéité, et si possible la vraisemblance physique en examinant par exemple des cas limites. Une application numérique, quand elle est possible, permet aussi de fixer les ordres de grandeur.

Le jury a été heureux de constater que les candidats ont dans l'ensemble le souci de se faire comprendre, le plaisir d'exposer et de convaincre ce qui montre que ce sont pour la plupart des enseignants expérimentés et qui aiment leur métier.

Quelques commentaires liés à des leçons particulières

(Les numéros renvoient à la liste en vigueur pour l'année 2006).

Leçons 1 et 2 : il faut faire preuve de beaucoup de rigueur dans les notations afin de bien différencier les repères de définition, de dérivation, les vitesses absolues, relatives... tout en restant dans le cadre du programme.

Leçon 3 : il faut souligner le caractère "universel" du comportement au voisinage d'une position d'équilibre stable et signaler intérêt de l'étude de oscillateur harmonique. Un portrait de phase doit être commenté : sens de parcours, positions d'équilibre stable, instable...

Leçon 8 : rappelons que l'équilibrage des machines tournantes n'est pas au programme de la filière PC et ne peut constituer l'objectif de la leçon.

Leçon 9 : Il faut être très soigneux dans la définition de la vitesse de glissement. Les exemples d'illustrations sont variés, et ne doivent pas se limiter à de simples mouvements de translation d'un solide sur un plan incliné.

Leçon 11 : Cette leçon a souvent donné lieu à des exposés trop formels. Les outils mathématiques utilisés sont souvent mal maîtrisés. Il faut vraiment penser à illustrer cette leçon par des expériences bien choisies.

Leçon 14 : il faut là aussi éviter les exposés trop formels et illustrer la leçon par quelques éléments concrets (qu'il faut donc connaître) sur certaines machines thermiques présentées : moteur à explosion, réfrigérateur, pompe à chaleur...

Leçons 17 et 18 : il faut veiller à distinguer dans la présentation les symétries d'une part et les invariances d'autre part.

Leçon 24 : L'aspect énergétique de l'étude des ondes sonores est délicat, et si le programme exclut d'en donner la démonstration générale, il est important de faire ressortir la signification physique de chacun des termes du bilan énergétique.

Leçon 28 : Cette leçon porte sur l'interféromètre de Michelson éclairé par une source ponctuelle et non par une source étendue. Il est donc indispensable de passer par l'intermédiaire des images de la source par les deux miroirs.

L'épreuve de montage

L'épreuve de montage est souvent crainte par les candidats. Il est vrai qu'il n'est pas toujours facile de s'y préparer pendant l'année. Mais là encore, il ne faut pas perdre de vue que l'agrégation interne est un concours de promotion d'enseignants, et que donc mieux vaut un montage bien structuré autour d'expériences élémentaires mais bien exploitées et commentées intelligemment, qu'une présentation maladroite et hésitante d'expériences trop ambitieuses et non maîtrisées et qui « pourtant marchaient pendant la préparation » (ce qui veut souvent dire que les préparateurs, eux, avaient su les réaliser, ce dont le jury ne doute pas un instant).

Remarques générales

Un bon montage est un montage structuré qui couvre bien le sujet et qui comporte au moins une, mais de préférence plusieurs, expériences quantitatives donnant lieu à une démarche expérimentale et débouchant sur des mesures. Une telle expérience doit être discutée et critiquée : répétons en particulier une fois de plus qu'un résultat numérique n'a de valeur scientifique que s'il est accompagné de l'estimation raisonnée (et raisonnable) de l'incertitude associée et bien sûr de son unité...

Il faut savoir faire preuve d'esprit critique lors de l'utilisation des outils numériques d'acquisition et d'exploitation des données. L'exploitation des valeurs résultant de la numérisation d'un signal est surtout pertinente si on les utilise toutes avec des critères empruntés aux statistiques pour juger de la qualité de tel ou tel modèle. Il est inutile d'utiliser une chaîne d'acquisition complexe pour n'exploiter en définitive qu'une seule mesure par exemple ! Précisons ce point sur un exemple : la résonance d'amplitude en mécanique. Il arrive souvent que l'amplitude devienne trop importante à résonance, et qu'on ne puisse obtenir des points expérimentaux qu'en dehors de celle-ci. Est-il alors exclu de pouvoir remonter aux paramètres qui régissent le mouvement, et de déterminer avec précision la fréquence de résonance ? Pas du tout ! En effet TOUS les points expérimentaux apportent une information sur ces paramètres, et l'ajustement d'un modèle théorique, que beaucoup de logiciels disponibles à la collection permettent, donne accès à ces paramètres. Dans un cas plus simple, il est déraisonnable d'enregistrer 25 points expérimentaux qui s'alignent aux erreurs de mesures près et d'en choisir deux pour déterminer la pente de la droite : il faut utiliser une méthode de régression, qui exploite l'information donnée par chacun des points. On peut de plus dans ce cas déterminer l'écart quadratique moyen des points expérimentaux à la droite obtenue et comparer cet écart à une estimation a priori de l'incertitude de mesure : ils doivent au moins être du même ordre de grandeur.

Par contre le jury note avec plaisir l'utilisation assez fréquente d'une Webcam pour étudier certains phénomènes rapides en particulier en mécanique. Il faut cependant avoir réfléchi aux défauts liés au dispositif (parallaxe, déformations...) et faire preuve d'esprit critique sur les possibilités offertes par les logiciels exploitation des données : décimales affichées, calcul des vitesses, des accélérations...

Pour conclure ces commentaires d'ordre général qu'on complètera utilement par ce qui a de nombreuses fois été écrit dans les rapports précédents, le jury voudrait faire trois remarques, deux d'ordre purement technique, l'autre portant sur la sécurité

Remarque sur l'alignement des montages optiques.

Beaucoup de montages, pas forcément centrés sur l'optique, demandent la réalisation ou l'utilisation, et donc l'alignement, d'un dispositif optique. Il est déplorable que la grande majorité de ces montages soient très mal alignés, ce qui a pour résultat une image peu lumineuse, déformée, et généralement

difficilement exploitable. Il est pourtant facile de réaliser systématiquement un montage au moins à peu près bien aligné : il suffit de s'appuyer sur une loi simple « la lumière se propage dans un milieu homogène en ligne droite » et sur le fait que la plupart des systèmes optiques sont des systèmes centrés :

- placer la source de lumière (lampe, laser, etc.) de sorte que le faisceau soit parallèle à la table (et de préférence perpendiculaire à l'axe du regard du jury)
- placer le récepteur : écran, caméra, photodiode, etc. en le centrant sur faisceau désormais fixe.
- Insérer ensuite successivement chaque élément optique, en commençant par les plus transparents, en centrant chacun individuellement de manière à ramener à chaque fois le faisceau centré sur le récepteur.

Si l'on prend soin de ne jamais déplacer un élément déjà aligné, on obtient à la fin un système très proche d'un alignement idéal.

Remarque sur la réalisation de montages électriques ou électroniques

De même presque tous les montages nécessitent l'utilisation de matériel électrique ou électronique qui doivent être reliés entre eux par des fils ou cordons électriques de type « banane ». Le jury déplore que trop souvent les câblages réalisés soient illisibles, aussi bien par le candidat que par le jury d'ailleurs ! Il est impératif pour réaliser ces câblages de respecter un « code des couleurs » clair. En général on réserve le noir aux conducteurs de potentiel nul, le rouge aux alimentations. Restent d'autres couleurs pour repérer les différents signaux utiles.

Le non respect de ces règles simples, s'il n'a évidemment aucune importance de fond, conduit presque toujours à des erreurs de câblage, et ainsi à une perte de temps et donc de moyens et, finalement, à une prestation qui n'est pas à la hauteur des attentes du candidat...

Remarque sur la sécurité

Le jury regrette d'être amené à faire des remarques sur ce sujet mais il faut se rappeler que certains appareils utilisés lors des montages sont potentiellement dangereux s'ils sont manipulés sans discernement.

En particulier l'utilisation de tensions électriques supérieures à 24V doit être réservée impérativement à des situations exceptionnelles et incontournables. Et encore cela doit-il être fait avec la plus extrême prudence, en utilisant des cordons de sécurité, et en ne laissant les sources branchées que quand c'est nécessaire. Les normes de sécurité sont souvent contraignantes, elles peuvent paraître excessivement restrictives, mais il faut se rappeler qu'elles ont malheureusement été instaurées parce que leur non respect peut se traduire par des conséquences autrement plus graves et définitives que l'échec à un concours.

L'électricité est surtout dangereuse pour le manipulateur, les faisceaux lumineux, en particulier les faisceaux lasers, sont quant à eux dangereux aussi pour le public. Il faut toujours privilégier quand c'est possible l'utilisation de lasers verts (il y en a) plutôt que ceux de longueur d'onde proche de l'infrarouge. En effet la sensibilité de l'œil est bien meilleure dans ce domaine, et les réflexes pupillaires beaucoup plus efficaces. De même, autant que possible, on laissera l'éclairage ambiant allumé quand on utilisera un laser. Et enfin il n'est pas admissible de travailler avec des lunettes de protection (qui empêchent de voir ce que l'on fait et où vont les faisceaux parasites) alors que le public n'en dispose pas.

Quelques commentaires liés à des montages particuliers

(Les numéros renvoient à la liste en vigueur pour l'année 2006).

Montage 1 : Ne pas oublier de traiter la dynamique des solides en rotation.

Montage 2 : Ce montage doit permettre de faire des mesures quantitatives, par exemple de chaleur latente. Le tracé et la numérisation des tracés des isothermes de SF₆ peuvent donner lieu dans certains domaines à des comparaisons avec des modèles : gaz parfaits...

Montage 3 : Toutes les ondes acoustiques ne sont pas sinusoïdales, et elles peuvent se propager dans d'autres milieux que l'air. Il serait intéressant de mettre en évidence la nature de la grandeur propagée, ainsi que son caractère longitudinal (dans les fluides).

Montage 5 : Le candidat aura tout intérêt à utiliser deux goniomètres : un préréglé pendant la préparation, et avec lequel il effectuera les mesures précises que peut permettre un tel appareil, et un autre à l'aide duquel il démontrera les différentes étapes du réglage, et leur incidence sur les mesures.

Montage 9 : Une bobine n'est malheureusement jamais une inductance pure : il est intéressant de mettre en évidence sa résistance (variable avec la fréquence) et sa capacité parasite. L'étude des transformateurs ne se fait pas forcément sous une tension efficace de 220V (cf. remarque ci-dessus) On peut utiliser des transformateurs d'adaptation d'impédance pour haut-parleur ou de téléphone.

Montage 10 : On peut choisir plusieurs approches, la plus répandue est l'approche « industrielle » où l'on étudie les caractéristiques techniques d'un ou plusieurs capteurs (éviter le catalogue). Il faut alors s'attacher à illustrer l'importance et le rôle de ces caractéristiques : est-il vraiment important qu'un capteur soit linéaire par exemple ? Il est dommage que la question des sources de bruit qui limite la résolution du capteur soit presque toujours ignorée.

Montage 13 : Contrairement à ce qui est prétendu dans certain ouvrage, tous les transducteurs ne sont pas réversibles (il existe par exemple des transducteurs piézo-résistifs). La mesure du rendement est plus facile et plus utile avec un moteur qu'avec un haut-parleur.

Montage 15 : Il est facile de faire de nombreuses mesures, qui ne sont utiles que si on les confronte sérieusement à un modèle, lui aussi généralement facile à établir (cf. remarque générale sur le traitement des données). Il faut montrer que le filtre, comme son nom l'indique, filtre, et donner des exemples où c'est utile.

Montage 25 : Ce montage qui peut donner lieu à de belles expériences doit montrer l'existence des interférences, en dégager les propriétés et les conditions d'obtention, à cette occasion il est d'ailleurs utile d'illustrer la notion de cohérence. Mais il faut aussi montrer des exemples d'utilisation des interférences, par exemple en métrologie des longueurs.

Montage 28 : Il ne faut pas se limiter à des ondes sonores ou ultrasonores. On peut mesurer un taux d'ondes stationnaires.

RAPPORT SUR LES EPREUVES ORALES DE CHIMIE

L'épreuve de leçon

Remarques générales

Le sujet de la leçon est tiré de la liste publiée au Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale. Son niveau est imposé et reste dans le cadre des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles. Cependant les candidats qui le désirent peuvent s'autoriser des ouvertures hors programmes afin d'évoquer d'éventuelles notions qui leur paraîtront intéressantes à traiter dans le cadre du sujet proposé. La leçon est censée s'adresser à une classe qui aurait assimilé les leçons précédentes et qui est apte à acquérir rapidement des notions nouvelles.

En travail préalable, il est conseillé de réfléchir à la situation de la leçon à l'intérieur du programme des classes préparatoires aux grandes écoles, et ainsi de pouvoir préciser en début de leçon, quels sont les pré requis nécessaires. Toutefois, ceci doit se faire en quelques phrases ; de longs rappels seront considérés comme hors sujet.

Le jury tient à insister sur la nécessité d'une bonne gestion du temps imparti pour la leçon. L'intégralité du sujet doit être traitée de façon équilibrée en prévoyant, par exemple lors de la préparation, le temps à consacrer à chaque partie de l'exposé. Les différentes parties de la leçon doivent avoir le poids relatif qui leur est dû et un paragraphe important ne doit pas être traité à la hâte dans les cinq dernières minutes. Le jury se réserve bien sûr le droit de poser des questions sur les parties qui n'auraient alors que trop brièvement été abordées par le candidat lors de son exposé.

Le candidat doit maîtriser suffisamment son sujet pour pouvoir se détacher de ses notes ; par exemple, un mécanisme de réaction en chimie organique, ou une équation d'oxydoréduction, doivent pouvoir être écrits au tableau sans consulter ses notes. Dans le même ordre d'idée, les aspects délicats de la leçon ne doivent pas être systématiquement exposés à l'aide de transparents, le jury apprécie qu'ils soient développés au tableau.

Si le candidat a choisi de présenter une expérience, celle-ci doit se positionner avec pertinence à l'intérieur de la leçon ; s'il s'agit de résultats expérimentaux tirés de la littérature, ils doivent être présentés avant l'exposé de la théorie qui en donne une interprétation. S'il s'agit d'une véritable expérience, elle sera là pour illustrer une partie de la leçon. Cependant, elle ne doit durer qu'un court instant car ce n'est pas le but de la leçon.

Pour terminer ces remarques générales, on insiste sur le fait que le candidat doit pouvoir expliquer tout ce qu'il expose au jury, y compris les expériences présentées et l'intégralité des transparents réalisés lors de la préparation ou photocopiés.

Remarques spécifiques

Leçons portant sur la cristallographie, les dosages, la théorie de Hückel...

Dans certaines de ces leçons, l'utilisation d'un logiciel peut s'avérer intéressante, mais il faut éviter une utilisation trop envahissante qui occasionnerait une perte de temps et veiller à la bonne visibilité des écrans présentés au jury.

Leçons portant sur la cristallographie

Les logiciels et les transparents, qui donnent une image 2D, ne peuvent prétendre remplacer les modèles cristallins en 3D. Ils peuvent néanmoins être utilisés conjointement.

Les candidats veilleront à ce que leurs propos (réseau hôte, taille relative des ions, sites occupés) soient en accord avec les transparents ou modèles présentés.

Leçons de thermodynamique ou de cinétique chimique

Les concepts de thermodynamique sont délicats à assimiler ; les leçons concernant ce sujet doivent être particulièrement travaillées lors de la préparation du concours. Le jury apprécie que les notions abordées soient illustrées d'exemples concrets numériques dans les domaines de la vie courante ou dans les synthèses industrielles...

A propos de la leçon consacrée aux mécanismes réactionnels, l'utilisation de graphes judicieusement choisis pour l'exposé de l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S) ou de l'étape cinétiquement déterminante (A.E.C.D) est conseillée.

Leçon « utilisation des diagrammes potentiel - pH, des courbes intensité - potentiel... »

Le jury insiste sur le terme « utilisation ». La construction des diagrammes $E = f(\text{pH})$ n'est pas à traiter de façon détaillée mais le principe de construction et les conventions habituellement utilisées sont à connaître.

Leçons de chimie organique

Le candidat doit tout d'abord maîtriser l'écriture des formules mésomères des diverses espèces, ainsi que le formalisme des flèches. Les mécanismes les plus significatifs devront être exposés au tableau. On prendra soin de ne pas confondre, dans ces écritures, les doublets d'électrons et la charge négative qui leur est éventuellement associée. Les flèches des mécanismes doivent partir des doublets et non des charges.

Pour éviter de tomber dans le catalogue de réactions, il est conseillé de trouver un fil directeur à la leçon et de le faire ressortir. Ce peut être un point de vue mécanistique ou bien synthétique (construction de la chaîne carbonée et fonctionnalisation de ladite chaîne).

On peut utiliser les orbitales frontières des réactifs et des substrats dans la plupart des leçons de chimie organique ; elles constituent une aide précieuse à la compréhension de la régiosélectivité des réactions.

Le jury apprécie l'utilisation, par les candidats, d'exemples concrets, où les substituants alkyle sont notés par leur formule chimique et non par R ou R'.

Lors de l'étude de certaines transformations, la stéréochimie des réactions ne doit pas être oubliée, bien au contraire. L'utilisation de modèles moléculaires est, dans ce cas, bienvenue.

Leçons portant sur les dosages

Les leçons concernées (« exemples de dosages acido-basiques, de complexation et de précipitation », « exemples de dosages d'oxydoréduction ») sont des leçons qui demandent de réaliser une synthèse des connaissances de la classe.

Les exemples choisis doivent être intéressants, bien ciblés et non redondants. Ces leçons ne doivent pas être trop calculatoires ; en particulier l'établissement des relations $\text{pH} = f(x)$ ou $\text{pY} = f(x)$ n'est pas le but de telles leçons. L'étude de la nature et des caractéristiques des réactions de dosages, des méthodes de repérage de l'équivalence, de la précision des méthodes utilisées, ainsi que la comparaison des différentes méthodes de dosages, trouvent tout naturellement leur place dans ces leçons. Cependant il convient de ne pas confondre leçon et montage.

L'épreuve de montage

Remarques générales

Le sujet du montage concerne aussi bien la chimie organique que la chimie inorganique, sauf si cela est spécifié dans le titre. Par exemple, on peut envisager dans les montages *le dichlore et l'eau de Javel*, *le dioxygène et l'eau oxygénée*, *les oxydants minéraux*, *les réducteurs minéraux*, des réactions aussi bien avec des composés minéraux qu'avec des composés organiques.

Le niveau du montage doit être celui des classes post baccalauréat ; les manipulations ne doivent pas uniquement être extraites des programmes du secondaire.

Le candidat doit choisir au mieux les expériences qu'il présentera devant le jury pour illustrer le sujet du montage de façon complète, diversifiée, et en suivant un fil conducteur pour éviter de tomber dans un montage de type « catalogue ». Un juste équilibre entre qualitatif et quantitatif est souhaitable.

Pendant le temps imparti à la préparation du montage (4 heures), le candidat dispose des ouvrages de la bibliothèque dans lesquels il trouve les modes opératoires. Le candidat fournit au personnel technique une liste précise du matériel, des produits et des solutions titrées, et peut lui demander de l'aider dans la réalisation des expériences à condition de lui donner un protocole opératoire détaillé et de l'accompagner dans son travail expérimental. La responsabilité du personnel technique ne pourra pas être retenue par le jury en cas de non satisfaction du candidat.

Le candidat doit ensuite présenter son montage ; avant l'arrivée du jury, il prend soin de noter sur papier les modes opératoires dont il aura besoin pour sa présentation (produits utilisés, volumes à prélever, pH ou température à fixer...). Les paillasses doivent être ordonnées. Le candidat attache un soin particulier à la présentation au tableau de son montage : devront figurer le plan, les équations des réactions mises en jeu et éventuellement les données nécessaires à une bonne interprétation des expériences (constantes thermodynamiques, diagrammes $E = f(\text{pH})$, courbes $i = f(E)$...)

Pendant la présentation, le jury doit pouvoir apprécier concrètement la maîtrise et la dextérité expérimentale du candidat, ce qui implique de le voir manipuler. Le candidat doit maîtriser les modes opératoires et doit pouvoir les justifier. Les résultats qu'il présente (y compris ceux obtenus avec l'aide du personnel technique) doivent être analysés, expliqués, commentés. Les expériences doivent être menées à leur terme et poussées aussi loin que possible. Le candidat doit s'efforcer de justifier au jury, le choix de ses expériences en lui précisant comment il les rattache au sujet.

L'outil informatique doit être bien maîtrisé lorsqu'on souhaite l'utiliser. On peut envisager d'utiliser des logiciels de simulation pour justifier le choix d'une méthode de dosage ou la nature d'un indicateur de fin de réaction. Sur les impressions papier des courbes, il est souhaitable que soit tracé un quadrillage si on désire lire les coordonnées d'un point. Sur l'écran, le jury apprécie l'utilisation du « curseur - réticule ». Cependant, une courbe tracée sur papier millimétré peut être tout aussi satisfaisante. Il est inutile d'utiliser l'outil informatique si le logiciel n'est pas maîtrisé.

Le candidat utilisera convenablement les chiffres significatifs. Il fera la distinction entre une solution à 0,1 mol/L et une autre à 0,100 mol/L. Il doit, en particulier lors d'un dosage, connaître la précision des concentrations des solutions utilisées.

Il serait souhaitable, dans la mesure du possible, que le candidat conserve ses gants pendant toute la durée de l'épreuve du montage, certains candidats perdent en effet pas mal de temps à chercher ou essayer d'enfiler leurs gants.

L'utilisation de calculatrice du type « collègue » fournie aux candidats est souvent laborieuse avec des calculs erronés. Il est donc conseillé au candidat de s'habituer à son utilisation avant les épreuves d'admissibilité.

Remarques spécifiques

Montages ou expériences sur l'oxydoréduction

Il faut envisager les aspects thermodynamiques et cinétiques. Les aspects quantitatifs (en particulier sur les électrolyses) sont toujours les bienvenus. Les candidats doivent pouvoir très rapidement retrouver un nombre d'oxydation, établir une formule de Lewis, équilibrer une équation redox ou une demi - équation électronique. Il est très fortement recommandé de se référer aux diagrammes potentiel – pH pour les montages faisant intervenir des éléments à différents degrés d'oxydation

Montages de chimie organique,

La présentation du montage ne peut se réduire à un commentaire des résultats obtenus pendant la préparation. Il est donc conseillé au candidat de prévoir en chimie organique un appareillage double de manière à montrer, d'une part le résultat d'une expérience aboutie et d'autre part, à l'aide du doublon, une ou plusieurs étapes de la manipulation. Une synthèse, menée à son terme, avec calcul de rendement après identification du produit obtenu, est attendue.

Lorsque plusieurs synthèses sont proposées le jury apprécie que la nature des espèces synthétisées (liquide, solide) et les méthodes de caractérisation mises en œuvre soient diversifiées. Pour tout calcul de rendement, le candidat veillera bien à déterminer le réactif effectivement limitant.

Pour l'interprétation des réactions mises en jeu lors d'extractions de substances ou lors de purifications par distillation ou recristallisation des diagrammes binaires sont naturellement attendus.

Montage « Indicateurs de fin de dosage »

Le jury précise que le terme « indicateur » désigne les indicateurs colorés. Il est conseillé d'envisager les différents types d'indicateurs colorés (acido-basique, oxydoréduction, complexation, précipitation...) et de ne pas se limiter à leur emploi : leurs constantes thermodynamiques peuvent être déterminées ; on peut également envisager une synthèse. Le mode d'action et le rôle des différents indicateurs utilisés doivent pouvoir être exposés. Lors d'un dosage, on pourra utiliser une solution étalon, préparée par pesée précise d'un solide pur. Pour le dosage de produits de la vie quotidienne, on se souciera de la solubilité dans l'eau des espèces solides dosées (aspirine, paracétamol,...)

Montages « constantes de formation d'ions complexes », « produits de solubilité », « constantes d'acidité »

La détermination des constantes thermodynamiques référencées dans les titres paraît indispensable, plusieurs techniques sont attendues. Cependant, le montage ne doit pas se limiter à ces déterminations et l'on doit impérativement présenter des applications en chimie analytique

(dosages, réactions compétitives,..) ou, pour le dernier montage, réaliser une séparation d'espèces en chimie organique ou inorganique.

La nature des électrodes éventuellement utilisées et leur mode de fonctionnement doivent être connus.

Caractérisation des produits et techniques d'analyse

Le candidat peut utiliser les techniques de spectroscopie infrarouge ou UV-visible. Il peut également mesurer une température de fusion à l'aide d'un banc Kofler ou un indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Il peut aussi envisager d'utiliser la chromatographie en phase vapeur ou bien la chromatographie sur couche mince avec révélateur chimique ou UV (la présence parmi les espèces déposées du produit pur en référence étant la bienvenue). Le candidat doit connaître les techniques de révélation des chromatogrammes en particulier celle utilisant une lampe à UV.

Sécurité

Certains produits chimiques peuvent être dangereux : on exploitera les pictogrammes, les risques R et les consignes de sécurité S portés par les étiquettes des produits manipulés. Il convient donc de respecter les règles de sécurité en vigueur en chimie :

- le port des lunettes est obligatoire en permanence pendant les manipulations ;
- porter des gants chaque fois que cela est nécessaire (en revanche il n'est pas utile de mettre des gants pour manipuler des solutions d'acide acétique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)
- ne pas porter de gants lors de la manipulation de sources de chaleur (banc Kofler, flamme,...) ;
- tenir éloignés de toute source de chaleur les produits inflammables en particulier ceux présents en grande quantité ;
- utiliser la hotte à bon escient.
- utiliser des flacons de garde correctement montés, quand l'expérience le nécessite.

Enfin, certains produits, du fait de leur réactivité particulière (par exemple le sodium métallique), ne peuvent ni être jetés à l'évier, ni être placés dans des bidons de récupération. Il est alors impératif que le candidat qui utilise de tels produits connaisse leurs modes de destruction.

Quantités utilisées

Le candidat doit également se préoccuper du coût de l'expérience : il est inutile d'utiliser 100 mL d'une solution de nitrate d'argent $0,1 \text{ mol/L}$ quand 20 mL d'une solution de concentration $0,01 \text{ mol/L}$ donnent d'aussi bons résultats. Lors de réactions entre réactifs minéraux en solutions aqueuses et espèces organiques on veillera à ne pas gaspiller ces dernières. On aura présent à l'esprit que 0,60 mL d'éthanol et 100 mL de permanganate de potassium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ correspondent à la même quantité de réactif : un centième de mole.

L'environnement doit aussi être préservé : les solutions de métaux lourds, les produits organiques toxiques,... ne devront être utilisés qu'en quantité juste suffisante. Il est inutile de mettre dans un bécher intermédiaire 50 mL d'un produit toxique quand seuls 5 mL sont utilisés.

Utilisation de la verrerie de laboratoire

- Le jury rappelle au candidat que la fiole jaugée n'est pas un outil de prélèvement de volume (verrerie in et non ex)
- La pipette jaugée est encore trop souvent mal utilisée. Le jury propose :

Nettoyage de la pipette :

Surmonter d'une poire d'aspiration la pipette jaugée

Rincer la pipette jaugée avec un peu d'eau distillée.

Rincer la pipette avec un peu de solution à prélever : aspirer un peu de liquide, se placer au dessus d'un bécher, ôter la poire d'aspiration, et faire circuler le liquide dans toute la pipette en la faisant tourner entre les doigts, verser la solution souillée dans le bécher.

Prélèvement de la solution :

Aspirer une quantité de solution environ 1 cm au delà du trait de jauge supérieur en plongeant bien la pointe de la pipette dans la solution.

Essuyer la pointe de la pipette avec du papier Joseph.

Faire descendre le liquide goutte à goutte jusqu'à être tangent à ce premier trait de jauge en prenant garde à ce que la pointe de pipette n'entre plus en contact avec le liquide prélevé.

Introduire alors la solution prélevée dans un erlenmeyer : faire descendre le liquide en continu jusqu'à 1 cm au-dessus du trait de jauge inférieur puis ralentir jusqu'au trait de jauge en respectant les durées d'écoulement préconisées par le fabricant (généralement une quinzaine de secondes).

Vider le reste de solution dans le verre à pied.

Rincer les parois de l'erlenmeyer de façon à récupérer la totalité du produit.

Remarque :

Une pipette se tient toujours verticalement : c'est le réceptacle que l'on incline à 45°

La pointe de la pipette repose toujours sur une paroi

Toujours vérifier qu'il n'y a pas de bulles d'air dans la pipette

Ne jamais souffler dans une pipette (même lorsqu'elle ne possède qu'un trait de jauge : la dernière goutte n'étant pas prise en compte dans le volume écoulé, indiqué sur la pipette)

Toujours avoir les traits de jauge au niveau des yeux

Liste des leçons et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales

Leçons de physique

1. Dynamique du point en référentiel non galiléen. Les applications concernent uniquement le cas où le référentiel entraîné est en translation ou en rotation uniforme autour d'un axe fixe. (PCSI)
2. Caractère galiléen approché de quelques référentiels d'utilisation courante. Référentiel de Copernic, référentiel de Kepler (héliocentrique), référentiel géocentrique, référentiel lié à la Terre. Poids d'un corps, champ de pesanteur. (PCSI)
3. Énergie potentielle dans les problèmes à un degré de liberté. Énergie potentielle : exemples de l'énergie potentielle de pesanteur et de l'énergie potentielle élastique. Énergie mécanique. Positions d'équilibre, stabilité. Petits mouvements au voisinage d'une position d'équilibre stable. Approche du portrait de phase. (PCSI)
4. Mécanique des systèmes matériels. Puissance et travail d'un système de forces. Énergie potentielle. Théorème de l'énergie cinétique. Énergie mécanique et conditions de sa conservation. (MP)
5. Oscillateur harmonique à un degré de liberté. Régimes libres d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté amorti par frottement visqueux. Rôle de l'amortissement, facteur de qualité. (PCSI)
6. Mouvement dans un champ de forces centrales newtonien. Énoncé des lois de Kepler. Vitesse de libération. (PCSI)
7. Système isolé de deux points matériels. Conservation de la quantité de mouvement. Caractère galiléen du référentiel barycentrique. Conservation du moment cinétique barycentrique et de l'énergie barycentrique. Réduction du problème à deux corps à un problème à un corps (masse réduite, mobile équivalent). Application à une force d'interaction centrale de type Newtonien. (PCSI)
8. Solide en rotation. Rotation autour d'un axe dont la direction est fixe dans un référentiel galiléen Applications. (PC)
9. Actions de contact entre deux solides. Lois phénoménologiques de Coulomb limitées au frottement de glissement ; puissance des actions de contact. Liaison pivot parfaite. (PC)
10. Éléments de statique des fluides dans le champ de pesanteur. Atmosphère isotherme. Poussée d'Archimède. (PCSI)
11. Équations dynamiques locales. Écoulements parfaits (équation d'Euler ; relation de Bernoulli). Écoulements visqueux incompressibles. (PC)
12. Premier principe de la thermodynamique. Énergie interne, transfert thermique. Travail. Conséquences. (PCSI)
13. Deuxième principe de la thermodynamique. Évolutions réversibles et irréversibles. Fonction d'état entropie. Entropie créée, entropie échangée. Identité thermodynamique fondamentale pour un fluide homogène $dU = TdS - pdV$; définitions thermodynamiques de la pression et de la température. (PCSI)
14. Application du premier principe et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques dithermes : rendement, efficacité, théorème de Carnot. (PCSI)
15. Diffusion thermique. Présentation des différents modes de transfert thermique : convection, rayonnement, diffusion Bilan d'énergie. Loi phénoménologique de Fourier. Équation de la diffusion thermique. (PC)
16. Dipôle électrostatique. Potentiel et champ créés. Action d'un champ électrostatique extérieur. (PCSI)

17. Champ électrostatique. Lignes de champ, tubes de champ, propriétés de symétries en relation avec les sources. Théorème de Gauss. Analogie avec le champ de gravitation. (PCSI)
18. Champ magnétostatique. Lignes de champ, tubes de champ, propriétés de symétries en relation avec les sources. Théorème d'Ampère. Exemples de calculs. (PCSI)
19. Induction électromagnétique Cas d'un circuit fixe dans un champ magnétique dépendant du temps. Applications. (PC)
20. Induction électromagnétique. Cas d'un circuit mobile dans un champ magnétique stationnaire. Application au haut-parleur électrodynamique : couplage électromécanique, bilan énergétique. (PC)
21. Étude du circuit RLC série. Résonance (intensité, tension aux bornes du condensateur). Aspects énergétiques de l'étude du circuit RLC série. (PCSI)
22. Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Équation locale de Poynting. Application à l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique plane. (PC)
23. Vibrations transversales d'une corde. Équation de propagation. Corde de Melde : ondes stationnaires, résonance. (PC)
24. Ondes sonores dans les fluides. Équation des ondes sonores dans l'approximation acoustique. Aspects énergétiques. (PC)
25. Dipôle électrique oscillant (les composantes du champ électromagnétique rayonné à grande distance seront admises) : structure du rayonnement ; puissance rayonnée ; applications et conséquences. (PC)
26. Réflexion-réfraction d'une onde plane progressive. Onde plane progressive sinusoïdale polarisée rectilignement à l'interface entre deux diélectriques linéaires homogènes et isotropes : lois de Descartes ; coefficients de réflexion et de transmission de l'amplitude du champ électrique et de la puissance dans le cas de l'incidence normale. (PC)
27. Miroirs sphériques et lentilles minces dans l'approximation de Gauss. Image réelle, image virtuelle. Relations de conjugaison et de grandissement. (PCSI)
28. Interférences non localisées entre deux ondes totalement cohérentes. Exemple de diviseur d'ondes : l'interféromètre de Michelson éclairé par une source ponctuelle. (PC)
29. Diffraction à l'infini. Principe de Huygens-Fresnel. Diffraction à l'infini d'une onde plane par une pupille rectangulaire ; cas de pupille fente. (PC)
30. Réseaux plans en optique. (MP)

Montages de physique

Chaque candidat a, en montage, le choix entre deux sujets.

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra, dans la mesure du possible, de présenter des applications. L'utilisation de l'ordinateur interfacé, pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales, est à privilégier.

1. Dynamique newtonienne.
2. Transitions de phase.
3. Ondes acoustiques.
4. Formation des images en optique.
5. Présentation du goniomètre.
6. Spectrométrie optique.
7. Polarisation de la lumière.
8. Condensateurs.
9. Bobines ; transformateurs.

10. Capteurs.
11. Induction, auto-induction.
12. Production et mesure de champs magnétiques.
13. Transducteurs électromécaniques.
14. Régimes transitoires en électricité.
15. Filtres actifs et passifs.
16. Conversions alternatif-continu et continu-alternatif en électricité.
17. Amplification en électronique.
18. Oscillations électriques entretenues.
19. Analyse harmonique et synthèse d'un signal périodique.
20. Modulation d'amplitude et modulation de fréquence.
21. Filtres linéaires en électrocinétique.
22. Oscillateurs couplés.
23. Mesure de longueurs d'onde.
24. Mesure d'impédances.
25. Interférences.
26. Diffraction.
27. Spectroscopie à réseau.
28. Ondes stationnaires.
29. Résonance.
30. Propagation d'une onde.

Leçons de chimie

1. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Processus élémentaires, molécularité d'un processus, intermédiaires réactionnels, état de transition. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). (PCSI)
2. Caractères généraux de l'action catalytique. Catalyse homogène. (BCPST Première année)
3. Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Application à la pyrométallurgie. (PC)
4. Affinité chimique. Définition, sens d'évolution possible d'un système. Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du produit des activités (ou quotient de réaction). (PC)
5. Lois de déplacement des équilibres : influence de la température et de la pression, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC)
6. Équilibres liquide-vapeur d'un système binaire ; miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. Applications. (PC)
7. Couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode ; formule de Nernst. Réactions d'oxydoréduction, constante d'équilibre, prévision du sens d'évolution spontané. (PCSI)
8. Titrages acido-basiques, de complexation et de précipitation. (PCSI)
9. Titrages redox. (PCSI)
10. Assemblages compacts ; coordinence et compacité. Existence de sites interstitiels. L'assemblage pseudo-compact cubique centré. (PC)
11. Les assemblages ioniques. (PC)
12. Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; notion de composé défini. Applications. (PC)
13. Classification périodique des éléments. (PCSI)
14. Structure électronique des molécules. (PCSI)

15. Utilisation des diagrammes potentiel-pH. Application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC)
16. Utilisation des courbes intensité-potentiel. Application à la préparation du zinc par électrolyse. Utilisation du zinc pour la protection du fer contre la corrosion. (PC)
17. Principe de la spectroscopie RMN : notion de déplacement chimique du proton, constante de couplage, courbe d'intégration. (PC)
Description des orbitales moléculaires de l'éthylène et du butadiène. Application à la réaction de Diels-Alder. (PC)
19. Stéréoisomérisation de configuration : Z et E, R et S, énantiomérisation et diastéréoisomérisation. Conformation : éthane, butane, cyclohexane et cyclohexanes mono et disubstitués. (PCSI)
20. La liaison carbone-halogène : réactions de substitution nucléophile ; mécanismes limites SN1 et SN2 ; stéréochimie. (PCSI)
21. La liaison carbone-halogène : réactions d'élimination ; mécanisme E2, stéréochimie. (PCSI)
22. Les liaisons simples carbone-oxygène. Obtention d'éthers-oxydes. Passage d'un alcool à un dérivé monohalogéné. Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide. (PCSI)
23. Préparation des organomagnésiens mixtes, conditions expérimentales. Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes. (PCSI)
24. Alcènes : hydrogénation en catalyse hétérogène ; époxydation ; syn dihydroxylation ; coupures oxydantes. (PC)
25. Hydrocarbures aromatiques : aromaticité ; substitution électrophile aromatique sur le benzène. (PC)
26. Hydrocarbures aromatiques : substitution électrophile sur le benzène monosubstitué. (PC)
27. Polymérisation en chaîne : polymérisation radicalaire, polymérisation anionique. Structure moléculaire des polymères en chaîne, conséquences. (PC)
28. Composés carbonyles : préparation par oxydation des alcools ; additions nucléophiles ; réaction de Wittig. (PC)
29. Composés carbonyles : réactions en α du groupe carbonyle ; réactions de l'ion énolate ; additions sur les α -énones. (PC)
30. Synthèses des esters et des amides. Saponification des esters. Hydrolyse des amides et des nitriles. Synthèse malonique (PC)

Montages de chimie

1. Dosages de produits de la vie courante.
2. Piles électrochimiques et électrolyses.
3. Constantes de formation d'ions complexes.
4. Produits de solubilité.
5. Constantes d'acidité.
6. Vitesse de réaction et catalyse.
7. Indicateurs de fin de dosage.
8. Influence du pH, de la complexation, de la solubilité sur le pouvoir oxydant ou réducteur.
9. Diagramme potentiel-pH du fer.
10. Spectrophotométrie UV - visible.
11. L'azote et ses composés en chimie inorganique.
12. Le zinc et ses composés.
13. Le fer et ses composés.
14. Le dichlore et l'eau de Javel.

15. Le dioxygène et l'eau oxygénée.
16. Les oxydants minéraux.
17. Les réducteurs minéraux.
18. Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).
19. Aldéhydes.
20. Cétones.
21. Alcools.
22. Amines.
23. Organométalliques.
24. Substitutions électrophiles.
25. Substitutions nucléophiles.
26. Acides carboxyliques et dérivés.
27. Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.
28. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.
29. L'eau en chimie organique.
30. Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.

PROGRAMMES DES CONCOURS INTERNES DE L'AGRÉGATION ET CAER CORRESPONDANT SESSION 2007

N.S. n°2005-071 du 28-4-2005

NOR : MENP0500790N

RLR : 820-2 ; 531-7

MEN - DPE A

B.O. SPÉCIAL N°5 du 19 MAI 2005

B.O. SPÉCIAL N°3 du 27 AVRIL 2006 Le programme des concours 2006 est totalement reconduit.

Sciences physiques, option physique et chimie

Épreuves écrites

Ces épreuves sont envisagées au niveau le plus élevé et au sens le plus large du programme défini ci-dessous

1 - Composition sur la physique avec exercices d'application

Le programme se compose des programmes de physique des classes suivantes :

- terminale S, y compris l'enseignement de spécialité (B.O. hors série n°4 du 30 août 2001),
- préparatoires scientifiques aux grandes écoles : classes PCSI, MPSI, MP, MP*, PC, PC*, PSI, BCPST, (B.O. hors-série n°3 du 26-6-2003, B.O. hors-série n°5 du 28-8-2003, B.O. hors-série n°3 du 29-4-2004 et B.O. hors-série n°6 du 16-9-2004).

2 - Composition de chimie avec exercices d'application

Cette épreuve porte sur les programmes de chimie des classes suivantes :

- première S (B.O. hors-série n°7 du 31-8-2000) et terminale S, y compris l'enseignement de spécialité (B.O. hors série n°4 du 30 août 2001) ;
- première et terminale de la série sciences et technologies de laboratoire spécialités Physique de laboratoire et de procédés industriels et Chimie de laboratoire et de procédés industriels, (B.O. hors série du 24-9-1992 et du 30-12-1993) ;
- préparatoires scientifiques aux grandes écoles : classes PCSI, MPSI, MP, MP*, PC, PC*, PSI, BCPST, (B.O. hors-série n°3 du 26-6-2003, B.O. hors-série n°5 du 28-8-2003, B.O. hors-série n°3 du 29-4-2004 et B.O. hors-série n°6 du 16-9-2004).

Épreuves orales

1 - Exposé de leçon

Dans le cas d'une leçon de physique, le programme est celui de la composition d'écrit n°1.

Dans le cas d'une leçon de chimie, le programme est celui de la composition d'écrit n°2.

Le niveau de la leçon proposée au candidat est celui d'une classe préparatoire scientifique aux grandes écoles, de première ou de deuxième année.

2 – Montage

Le niveau est celui des classes post baccalauréat des lycées.

Le tirage au sort conduit le candidat à traiter :

soit une leçon de physique et un montage de chimie ;

soit une leçon de chimie et un montage de physique.

Liste des leçons et des montages de physique et de chimie tirés au sort lors des épreuves orales

Leçons de physique

1. Dynamique du point en référentiel non galiléen. Les applications concernent uniquement le cas où le référentiel entraîné est en translation ou en rotation uniforme autour d'un axe fixe. (PCSI)
2. Caractère galiléen approché de quelques référentiels d'utilisation courante. Référentiel de Copernic, référentiel de Kepler (héliocentrique), référentiel géocentrique, référentiel lié à la Terre. Poids d'un corps, champ de pesanteur. (PCSI)
3. Énergie potentielle dans les problèmes à un degré de liberté. Énergie potentielle : exemples de l'énergie potentielle de pesanteur et de l'énergie potentielle élastique. Énergie mécanique. Positions d'équilibre, stabilité. Petits mouvements au voisinage d'une position d'équilibre stable. Approche du portrait de phase. (PCSI)
4. Mécanique des systèmes matériels. Puissance et travail d'un système de forces. Énergie potentielle. Théorème de l'énergie cinétique. Énergie mécanique et conditions de sa conservation. (MP)
5. Oscillateur harmonique à un degré de liberté. Régimes libres d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté amorti par frottement visqueux. Rôle de l'amortissement, facteur de qualité. (PCSI)
6. Mouvement dans un champ de forces centrales newtonien. Énoncé des lois de Kepler. Vitesse de libération. (PCSI)
7. Système isolé de deux points matériels. Conservation de la quantité de mouvement. Caractère galiléen du référentiel barycentrique. Conservation du moment cinétique barycentrique et de l'énergie barycentrique. Réduction du problème à deux corps à un problème à un corps (masse réduite, mobile équivalent). Application à une force d'interaction centrale de type Newtonien. (PCSI)
8. Solide en rotation. Rotation autour d'un axe dont la direction est fixe dans un référentiel galiléen Applications. (PC)
9. Actions de contact entre deux solides. Lois phénoménologiques de Coulomb limitées au frottement de glissement ; puissance des actions de contact. Liaison pivot parfaite. (PC)
10. Éléments de statique des fluides dans le champ de pesanteur. Atmosphère isotherme. Poussée d'Archimède. (PCSI)
11. Équations dynamiques locales. Écoulements parfaits (équation d'Euler ; relation de Bernoulli). Écoulements visqueux incompressibles. (PC)
12. Premier principe de la thermodynamique. Énergie interne, transfert thermique. Travail. Conséquences. (PCSI)
13. Deuxième principe de la thermodynamique. Évolutions réversibles et irréversibles. Fonction d'état entropie. Entropie créée, entropie échangée. Identité thermodynamique fondamentale pour un fluide homogène $dU = TdS - pdV$; définitions thermodynamiques de la pression et de la température. (PCSI)
14. Application du premier principe et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques dithermes : rendement, efficacité, théorème de Carnot. (PCSI)
15. Diffusion thermique. Présentation des différents modes de transfert thermique : convection, rayonnement, diffusion Bilan d'énergie. Loi phénoménologique de Fourier. Équation de la diffusion thermique. (PC)
16. Dipôle électrostatique. Potentiel et champ créés. Action d'un champ électrostatique extérieur. (PCSI)
17. Champ électrostatique. Lignes de champ, tubes de champ, propriétés de symétries en relation avec les sources. Théorème de Gauss. Analogie avec le champ de gravitation. (PCSI)
18. Champ magnétostatique. Lignes de champ, tubes de champ, propriétés de symétries en relation avec les sources. Théorème d'Ampère. Exemples de calculs. (PCSI)
19. Induction électromagnétique Cas d'un circuit fixe dans un champ magnétique dépendant du temps. Applications. (PC)

20. Induction électromagnétique. Cas d'un circuit mobile dans un champ magnétique stationnaire. Application au haut-parleur électrodynamique : couplage électro-mécanique, bilan énergétique. (PC)
21. Étude du circuit RLC série. Résonance (intensité, tension aux bornes du condensateur). Aspects énergétiques de l'étude du circuit RLC série. (PCSI)
22. Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Équation locale de Poynting. Application à l'étude de la propagation d'une onde électromagnétique plane. (PC)
23. Vibrations transversales d'une corde. Équation de propagation. Corde de Melde : ondes stationnaires, résonance. (PC)
24. Ondes sonores dans les fluides. Équation des ondes sonores dans l'approximation acoustique. Aspects énergétiques. (PC)
25. Dipôle électrique oscillant (les composantes du champ électromagnétique rayonné à grande distance seront admises) : structure du rayonnement ; puissance rayonnée ; applications et conséquences. (PC)
26. Réflexion-réfraction d'une onde plane progressive. Onde plane progressive sinusoïdale polarisée rectilignement à l'interface entre deux diélectriques linéaires homogènes et isotropes : lois de Descartes ; coefficients de réflexion et de transmission de l'amplitude du champ électrique et de la puissance dans le cas de l'incidence normale. (PC)
27. Miroirs sphériques et lentilles minces dans l'approximation de Gauss. Image réelle, image virtuelle. Relations de conjugaison et de grandissement. (PCSI)
28. Interférences non localisées entre deux ondes totalement cohérentes. Exemple de diviseur d'ondes : l'interféromètre de Michelson éclairé par une source ponctuelle. (PC)
29. Diffraction à l'infini. Principe de Huygens-Fresnel. Diffraction à l'infini d'une onde plane par une pupille rectangulaire ; cas de pupille fente. (PC)
30. Réseaux plans en optique. (MP)

Montages de physique

Chaque candidat a, en montage, le choix entre deux sujets.

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra, dans la mesure du possible, de présenter des applications. L'utilisation de l'ordinateur interfacé, pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales, est à privilégier.

1. Dynamique newtonienne.
2. Transitions de phase.
3. Ondes acoustiques.
4. Formation des images en optique.
5. Présentation du goniomètre.
6. Spectrométrie optique.
7. Polarisation de la lumière.
8. Condensateurs.
9. Bobines ; transformateurs.
10. Capteurs.
11. Induction, auto-induction.
12. Production et mesure de champs magnétiques.
13. Transducteurs électromécaniques.
14. Régimes transitoires en électricité.
15. Filtres actifs et passifs.
16. Conversions alternatif-continu et continu-alternatif en électricité.
17. Amplification en électronique.
18. Oscillations électriques entretenues.
19. Analyse harmonique et synthèse d'un signal périodique.
20. Modulation d'amplitude et modulation de fréquence.
21. Filtres linéaires en électrocinétique.

22. Oscillateurs couplés.
23. Mesure de longueurs d'onde.
24. Mesure d'impédances.
25. Interférences.
26. Diffraction.
27. Spectroscopie à réseau.
28. Ondes stationnaires.
29. Résonance.
30. Propagation d'une onde.

Leçons de chimie

1. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Processus élémentaires, molécularité d'un processus, intermédiaires réactionnels, état de transition. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). (PCSI)
2. Caractères généraux de l'action catalytique. Catalyse homogène. (BCPST Première année)
3. Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Application à la pyrométallurgie. (PC)
4. Affinité chimique. Définition, sens d'évolution possible d'un système. Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du produit des activités (ou quotient de réaction). (PC)
5. Lois de déplacement des équilibres : influence de la température et de la pression, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC)
6. Équilibres liquide-vapeur d'un système binaire ; miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. Applications. (PC)
7. Couple Oxydant/réducteur : potentiel d'électrode ; formule de Nernst. Réactions d'oxydoréduction, constante d'équilibre, prévision du sens d'évolution spontané. (PCSI)
8. Titrages acido-basiques, de complexation et de précipitation. (PCSI)
9. Titrages redox. (PCSI)
10. Assemblages compacts ; coordinence et compacité. Existence de sites interstitiels. L'assemblage pseudo-compact cubique centré. (PC)
11. Les assemblages ioniques. (PC)
12. Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; notion de composé défini. Applications. (PC)
13. Classification périodique des éléments. (PCSI)
14. Structure électronique des molécules. (PCSI)
15. Utilisation des diagrammes potentiel-pH. Application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC)
16. Utilisation des courbes intensité-potentiel. Application à la préparation du zinc par électrolyse. Utilisation du zinc pour la protection du fer contre la corrosion. (PC)
17. Principe de la spectroscopie RMN : notion de déplacement chimique du proton, constante de couplage, courbe d'intégration. (PC)
18. Description des orbitales moléculaires de l'éthylène et du butadiène. Application à la réaction de Diels-Alder. (PC)
19. Stéréoisomérisation de configuration : Z et E, R et S, énantiomérisation et diastéréoisomérisation. Conformation : éthane, butane, cyclohexane et cyclohexanes mono et disubstitués. (PCSI)
20. La liaison carbone-halogène : réactions de substitution nucléophile ; mécanismes limites SN1 et SN2 ; stéréochimie. (PCSI)
21. La liaison carbone-halogène : réactions d'élimination ; mécanisme E2, stéréochimie. (PCSI)
22. Les liaisons simples carbone-oxygène. Obtention d'éthers-oxydes. Passage d'un alcool à un dérivé monohalogéné. Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide. (PCSI)
23. Préparation des organomagnésiens mixtes, conditions expérimentales. Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes. (PCSI)

24. Alcènes : hydrogénation en catalyse hétérogène ; époxydation ; syn dihydroxylation ; coupures oxydantes. (PC)
25. Hydrocarbures aromatiques : aromaticité ; substitution électrophile aromatique sur le benzène. (PC)
26. Hydrocarbures aromatiques : substitution électrophile sur le benzène monosubstitué. (PC)
27. Polymérisation en chaîne : polymérisation radicalaire, polymérisation anionique. Structure moléculaire des polymères en chaîne, conséquences. (PC)
28. Composés carbonylés : préparation par oxydation des alcools ; additions nucléophiles ; réaction de Wittig. (PC)
29. Composés carbonylés : réactions en α du groupe carbonyle ; réactions de l'ion énolate ; additions sur les α -énones. (PC)
30. Synthèses des esters et des amides. Saponification des esters. Hydrolyse des amides et des nitriles. Synthèse malonique. (PC)

Montages de chimie

Chaque candidat a, en montage, le choix entre deux sujets.

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra, dans la mesure du possible, de présenter des applications.

1. Dosages de produits de la vie courante.
2. Piles électrochimiques et électrolyses.
3. Constantes de formation d'ions complexes.
4. Produits de solubilité.
5. Constantes d'acidité.
6. Vitesse de réaction et catalyse.
7. Indicateurs de fin de dosage.
8. Influence du pH, de la complexation, de la solubilité sur le pouvoir oxydant ou réducteur.
9. Diagramme potentiel-pH du fer.
10. Spectrophotométrie UV - visible.
11. L'azote et ses composés en chimie inorganique.
12. Le zinc et ses composés.
13. Le fer et ses composés.
14. Le dichlore et l'eau de Javel.
15. Le dioxygène et l'eau oxygénée.
16. Les oxydants minéraux.
17. Les réducteurs minéraux.
18. Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).
19. Aldéhydes.
20. Cétones.
21. Alcools.
22. Amines.
23. Organométalliques.
24. Substitutions électrophiles.
25. Substitutions nucléophiles.
26. Acides carboxyliques et dérivés.
27. Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.
28. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.
29. L'eau en chimie organique.
30. Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.