

Objectif oraux de l'X !

Corrigé

Tout pour CPGérer

Table des matières

Semaine 1	2
1 Maths	2
2 Physique	3
3 Chimie	4
Semaine 2	6
1 Maths	6
2 Physique	7
3 Chimie	8
Semaine 3	10
1 Maths	10
2 Physique	11
3 Chimie	12
Semaine 4	16
1 Maths	16
2 Physique	16
3 Chimie	18
Semaine 5	19
1 Maths	19
2 Physique	20
3 Chimie	22
Semaine 6	25
1 Maths	25
2 Physique	25
3 Chimie	27
Semaine 7	29
1 Maths	29
2 Physique	30
3 Chimie	31
Semaine 8	33
1 Maths	33
2 Physique	34
3 Chimie	36
Semaine 9	38
1 Maths	38
2 Physique	38
3 Chimie	41
Semaine 10	44
1 Maths	44
2 Physique	44
3 Chimie	46

Semaine 1

1 Maths

Exercice 1 (X PC 2013) ★★☆☆☆

Soit $A \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$ une matrice réelle telle que $A^2 + A + I_n = 0$.

Q.1. Montrer que $\text{tr}(A) = -\frac{n}{2}$.

Solution : Les seules valeurs propres possibles sont les racines du polynôme $X^2 + X + I_n$, c'est-à-dire $Sp(A) \subset \{x_1, x_2\}$, avec $x_{1,2} = \frac{-1 \pm i\sqrt{3}}{2}$.

Or, A est trigonalisable dans $\mathcal{M}_n(\mathbb{C})$ et sur la diagonale on a x_1 et/ou x_2 . Or $\text{tr}(A) \in \mathbb{R}$, donc il y a autant de x_1 que de x_2 . Ainsi,

$$\text{tr}(A) = n \times \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{n}{2}$$

Remarque

Pour que cela fonctionne, il faut forcément que n soit pair. Si n est impair, alors il n'existe aucune matrice réelle telle que $A^2 + A + I_n = 0$.

Exercice 2 (X PC 2013) ★★☆☆☆

Pour $\theta \in \mathbb{R}$ et $n \geq 0$, on pose :

$$F_n(\theta) = \sum_{0 \leq k \leq n} \cos^2(k\theta)$$

Q.1. Donner un équivalent de $F_n(\theta)$ quand $n \rightarrow +\infty$.

Solution : On commence par linéariser $\cos^2$:

$$\cos^2(k\theta) = \frac{1}{2} + \frac{\cos(2k\theta)}{2}$$

Afin de sommer des cosinus, on utilise la formule d'Euler :

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n \cos(2k\theta) &= \sum_{k=0}^n \frac{e^{2ik\theta} + e^{-2ik\theta}}{2} \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_{k=0}^n (e^{2i\theta})^k + \sum_{k=0}^n (e^{-2i\theta})^k \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1 - e^{2i(n+1)\theta}}{1 - e^{2i\theta}} + \frac{1 - e^{-2i(n+1)\theta}}{1 - e^{-2i\theta}} \right) && \text{suite géométrique} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{e^{i(n+1)\theta} (e^{-i(n+1)\theta} - e^{i(n+1)\theta})}{e^{i\theta} (e^{-i\theta} - e^{i\theta})} + \frac{e^{-i(n+1)\theta} (e^{i(n+1)\theta} - e^{-i(n+1)\theta})}{e^{-i\theta} (e^{i\theta} - e^{-i\theta})} \right) && \text{arc moitié} \\ &= \frac{1}{2} \left(e^{in\theta} \frac{\sin((n+1)\theta)}{\sin(\theta)} + e^{-in\theta} \frac{\sin((n+1)\theta)}{\sin(\theta)} \right) \\ &= \frac{\sin((n+1)\theta) \cos(n\theta)}{\sin(\theta)} \end{aligned}$$

Finalement :

$$F_n(\theta) = \frac{n+1}{2} + \frac{\sin((n+1)\theta) \cos(n\theta)}{2 \sin(\theta)} \underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{n}{2}$$

Q.2. Pour n fixé, calculer les deux premiers termes du développement limité de $F_n(\theta)$ en 0.

Solution : En connaissant les DL de cos et sin, on obtient, pour $\theta \in \mathbb{R}$ fixé :

$$\begin{aligned} F_n(\theta) &= \frac{n+1}{2} + \frac{\left((n+1)\theta - \frac{(n+1)^3 \theta^3}{3!} + o(\theta^3) \right) \times \left(1 - \frac{n^2 \theta^2}{2} + o(\theta^2) \right)}{2 \left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + o(\theta^3) \right)} && \text{DL cos, sin} \\ &= \frac{n+1}{2} + \frac{\left((n+1)\theta - \frac{(n+1)^3 \theta^3}{6} + o(\theta^3) \right) \times \left(1 - \frac{n^2 \theta^2}{2} + o(\theta^2) \right)}{2\theta \left(1 - \frac{\theta^2}{6} + o(\theta^2) \right)} && \text{factorisation} \end{aligned}$$

Afin d'utiliser le DL $(1+x)^{-1} \simeq 1-x$, il faut se restreindre à l'intervalle $] -1, 1[$, ce qui ne pose pas de problème, car on étudie le DL en 0.

Ainsi, pour $\theta \in] -1, 1[$:

$$F_n(\theta) = \frac{n+1}{2} + \frac{1}{2} \left((n+1) - \frac{(n+1)^3 \theta^2}{6} + o(\theta^2) \right) \times \left(1 - \frac{n^2 \theta^2}{2} + o(\theta^2) \right) \times \left(1 + \frac{\theta^2}{6} + o(\theta^2) \right)$$

Les deux premiers termes seront les ordres 0 et 2 du DL :

- Ordre 0 : multiplication de tous les ordres 0 : $\frac{n+1}{2} + \frac{n+1}{2} = n+1$
- Ordre 2 : multiplication d'un terme d'ordre 2 avec les deux autres d'ordre 0, soit dans l'ordre :

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{(n+1)^3}{6} \right) \times 1 \times 1 + \frac{n+1}{2} \times \left(-\frac{n^2}{2} \right) \times 1 + \frac{n+1}{2} \times 1 \times \frac{1}{6} = \frac{-7n^3 - 9n^2 - n + 1}{12}$$

Ainsi :

$$F_n(\theta) = n+1 + \frac{-7n^3 - 9n^2 - n + 1}{12} \theta^2 + o(\theta^2)$$

2 Physique

Exercice 3 (X PC 2013) ★★☆☆☆

Un cosmonaute échoué sur un astéroïde de rayon R et de même densité que la Terre parvient à s'en échapper en sautant en l'air.

Q.1. Quelle est la valeur maximale de R ?

Solution : Tout d'abord, lorsque l'on parle de s'échapper de la gravité, on pense tout de suite à la vitesse de libération et à sa méthode de calcul (CEM entre l'instant initial et l'infini), ce qui donne :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 - \frac{G M_a m}{R} = 0$$

avec m la masse de l'astronaute, M_a la masse de l'astéroïde et v_0 la vitesse initiale lors du saut.

Il faut se demander ce qui est inconnu et ce que l'on cherche : on cherche R , et on a d'inconnu v_0 et M_a .

Pour M_a c'est assez simple, car on a la même densité que la Terre, donc on obtient $M_a = M_T \frac{R^3}{R_T^3}$

Pour v_0 il faut comparer sur Terre : grâce à un PFD digne d'un terminale, on trouve, en fonction de la hauteur maximale atteinte durant un saut $z_m = 20\text{cm}$, la valeur de $v_0^2 = \frac{2z_m GM_T}{R_T^2}$ (On utilise bien sûr plutôt la valeur de g en fonction de G, M_T, R_T car on aura des simplifications.)

En réécrivant la première équation, on obtient $R = \sqrt{z_m R_T} \simeq \sqrt{20 \times 10^{-5} \times 6000} = 1.1 \text{ km}$.

3 Chimie

Exercice 4 (X-ESPCI PC 2024 - Camille) ★★☆☆☆

Très fortement inspiré de Mines-Ponts MP 2003 ...

L'ion cyanure CN^- donne avec les ions cadmium Cd^{2+} un complexe stable de formule $[\text{Cd}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$. On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :

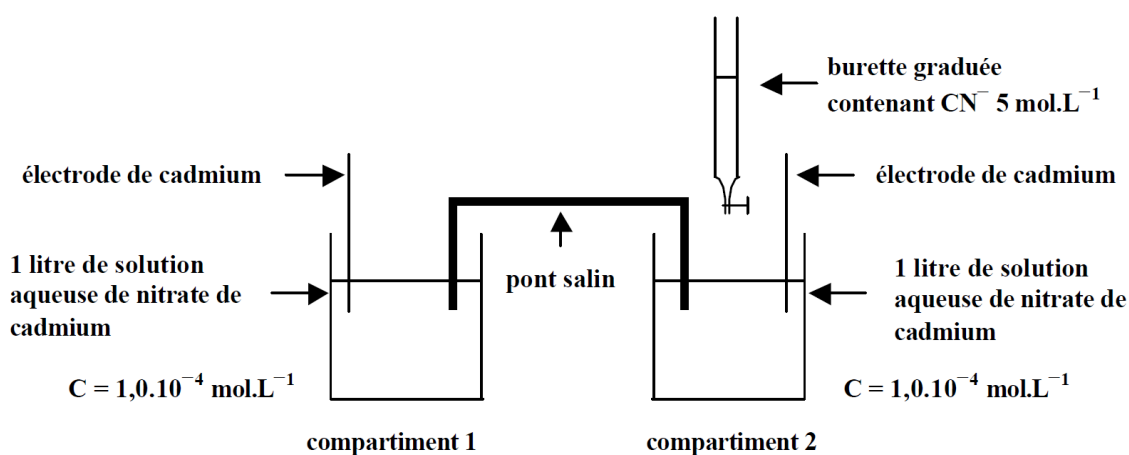


FIGURE 1 – Montage expérimental

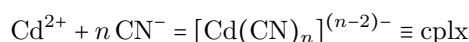
Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire 5 mol/L. On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ (E_i représentant le potentiel dans le compartiment i) de la pile formée pour différents volumes de la solution de cyanure versés. Les résultats sont à 298 K :

V_{CN^-} (mL)	2.0	4.0	6.0	8.0	12.0	16.0	20.0
e (mV)	327	363	384	399	420	435	447

Q.1. Déterminer la constante de formation β_n de ce complexe et l'indice de coordination entier n .

Solution : !! On aura reconnu une pile de concentration.

Équation de formation du complexe :



de constante d'équilibre $\beta_n = \frac{[\text{cplx}](c^\circ)^n}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^n}$.

1. Expression des potentiels de Nernst

On a (en posant $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$) :

— Dans le compartiment 1 :

$$E_1 = E^\circ + \frac{\varepsilon}{2} \log \left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]_1}{c^\circ} \right) = E^\circ + \frac{\varepsilon}{2} \log(C)$$

Les concentrations standard sont enlevées mais toujours implicites.

— Dans le compartiment 2 :

$$E_2 = E^\circ + \frac{\varepsilon}{2} \log([\text{Cd}^{2+}]_2)$$

— Différence de potentiel :

$$e = E_2 - E_1 = \frac{\varepsilon}{2} \log \left(\frac{C}{[\text{Cd}^{2+}]_2} \right)$$

2. Expression de la concentration dans le compartiment 2

On fait un tableau d'avancement :

	Cd^{2+}	CN^-	cplx
Initial	CV_0	$C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-}$	0
Équilibre	$CV_0 - \xi$	$C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-} - n\xi$	ξ

On a :

— $CV_0 = 10^{-4}$ mol, et pour $V_{\text{CN}^-} = 2.0$ mL, on a $C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-} = 10^{-2}$ mol

— Ainsi, le cyanure est en large excès (à cause de sa très forte concentration).

Hypothèse : On suppose que la réaction est totale.

Remarque

Les $\log \beta$ sont souvent entre 4 et 40, donc la complexation se fait généralement bien.

On a alors $\xi = CV_0$.

 On a donc pas $[\text{Cd}^{2+}]_2 = 0$, car sinon on aurait de gros problèmes de maths. Il en reste une quantité résiduelle.

$$\text{On a } [\text{Cd}^{2+}]_2 = \frac{[\text{cplx}]}{\beta_n [\text{CN}^-]^n}$$

$$\text{avec } [\text{cplx}] = \frac{CV_0}{V_0 + V_{\text{CN}^-}} \simeq C \text{ car } V_0 \gg V_{\text{CN}^-} \text{ (on peut négliger la dilution), et } [\text{CN}^-] = \frac{C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-}}{V_0}.$$

3. Remplacer dans Nernst

$$e = \frac{\varepsilon}{2} \log \left(\frac{C}{[\text{Cd}^{2+}]_2} \right) = \frac{\varepsilon}{2} \log \left(\frac{C\beta_n [\text{CN}^-]^n}{[\text{cplx}]} \right)$$

Finalement :

$$e = \frac{\varepsilon}{2} \log(\beta_n) + n \frac{\varepsilon}{2} \log \left(\frac{C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-}}{V_0} \right) \quad (1)$$

On fait alors la régression linéaire de e en fonction de $\log \left(\frac{C_{\text{CN}^-}V_{\text{CN}^-}}{V_0} \right)$.

On trouve alors que $n = 4$ et $\log(\beta_n) = 18.9$ (*Hypothèse vérifiée.*)

? *Géométries de ce complexe*

Plan-carré et tétraédrique.

Comment savoir quelle géométrie est la bonne? Diagramme de Walsh et utilisation de la règle de la HO.

Semaine 2

1 Maths

Exercice 5 (X-ESPCI PC 2024)

Q.1. Soient A et $B \in \mathcal{M}_n(\mathbb{C})$. Montrer que les assertions suivantes sont équivalentes :

- (i) A et B admettent au moins une valeur propre commune.
- (ii) il existe $P \in \mathcal{M}_n(\mathbb{C})$ non nulle telle que $PA = BP$.

Solution : (i) $\Rightarrow$ (ii).

Supposons que λ est une valeur propre commune de A et B . Alors il existe $x \in \mathcal{M}_{n,1}(\mathbb{R}) \setminus \{0\}$ tel que $Bx = \lambda x$. Puisque A et A^T ont le même spectre, λ est aussi valeur propre de A^T donc il existe $y \in \mathcal{M}_{n,1}(\mathbb{R}) \setminus \{0\}$ tel que $A^T y = \lambda y$ i.e. $y^T A = \lambda y^T$.

Posons alors $P = xy^T$. Les colonnes de P sont les $[y]_i x$. Comme y est non nul, $\text{Im}(P) = \text{Vect}(x)$ et comme x est non nul, P est de rang 1 donc non nulle. Alors

$$PA = xy^T A = x(\lambda y^T) = (\lambda x)y^T = Bxy^T = BP$$

Ainsi, l'assertion (ii) est vérifiée.

(ii) $\Rightarrow$ (i).

Supposons qu'il existe $P \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$ non nulle telle que $PA = BP$. Alors par récurrence immédiate, on a $PA^k = B^k P$.

Soit maintenant $T(X)$ un polynôme de $\mathbb{C}[X]$. Je l'écris $T(X) = \sum_{k=0}^n a_k X^k$.

$$PT(A) = P \sum_{k=0}^n a_k A^k = \sum_{k=0}^n a_k PA^k = \sum_{k=0}^n a_k B^k P = T(B)P$$

On applique ce résultat pour $T = \chi_A$ le polynôme caractéristique de A . On a donc

$$P\chi_A(A) = \chi_A(B)P$$

Par le théorème de Cayley-Hamilton, $\chi_A(A) = 0$ donc $\chi_A(B)P = 0$. Si $\chi_A(B) \in \text{GL}_n(\mathbb{C})$, alors en multipliant par son inverse, on a $P = 0$ ce qui n'est pas vrai par hypothèse. Ainsi, $\chi_A(B)$ n'est pas inversible donc $\det(\chi_A(B)) = 0$.

Par ailleurs, comme $A \in \mathcal{M}_n(\mathbb{C})$, χ_A est scindé : il s'écrit

$$\prod_{i=1}^n (X - \lambda_i)$$

où $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ constituent le spectre de A (les valeurs propres sont comptées avec multiplicité).

Ainsi :

$$0 = \det(\chi_A(B)) = \det\left(\prod_{i=1}^n (B - \lambda_i I_n)\right) = \prod_{i=1}^n \det(B - \lambda_i I_n)$$

donc il existe au moins un $i \in \llbracket 1, n \rrbracket$ tel que $\det(B - \lambda_i I_n) = 0$ i.e. $\lambda_i \in \text{Sp}(B)$. Comme λ_i est aussi une valeur propre de A , alors A et B admettent au moins une valeur propre commune.

Conclusion. Les assertions (i) et (ii) sont équivalentes.

2 Physique

Exercice 6 (X PC 2013) ★★★★★

Un fil métallique de conductivité σ et rayon r_0 , de longueur L est parcouru d'un courant électrique constant I . Le fil se trouve le long de l'axe d'un récipient cylindrique de rayon R_0 et même longueur L . Ce récipient est rempli d'un liquide isolant électriquement. Les parois du cylindre sont maintenues à une température T_∞ . On suppose $r_0 < R_0 \ll L$.

Q.1. Déterminer la température dans le fil. Pour une température de fusion T_F du métal donné, expliciter le lien entre $I_{\max}$ et r_0 de ce « fusible ».

Solution :

Remarque

Un fusible est un fil en métal qui fond si l'intensité dépasse un certain seuil, ce qui coupe le courant.

1ère étape : Positionnement du problème

- Le câble fond à cause de l'effet Joule.
- On se place en coordonnées cylindriques et à la vue des symétries du problème, les variables ne dépendent spatialement que de r .
- On ne s'intéresse pas au temps, donc on se place en stationnaire.

2ème étape : Écriture de l'équation de la diffusion

Il faut, pour le câble, prendre en compte la puissance volumique créée par effet Joule.

- Expression de la résistance en fonction de la conductivité :

$$R = \frac{L}{\sigma \pi r_0^2}$$

- Expression de la puissance volumique :

$$p_v = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{I}{\pi r_0^2} \right)^2 \quad (2)$$

- On peut connaître ou non (savoir la retrouver) l'équation de la diffusion, et on obtient **dans le câble** ($r < r_0$) :

$$0 = \lambda_m \Delta T + p_v$$

avec λ_m la conductivité thermique du métal, équation que l'on résout en :

$$T(r) = -\frac{p_v}{4\lambda_m} r^2 + A \quad (3)$$

avec A une constante.

Dans le cylindre ($r_0 < r < R_0$), on a pas ce terme de création (car isolé électriquement), donc :

$$\Delta T = 0 \Rightarrow T(r) = B \ln(r) + C$$

avec B et C des constantes.

3ème étape : Détermination des constantes

Pour déterminer ces constantes, on va utiliser la continuité de la température aux limites, mais aussi celui de la densité de flux thermique en r_0 .

— Continuité de la température en R_0 :

$$T(R_0) = T_\infty \Leftrightarrow B \ln(R_0) + C = T_\infty$$

— Continuité de la température en r_0 :

$$T(r_0^-) = T(r_0^+) \Leftrightarrow -\frac{p_v}{4\lambda_m} r_0^2 + A = B \ln(r_0) + C$$

— Continuité de la densité de flux thermique en r_0 :

$$\lambda_m \frac{dT}{dr}(r_0^-) = \lambda_l \frac{dT}{dr}(r_0^+) \Leftrightarrow -\frac{p_v}{2} r_0 = \frac{B}{r_0}$$

avec λ_l la conductivité thermique du cylindre.

On obtient finalement :

— Dans le câble ($r < r_0$) :

$$T(r) = \frac{p_v}{4} \left(\frac{r_0^2 - r^2}{\lambda_m} - \frac{2r_0^2}{\lambda_l} \ln\left(\frac{r_0}{R_0}\right) \right) + T_\infty \quad (4)$$

— Dans le cylindre ($r_0 < r < R_0$) :

$$T(r) = -\frac{p_v r_0^2}{2\lambda_l} \ln\left(\frac{r_0}{R_0}\right) + T_\infty \quad (5)$$

4ème étape : Condition pour que le fusible saute.

Pour que tout le câble soit fondu, il faut que pour tout $r \leq r_0$, $T(r) \geq T_F$, donc à minima $T(r_0) = T_F$.

On obtient alors en utilisant l'équation (2) :

$$I_{\max} = \pi r_0 \sqrt{\frac{2\sigma \lambda_l (T_F - T_\infty)}{\ln\left(\frac{r_0}{R_0}\right)}} \quad (6)$$

3 Chimie

Exercice 7 (X-ESPCI PC 2021 - Antoine) ★★★★★

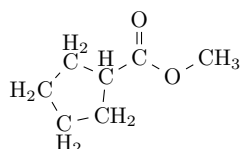
On dispose de 2-bromocyclohexanone que l'on fait réagir en présence de méthanolate de sodium. On obtient un composé de formule brute $C_7H_{12}O_2$ et avec les données spectroscopiques suivantes :

- en spectroscopie IR, le composé présente une bande vers 1735 cm^{-1} ;
- en spectroscopie RMN, le composé présente un singulet, un quintuplet, et deux multiplets intégrant pour 4H chacun.

Q.1. Donner la formule topologique correspondante.

Solution : Pistes :

- IR vers 1735 cm^{-1} : liaison C=O
- Singulet : présence d'un méthyl sûrement
- Comment avoir des H qui intègrent pour 4 ? Deux CH_2 donc pas de CH_3 , donc on a un cycle



Remarque

A 1735 cm^{-1} , c'est un peu plus haut que pour les aldéhydes / cétones (environ 1700 cm^{-1}). Si on s'en souvient, on peut dire qu'il y a un ester.

Q.2. Déterminer le mécanisme de la réaction.

Solution : Il s'agit du réarrangement de Favorskii :

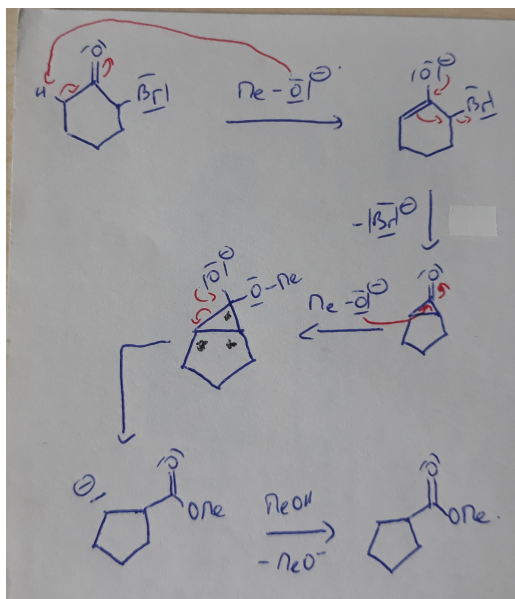


FIGURE 2 – Mécanisme du réarrangement de Favorskii

? Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ?
 | C'est l'attaque du MeO^- sur le carbonyle.

? Quelle est la force motrice de cette réaction ? Pourquoi la réaction se fait ? Pourquoi on forme tout de même un carbanion pas stable ?
 | On libère la tension de cycle : la géométrie de 3 carbones redevient normale, alors qu'avant c'était pas trop tétraédrique. (cf carbones avec une étoile sur l'image)

Semaine 3

1 Maths

Exercice 8 (X-ESPCI PC 2017) ★★☆☆☆

Soit $A \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$.

Q.1. Trouver les matrices $X \in \mathcal{M}_n(\mathbb{R})$ telles que $X + X^T = \text{tr}(X)A$.

Solution : Raisonnons par analyse-synthèse.

Analyse :

Soit X une solution. Comme $\mathcal{M}_n(\mathbb{R}) = \mathcal{S}_n(\mathbb{R}) \oplus \mathcal{A}_n(\mathbb{R})$, on peut écrire $X = S + T$ avec S symétrique et T antisymétrique.

Alors, par linéarité de la transposition et de la trace :

$$2S = \text{tr}(S)A$$

donc S est symétrique et colinéaire à A .

- Si A n'est pas symétrique, alors $S = 0$, donc $X = T$, c'est-à-dire X est antisymétrique.
- Si A est symétrique, $S = aA$ donc $X = aA + T$, avec $a \in \mathbb{R}$. Mais par la condition, on obtient :

$$a(\text{tr}(A) - 2)A = 0$$

donc :

- si A est nulle alors $X = T$.
- si A non nulle et $\text{tr}(A) = 2$, a est quelconque et $X = aA + T$ avec $a \in \mathbb{R}$.
- si A non nulle et $\text{tr}(A) \neq 2$, alors $a = 0$, et $X = T$.

Synthèse :

- Si A est nulle, alors $X + X^T = 0$, donc l'ensemble des solutions est $\mathcal{A}_n(\mathbb{R})$.
 - Si A n'est pas symétrique, alors X est antisymétrique (cf analyse), donc l'ensemble des solutions est $\mathcal{A}_n(\mathbb{R})$.
 - Si A est symétrique non nulle de trace différente de 2, alors X est antisymétrique ($X + X^T = 0$, et $\text{tr}(X)A = 0$), donc l'ensemble des solutions est $\mathcal{A}_n(\mathbb{R})$.
 - Si A est symétrique non nulle de trace 2, alors $X = aA + T$ avec $a \in \mathbb{R}$ et T antisymétrique.
Car : $X + X^T = 2aA$, et $\text{tr}(X)A = 2aA$.
Ainsi, l'ensemble des solutions est $\text{Vect}(A) \oplus \mathcal{A}_n(\mathbb{R})$.
-

Exercice 9 (X PC 2019) ★★★★★

On considère une fonction f définie sur $\mathbb{R}$ de la forme

$$f(x) = x^n + ax + b$$

avec $n \geq 2$ et a, b réels.

Q.1. Montrer que f n'a pas plus de 3 racines réelles différentes.

Solution : Si $n \leq 3$ c'est clair. Supposons $n \geq 4$ et que f a 4 racines réelles différentes $x_1 < x_2 < x_3 < x_4$. D'après le théorème de Rolle, il existe x'_1, x'_2 et x'_3 des réels tels que :

$$x_1 < x'_1 < x_2 < x'_2 < x_3 < x'_3 < x_4$$

et $f'(x'_1) = f'(x'_2) = f'(x'_3) = 0$. De même, il existe x''_1 et x''_2 des réels tels que :

$$x'_1 < x''_1 < x'_2 < x''_2 < x'_3$$

et $f''(x''_1) = f''(x''_2) = 0 \Leftrightarrow 0 = n(n-1)(x''_1)^{n-2} = n(n-1)(x''_2)^{n-2}$ donc $x''_1 = x''_2 = 0$, contradiction.

Q.2. Donner un exemple avec 3 racines réelles différentes.

Solution : Par exemple : $f(x) = x(x+2)(x-2) = x^3 - 4x$.

Q.3. Montrer que, si de plus n est pair, f n'a pas plus de 2 racines réelles différentes.

Solution : Supposons que n est pair. Supposons de plus que f a 3 racines réelles différentes : $x_1 < x_2 < x_3$. Ainsi, d'après le théorème de Rolle, on a :

$$x_1 < x'_1 < x_2 < x'_2 < x_3$$

tels que $f'(x'_1) = f'(x'_2) = 0$. On a de même $x'_1 < x''_1 < x'_2$ tel que $f''(x''_1) = 0 \Leftrightarrow n(n-1)(x''_1)^{n-2} = 0 \Leftrightarrow x''_1 = 0$. Donc $x'_1 < 0$ et $x'_2 > 0$. Mais,

$$n(x'_2)^{n-1} = -a = n(x'_1)^{n-1}$$

sauf que $n-1$ est impair, donc on a une contradiction.

2 Physique

Exercice 10 (X PC 2019) ★★★★★☆

On considère une passoire qui tourne autour de son axe vertical de symétrie. On modélise cette passoire par un cylindre de rayon R , et dans le disque de base du cylindre sont disposés un très grand nombre N de trous. Chaque trou est de forme cylindrique, de rayon a et de hauteur $h \gg a$, tous deux très petits devant R . On veut savoir en combien de temps la passoire (qui est initialement remplie d'eau) va se vider.

Q.1. En régime stationnaire, et en négligeant les pertes par les trous de la passoire, quel est le profil du fluide et sa distribution de pression ?

Solution : On a deux possibilités, soit on se place dans le référentiel tournant et on écrit le PFD à l'équilibre dans un référentiel non galiléen, soit on se place dans le référentiel du laboratoire et l'on écrit le PFD pas à l'équilibre mais sans forces d'inertie d'entraînement.

On a alors :

$$\overrightarrow{\text{grad}} P = -\rho g \vec{e}_z + \frac{1}{2} \Omega^2 \vec{e}_r \quad (7)$$

Et donc avec P_0 la pression de l'atmosphère le profil de pression est

$$P = P_0 - \rho g(z - H) + \frac{1}{2} \rho \Omega^2 r^2$$

où H est la hauteur du point le plus bas de la surface libre. La surface libre est une équipotentielle et donc

$$z = H + \frac{1}{2g} \Omega^2 r^2 \quad (8)$$

C'est une parabole, ouf, on retrouve ce que l'on voit réellement.

Q.2. Quel est le débit dans chaque trou en fonction de la pression au fond de la passoire ?

Solution : Il est crucial de voir que l'on a un écoulement de Poiseuille dans les trous de la passoire (donc il ne s'agit pas d'une passoire de cuisine...).

Écoulement de Poiseuille : cas du cours :

$$D = -\frac{\pi a^4}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (9)$$

Or, à l'entrée des trous, on a une pression (cf Q1) de $P_e = P_0 + \rho g H + \frac{1}{2} \rho \Omega^2 r^2$, donc on a un gradient (dans les trous) égal à

$$\frac{P_s - P_e}{h} = -\frac{1}{h} \left(\rho g H + \frac{1}{2} \rho \Omega^2 r^2 \right)$$

Q.3. Établir les équations décrivant la passoire qui se vide. Discuter leur domaine de validité.

Solution : On a alors $D_{tot} = \frac{N}{\pi R^2} \int 2\pi r dr D$

On a alors

$$D_{tot} = \pi R^2 \left(\frac{H}{\tau} + U \right)$$

avec le temps caractéristique $\tau = \frac{Na^4 \rho g}{8\mu h R^2}$ et la vitesse caractéristique $U = \frac{a^4 N \Omega^2 \rho}{32\mu h}$

Pour décrire l'évolution du système, on peut donc dire que la baisse de volume est égal à la perte d'eau du débit :

$$\dot{V} = \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial t} = \pi R^2 \dot{H} = -D_{tot}$$

On a donc

$$\dot{H} = -\frac{H}{\tau} - U \quad (10)$$

qui se résout en

$$H = H_i (\exp(-t/\tau) + U\tau [\exp(-t/\tau) - 1])$$

et $H = 0$ équivaut à

$$t = \tau \ln \left(\frac{H_i + U\tau}{U\tau} \right) \quad (11)$$

3 Chimie

Exercice 11 (X-ESPCI PC 2023) ★★☆☆☆

On s'intéresse à la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH. On considèrera uniquement les espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Q.1. Exprimer la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ en fonction de la concentration $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et des constantes données.

Solution : L'hydroxyde d'aluminium est solubilisé soit en Al^{3+} ou en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, donc :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

Il reste à exprimer les concentrations en fonction des constantes :

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = [\text{Al}^{3+}] \frac{K_e^3}{h^3} \Leftrightarrow [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s h^3}{K_e^3}$$

et

$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^4} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{\left(\frac{K_s h^3}{K_e^3}\right) \left(\frac{K_e}{h}\right)^4} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] h}{K_s K_e} \Leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{\beta K_s K_e}{h}$$

Finalement :

$$s = \frac{K_s h^3}{K_e^3} + \frac{\beta K_s K_e}{h} \quad (12)$$

Q.2. En distinguant les cas : $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ et $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, tracer le diagramme asymptotique de $\log s = f(\text{pH})$. Expliquer les portions de courbes gardées pour le tracé.

Solution :

— Dans le cas où $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, c'est-à-dire $\frac{\beta K_s K_e}{h} \ll \frac{K_s h^3}{K_e^3}$ (c'est-à-dire à pH faible).

$$s \simeq \frac{K_s h^3}{K_e^3} \\ \Leftrightarrow \log(s) = -pK_s - 3\text{pH} + 3pK_e$$

D'où la portion de droite :

$$\log(s) = 3pK_e - pK_s - 3\text{pH} = 10 - 3\text{pH} \quad (13)$$

— Dans le cas où $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, c'est-à-dire $\frac{K_s h^3}{K_e^3} \ll \frac{\beta K_s K_e}{h}$ (c'est-à-dire à pH fort).

$$s \simeq \frac{\beta K_s K_e}{h} \\ \Leftrightarrow \log(s) = \log(\beta) - pK_s - pK_e + \text{pH}$$

D'où la portion de droite :

$$\log(s) = \log(\beta) - pK_s - pK_e + \text{pH} = -12 + \text{pH} \quad (14)$$

Q.3. Calculer les coordonnées du point d'intersection des deux asymptotes.

Solution : On cherche le point d'intersection des deux asymptotes, c'est-à-dire :

$$10 - 3\text{pH} = -12 + \text{pH} \Leftrightarrow \text{pH} = 5.5$$

A un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution de pH nul, contenant des ions Al^{3+} à la concentration $c = 0.1$ mol/L, on ajoute progressivement une solution de soude à la concentration $C = 1$ mol/L.

Q.4. Pour quel volume de soude versé observe-t-on l'apparition de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s).

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : En fonction du temps restant, cette question peut être plus ou moins expédiée. 10 mL étant logique pour neutraliser les H^+ .

1ère étape : Calculer le pH d'apparition du solide

A l'apparition du premier grain de solide, la quantité d'aluminium n'a quasiment pas été modifiée, soit $[\text{Al}^{3+}] \simeq c$, ce qui n'est vrai que si l'on considère que l'ajout de soude n'a pas modifié le volume total de la solution.

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = c \frac{K_e^3}{h^3} \Leftrightarrow h = K_e \sqrt[3]{\frac{c}{K_s}} = 10^{-11/3} \Rightarrow \text{pH} = \frac{11}{3} \simeq 3.7$$

Remarque

On aurait pu résoudre ce problème graphiquement. Le pH d'apparition est le croisement entre la courbe de solubilité, et la courbe représentant la quantité d'aluminium présente ($\log(c) = -1$).

Ainsi, le pH est : $10 - 3\text{pH} = -1 \Leftrightarrow \text{pH} = 11/3$.

2ème étape : Comprendre la/les réaction(s)

On part d'une solution à pH nul, et on arrive à un pH de 3.7, donc il a fallu neutraliser les protons entre temps. Ainsi, la première réaction qui s'opère est $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Initialement, $[\text{H}^+] = 1$ mol/L (pH nul), donc il faut verser 10 mL de soude pour tout neutraliser.

Remarque

Techniquement, c'est un peu en-dessous de 10 mL, car on cherche à atteindre pH 3.7 ($[\text{H}^+]_{\text{fin}} = 10^{-3.7}$), et non une concentration nulle.

$$([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_{\text{fin}}) V_0 = CV \Rightarrow V = 9.9980 \text{ mL}$$

3ème étape : Calculer le volume à ajouter pour précipiter

Après l'ajout des 10 mL de soude, la concentration en aluminium a été modifiée (devenue $c/2$), donc la concentration en ions hydroxyde afin de commencer la précipitation a été légèrement modifiée :

$$[\text{HO}^-]_{\text{precip}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{c/2}} = 5.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit un pH d'environ 3.8. Ainsi, calculons le volume V' à ajouter pour commencer à précipiter.

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-]_{\text{precip}} &= \frac{CV'}{2V_0 + V'} \\ \Rightarrow (2V_0 + V')[\text{HO}^-]_{\text{precip}} &= CV' \\ \Rightarrow 2V_0[\text{HO}^-]_{\text{precip}} &= (C - [\text{HO}^-]_{\text{precip}})V' \simeq CV' \\ \Rightarrow V &= \frac{2[\text{HO}^-]_{\text{precip}}V_0}{C} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ L} \end{aligned}$$

Or, le volume d'une goutte est d'environ 1/20 mL (= 0.05 mL). Donc juste après 10 mL on observe l'apparition du solide.

Remarque

On aurait pu conclure plus rapidement en raisonnant sur une courbe de suivi pH-métrique. L'apparition du point anguleux s'effectue juste après avoir consommé les H^+ .

Données :

$$pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32; \log \beta(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = 34$$

Semaine 4

1 Maths

Exercice 12 (X PC 2019) ★★★★★☆☆

Q.1. Étudier la nature de la série terme général

$$u_n = (-1)^n \frac{\sin(\ln(n))}{n}$$

On pourra commencer par regarder le comportement de $u_n + u_{n+1}$.

Solution : On calcule

$$\begin{aligned} (-1)^n (u_n + u_{n+1}) &= \frac{\sin(\ln(n))}{n} - \frac{\sin(\ln(n+1))}{n+1} \\ &= \frac{\sin(\ln(n))}{n} - \frac{\sin(\ln(n))}{n+1} + \frac{\sin(\ln(n))}{n+1} - \frac{\sin(\ln(n+1))}{n+1} \end{aligned}$$

$$\text{On a : } v_n = \frac{\sin(\ln(n))}{n+1} - \frac{\sin(\ln(n+1))}{n+1} = \frac{2}{n+1} \sin\left(\frac{1}{2} \ln\left(1 - \frac{1}{n}\right)\right) \cos(\ln(n^2 + 1))$$

$$\text{On a facilement que } v_n = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

$$\text{Ainsi, } (-1)^n (u_n + u_{n+1}) = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right) = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

$$\text{En sommant, } S_{2p} = \sum_{i=1}^{2p} u_i = \sum_{i=1}^p (u_{2i-1} + u_{2i}) \text{ qui converge. (De même pour } S_{2p+1})$$

$$\text{De plus } S_{2p+1} - S_{2p} = (-1)^{2p+1} \frac{\sin(\ln(2p+1))}{2p+1} \xrightarrow{p \rightarrow +\infty} 0$$

Par conséquent, S_p converge quand p tend vers l'infini.

2 Physique

Exercice 13 (X PC 2019) ★★★★★☆☆

On considère un système de freinage de secours pour l'atterrissage d'un avion. Il s'agit d'une chaîne parfaitement flexible de masse linéique $\lambda = 10\text{kg/m}$ et disposé en longueur dans le sens de l'atterrissage (voir figure 3). L'avion peut accrocher l'extrémité de cette chaîne et l'entraîner dans son mouvement, si bien qu'une partie de la chaîne est en mouvement et le reste est immobile. On décrira l'avion par une masse ponctuelle de masse $M = 10^4\text{kg}$ et on note $V_0 = 100\text{m/s}$ la vitesse de l'avion au moment où il accroche la chaîne. On suppose que la chaîne glisse sans frottement sur le tarmac.

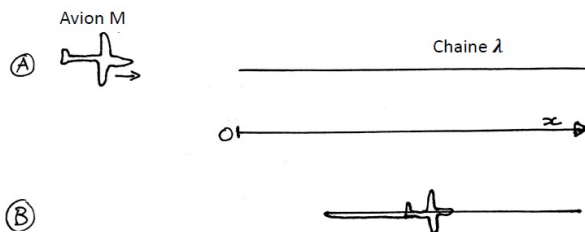


FIGURE 3 – Schéma de l'atterrissage

Q.1. Quelles est l'équation régissant le mouvement de l'avion atterrissant en supposant qu'il n'y a aucune force de frottement sur l'avion ? La résoudre. L'avion peut-il s'arrêter uniquement avec ce dispositif ?

Solution : Lorsque l'avion se déplace de x , il a entraîné une masse de corde $\lambda x/2$ qui se déplace à la vitesse $\dot{x}$. Par le PFD, on a alors

$$\frac{dm(t)v(t)}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{d(M + \lambda x/2)\dot{x}}{dt} = 0 \Leftrightarrow (M + \lambda x/2)\dot{x} = MV_0$$

On sépare alors les variables, et en trouvant x puis $\dot{x}$, on a

$$\dot{x} = \frac{V_0}{1 + \lambda x/2M}$$

On ne peut pas avoir $\dot{x} = 0$ donc l'avion ne peut pas s'arrêter de cette façon.

On suppose de plus que l'avion atterrit sur le ventre et est soumis à un frottement solide de coefficient $f = 0,5$.

Q.2. En combien de temps s'arrête-t-il ? Et sur quelle distance ?

Solution : En considérant une force de frottement, le PFD devient :

$$\frac{d(M + \lambda x/2)\dot{x}}{dt} = -fMg$$

Donc : $(M + \lambda x/2)\dot{x} = MV_0 - fMgt$, et on trouve alors $t_{stop} = \frac{V_0}{fg}$ (de l'ordre de 20s).

En résolvant, comme avant, un polynôme du second degré en x on peut trouver la distance d'arrêt, qui est :

$$x_{stop} = \frac{2M}{\lambda} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{\lambda V_0^2}{2fMg}} \right]$$

Q.3. Comment évolue l'énergie cinétique du système ?

Solution : Le travail des forces de frottement est simplement $W = -fMgx$ et donc le travail total est $W_{tot} = -fMgx_{stop}$. L'énergie cinétique est : $E_c = \frac{1}{2}(M + \lambda x/2)\dot{x}^2$.

Afin de regarder l'évolution de l'énergie cinétique, on calcule $\dot{E}_c$: $\dot{E}_c = \frac{\lambda \dot{x}^3}{4} + \left(M + \frac{\lambda x}{2}\right)\dot{x}\ddot{x}$

Pour éliminer le $\ddot{x}$, il faut dériver le PFD de la question précédente, et remplacer l'expression trouvée dans l'expression de $\dot{E}_c$, ce qui donne finalement :

$$\dot{E}_c = \dot{x}(-fMg - \lambda \dot{x}^2/4) \quad (15)$$

Le premier terme de cette dernière expression est la puissance des forces de frottements, et s'il n'y avait que lui on aurait $E_c = -fMgx_{stop} = W_{tot}$. Mais on a le second terme qui indique qu'on a perdu de l'énergie cinétique ailleurs. C'est d'ailleurs pour ça qu'on a une distance d'arrêt plus courte. On a moins besoin du travail des forces de frottement car il y a quelque part d'autres forces non conservatives qui ont agi. On remarque que dans le cas initial sans frottement $f = 0$ on a $\dot{E}_c = -\lambda \dot{x}^3/4$. Ça ne suffit pas à arrêter l'avion tout seul mais l'énergie cinétique est réduite.

Q.4. Réaliser un modèle microscopique de la chaîne pour rendre compte de ce qui se passe.

Solution : On peut voir le câble ou la chaîne comme une série d'oscillateurs harmoniques couplés.

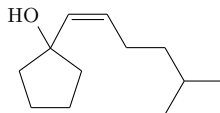
Pour rendre compte du phénomène, une modification simple est de rajouter un frottement. On peut imaginer que le câble ou la chaîne est comme une chaîne d'oscillateurs, mais qui frottent sur qqch de manière visqueuse et lui transfèrent de la quantité de mouvement.

Ils font une analogie avec des ondes, c'est un peu long mais un peu intéressant quand même. Vous pouvez aller voir sur le PDF de Polytechnique.

3 Chimie

Exercice 14 (Ulm 2017) ★★★☆☆

Q.1. A partir de cyclopentanone, d'éthyne et de 1-bromo-3-méthylbutane, et en utilisant aucun autre réactif carboné (hors éventuelle protection), proposez une voie de synthèse de la molécule suivante :



Solution :

Rapport du jury

Exercice très ouvert, où toute proposition justifiée peut être acceptée.

Dans un premier temps, on pourra dire que la locution « en utilisant aucun autre réactif carboné » veut dire que « tous les atomes de carbone de la molécule finale viennent des 3 réactifs donnés, mais que les A/B, protection/activation peuvent contenir des carbones ».

Pour s'aider, on peut identifier quelle partie de la molécule finale vient de telle ou telle molécule de départ.

La version la plus rapide est la suivante :

1. Déprotonation de l'éthyne ($pK_a \simeq 25 - 30$) par NaH ($pK_a \simeq 35$).
 2. Attaque de l'anion formé sur la cyclopentanone (et hydrolyse).
 3. Déprotonation de l'autre H de l'alcyne par NaH. (2 équivalents à cause du H acide de l'alcool)
 4. Attaque sur le 1-bromo-3-méthylbutane (mécanisme de type S_N2).
 5. Hydrogénation sur palladium de Lindlar (réduit l'alcyne en alcène (Z)).
-

Semaine 5

1 Maths

Exercice 15 (ESPCI PC 2018 - Lise) ★★★☆☆

On pose, pour tout $t \in \mathbb{R}$, $A(t) = \left(\int_0^t e^{-x^2} dx \right)^2$ et $B(t) = \int_0^1 \frac{e^{-t^2(1+x^2)}}{1+x^2} dx$.

Q.1. Montrer que A et B sont dérivables sur $\mathbb{R}$ et que, pour tout $t \in \mathbb{R}$, $A'(t) = -B'(t)$.

Solution : Dérivabilité de A :

$t \mapsto \int_0^t e^{-x^2} dx$ est la primitive de $t \mapsto e^{-t^2}$ s'annulant en 0, donc par composition de fonctions dérivables A est dérivable sur $\mathbb{R}$, et pour $t \in \mathbb{R}$:

$$A'(t) = 2e^{-t^2} \int_0^t e^{-x^2} dx$$

Dérivabilité de B :

Posons $f(x, t) = \frac{e^{-t^2(1+x^2)}}{1+x^2}$.

- Pour $x \in [0, 1]$, $t \mapsto f(x, t)$ est de classe $\mathcal{C}^1$ sur $\mathbb{R}$.
- Soit $t \in \mathbb{R}$.
 - $x \mapsto f(x, t)$ est continue (par morceaux) et intégrable sur $[0, 1]$.
 - $x \mapsto \frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -2te^{-t^2(1+x^2)}$ est continue (par morceaux) sur $[0, 1]$.
- pour $t \in [-a, a] \subset \mathbb{R}$ pour $a > 0$ et $x \in [0, 1]$:

$$\left| \frac{\partial f}{\partial t}(x, t) \right| = |-2te^{-t^2(1+x^2)}| = 2te^{-t^2(1+x^2)} \leq 2a = \varphi(x)$$

avec φ positive, continue et intégrable sur $[0, 1]$.

Ainsi, par le théorème de dérivation sous le signe intégral, B est de classe $\mathcal{C}^1$ sur $\mathbb{R}$ et pour $t \in \mathbb{R}$:

$$B'(t) = \int_0^1 -2te^{-t^2(1+x^2)} dx = -2e^{-t^2} \int_0^1 te^{-t^2x^2} dx = -2e^{-t^2} \int_0^t e^{-u^2} du$$

en effectuant le changement de variable $u = tx$.

Ainsi, pour tout $t \in \mathbb{R}$, $A'(t) = -B'(t)$.

Q.2. Montrer que $A(t) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} \frac{\pi}{4}$.

Solution : Par la question précédente, on en déduit que $A = -B + k$, avec $k \in \mathbb{R}$.

En évaluant en 0, comme $A(0) = 0$ et $B(0) = \frac{\pi}{4}$, on obtient $k = \frac{\pi}{4}$. Ainsi, pour tout $t \in \mathbb{R}$:

$$A(t) = -B(t) + \frac{\pi}{4} = \frac{\pi}{4} - \int_0^1 \frac{e^{-t^2(1+x^2)}}{1+x^2} dx$$

Reste à trouver la limite de B lorsque t tend vers $+\infty$.

- *Existence :* B est décroissante sur $\mathbb{R}_+$ et positive, donc par le théorème de la limite monotone, B admet une limite l en $+\infty$.

- *Valeur de la limite* : Posons la suite de fonction $(B(n))_n$, et $f_n : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$, $x \mapsto \frac{e^{-n^2(1+x^2)}}{1+x^2}$.
 (f_n) converge uniformément vers la fonction nulle sur $[0, 1]$, en effet, pour tout $x \in \mathbb{R}$:

$$|f_n(x)| = \frac{e^{-n^2(1+x^2)}}{1+x^2} \leq e^{-n^2}$$

donc $\|f_n\|_\infty \leq e^{-n^2} \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0$.

Alors $B(n) = \int_0^1 f_n(x) dx \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \int_0^1 0 dx = 0$. Par unicité de la limite, $l = 0$.

Remarque

On aurait aussi pu utiliser le théorème de convergence dominée.

Ainsi, $A(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{4}$.

2 Physique

Exercice 16 (X PC 2019) ★★★★★☆

On considère un barreau métallique fixe de longueur $h = 1$ m, de rayon $R = 2$ cm et de conductivité $\sigma = 5 \times 10^7$ S/m, soumis à un champ magnétique spatialement uniforme, variable dans le temps à fréquence $f = 50$ Hz et de direction parallèle à l'axe du cylindre (z) : $\vec{B} = B_0 \cos(2\pi ft) \vec{e}_z$. On considérera que $R \ll h$ et on négligera les effets de bord.

- Q.1.** Déterminer l'énergie EM moyenne dans le temps dissipée dans le barreau. On montrera en particulier qu'il est nécessaire d'exprimer celle-ci en conservant le(s) terme(s) en f^4 . Estimer alors l'erreur en % que l'on fait sur le calcul de l'énergie dissipée ?

Solution :

Rapport du jury

C'est un exercice classique d'EM dans lequel on arrive très rapidement à une réponse qui ne correspond pas à ce qui est demandé dans l'énoncé. Cette partie est la partie proche du cours. Ensuite, il faut réfléchir.

Pour trouver la puissance dissipée dans le barreau, il faut déjà trouver $\vec{j}(\vec{r}, t)$ donc $\vec{E}(\vec{r}, t)$ dans le barreau, non nul du fait de l'existence d'un champ magnétique variable dans le temps (équation de Maxwell-Faraday).

1ère étape : Trouver l'expression de $\vec{E}$

- *Invariances* : Invariance par rotation autour de l'axe (z) et invariance par translation suivant z (on néglige les effets de bord (énoncé)), on a : $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(r, t)$.

- *Direction* :

Par l'équation de Maxwell-Faraday, on a : $\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, donc $\text{rot}(\vec{E})$ est selon $\vec{e}_z$.

Ainsi, $\vec{E}$ est selon $\vec{e}_\theta$.

Finalement :

$$\vec{E}(r; t) = E(r; t) \vec{e}_\theta$$

On en déduit donc $\vec{E}$ en intégrant l'équation de Maxwell-Faraday sur une surface du cylindre (de rayon r) perpendiculaire à (z). Soit :

$$\vec{E} = -\frac{r}{2} \dot{B} \vec{e}_\theta$$

2ème étape : Calculer l'énergie électromagnétique dissipée dans le barreau

Or $\vec{j} = \gamma \vec{E}$, donc l'énergie EM dissipée en moyenne dans le barreau est :

$$\varepsilon = \int_0^R 2\pi h r dr \gamma \frac{r^2}{4} \langle \dot{B}^2 \rangle = \frac{\gamma \pi h R^4 B_0^2}{16} (2\pi f)^2$$

Ce qui ne conclut pas car cette énergie est en f^2 et ne contient pas de terme(s) en f^4 comme demandé dans l'énoncé.

3ème étape : Comprendre quel effet a été oublié

Ce que l'on a oublié, c'est que le champ $\vec{E}$ plus haut va lui-même contribuer à modifier le champ magnétique initial via l'équation de Maxwell-Ampère : $\vec{\text{rot}}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j} = \mu_0 \gamma \vec{E}$. On peut vérifier facilement que le second terme de cette équation est négligeable.

4ème étape : Calculer le nouveau champ électrique total

On va noter cette contribution au champ magnétique $\vec{B}'$. On doit donc trouver $\vec{B}'$ tel que :

$$\vec{\text{rot}}(\vec{B}') = \mu_0 \gamma \left(-\frac{r}{2} \dot{B} \vec{e}_\theta \right)$$

avec $\dot{B} = -2\pi f B_0 \sin(2\pi f t)$. On voit facilement que $\vec{B}'$ est aussi suivant (z) , mais attention $\vec{B}'$ est nul en dehors du barreau et donc nul aussi en R . On trouve (il faut utiliser un petit rectangle situé dans un plan contenant (z) ayant une longueur suivant (z) à la cote r et l'autre à la cote R) :

$$\vec{B}'(r, t) = \frac{\mu_0 \gamma}{4} (r^2 - R^2) \dot{B} \vec{e}_z$$

Et ce champ $\vec{B}'$ va donc produire un champ $\vec{E}'$ tel que : $\vec{\text{rot}}(\vec{E}') = -\frac{\partial \vec{B}'}{\partial t}$.

Une fois calculé ce champ $\vec{E}'$, on pourra calculer à nouveau l'énergie EM dissipée en utilisant cette fois-ci le champ électrique : $\vec{E} + \vec{E}'$ et voir ce que cela change. On revient plus loin sur la nécessité d'itérations supplémentaires. Pour trouver $\vec{E}'$, on procède comme plus haut mais en faisant attention à l'intégration sur la surface :

$$E'(r, t) = -\frac{\mu_0 \gamma}{4r} \ddot{B} \int_0^r (r'^2 - R^2) r' dr' = -\frac{\mu_0 \gamma}{4} \ddot{B} \left[\frac{r^3}{4} - \frac{R^2 r}{2} \right]$$

5ème étape : Calculer à nouveau l'énergie EM dissipée dans le barreau

On peut alors recalculer l'énergie dissipée dans le barreau :

$$\varepsilon' = \int_0^R 2\pi h r dr \gamma \langle (E(r, t) + E'(r, t))^2 \rangle$$

On obtient :

$$\varepsilon' = \varepsilon \left(1 + \frac{11}{24} \left(\frac{2\pi f \mu_0 \gamma R^2}{4} \right)^2 \right)$$

Rapport du jury

On peut se tromper dans le calcul de ce coefficient, ce n'est pas très grave.

6ème étape : Conclure

- Ceci étant, la forme de l'expression est intéressante : on trouve la valeur plus haut (en f^2) et un terme correctif, qui donne un terme en f^4 .
- Le terme correctif dans les crochets : $\left(\frac{2\pi f \mu_0 \gamma R^2}{4} \right)^2 \simeq 0.36$ avec les valeurs numériques de l'énoncé : il n'est donc pas négligeable et c'est pour cela qu'il fallait pousser le calcul (au moins) jusque là.

- Si on voulait aller plus loin dans les itérations, en suivant la méthode ci-dessus, on obtiendrait une nouvelle correction en $(\frac{2\pi f \mu_0 \gamma R^2}{4})^4 \simeq 0.12$ qui n'est pas encore négligeable par rapport à l'unité. Cela veut dire que l'on a obtenu une expression pour l'énergie dissipée dans le barreau qui contient bien un terme en f^4 , comme demandé, mais l'erreur sur ce calcul est encore d'environ 10 %.

3 Chimie

Exercice 17 (X-ESPCI PC 2024) ★★★★★

On se propose d'étudier une « maladie » de l'étain connue, au moins depuis le Moyen-âge, sous le nom de « peste de l'étain », liée à une transformation de formes polymorphes de l'étain :

$$\text{Sn}_{(\alpha)} = \text{Sn}_{(\beta)} \quad \Delta_r H^\circ = 2090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ces formes sont en équilibre sous la pression atmosphérique à la température $T_0 = 286 \text{ K}$. L'étain α est appelé étain gris, et l'étain β est appelé l'étain blanc.

Q.1. Donner la configuration électronique de l'étain à l'état fondamental. Quel(s) degré(s) d'oxydation sont envisageables pour l'étain ?

Solution : D'après le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique du baryum à l'état fondamental est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$$

Les degrés d'oxydation envisageables pour l'étain sont +II et +IV.

Q.2. Déterminer l'entropie molaire de l'étain $\text{Sn}_{(\alpha)}$.

Solution : Comme on a une transition de phase, on a la formule :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_0} \Rightarrow S_m^\circ(\text{Sn}_{(\beta)}) - S_m^\circ(\text{Sn}_{(\alpha)}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_0}$$

Finalement :

$$S_m^\circ(\text{Sn}_{(\alpha)}) = S_m^\circ(\text{Sn}_{(\beta)}) - \frac{\Delta_r H^\circ}{T_0} = 51.2 - \frac{2090}{286} = 43.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q.3. Déterminer la variance du système constitué des deux variétés allotropiques de l'étain.

Solution :

- P , T et deux fractions molaires : $X = 4$
- 2 phases solides, et 1 équilibre : $Y = 3$
- Variance $V = X - Y = 1$.

Le système est monovariant.

Q.4. Étudier l'influence de la pression et de la température sur l'équilibre.

Solution : Influence de la température :

$\Delta_r H^\circ > 0$, donc d'après la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$, donc si T augmente à pression constante, alors la réaction est favorisée dans le sens direct.

Influence de la pression : Pas simple, car on a que des solides.



L'astuce est de passer par les potentiels chimiques.

Travaillons à $T = T_0$, afin que les potentiels chimiques standards sont égaux ($\Delta_r G^\circ(T_0) = \Delta_r H^\circ - T_0 \Delta_r S^\circ = 0$, et $\Delta_r G^\circ = 0 = \mu_\beta^\circ - \mu_\alpha^\circ$). Et posons $P > P^\circ$, c'est-à-dire une pression supérieure à la pression d'équilibre à la température T_0 .

D'après la formule du potentiel chimique

$$\mu_\alpha(T_0, P) = \mu_\alpha^\circ(T_0) + V_{m,\alpha}(P - P^\circ)$$

avec $V_{m,\alpha}$ le volume molaire de l'étain α , d'où $V_{m,\alpha} = M/\rho_\alpha$ avec M la masse molaire de l'étain.

Comparons les potentiels chimiques de l'étain α et β :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &< \rho_\beta \\ \Rightarrow \frac{M}{\rho_\alpha} &> \frac{M}{\rho_\beta} \\ \Rightarrow \frac{M}{\rho_\alpha}(P - P^\circ) &> \frac{M}{\rho_\beta}(P - P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_\alpha^\circ + \frac{M}{\rho_\alpha}(P - P^\circ) &> \mu_\beta^\circ + \frac{M}{\rho_\beta}(P - P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_\alpha &> \mu_\beta \end{aligned}$$

Ainsi, si on augmente la pression à température constante, $\Delta_r G = \mu_\beta - \mu_\alpha < 0$, donc la réaction est favorisée dans le sens direct.

Remarque

On retrouve un résultat logique : si on augmente la pression alors on favorise le composé le plus « comprimé », c'est-à-dire le plus dense.

Q.5. Établir la relation entre la variation de pression dP et la variation de température dT lorsque l'équilibre est établi.

Solution : L'équilibre est atteint, donc on a égalité des potentiels chimiques :

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &= \mu_\beta \\ \Rightarrow \mu_\alpha^\circ + \frac{M}{\rho_\alpha}(P - P^\circ) &= \mu_\beta^\circ + \frac{M}{\rho_\beta}(P - P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_\beta^\circ - \mu_\alpha^\circ &= M \left(\frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\beta} \right) (P - P^\circ) \\ \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ &= M \frac{\rho_\beta - \rho_\alpha}{\rho_\alpha \rho_\beta} (P - P^\circ) \end{aligned}$$

Il suffit alors de différentier : (on utilise bien sûr l'approximation d'Ellingham)

$$-\Delta_r S^\circ dT = \frac{M(\rho_\beta - \rho_\alpha)}{\rho_\alpha \rho_\beta} dP$$
$$dT = -\frac{M(\rho_\beta - \rho_\alpha)}{\Delta_r S^\circ \rho_\alpha \rho_\beta} dP$$

Or, $\Delta_r S^\circ > 0$ (loi de Hess), donc une augmentation de température entraîne une diminution de dP .

Données :

- Numéro atomique du baryum : $Z(\text{Sn}) = 50$
- Entropie molaire standard de $\text{Sn}_{(\beta)}$: $S_m^\circ(\text{Sn}_{(\beta)}) = 51.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique : étain blanc : $\rho_\beta = 7.29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; étain gris : $\rho_\alpha = 5.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Semaine 6

1 Maths

Exercice 18 (X PC 2019) ★★★★★☆

Soit I un intervalle de $\mathbb{R}$ et $(f_n)_n$ une suite de fonctions sur I à valeurs réelles, et convergeant uniformément sur I . On pose

$$g_n = \frac{f_n}{1 + f_n^2}$$

Q.1. Montrer que la suite de fonctions $(g_n)_n$ converge uniformément sur I .

Solution : Clairement, la suite de fonctions g_n converge simplement, disons vers g (qui vaut $\frac{f}{1+f^2}$ pour f la limite de f_n).

Pour $a, b \in \mathbb{R}$, posons

$$A = \frac{a}{1+a^2}; B = \frac{b}{1+b^2}$$

On a alors la majoration :

$$|A - B| = \frac{|a - b||1 - ab|}{(1 + a^2)(1 + b^2)} \leq |a - b|$$

car on a : $(1 + a^2)(1 + b^2) \geq 1 + a^2 + b^2 \geq 1 + |ab| \geq |1 - ab|$.

On a ainsi pour tout $t \in I$, $n, p \in \mathbb{N}$:

$$|g_n(t) - g_p(t)| \leq |f_n(t) - f_p(t)|$$

En faisant tendre n vers l'infini, on obtient :

$$|g(t) - g_p(t)| \leq |f(t) - f_p(t)|$$

D'où la convergence uniforme.

2 Physique

Exercice 19 (X-ESPCI PC 2024)

On considère 2 corps solides : capacité thermique C , conductivité thermique grandes. Ils sont reliés par une tige de longueur L , de sections S , de conductivité thermique λ et de capacité thermique c nulle. On suppose que l'ensemble est isolé thermiquement.

Les températures initiales des 2 corps sont $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

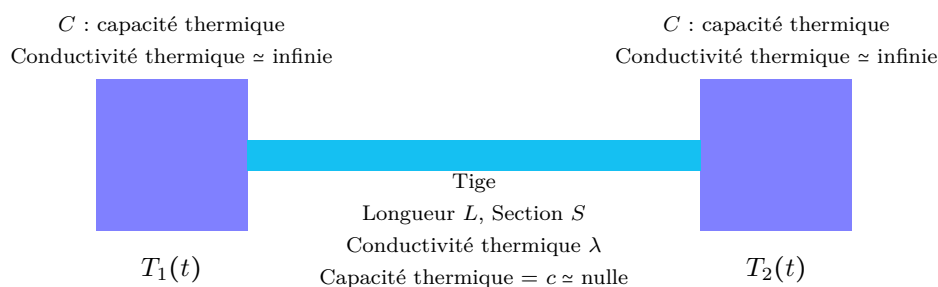


FIGURE 4 – Représentation schématique de la situation

Q.1. Déterminer l'entropie créée dans le système lorsqu'un régime permanent est établi.

Solution :**Rapport du jury**

C'est un exercice proche du cours mais les exercices de thermodynamique sur l'entropie doivent être traités avec précision, ce qui n'est pas toujours le cas.

On va déjà déterminer quel est le régime permanent, en particulier les températures T_1 et T_2 des 2 corps une fois ce régime établi, puis on passera au calcul d'entropie.

1ère étape : Détermination de l'état final

Les conductivités des 2 corps étant grandes, leurs températures respectives sont uniformes. Seulement dans la tige, il y a une température qui dépend de la position de celle-ci et du temps $T(x, t)$. L'équation pour $T(x, t)$ est l'équation de la diffusion thermique avec $c = 0$ (hypothèse de la tige) :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

avec une condition aux limites pour chaque corps. La condition aux limites n'est pas sur la température (car elle varie avec t pour T_1 et T_2), donc elle est sur la puissance thermique traversant la tige :

— Puissance thermique traversant la tige : $P = j_Q \times S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S$, par la loi de Fourier.

Si initialement $T_{2,0} > T_{1,0}$ alors $\partial T / \partial x > 0$, donc on réchauffe 1 et refroidit 2.

— Bilan de puissance sur 1 : $C \frac{dT_1}{dt} = P$

— Bilan de puissance sur 2 : $C \frac{dT_2}{dt} = -P$.

Ici, le signe - se justifie car on refroidit 2.

Finalement

$$P = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S = C \frac{dT_1}{dt} = -C \frac{dT_2}{dt}$$

On trouve alors les températures dans les 2 corps en fonction du temps puis la température commune de chacun des corps en régime permanent : $T_f = (T_{1,0} + T_{2,0})/2$ qui est aussi la température dans la tige car le système n'évolue plus dans le temps.

2ème étape : Comprendre d'où vient l'entropie créée

Clairement, l'évolution est irréversible donc il y a de l'entropie créée quelque part. Cela ne peut pas être dans les 2 corps car ce sont des sources de chaleur ... donc l'entropie est créée dans la tige.

3ème étape : Calculer l'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée

On rappelle la formule du cours :

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow CdT = TdS$$

car il n'y a pas de variation de volume, et que $dU = CdT$.

Comme S est une fonction d'état, on peut calculer la variation d'entropie d'un système lors de la transformation de l'état initial au régime permanent.

Sur la tige :

Or, pour la tige, $c = 0$, donc

$$\Delta S_{\text{tige}} = 0 \Rightarrow \mathcal{S}_{\text{créé, tige}} = -\mathcal{S}_{\text{ech, tige}}$$

Sur le système dans son ensemble :

L'application de la formule donne :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{tige}} = C \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} + C \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2} = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_{1,0} T_{2,0}} \right)$$

Il faut préciser que dans les deux corps il n'y a uniquement de l'entropie échangée (cf équation plus haut, et le fait que ce soit des sources de chaleur).

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{ech},1} + \mathcal{S}_{\text{ech},2}$$

Comme le système est isolé de l'extérieur, alors l'entropie échangée de l'ensemble est nulle, d'où :

$$0 = \mathcal{S}_{\text{ech}} = \mathcal{S}_{\text{ech, tige}} + \mathcal{S}_{\text{ech},1} + \mathcal{S}_{\text{ech},2} \Rightarrow \mathcal{S}_{\text{ech, tige}} = -\Delta S$$

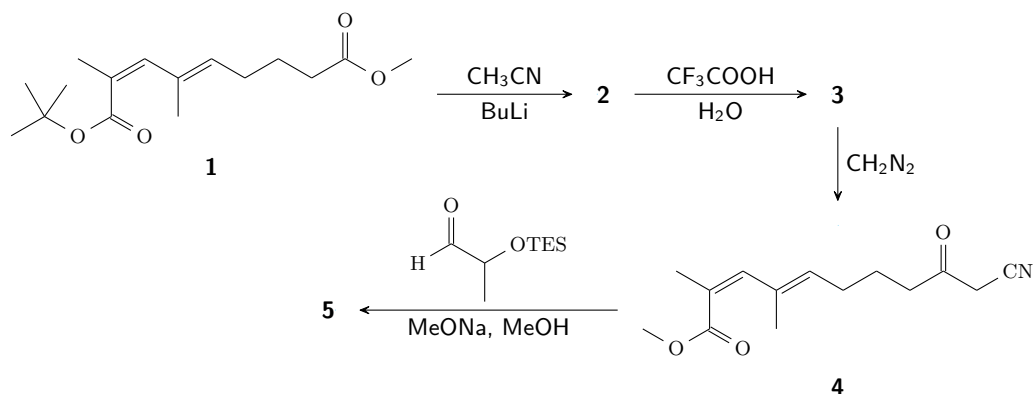
Finalement :

$$\mathcal{S}_{\text{créé, tige}} = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_{1,0} T_{2,0}} \right)$$

3 Chimie

Exercice 20 (X-ESPCI PC 2023) ★★★★★☆

On étudie la séquence réactionnelle suivante :



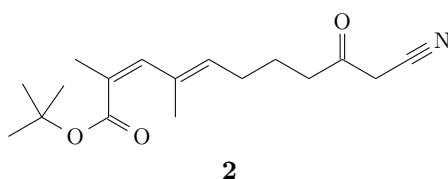
Q.1. Identifier les fonctions présentes dans **1**.

Solution : Ester et alcène

Q.2. Proposer un mécanisme pour la transformation **1** $\longrightarrow$ **2**.

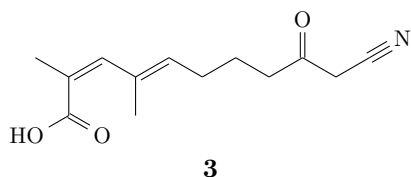
Solution : Mécanisme :

1. Déprotonation de CH_3CN par BuLi
2. Addition-élimination de l'anion sur l'ester.



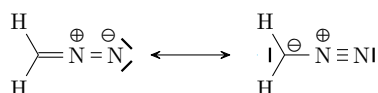
Q.3. Donner la structure du composé **3** et écrire le mécanisme de la transformation **3** $\longrightarrow$ **4**.

Solution : Pour l'étape **2** $\longrightarrow$ **3**, on a fait une hydrolyse acide de l'ester.



? Comparaison des pK_a entre l'acide trifluoroacétique et l'acide acétique

Pour l'étape **3** $\longrightarrow$ **4**, analysons d'abord la réactivité de CH_2N_2 :



Mécanisme :

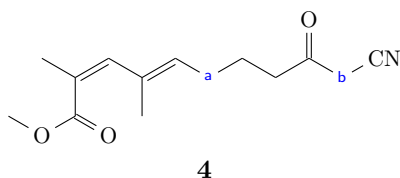
1. Acide-base entre le carbone du diazométhane et le H de l'acide carboxylique
2. Substitution et départ de N_2 (g).

Q.4. Pourquoi le diazométhane CH_2N_2 est-il un bon donneur de groupe méthyle ?

Solution : Le diazote formé est gazeux, donc cela déplace l'équilibre.

Q.5. Donner la structure du composé **5** et écrire le mécanisme de la transformation **4** $\longrightarrow$ **5**.

Solution : On va effectuer une aldolisation, mais reste à trouver quel H est basique. Il y a deux sites possibles pour la formation d'un carbanion :



- Atome a : 4 formes mésomères, mais aucune n'est réellement stabilisée.
- Atome b : 3 formes mésomères, dont une un peu stabilisée (lorsque l'azote porte la charge négative).

J'arrive pas vraiment à me décider sur quel énolate est le plus stable ...

? Pourquoi prendre MeONa et pas EtONa ?

[†] Car la transestérification redonne la même molécule.

Semaine 7

1 Maths

Exercice 21 (X PC 2013) ★★☆☆☆

Soit $f \in \mathcal{C}^3([-1, 1], \mathbb{R})$.

Q.1. Démontrer que la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} [n(f(1/n) - f(-1/n)) - 2f'(0)]$$

converge.

Solution : f est $\mathcal{C}^3$ donc on peut faire un DL à l'ordre 3.

On a :

$$f\left(\frac{1}{n}\right) = f(0) + \frac{1}{n}f'(0) + \frac{1}{2n^2}f''(0) + \frac{1}{6n^3}f'''(0)$$

et,

$$f\left(-\frac{1}{n}\right) = f(0) - \frac{1}{n}f'(0) + \frac{1}{2n^2}f''(0) - \frac{1}{6n^3}f'''(0)$$

Ainsi :

$$n\left[f\left(\frac{1}{n}\right) - f\left(-\frac{1}{n}\right)\right] - 2f'(0) = n\left[\frac{2}{n}f'(0) + \frac{1}{3n^3}f'''(0)\right] - 2f'(0) = \frac{f'''(0)}{3n^2}$$

Ceci converge par Riemann. (le cas $f'''(0) = 0$ est trivial.)

Exercice 22 (X PC 2019) ★★☆☆☆

Soient $n \geq m$ deux entiers positifs. On lance k fois un dé à m faces numérotées de 1 à m .

Q.1. Quelle est la probabilité que la somme soit égale à n ?

Solution :

Remarque

Astuce très classique en combinatoire : On passe par les polynômes pour compter le nombre de façons d'obtenir n en k additions.

On a alors : $(z + z^2 + \dots + z^m)^k = \dots + a_n z^n + \dots$, et on cherche le coefficient a_n . (dé numéroté de 1 à m = puissances des z // k lancers = puissance de cette somme) On a bien $a_n = \text{Card}(\{(\lambda_1, \dots, \lambda_k) \in \llbracket 1, m \rrbracket^k / \lambda_1 + \dots + \lambda_k = n\})$.

$$\text{On a } (z + z^2 + \dots + z^m)^k = z^k (1 + z + \dots + z^{m-1})^k = z^k \frac{(1 - z^m)^k}{(1 - z)^k}$$

On peut développer en série entière pour $|z| \leq 1$, et par le binôme négatif, on a :

$$\frac{1}{(1 - z)^k} = \sum_{r=0}^{\infty} \binom{r+k-1}{k-1} z^r \quad (\text{On a changé l'indice par rapport à l'énoncé 'habituel'.})$$

Ensuite, je ne sais pas trop comment ils font, mais à la fin ils obtiennent :

$$\sum_{0 \leq r \leq R} (-1)^r \binom{k}{r} \binom{n - rm - 1}{k - 1}$$

avec $R = \min(k, \frac{n-k}{m})$

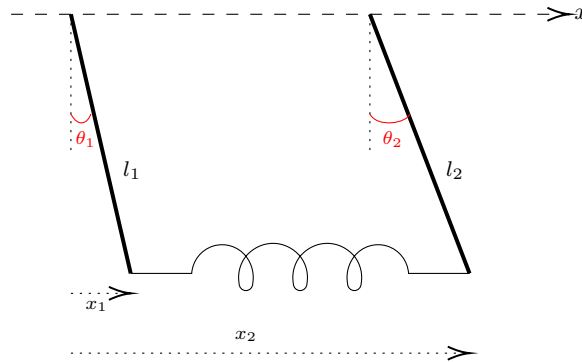
2 Physique

Exercice 23 (Ulm PC) ★★★★★☆

Les notes émises par un piano impliquent généralement la mise en vibration d'une paire de cordes, couplées par un chevalet.

Q.1. Modéliser la mise en vibration de ce système. On pourra étudier le système constitué par deux pendules de longueurs légèrement différentes, reliés par un ressort de raideur faible.

Solution : Schéma du système :



Comme la différence de longueur entre les deux pendules est faible, on va considérer que le mouvement du ressort est horizontal donc selon x .

La force s'appliquant sur le ressort est $k(x_2 - x_1) = k(l_2 \sin(\theta_2) - l_1 \sin(\theta_1))$

On obtient assez facilement le TMC sur la première masse :

$$ml_1^2 \ddot{\theta}_1 = -mgl_1 \sin(\theta_1) + kl_1 \cos(\theta_1)(l_2 \sin(\theta_2) - l_1 \sin(\theta_1))$$

et pour la deuxième masse :

$$ml_2^2 \ddot{\theta}_2 = -mgl_2 \sin(\theta_2) - kl_2 \cos(\theta_2)(l_2 \sin(\theta_2) - l_1 \sin(\theta_1))$$

On pose alors $w_i = \sqrt{\frac{g}{l_i}}$ et $\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ et on obtient le système d'équations couplées :

$$\begin{cases} \ddot{\theta}_1 + w_1^2 \theta_1 = \Omega^2 (\theta_2 - \theta_1) \\ \ddot{\theta}_2 + w_2^2 \theta_2 = -\Omega^2 (\theta_2 - \theta_1) \end{cases}$$

On cherche des solutions oscillantes à la même pulsation, sous forme complexe, c'est-à-dire $\theta_i = \theta_{i,0} e^{i\omega t}$, donc on a le système suivant :

$$\begin{cases} (-w^2 + w_1^2 + \Omega^2) \theta_{1,0} - \Omega^2 \theta_{2,0} = 0 \\ -\Omega^2 \theta_{1,0} + (-w^2 + w_2^2 + \Omega^2) \theta_{2,0} = 0 \end{cases}$$

Afin d'obtenir des solutions non nulles, il faut que le déterminant associé à cette matrice soit nul :

$$(-w^2 + w_1^2 + \Omega^2)(-w^2 + w_2^2 + \Omega^2) - \Omega^4 = 0$$

En développant, on obtient une équation sur w^2 :

$$(w^2)^2 - (w_1^2 + w_2^2 + 2\Omega^2)w^2 + (w_1^2 + \Omega^2)(w_2^2 + \Omega^2) - \Omega^4 = 0$$

Le discriminant de cette équation est bien positif (calcul rapide) et on obtient les pulsations suivantes :

$$w_{\pm} = \frac{w_1^2 + w_2^2 + 2\Omega^2 \pm \sqrt{(w_1^2 - w_2^2)^2 + 4\Omega^4}}{2}$$

On peut se convaincre que le mode w_- correspond à des oscillations en phase des deux pendules. L'autre serait donc pour des oscillations en opposition de phase.

3 Chimie

Exercice 24 (X-ESPCI PC 2024 - Cyprien) ★★☆☆☆

On considère la pile suivante à 298 K :



Les données thermodynamiques de la pile sont données ci-dessous.

Q.1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydrogène.

Solution :  Le piège réside dans le fait que le chlorure d'hydrogène est gazeux, et non solide.

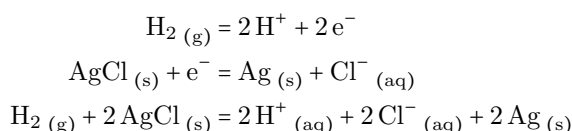
L'équation de dissolution du chlorure d'hydrogène est :



Q.2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à cette dissolution.

Solution : 1. Trouver l'équation de réaction de la pile

Vu que c'est une pile, elle respecte la règle du gamma, ainsi les équations sont :



Ainsi, la réaction, telle qu'écrite, échange deux électrons.

? *Comment retrouver la valeur du potentiel standard de AgCl/Ag en fonction de celle du couple Ag^+/Ag ?*
 | On obtient facilement : $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \varepsilon \log(K_s(\text{AgCl}))$.

2. Appliquer les formules de thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

On peut calculer les grandeurs thermodynamiques de la pile :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -n\mathcal{F}e^\circ = -125.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT} = 150.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T \times \Delta_r S^\circ = 2\mathcal{F} \left(e^\circ - T \frac{de^\circ}{dT} \right) = -80.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. Appliquer la loi de Hess

Pour la réaction de fonctionnement de la pile, on a par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{(s)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

Vu que $\text{H}_{2(g)}$, $\text{Ag}_{(s)}$ (et H^+) sont dans leur état standard de référence, alors leur enthalpie standard de formation est nulle. Mais il nous manque $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-)$.

Pour cela, nous allons utiliser ce que l'on cherche : l'enthalpie standard de dissolution de $\text{HCl}_{(g)}$:

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)})$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \times (\Delta_{\text{diss}} H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)})) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) \\ \Leftrightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ &= \frac{\Delta_r H^\circ}{2} + \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) \\ &= -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Remarque

Théoriquement, on trouve que $\Delta_r H^\circ = 0 + (-167.4) - (-92.5) = -74.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données :

- Potentiels standards :
 - $E^\circ(\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) = 0.222 \text{ V}$
 - $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}) = 0.00 \text{ V}$
- Enthalpies standard de formation :
 - $\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) = -127 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -92.5 \text{ kJ/mol}$
- Grandeurs thermodynamiques de la pile :
 - $e^\circ = 0.65 \text{ V}$
 - $\frac{de^\circ}{dT} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ à } 298 \text{ K}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Semaine 8

1 Maths

Exercice 25 (X PC 2013) ★★★★★

Soit $f : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$ une fonction continue.

Q.1. Montrer qu'il existe $P \in \mathbb{R}_{10}[X]$ tel que :

$$\sup_{0 \leq x \leq 1} |f(x) - P(x)| = \inf_{P \in \mathbb{R}_{10}[X]} \left\{ \sup_{0 \leq x \leq 1} |f(x) - P(x)| \right\}$$

Solution : Posons $d : \mathbb{R}_{10}[X] \rightarrow \mathbb{R}, P \mapsto \sup_{x \in [0,1]} |f(x) - P(x)|$, et montrons que d est continue.

Démonstration que d est continue :

- $P \mapsto f - P$ est continue car 1-lipschitzienne.
- Montrons que $P \mapsto \sup_{x \in [0,1]} |P(x)|$ est continue.

Soient $P, Q \in \mathbb{R}_{10}[X]$. Soit $\varepsilon > 0$, il existe $x_0 \in [0, 1]$ tel que $|P(x_0)| \leq \sup_{x \in [0,1]} |P(x)| \leq |P(x_0)| + \varepsilon$ (caractérisation d'un sup).

Alors :

$$\sup_{x \in [0,1]} |P(x)| - \sup_{x \in [0,1]} |Q(x)| \leq |P(x_0)| + \varepsilon - |Q(x_0)| \leq |(P - Q)(x_0)| + \varepsilon$$

Ceci valant pour tout $\varepsilon > 0$, $\sup_{x \in [0,1]} |P(x)| - \sup_{x \in [0,1]} |Q(x)| \leq |(P - Q)(x_0)|$.

Alors $P \mapsto \sup_{x \in [0,1]} |P(x)|$ est 1-lipschitzienne en dimension finie donc continue.

Finalement par composition de fonctions continues, d est continue.

Cherchons maintenant à se ramener à un fermé borné. On se doute que si l'on a un polynôme très grand, ce ne sera pas celui qui atteindra le inf.

Recherche d'un fermé borné :

Par la 2e inégalité triangulaire, on a $\|P\|_\infty - \|f\|_\infty \leq \|f - P\|_\infty$ (On a remplacé le sup par la norme infinie dans la notation).

Ainsi, si $\|P\|_\infty \geq 2\|f\|_\infty + 1$, on a alors $\|f\|_\infty + 1 \leq \|f - P\|_\infty$, ce polynôme ne peut être le inf car le polynôme nul est "meilleur".

Finalement, on se place sur la boule $\tilde{\mathcal{B}}_{\mathbb{R}_{10}[X]}(0, 2\|f\|_\infty + 1) = A$, qui est un fermé borné.

Conclusion :

Ainsi, $d : A \rightarrow \mathbb{R}, P \mapsto \sup_{x \in [0,1]} |f(x) - P(x)|$ est continue sur un fermé borné donc elle est bornée et atteint ses bornes.

Finalement il existe bien $P \in \mathbb{R}_{10}[X]$ tel que $\sup_{0 \leq x \leq 1} |f(x) - P(x)| = \inf_{P \in \mathbb{R}_{10}[X]} \left\{ \sup_{0 \leq x \leq 1} |f(x) - P(x)| \right\}$.



On cherche juste à montrer qu'il existe un inf, pas à le trouver. D'où l'utilisation du théorème cité ci-dessous.

2 Physique

Exercice 26 (X PC 2019) ★★★★★☆

On considère un nuage de gaz sans pression de forme sphérique et de masse volumique constante ρ_0 .

Q.1. En combien de temps s'effondre-t-il ?

Aide : On donne l'intégrale

$$\int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{\frac{1}{x} - 1}} = \frac{\pi}{2}$$

Solution :

Remarque

Il s'agit de l'instabilité de Rayleigh-Jeans.

Pour un nuage à symétrie sphérique on considère la dynamique d'un point situé à r du centre (initialement r_0).

La force ressentie est due à la masse $M(r_0) = \frac{4}{3}\pi\rho_0 r_0^3$ et par le PFD on obtient :

$$\ddot{r} = -\frac{GM(r_0)}{r^2}$$

Remarque

C'est un peu bizarre de dire que toute la masse est au centre, enfin ça peut-être un peu douteux.

On multiplie par $\dot{r}$ pour intégrer et on obtient un CEM au final :

$$\frac{1}{2}\dot{r}^2 = \frac{GM(r_0)}{r_0} \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right)$$

On réécrit (il faut mettre un signe moins car quand le temps augmente le rayon diminue, et à la fin on sait qu'on doit avoir un temps d'effondrement positif)

$$\sqrt{\frac{2GM(r_0)}{r_0}} dt = \frac{dr}{\sqrt{r_0/r - 1}}$$

Avec des astuces de calcul, digne d'un terminale, on trouve

$$t_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3\pi}{2G\rho_0}}$$

On vérifie assez simplement que c'est homogène.

On considère maintenant un nuage de gaz avec pression non nulle, et remplissant tout l'espace uniformément. On cherche les conditions pour que des perturbations de cette configuration soient instables.

Q.2. On considère une distribution de masse volumique $\rho(x, y, z)$. En utilisant une analogie avec l'électrostatique, justifier que la force gravitationnelle exercée par cette distribution volumique de masse sur une masse ponctuelle m que l'on rajoute peut être mise sous la forme $\vec{f} = m\vec{\mathcal{G}}$ où $\text{div}(\vec{\mathcal{G}}) = -4\pi G\rho$.

Solution : Question de cours sur l'analogie entre force électrostatique et force de gravitation. Grâce à cette analogie, on établit l'équation de Maxwell-Gauss gravitationnelle, à partir de l'équation de Maxwell-Gauss.

Q.3. Établir les équations de propagation du son lorsque l'effet gravitationnel du gaz est pris en compte.

Solution : Comme dans le cours sur les ondes sonores, on pose les mêmes notations : $\rho = \rho_0 + \rho_1$ avec $\rho_1 \ll 1$, de même pour P la pression.

Deux équations restent identiques au cours :

— Équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div}(\vec{v}) = 0 \quad (17)$$

— Coefficient de compressibilité isentropique :

$$\chi_S = \frac{\rho_1}{\rho_0 P_1} \quad (18)$$

Ensuite, il faut linéariser l'équation d'Euler, mais il faut prendre en compte le poids car « l'effet gravitationnel du gaz est pris en compte » :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \rho_0 \vec{\mathcal{G}} - \operatorname{grad}(P_1) \quad (19)$$

Il faut aussi utiliser l'équation de la question précédente, mais que choisir pour ρ ?

Vu que la divergence montre la direction préférée d'une grandeur (c'est une dérivée), elle n'apparaît que lorsqu'il y a une perturbation car avant il n'y avait pas de direction préférée.

Alors :

$$\operatorname{div}(\vec{\mathcal{G}}) = -4\pi G \rho_1 \quad (20)$$

On applique l'opérateur div à l'équation (19) et on obtient finalement :

$$\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - c^2 \Delta \rho_1 = 4\pi G \rho_0 \rho_1 \quad (21)$$

On retrouve une équation de d'Alembert mais avec un terme en plus. (On a bien c qui est le même que dans le cours).

Q.4. En considérant une onde sonore plane dans un milieu homogène et infini, trouver à quelle condition celle-ci est instable.

Solution : On considère une onde $\rho_1 = \rho_m e^{i(wt - kx)}$. On obtient alors la relation de dispersion suivante :

$$c^2 k^2 - w^2 = 4\pi G \rho_0 \quad (22)$$

On cherche les solutions stables dans le temps (et non l'espace), or ceci équivaut à w réel donc $w^2 > 0$.

Remarque

On ne cherche pas ici les ondes qui ne se propagent ou pas, c'est-à-dire que l'on regarde si k^2 est positif ou négatif.

Si $w^2 < 0$, alors on a une onde qui ressemble à :

$$\rho_1 = \rho_m e^{-w''t} \exp(i(w't - kx))$$

c'est comme une onde évanescence, mais dans le temps.

On a donc :

$$w^2 > 0 \Leftrightarrow c^2 k^2 - 4\pi G \rho_0 > 0 \Leftrightarrow \frac{4\pi^2 c^2}{\lambda^2} > 4\pi G \rho_0$$

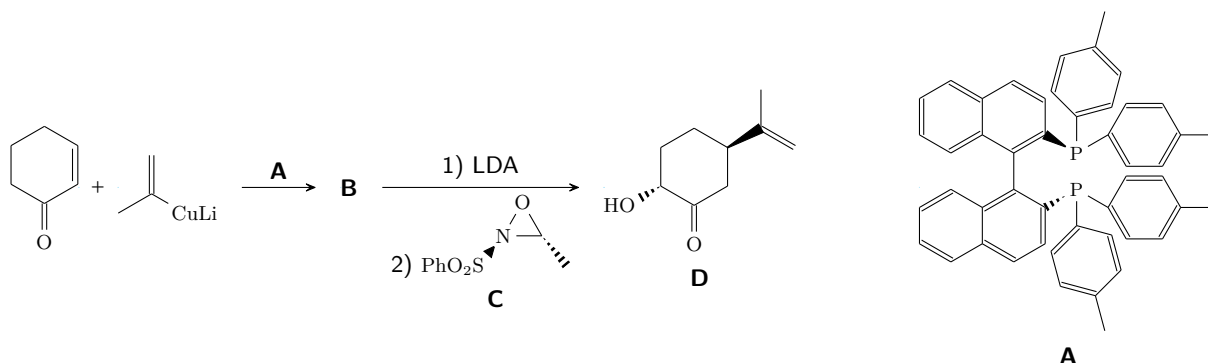
avec λ la distance caractéristique de stabilité.

Pour l'atmosphère terrestre, on a $\lambda = 67000$ km donc on est large.

3 Chimie

Exercice 27 (X-ESPCI PC 2023 & 2024) ★★★★★

On étudie la séquence réactionnelle suivante :

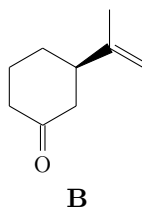


Q.1. Quelle est la réactivité du composé RCuLi ?

Solution : On a la même réactivité qu'un organomagnésien, c'est un carbone nucléophile, mais moins marquée car le cuivre est plus électronégatif que le magnésium.

Q.2. Donner la structure du composé **B** et proposer un mécanisme pour sa formation.

Solution : On a une addition 1,4 de l'organocuprate sur l' α -énone :



?

Régiosélectivité et comparaison à RMgBr

Qu'aurait donné RMgBr sur cette molécule. Sûrement une addition (1,2), voire les deux.



RCuLi est moins réactif que RMgBr , car Cu est plus électronégatif que Mg.

Q.3. L'addition de l'organocuprate lithié est-elle stéréosélective ? Quel est le rôle du composé **A** ?

Solution : Il joue le rôle d'inducteur chiral.

?

*Montrez avec vos mains la chiralité du composé **A***

Les deux naphthalènes ne sont pas l'un au-dessus de l'autre, mais décalés.

Remarque

C'est une structure analogue au Binol.

Q.4. Quelle est le rôle du composé **C** dans la transformation $\text{B} \longrightarrow \text{D}$? Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Solution : C'est une oxydation de Davis (source : [lien](#))

Le composé **C** est appelé une oxaziridine ([lien](#)). Elle permet, dans cette transformation, de faire l' α -hydroxylation des carbonyles.

Mécanisme :

1. L'énolate attaque l'oxygène, ce qui crée un N^- , stabilisé par mésomérie par le groupement SO_2Ph .
2. Le N^- se rabat pour former une double liaison et fait partir l'oxygène en O^- .

NB : Le produit azoté est stabilisé par mésomérie.

Semaine 9

1 Maths

Exercice 28 (X PC 2013) ★★★★★☆

Q.1. Démontrer qu'il existe une constante $C > 0$ telle que :

$$|P(0)| \leq C \cdot \int_{-1}^1 |P(x)| dx$$

pour tout polynôme $P(X)$ de degré 2013 à coefficients dans $\mathbb{C}$.

Solution : On est en dimension finie donc toutes les normes sont équivalentes, on a alors les mêmes bornés.

On pose $N_2 : P \mapsto \int_{-1}^1 |P(x)| dx$, c'est une norme. On pose $N_1 : P \mapsto N_2(P) + |P(0)|$.

Ainsi $\mathcal{B}_{N_2}(0, 1) \subset \mathcal{B}_{N_1}(0, M)$

Remarque

On peut toujours se ramener à un polynôme de norme inférieure à 1 en le divisant par sa norme // M est un majorant, que l'on peut prendre quelconque)

Ainsi : $N_2(P) \leq 1 \Rightarrow N_1(P) \leq M$ donc $N_1\left(\frac{P}{N_2(P)}\right) \leq M$ donc $N_1(P) \leq M N_2(P)$ (homogénéité).

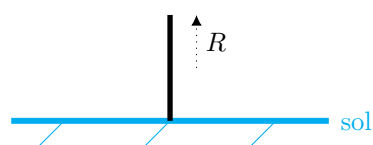
Donc $|P(0)| \leq (M - 1) \int_{-1}^1 |P(x)| dx$.

Si $M < 1$: impossible car $|P(0)| \geq 0$. Si $M = 1$ on prend un autre M (si c'est borné par 1 alors c'est borné par 2). Si $M > 1$: clair

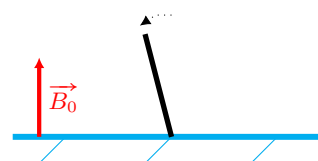
2 Physique

Exercice 29 (X-ESPCI PC 2024)

Un disque (une pièce) de cuivre de masse volumique ρ , de conductivité σ , de rayon R et d'épaisseur a est placé sur sa tranche sur le sol.



Vue de côté à $t = 0$



Vue de côté à $t > 0$

FIGURE 5 – Représentation schématique de la chute du disque

Le disque tombe dans un champ magnétique B_0 perpendiculaire au sol.

Q.1. Quel est le temps de chute ? Pour le calcul, on supposera que la pièce est un peu penchée à $t = 0$ s, sinon elle ne tombe pas, par exemple avec un angle initial de 0.1 rad par rapport à la verticale.

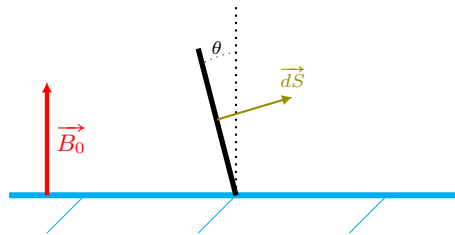
Solution :

Rapport du jury

Ce n'est pas un exercice facile sur l'induction. Les candidats ont en général bien compris les principes et avancé très correctement dans la résolution.

Dans le principe, ce qui va se passer est proche de l'exercice de cours avec le rail coulissant.

On repère le système d'étude comme suit.



Il y a un point très important à ne pas rater ici. Quand le disque tombe, on comprend bien qu'il y a une variation du flux du champ magnétique à travers le disque. Mais il faut faire très attention. Ce qui nous intéresse, lorsque l'on calcule le flux d'un champ magnétique pour trouver un phénomène d'induction, c'est le flux à travers le contour fermé d'un circuit.

Ici, chaque anneau de rayon r (à dr près) est un circuit fermé, pour $r \in [0, R]$. En effet, un tel anneau (circuit fermé) tombe dans $\vec{B}_0$, et en tombant le flux du champ à travers l'anneau varie, donc il y a une fem etc ...

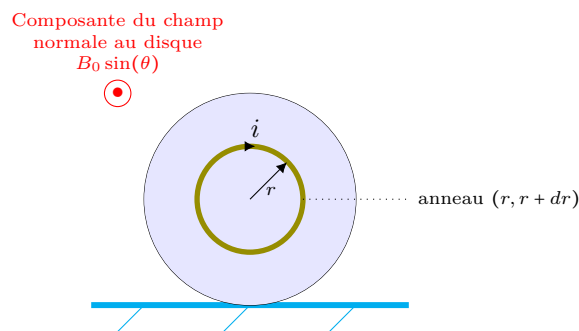


FIGURE 6 – Représentation de l'anneau étudié

Le flux du champ magnétique à travers l'anneau de rayon r est donc :

$$\phi(B_0) = B_0 \sin(\theta(t)) \times \pi r^2$$

Soit, avec la loi de Faraday, une fem induite de :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -B_0 \dot{\theta} \cos(\theta) \pi r^2$$

Interprétation : Avec nos notations, $\dot{\theta} > 0$, donc $e < 0$. Ainsi, si on regarde la figure 6, le courant dans l'anneau $(r, r + dr)$ est positif dans le sens inverse du sens trigo.

Ici, afin de calculer le moment des forces de Laplace, au lieu de passer par l'expression de la force, on peut voir que cet anneau est une boucle de courant, donc on peut lui associer un vecteur moment magnétique $d\vec{\mu}$.

$$d\vec{\mu} = |di| \times \pi r^2 \vec{n}$$

avec di l'intensité traversant l'anneau, et $\vec{n}$ un vecteur unitaire dans le sens inverse de $d\vec{S}$.

Remarque

Les valeurs absolues permettent de fixer le vecteur $\vec{n}$, et que cela ne dépende pas du signe de i ou e .

On peut exprimer di en fonction de e grâce à la résistance dR de l'anneau. La formule générale est $R = \frac{L}{\sigma S}$ soit :

$$dR = \frac{2\pi r}{\sigma a dr} \Rightarrow di = \frac{e}{dR} = \sigma \frac{a dr}{2\pi r} e$$

Finalement, on peut calculer le moment $d\Gamma$ des forces de Laplace :

$$d\vec{\Gamma} = d\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$$

et l'on obtient Γ en intégrant de 0 à R . (sera effectué ultérieurement)

Interprétation :

Rapport du jury

Ce passage est délicat et a toujours été très largement guidé lors des oraux.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Le dessin de $\vec{\Gamma}$ est pas simple, et surtout le fait d'écrire l'égalité entre les moments.

Si on dessine Γ , c'est un moment qui s'oppose à la chute de la pièce. Il s'oppose donc au moment du poids qui provoque la chute de la pièce.

Remarque

Pour s'en convaincre (car pas si simple), on peut placer définir des axes : un axe (Oz) vertical, et un axe (Ox) vers la droite (figure 6).

Ainsi :

- $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$
- $d\vec{\mu} = |di|\pi r^2 (-\cos(\theta)\vec{e}_x - \sin(\theta)\vec{e}_z)$
- d'où $d\Gamma = |di|\pi r^2 B_0 \cos(\theta)\vec{e}_y$

Le moment est selon $\vec{e}_y$, et le moment du poids est selon $-\vec{e}_y$.



En fait, à chaque instant, comme pour le cas du rail, on a un équilibre entre le moment du poids et le moment des forces de Laplace, ce qui fait en particulier que toute l'énergie potentielle gravitationnelle - de la chute - est dissipée par effet Joule. *Ceci sera montré à la fin.*

— Expression de Γ :

$$\Gamma = \frac{\pi \sigma a R^4 B_0^2}{8} \cos(\theta) \dot{\theta}$$

— Expression du moment du poids Γ_g :

$$\Gamma_g = \rho \pi R^3 a g \sin(\theta)$$

— Par l'égalité des moments, on a :

$$\Gamma = \Gamma_g \Rightarrow dt = K \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} d\theta$$

avec $K = \frac{R \sigma B_0^2}{8 \rho g}$ une constante. Il faut intégrer cette équation afin d'avoir le temps de chute.

Interprétation : On voit bien ici qu'il faut $\theta_{\text{ini}} \neq 0$ afin que l'intégrale ne diverge pas, ce qui colle à la réalité physique du fait qu'il faut qu'initialement le disque doit être incliné afin qu'il tombe.

On intègre entre $\theta_{\text{ini}} = 0.1$ rad, et $\theta_f = \pi/2$ rad.

$$T = K \times (\ln(\tan(\pi/4)) + \cos(\pi/2) - \ln(\tan(\theta_{\text{ini}}/2)) - \cos(\theta_{\text{ini}})) = 10 \text{ s}$$

Remarque

On peut alors calculer la puissance dissipée par effet Joule $= \Gamma \dot{\theta}$. Puis on vérifie que l'énergie Joule dissipée lors

de la chute est bien égale à mgR et donc toute l'énergie potentielle de pesanteur est convertie en énergie Joule.

Données :

$$\sigma = 10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}; \rho = 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; R = 1 \text{ cm}; a = 1 \text{ mm}; B_0 = 2 \text{ T}$$

La primitive de $x \mapsto \frac{\cos^2(x)}{\sin(x)}$ est $x \mapsto \ln |\tan(x/2)| + \cos(x)$.

3 Chimie

Exercice 30 (ENS ULM 2023) ★★★★★

Lorsqu'on étudie la précipitation concomitante d'espèces miscibles en toutes proportions à l'état solide, il est possible de résumer les propriétés thermodynamiques des mélanges obtenus sous la forme d'un diagramme tel que celui présenté ci dessous, qui correspond au cas du mélange $(\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+})\text{CO}_3^{2-}$. Le terme $\Sigma\Pi$ est appelée produit ionique total et correspond à la somme des produits des concentrations en ions, soit ici

$$\Sigma\Pi = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

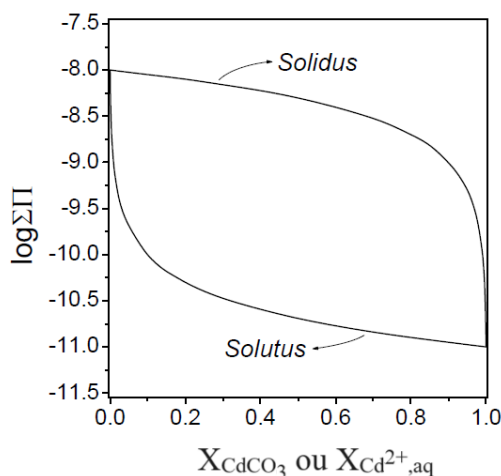


FIGURE 7 – Diagramme de Lippmann

Q.1. En vous appuyant sur des analogies avec des notions du programme, proposer une interprétation à ce diagramme.

Solution : 1ère étape : Compréhension du problème et étude des limites (cas simples)

On parle de la précipitation, et on a une expression du produit ionique total qui ressemble à la somme de deux K_s , on va se plonger là-dedans.

Points extrémaux : En $X = 0$ et $X = 1$, on a que l'un des deux métaux, et l'expression de $\Sigma\Pi$ se simplifie. Par exemple pour $X = 0$, on a :

$$\Sigma\Pi(X = 0) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (24)$$

On va raisonner sur ceci tout d'abord.

On comprend que ici $\Sigma\Pi = Q_r$ de la réaction de dissolution du solide CaCO_3 .

- Si Q_r est très très petit, on a alors $Q_r < K_s$ donc la réaction de dissolution se fait ($\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) < 0$). Ainsi, le calcium se trouve alors sous forme aqueuse (Ca^{2+} et CO_3^{2-}).
- Si Q_r est très très grand, alors $Q_r > K_s$, donc la réaction de dissolution ne se fait pas, le calcium est sous forme solide ($\text{CaCO}_3(\text{s})$).

Ainsi, la limite entre les deux, ici vers -8 est la valeur de $\log(K_s)$. Et c'est ce que l'on retrouve comme valeur sur Internet.

Ce raisonnement est analogue pour $X = 1$ et on retrouve ici que le point de démarcation entre le haut et le bas vers $\log \Sigma \Pi = -11.0$ est cohérent avec le K_s de CdCO_3 .

Première conclusion : Ainsi, on comprend que :

1. La partie du graphe sous la courbe du solutus correspond aux valeurs de $\Sigma \Pi$ telles que les deux ions sous forme aqueuse : $\text{Ca}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.
2. La partie du graphe au-dessus de la courbe du solidus correspond aux valeurs de $\Sigma \Pi$ telle que les deux métaux soient sous forme de solide : $\text{CaCO}_3(s) + \text{CdCO}_3(s)$.

2ème étape : Compréhension de la zone du milieu

On remarque aussi étrangement que cela ressemble très fortement à un diagramme binaire. On va donc utiliser le théorème de l'horizontale pour déterminer ce qui se trouve dans le domaine entre la courbe de solidus et de solutus. Dans ce domaine se trouve un mélange de solide et de phase aqueuse : $\text{CdCO}_3(s) + \text{CaCO}_3(s) + \text{Cd}^{2+}_{(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$.



On retrouve, comme dans un diagramme binaire liquide-vapeur que le solide est majoritairement composé (lecture sur courbe du solidus) du composé qui précipite le plus facilement, ce qui est analogue à avoir en liquide-vapeur une vapeur chargée en le composé le plus volatil, c'est-à-dire le composé que se vaporise le plus facilement.

Afin d'étudier l'utilisation de ce type de système pour dépolluer des effluents contaminés par des ions Cd^{2+} , une étude a notamment fourni les résultats représentés dans le graphe suivant, obtenus lors de l'ajout de CaCO_3 solide à une solution à 0.1 mmol/L de CdCl_2 .

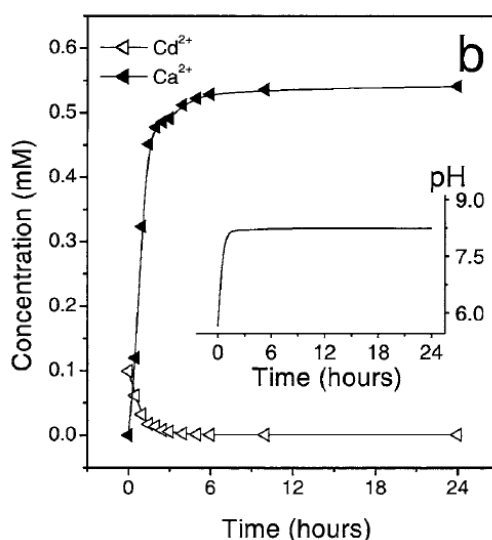
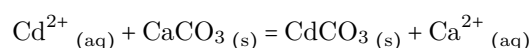


FIGURE 8 – Concentration des ions en fonction du temps

Q.2. Interpréter ces courbes expérimentales.

Solution : Comme CdCO_3 est un solide moins soluble que CaCO_3 , la réaction suivante est favorisée :



ce qui permet de former un solide qui, après filtration, permet de retirer les ions cadmium d'une eau polluée.

La constante d'équilibre est $K^\circ = \frac{K_s(\text{CaCO}_3)}{K_s(\text{CdCO}_3)} = \frac{10^{-8}}{10^{-11}} = 10^3$. Les K_s ont été lus sur le diagramme de Lippmann.

Observations :

- C'est très efficace, on a une concentration en ion cadmium qui est bien très proche de 0.
 - On observe que l'on a beaucoup de Ca^{2+} à la fin (bien plus que la quantité de cadmium initiale). Cela ne vient donc pas uniquement de la réaction précédente. Il y a aussi dissolution de CaCO_3 .
 - Cette dissolution de CaCO_3 fait bien augmenter le pH car on ajoute des ions carbonate, une base faible.
 - C'est relativement rapide : au bout de 6 heures, la réaction peut être considérée comme terminée.
-

Semaine 10

1 Maths

Exercice 31 (X PC 2019) ★★★☆☆

Q.1. Peut-on truquer un dé numéroté de 1 à n ($n \geq 3$) de sorte que, en le lançant deux fois de suite, la somme des numéros obtenus suive la loi uniforme sur $2, \dots, 2n$?

Solution : On pose g_X la série génératrice de la loi X et g_S celle de la somme. On a $g_S = g_{X+X} = g_X^2$ car les deux lancers sont indépendants.

Or, on sait que $g_S(x) = \sum_{i=2}^{2n} \frac{1}{2n+1} x^i$. (S suit une loi uniforme sur $\{2, \dots, 2n\}$)

Les racines de ce polynôme sont 0 (racine double) et des racines de l'unité qui sont simples.

Donc il ne peut pas s'agir du carré d'un polynôme.

Exercice 32 (X PC 2019) ★★★☆☆

Q.1. Résoudre l'équation différentielle $f(x) = -f'(1/x)$ pour $x > 0$ pour une fonction f réelle.
On pourra effectuer un changement de variable pour trouver une solution éventuelle.

Solution : Soit f une solution, on a alors : $f'(x) = -f(1/x)$, donc f' est dérivable et

$$f''(x) = \frac{1}{x^2} f'(1/x) = -\frac{1}{x^2} f(x)$$

On pose $g(t) = f(e^t)$ et on obtient alors $g''(t) = g'(t) - g(t)$, donc il existe $a, b \in \mathbb{C}$ tels que $g(t) = \mathcal{R}(a \exp(r_1 t) + b \exp(r_2 t))$ avec $r_{1,2} = \frac{1 \pm i\sqrt{3}}{2}$

On obtient $f(x) = \mathcal{R}(ax^{r_1} + bx^{r_2})$ et on trouve

$$\lambda \sqrt{x} \cos\left(\frac{\sqrt{3}x}{2}\right) + \mu \sqrt{x} \sin\left(\frac{\sqrt{3}x}{2}\right)$$

avec $\lambda, \mu \in \mathbb{R}$. On constate que seule la fonction nulle est solution.

2 Physique

Exercice 33 (X PC 2019) ★★★☆☆

On considère une corde de longueur l et de masse linéique μ suspendue par une de ses extrémités à un plafond, l'autre bout étant libre.

A l'instant initial, on amène le bout libre de la corde au niveau du plafond, à côté de l'attache. La corde est alors pliée en 2 et l'ensemble est au repos.

On lâche alors le bout libre et la corde va se déplier. On suppose que ce mouvement s'effectue sans dissipation de chaleur.

Q.1. Combien de temps va mettre la corde à se déplier complètement? Commenter.

Solution :

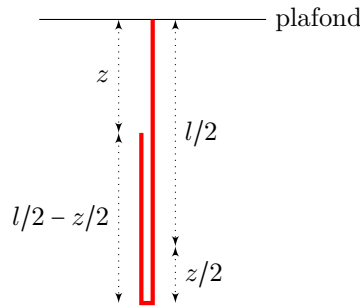


FIGURE 9 – Schématisation de la corde dans sa chute

On prend l'axe (z) vertical avec $z = 0$ au niveau du plafond et sens des $z > 0$ vers le bas. Lorsque le bout libre de la corde à la cote z , le pli de la corde est en $l/2 + z/2$. La partie de la corde qui tombe à la vitesse $\dot{z}$ a donc pour longueur $l/2 + z/2 - z = l/2 - z/2$. L'énergie cinétique de la corde est donc :

$$E_c = \frac{1}{4} \mu (l - z) \dot{z}^2$$

Pour l'énergie potentielle, il faut faire attention. On prend $E_p(t = 0) = 0$. Alors, lorsque le bout libre est en z , $E_p < 0$ (puisque un opérateur devrait fournir de l'énergie pour remettre la corde comme elle était au départ).

- La première moitié de la corde (entre l'attache et $l/2$) ne change pas d'altitude, donc elle ne contribue pas à l'énergie potentielle.
- La suite de la corde (entre $l/2$ et le coude) a une longueur $z/2$ et a pour barycentre $l/2 + z/4$
- La partie en train de tomber a une longueur $l/2 - z/2$ et a pour barycentre $z + \frac{l-z}{4}$.
- Or, initialement, la partie de la corde qui tombe avait une longueur $l/2$ et un barycentre de $l/4$.

Donc :

$$E_p = \underbrace{-\mu \frac{z}{2} g \left(\frac{l}{2} + \frac{z}{4} \right)}_{\text{bout droit}} - \underbrace{\mu \left(\frac{l}{2} - \frac{z}{2} \right) g \left(z + \frac{l-z}{4} \right)}_{\text{bout gauche}} - \underbrace{\left(-\mu \frac{l}{2} g \frac{l}{4} \right)}_{\text{initialement}}$$

Soit, après développement et simplification :

$$E_p = -\frac{\mu g z}{4} (2l - z)$$

Ainsi, par la conservation de l'énergie mécanique (car il n'y a pas de chaleur dissipée) entre l'instant initial et un instant t de la chute :

$$E_m = \frac{1}{4} \mu (l - z) \dot{z}^2 - \frac{\mu g z}{4} (2l - z) = 0 \quad (25)$$

car 0 est la valeur de l'énergie à l'instant initial (sans vitesse et $E_p = 0$).

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} T &= \int dt = \int \frac{dz}{|\dot{z}|} \\ &= \int_0^l \frac{dz}{\sqrt{\frac{g z (2l - z)}{l - z}}} && \text{par l'équation (25)} \\ &\simeq 1.2 \sqrt{\frac{l}{g}} && \text{changement de variable} \end{aligned}$$

Remarque

A l'aide de ce bilan énergétique, on peut en déduire l'équation du mouvement en dérivant :

$$\ddot{z} = g + g \frac{z(2l - z)}{(l - z)^2} > g$$

Le fait que $\ddot{z}$ soit plus grand que g vient du fait qu'il y ait une tension T au niveau du pli de la corde.

Données :

$$\int_0^1 dx \sqrt{\frac{1-x}{x(2-x)}} \simeq 1.2$$

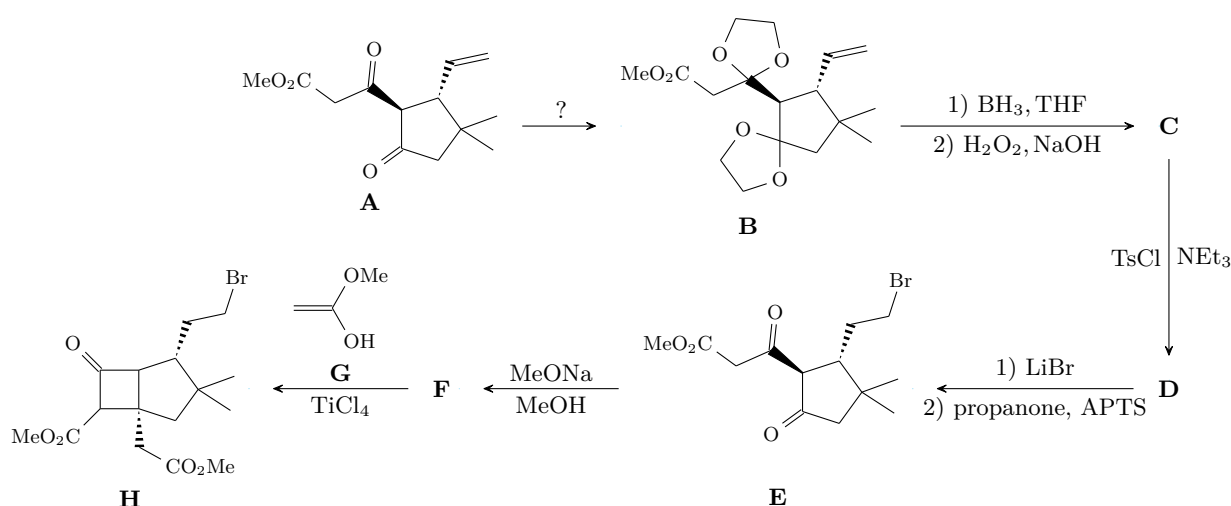
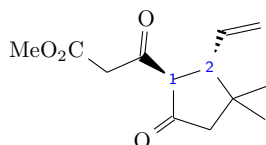
3 Chimie**Exercice 34 (X-ESPCI PC 2023) ★★★★★**

FIGURE 10 – Schéma de synthèse

Q.1. Donner les stéréodescripteurs de **A**.

Solution :



Par les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

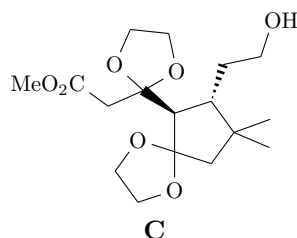
- Carbone 1 : $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} > \text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CCC}) > \text{CH}(\text{CC}) > \text{H}$
Le stéréodescripteur du carbone asymétrique 1 est S.
- Carbone 2 : $\text{CCC} > \text{CH}-(\text{CO})_2 > \text{CH}=\text{C} > \text{H}$.
Le stéréodescripteur du carbone asymétrique 2 est S.

Q.2. Proposer des conditions pour former le composé **B**. Donner le mécanisme correspondant.

Solution : On effectue une acétalisation en présence d'éthane-1,2-diol, d'APTS et de cyclohexane. On utilise un montage de Dean-Stark.

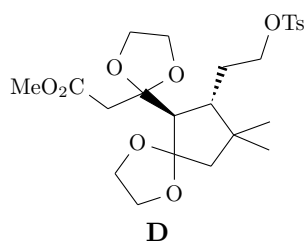
Q.3. Donner la structure du produit **C**.

Solution : On effectue une hydroboration + hydrolyse oxydante. On forme l'alcool anti-Markovnikov.



Q.4. Donner la structure de **D** et son mécanisme de formation.

Solution : On effectue une activation électrophile de l'alcool en formant un ester sulfonique.



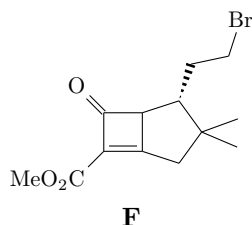
Q.5. Expliquer la transformation **D** $\longrightarrow$ **E**. Quel est le rôle de l'acétone ?

Solution : La première étape est une substitution nucléophile (OTs devient Br). La deuxième étape est une déprotection du carbonyle via un mécanisme de transacétalisation.

La présence de propanone permet de déplacer l'équilibre de transacétalisation (càd de capter le diol formé).

Q.6. Donner la structure de **F** et son mécanisme de formation.

Solution : On effectue une condensation aldolique intramoléculaire.



Remarque

Oui, une double liaison dans un cycle à 4 c'est bizarre, mais vu l'étape **F** $\longrightarrow$ **H**, on est obligé.

? Quel sous-produit pourrait être formé ?

| Le produit de C-alkylation formant un cycle à 6.

Q.7. Étudier la réactivité de **G** et de TiCl_4 . Donner le mécanisme de formation **H**.

Solution : TiCl_4 est un acide de Lewis, qui va se fixer sur l'oxygène de la cétone.

On a une réaction de Michael (addition 1,4 d'un éno).

TiCl_4 est alors un catalyseur, qui favorise l'attaque en 1,4.
