

---

## Épreuve orale de Physique-Chimie - Filière PSI

---

### Exemples d'exercices proposés lors de la session 2009

#### Sujet 1

##### La balançoire

Dans cet exercice, il vous est demandé de proposer une modélisation du phénomène, sur la base des connaissances au programme.

Un homme pousse un enfant sur une balançoire. La poussée est périodique de période  $T$  avec une force constante  $F_0$  au voisinage de l'horizontale avec un rapport cyclique  $\alpha = 1/20$  (la force n'est exercée que pendant  $1/20^{\text{ème}}$  de  $T$ ). Proposer une modélisation de la réponse en faible amplitude de la balançoire.

Précision : la balançoire voit son amplitude divisée par 10 au bout de 20 oscillations en absence de force.

On pourra s'aider et compléter le fichier Maple joint.

Pour vous guider :

- linéarisation du pendule pesant ;
- facteur de qualité : amortissement du régime libre ou énergie ;
- fonction de transfert en amplitude ;
- développement en série de Fourier.

Données :

- $g = 10 \text{ms}^{-2}$
- $L = 5 \text{m}$ , longueur de la balançoire
- $m = 20 \text{kg}$  masse de l'enfant

##### Synthèse du chloroéthène (chlorure de vinyle)

On s'intéresse à la succession de réactions en phase gazeuse suivantes :

addition du dichlore sur l'éthène :  $C_2H_4 + Cl_2 \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2$   $\Delta_r G^\circ_1 = -181,9 + 0,139T$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

élimination de  $HCl$  :  $C_2H_4Cl_2 \rightleftharpoons C_2H_3Cl + HCl$   $\Delta_r G^\circ_2 = 73 - 0142T$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

1. Donner les formules de Lewis de chaque molécule de ces équilibres.
2. Discuter les valeurs des enthalpies et entropies standard de chaque réaction.
3. Est-il préférable de réaliser la synthèse à basse ou à haute température ? On pourra calculer et discuter les valeurs des constantes à  $90^\circ\text{C}$  et à  $500^\circ\text{C}$ .
4. Quel est l'effet de la pression sur chaque équilibre ? La synthèse est malgré tout réalisée sous 30 bar, pourquoi ?
5. Partant d'un mélange équimolaire de  $Cl_2$  et de  $C_2H_4$  sous 30 bar, déterminer le taux de conversion du  $C_2H_4$  en  $C_2H_3Cl$ .

##### Commentaires :

Dans l'exercice de mécanique, les compétences techniques demandées au candidat sont sa capacité à modéliser une situation simple, ici le pendule pesant (introduction du poids, de la tension et du frottement) et à la simplifier dans le cas d'un mouvement de faible amplitude (linéarisation), ses connaissances sur les équations différentielles linéaires du second ordre (afin de chiffrer un amortissement) et le filtrage (utilisation des séries de Fourier) ; enfin, sa compréhension et sa façon d'utiliser les renseignements fournis dans le fichier proposé. Une part assez importante est laissée à son initiative.

Dans l'exercice de chimie, qui reste assez proche du cours, il doit montrer qu'il connaît des structures moléculaires simples, qu'il sait interpréter les grandeurs de réaction et discuter de l'influence des paramètres sur un état d'équilibre ; enfin, il doit mener à bien le calcul d'un état d'équilibre.

## Sujet 2

## Dosage d'un mélange d'acides

On souhaite doser un mélange des deux acides faibles :  $HF$ , acide fluorhydrique ( $pK_a = 7,2$ ) et  $CH_3COOH$ , acide éthanóique ( $pK_a = 4,7$ ). On dispose d'une solution de soude (base forte) de concentration connue, des indicateurs colorés dont la liste est donnée ci-dessous, d'un pHmètre, d'un conductimètre et de toute la verrerie nécessaire.

- Décrire précisément un mode opératoire qui permette de mesurer les deux concentrations inconnues.
- En supposant que la solution a une concentration de  $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $HF$  et  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $CH_3COOH$ , quelle est la valeur des volumes équivalents qu'on s'attend à trouver ?

Indicateurs colorés	$pK_{al}$	couleur pour $pH < pK_{al}$	couleur pour $pH > pK_{al}$
hélianthine	3,7	rouge	jaune
rouge de bromophénol	6,0	jaune	rouge
bleu de bromothymol	6,8	jaune	bleu
phénolphtaléine	9,0	incolore	rose foncé
jaune d'alizarine	11,0	jaune	violet

Conductivités molaires des ions	$CH_3COO^-$	$Cl^-$	$Na^+$	$H_3O^+$	$HO^-$	$F^-$
$\Lambda^\circ (S.m^2.mol^{-1})$	$41.10^{-4}$	$76.10^{-4}$	$50.10^{-4}$	$350.10^{-4}$	$198.10^{-4}$	$55.10^{-4}$

Indications :

- écrire les réactions de dosage et évaluer leurs constantes ;
- précision du repérage du volume équivalent ;
- on peut s'aider de la courbe de dosage pHmétrique d'un acide faible par la soude (voir fichier Maple joint) et se souvenir que les courbes de conductimétrie sont facilement linéarisables par morceaux.

## Propagation d'ondes de surface

On considère la propagation d'ondes électromagnétiques parallèlement à l'interface air-sol. L'air a les propriétés électriques du vide ( $\epsilon_0, \mu_0$ ), et le sol est très légèrement conducteur (pour un sol humide on prendra  $\gamma = 0,01 S.m^{-1}$ ).

On appelle  $xOz$  le plan de l'interface, et  $Oy$  la verticale descendante.

On étudie des ondes progressives harmoniques dont  $\vec{B}$  est polarisé rectilignement parallèlement à l'axe  $Ox$ .

La représentation complexe du champ magnétique de l'onde est

$$\text{dans l'air : } \vec{B}_1 = B_{01} \exp(-\alpha_1 y) \exp i(\omega t - k_1 z) \vec{u}_x,$$

$$\text{dans le sol : } \vec{B}_2 = B_{02} \exp(-\alpha_2 y) \exp i(\omega t - k_2 z) \vec{u}_x.$$

Les grandeurs  $\omega, k_1, k_2$  et  $\alpha_1$  sont réelles,  $\alpha_2$  peut être complexe,  $\alpha_1$  est négatif.

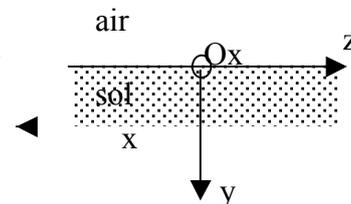
1. Onde dans l'air :

- Dans quelle direction l'onde électromagnétique se propage-t-elle dans l'air ? Est-ce une onde plane ? Quelle relation existe-t-il entre  $k_1, \alpha_1, \omega, \epsilon_0$  et  $\mu_0$  ? Le milieu est-il dispersif ? Pour une onde dont  $\alpha_1 = -10^{-2} m^{-1}$ , à quelle distance du sol peut-on négliger le champ magnétique à 5 % près ?

- Déterminer le champ électrique  $\vec{E}_1$  dans l'air.

2. Onde dans le sol :

- Jusqu'à quelle fréquence l'approximation des régimes quasi-stationnaires est-elle valable ? Déterminer dans ce cadre l'expression de  $\vec{E}_2$  dans le sol.
- Quelle relation vérifient les champs magnétiques en  $y = 0$  ? En déduire une relation entre  $k_1$  et  $k_2$ .
- Écrire l'équation de propagation de  $\vec{B}_2$  dans le sol ; en déduire l'expression de  $\alpha_2$  et montrer que  $\alpha_2$  peut s'écrire sous la forme :  $\alpha_2 = \alpha'_2 + i\alpha''_2$  (le calcul de  $\alpha'_2$  et de  $\alpha''_2$  n'est pas demandé)
- Pour une onde de fréquence 0,15 MHz, on trouve  $\alpha'_2 = \alpha''_2 = 7,7.10^{-2} m^{-1}$ . Décrire cette onde dans le sol, en particulier sa direction de propagation et son éventuelle atténuation.



**Commentaires :**

Dans ce sujet, l'exercice de Physique est classique et les connaissances testées proches du cours. On attend que l'étudiant sache reconnaître les propriétés de l'onde et du milieu étudiés, même sans erreur les calculs issus des équations de Maxwell et trouve des résultats numériques pertinents.

L'exercice de chimie fait beaucoup plus appel à l'initiative et n'implique pas une réponse unique. À partir de l'exposition d'un problème expérimental, l'étudiant doit proposer une méthode de dosage et critiquer sa précision. Il lui faut écrire les réactions chimiques impliquées, montrer qualitativement que les deux acides peuvent être dosés séparément et prévoir l'allure des courbes obtenues lors d'un suivi pHmétrique ou conductimétrique, comme il a dû en tracer en TP. Toutes les méthodes proposées sont en fait acceptables, mais on appréciera particulièrement une discussion sur la précision du repérage du point équivalent.

La deuxième question propose une application numérique pour confirmer les premières bonnes réponses ou permettre à celui qui aurait été trop dérouté par le début de faire quand même quelque chose.

**Sujet 3****Étude du dichlore en solution.**

Données :

couples	$Cl_2$ gaz / $Cl^-$	$HClO/Cl_2 / Cl_2$ gaz	$O_2$ gaz / $H_2O$
$E^0$ à 25°C (V)	1,36	1,63	1,23

1. Le dichlore gazeux est légèrement soluble dans l'eau. On se propose de déterminer la relation, à l'équilibre à une température  $T$ , entre sa concentration molaire volumique  $[Cl_2]$  en solution aqueuse diluée et sa pression partielle  $P_{Cl_2}$  dans la phase gazeuse qui surmonte la solution.

La phase gazeuse est assimilée à un mélange idéal de gaz parfaits et la solution aqueuse diluée est idéale.

- Exprimer les potentiels chimiques  $\mu_{gaz}(T)$  et  $\mu_{sol}(T)$  du dichlore dans chacune des deux phases.
- En déduire la relation existant à l'équilibre entre  $[Cl_2]$  et  $P_{Cl_2}$ . Commenter cette relation.

Application : À 25°C et sous une pression de dichlore égale à 1 bar,  $[Cl_2] = 01 \text{ mol.L}^{-1}$  à l'équilibre. Calculer la différence des potentiels chimiques standard  $\mu_{gaz}^0 - \mu_{sol}^0$  à 25°C pour le dichlore.

2. On s'intéresse dans cette question à la solution obtenue en dissolvant du dichlore dans l'eau à 25°C sous pression de dichlore constante et égale à 1 bar. On constate que cette solution est nettement acide et on attribue ce résultat à la dismutation du dichlore, c'est-à-dire à la réaction d'oxydoréduction du dichlore sur lui-même.

- Écrire l'équation bilan de la réaction et justifier l'acidité du milieu. Cette dismutation est-elle envisageable à  $pH = 0$  ? Justifier qualitativement qu'elle devienne possible à un pH plus élevé.
- Calculer la constante d'équilibre. En déduire le pH de la solution, en négligeant l'acidité de l'acide hypochloreux  $HClO$  et l'autoprotolyse de l'eau.
- Compte tenu du pH obtenu, vérifier la validité des deux hypothèses simplificatrices.
- Quand la solution est ancienne, on constate que son pH diminue avec le temps ; on interprète ce fait en considérant que le dichlore peut avoir, par une réaction très lente, oxydé partiellement l'eau ; écrire l'équation bilan et interpréter les faits observés.

**Onde thermique**

On modélise le sol par un milieu homogène, semi-infini occupant l'espace  $x > 0$ , de conductivité thermique  $K$ , de masse volumique  $\mu$  et de capacité thermique massique  $c$ . La température dans le sol ne dépend donc que de  $x$  et du temps et est notée  $T(x, t)$ .

On supposera qu'il n'y a aucune création de chaleur au sein du sol et que la répartition de température est uniquement le résultat du phénomène de diffusion thermique.

- En faisant un bilan d'énergie entre les instants  $t$  et  $t + dt$  sur un volume élémentaire compris entre  $x$  et  $x + dx$ , établir l'équation aux dérivées partielles à laquelle obéit  $T(x, t)$ . On fera apparaître la diffusivité thermique du milieu  $D$ . On donne  $D \approx 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
- On définit la fluctuation de température  $\theta(x, t) = T(x, t) - T_0$ , et on fait l'hypothèse que  $T_0$  est une constante. Que représente  $T_0$  ? On ne s'intéresse désormais qu'à la fluctuation  $\theta(x, t)$ . Donner l'équation aux dérivées partielles suivie par  $\theta(x, t)$ .
- On cherche la solution sous forme d'onde plane  $\theta(x, t) = \theta_0 \exp(i(\omega t - kx))$  où  $\underline{k} = k' - ik''$  et  $\omega, k', k''$  sont des réels positifs. Établir la relation qui lie  $\underline{k}$  et  $\omega$ . Comment se nomme-t-elle ? En déduire les expressions de  $k'$  et  $k''$  en fonction de  $\omega$  et  $D$ . Décrire les propriétés du milieu où se propage cette onde thermique.
- Pour tenter de modéliser plus finement les évolutions de la température au cours du temps on considère maintenant que l'onde de fluctuation se propageant de la surface du sol vers les profondeurs est un paquet d'onde présentant un spectre étroit centré sur  $\nu_0$ , fréquence annuelle. On admet alors que si le spectre est suffisamment étroit tout se passe comme si, malgré l'atténuation,

l'enveloppe du paquet d'onde se déplace à la vitesse de groupe.

À quelle profondeur doit-on placer une sonde afin de mesurer l'amplitude annuelle des variations de température à la surface il y a deux cents ans ? Application numérique et commentaires.

**Commentaires :**

Chimie : La première question fait appel aux connaissances du candidat sur l'étude des composés en solution aqueuse ; elle introduit la question suivante de l'exercice. La valeur numérique calculée permet de prévoir si la dissolution de dichlore est possible, c'est au candidat de commenter ce résultat à un moment ou à un autre de la présentation.

L'énoncé décrit ensuite une situation réelle et propose une interprétation. Le candidat doit envisager les conséquences de l'hypothèse, décrire quantitativement la ou les réactions possibles, et conclure quant à la validité de l'hypothèse. Pour améliorer l'analyse, on étudie d'autres grandeurs caractéristiques de la solution (le pH) dont la valeur ainsi prévue peut-être vérifiée expérimentalement. Dans cet exercice, le candidat n'a pas à proposer une interprétation, il doit seulement la valider.

Physique : L'exercice conduit à étudier les variations annuelles de température dans le sol et à se demander s'il est possible de retrouver l'amplitude des variations annuelles passées, ce qui intéresse évidemment les climatologues. Cette question n'est pas directement posée mais est amenée progressivement.

Les deux premières questions demandent d'établir des résultats du cours. Les suivantes font utiliser des propriétés classiques des ondes (propagation, absorption, dispersion) dans un domaine différent. Il est ensuite possible de donner la réponse quantitative à la question posée.

Le sujet est long, mais le candidat est assez guidé. Il n'est pas laissé seul face à l'ensemble des modélisations possibles, comme il peut l'être dans des exercices plus « ouverts ». On évalue sa rapidité, son adaptation à deux problèmes différents, sa capacité à exposer ses réflexions et à porter un jugement critique sur ses résultats.