

SESSION 2010

**CAPLP
CONCOURS EXTERNE
ET CAFEP**

Section : MATHÉMATIQUES – SCIENCES-PHYSIQUES

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 4 heures

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

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

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

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

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

Tournez la page S.V.P.

Il est recommandé aux candidats de partager également le temps entre la physique et la chimie.

La composition comporte deux parties.

La partie I de physique propose des exercices indépendants sur la mesure de température.

La partie II de chimie propose trois exercices indépendants autour des acides et des bases.

Les candidats peuvent résoudre ces deux parties, ainsi que les exercices qu'elles comportent dans l'ordre qui leur convient ; ils veilleront cependant à :

- séparer clairement chaque partie et résoudre chacun des exercices sur une copie séparée ;
- respecter et reporter strictement la numérotation de l'énoncé.

Les correcteurs tiennent le plus grand compte des qualités de soin et de présentation.

PARTIE I - PHYSIQUE

MESURE DE TEMPERATURE

Cet exercice vous propose d'aborder quelques notions de base nécessaires à la mesure de température.

I Généralités :

1. LES ECHELLES DE TEMPERATURE :

Au cours du temps, la définition des échelles de température a été amenée à évoluer. En 1742, l'astronome et physicien suédois Anders Celsius définit une échelle de température, dite échelle centigrade à deux points fixes.

I.1.a Que signifie l'expression échelle centigrade ?

I.1.b Quels sont ces deux points fixes ?

On utilise aujourd'hui une échelle appelée thermodynamique ou absolue définie par $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$.

I.1.c Que représentent les fonctions thermodynamiques S et U.
Ces échelles sont dites à un point fixe.

I.1.d Pour l'échelle Kelvin, quel est ce point fixe ?

I.1.e Donner le principal avantage de ce point fixe par rapport à ceux utilisés pour l'échelle Celsius.

2. QUE MESURE REELLEMENT UN THERMOMETRE?

Un thermomètre ne mesure que sa température propre θ_{Th} . Cette température dépend de la température θ du milieu à mesurer, mais elle dépend aussi de la température θ_{ex} du milieu extérieur (avec lequel le thermomètre est forcément en contact) et des caractéristiques thermiques du thermomètre.

Pour deux corps A et B respectivement à températures θ_A et θ_B l'échange de puissance thermique P_{AB} du corps A vers le corps B est régi par l'équation : $P_{AB} = \frac{\theta_A - \theta_B}{R_{AB}}$ où R_{AB}

représente la résistance thermique entre le corps A et le corps B.

On appellera R_{M-Th} la résistance thermique entre le milieu dont on veut mesurer la température θ et le thermomètre, R_{Th-ex} la résistance thermique entre le thermomètre et le milieu extérieur de température θ_{ex} .

I.2.a Quelle est l'unité de R_{M-Th} dans le système international de mesure?

I.2.b Que peut-on dire de la puissance thermique reçue par le thermomètre et de la puissance thermique transmise par le thermomètre lorsque celui-ci est en équilibre thermique?

I.2.c En déduire l'expression de θ_F , valeur de θ_{Th} à l'équilibre thermique, en fonction de θ , θ_{ex} , R_{M-Th} et R_{Th-ex} .

On appelle C la capacité thermique du thermomètre. C'est à dire que la quantité élémentaire d'énergie thermique δQ absorbée par le thermomètre est liée à son élévation élémentaire de température $d\theta_{Th}$ par la relation $\delta Q = C.d\theta_{Th}$.

I.2.d Quelle est l'unité de C dans le système international de mesure?

Tournez la page S.V.P.

- I.2.e** En écrivant un bilan d'énergie thermique échangée au niveau du thermomètre pendant une durée élémentaire dt , exprimer l'équation différentielle à laquelle satisfait la température θ_{Th} .
- I.2.f** Résoudre cette équation différentielle en considérant que le thermomètre initialement à température du milieu extérieur est brutalement plongé dans le milieu dont on veut mesurer la température. On posera $\tau = \frac{R_{M-Th} \cdot R_{Th-ex}}{R_{M-Th} + R_{Th-ex}} \cdot C$
- I.2.g** Tracer l'allure de l'évolution de la température du thermomètre en faisant apparaître les valeurs particulières θ , θ_{ex} , θ_F et τ .

II Thermomètre à dilatation de liquide :

1. PRINCIPE

Il est constitué d'un réservoir en verre contenant la plus grande partie du liquide, surmonté d'un long tube fin. Le volume V_θ du liquide dépend de la température θ du liquide. Il est donné par la formule : $V_\theta = V_{\theta_0} [1 + \alpha(\theta - \theta_0)]$, où V_{θ_0} représente le volume du liquide à la température θ_0 et α est appelé coefficient de dilatation apparente du couple liquide/réservoir.

- II.1** Que signifie l'expression « dilatation apparente du couple liquide/réservoir » ?

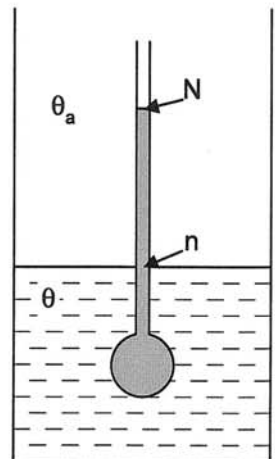
2. CORRECTION DE COLONNE EMERGENTE

Les graduations sont données en supposant que l'ensemble du thermomètre est à une même température, mais lors de la mesure de la température θ d'un liquide, seule une partie du thermomètre est immergée dans ce liquide. Une partie se trouvant hors du liquide et à température ambiante θ_a , il y a donc lieu de procéder à une correction de colonne émergente.

On considère un thermomètre à dilatation de mercure gradué en degré Celsius tel que :

- V_0 corresponde au volume du réservoir
- $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$
- La section intérieure du tube fin à pour valeur s
- La distance séparant deux graduations consécutives vaut d

On utilise ce thermomètre pour mesurer la température θ d'un liquide. N représente la graduation indiquée par le thermomètre (niveau du mercure), n la graduation qui affleure au niveau du liquide.



- II.2.a** Déterminer en fonction de n , N , s et d le volume de mercure qui est à la température θ_a
- II.2.b** Déterminer le volume qui serait occupé par le mercure de la colonne émergente s'il était à la température θ_0 , en fonction de n , N , s , d , α et θ_a .
- II.2.c** Déterminer le volume qui serait occupé par le mercure de la colonne émergente s'il était à la température θ , en fonction de n , N , s , d , α , θ et θ_a .
- II.2.d** En déduire le volume total qui serait occupé par le mercure s'il était en entier à la température θ , en fonction de V_0 , n , N , s , d , α , θ et θ_a .

II.2.e Que vaut ce même volume en fonction de N' , indication qu'aurait le thermomètre s'il était entièrement à la température θ ?

II.2.f En remarquant que N' (indication) et θ (température) ont la même valeur, en déduire l'expression de θ en fonction de n , N , α et θ_a

II.2.g Application numérique : On donne $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $N = 100$, $n = 20$ et $\theta_a = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Calculer θ .

III Utilisation d'une thermistance :

On désire mesurer une température variant de $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $75 \text{ } ^\circ\text{C}$ à l'aide d'une thermistance CTN dont on donne la caractéristique ci-dessous.

$\theta \text{ (} ^\circ\text{C)}$	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R \text{ (}\Omega\text{)}$	3000	2450	1970	1600	1290	1080	890	740	630	520	444

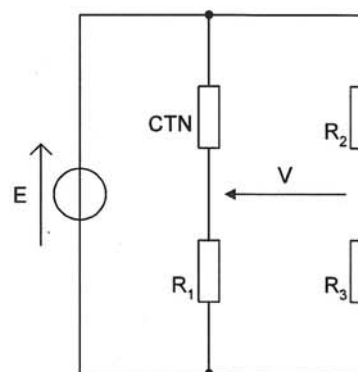
Pour cela, on utilise le montage en pont de Wheatstone donné ci-contre.

On veut choisir judicieusement les résistances R_1 , R_2 et R_3 de manière à linéariser l'évolution de V en fonction de la température.

1. CARACTERISTIQUE DE LA THERMISTANCE

III.1.a Que signifie CTN?

III.1.b Tracer sur papier millimétré la caractéristique de la thermistance, $R = f(\theta)$, R résistance de la CTN pour θ température variant de 25 à $75 \text{ } ^\circ\text{C}$.



2. CALCUL DES ELEMENTS DU PONT

Pour linéariser la mesure, on impose $V = 0 \text{ V}$ pour $\theta = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V = 1 \text{ V}$ pour $\theta = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $V = 2 \text{ V}$ pour $\theta = 75 \text{ } ^\circ\text{C}$.

III.2.a Exprimer V , la tension de déséquilibre du pont en fonction de E , R_1 , R_2 , R_3 et R la valeur de la CTN.

III.2.b En tenant compte des conditions imposées sur V pour 25 , 50 et $75 \text{ } ^\circ\text{C}$, donner les trois relations liant E , R_1 , R_2 et R_3 . On appellera a_0 , a_1 et a_2 les valeurs de la résistance de la CTN pour 25 , 50 et $75 \text{ } ^\circ\text{C}$.

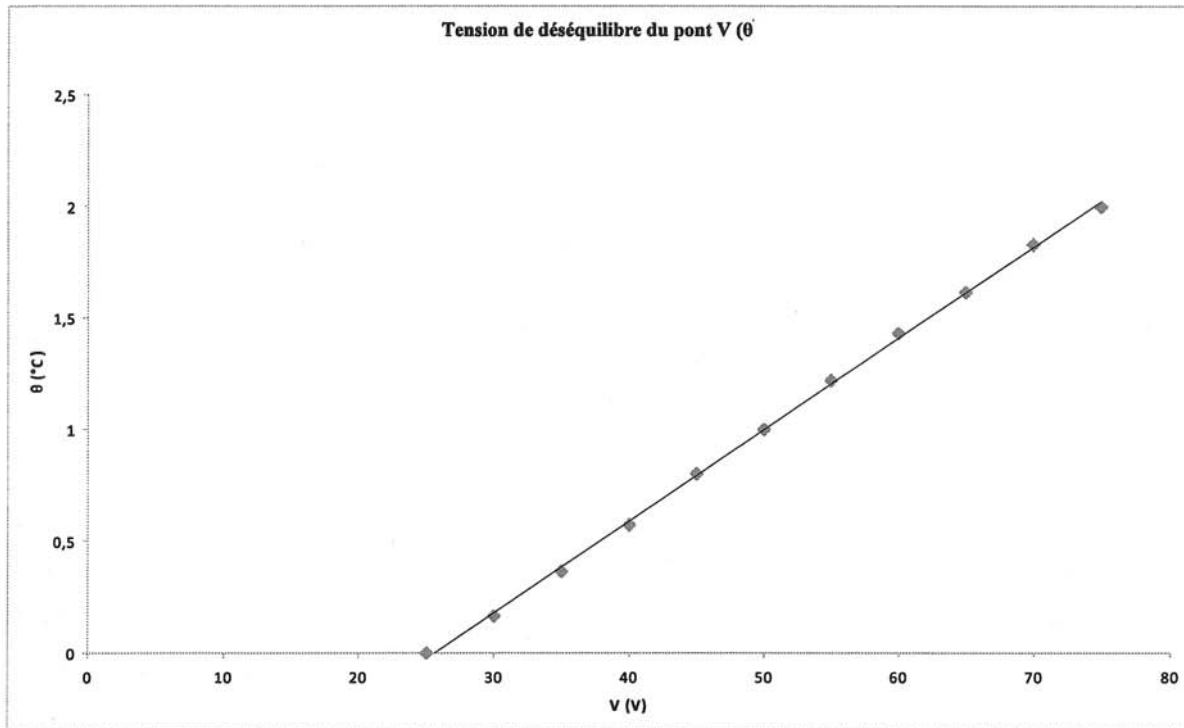
III.2.c En remarquant que la valeur de V pour une température de $75 \text{ } ^\circ\text{C}$ vaut deux fois celle obtenue pour la température de $50 \text{ } ^\circ\text{C}$, exprimer R_1 en fonction de a_0 , a_1 et a_2 .

III.2.d Calculer numériquement la valeur de R_1 .

III.2.e On impose $R_3 = R_1$, en déduire les expressions et les valeurs de R_2 et de E .

3. REALISATION DU DISPOSITIF DE MESURE :

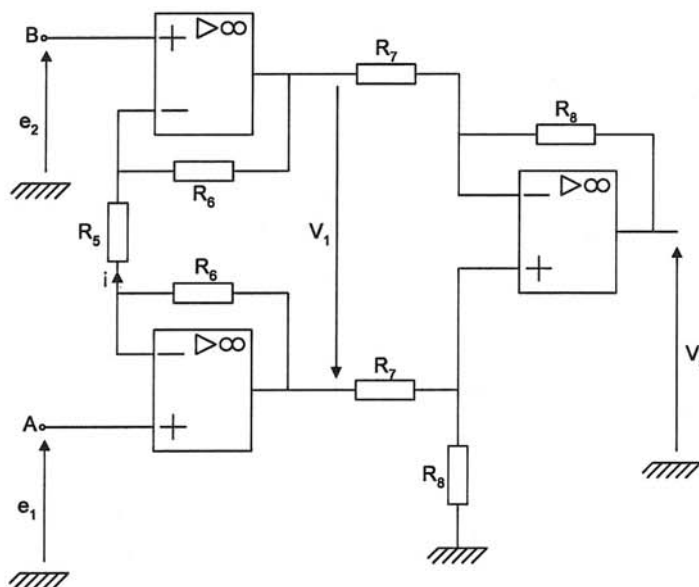
En considérant $E = 4,6 \text{ V}$, $R_1 = R_3 = 822 \Omega$ et $R_2 = 3000 \Omega$ on obtient la courbe suivante pour $V = f(\theta)$



Conclure en comparant les deux courbes tracées (R et V en fonction de θ).

IV Amplification du signal

Pour que la tension V soit utilisable, il est nécessaire de l'amplifier. Soit le montage suivant :



On a $e_1 - e_2 = V$, tension de déséquilibre du pont de mesure.

- IV.a** Exprimer i (intensité du courant circulant dans R_5) en fonction de e_1 , e_2 et R_5 .
- IV.b** En déduire l'expression de V_1 en fonction de V , R_5 et R_6 .
- IV.c** Donner l'expression de V_s en fonction de V_1 , R_7 et R_8 .
- IV.d** En déduire l'expression de V_s en fonction de V et des résistances.

IV.e Donner le principal avantage de ce montage par rapport au montage amplificateur différentiel à un seul amplificateur opérationnel.

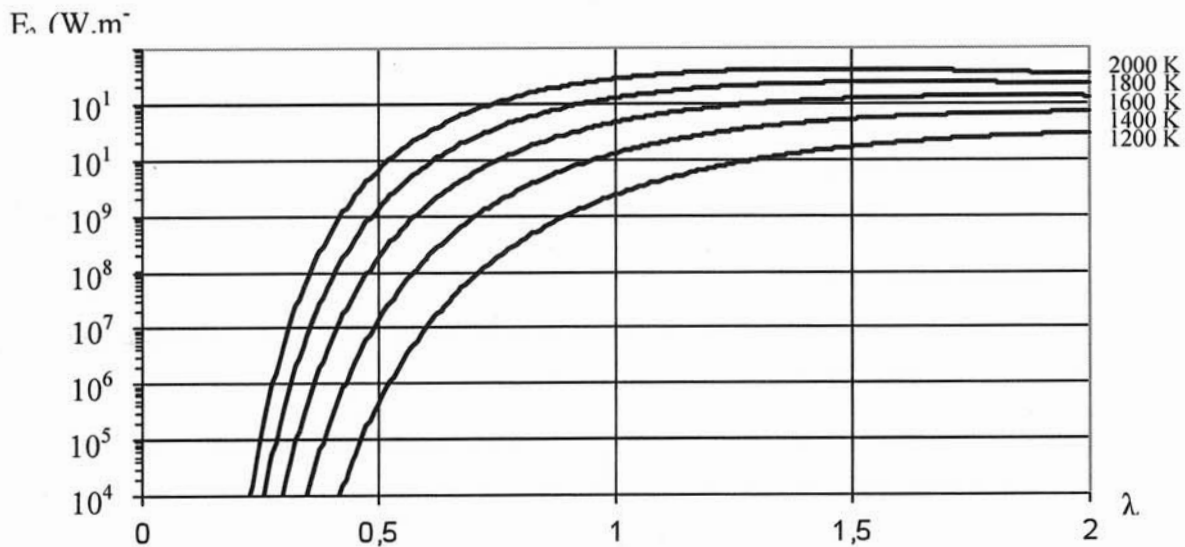
V Pyromètre optique à disparition de filament :

Son fonctionnement est basé sur le fait que tout corps émet en permanence un rayonnement électromagnétique dont le spectre, continu, a une répartition énergétique qui est fonction de la température de ce corps.

L'émittance spectrale, E_λ (densité spectrale de puissance rayonnée dans un hémisphère, par unité de surface de l'émetteur, à une longueur d'onde λ), est une caractéristique du corps, de la température T de ce corps et de la longueur d'onde du rayonnement. Pour un corps noir, corps idéal absorbant totalement tout rayonnement incident, l'émittance spectrale est donnée par la loi de Planck :

$$E_\lambda(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \text{ avec } C_1 = 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2 \text{ et } C_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ m.K.}$$

Le graphe ci-dessous en illustre l'évolution.



Pour un corps réel, selon son pouvoir absorbant, son rayonnement thermique se rapproche plus ou moins de celui d'un corps noir.

1. PRINCIPE DE LA MESURE

V.1.a Quelles sont les valeurs des longueurs d'ondes appartenant au domaine du visible ?

Où se situe la couleur rouge dans ce domaine ?

V.1.b Expliquer que si l'on fait une mesure de l'intensité de l'onde rayonnée dans une direction donnée et dans une bande de fréquence étroite, on peut en déduire la valeur de la température du corps noir.

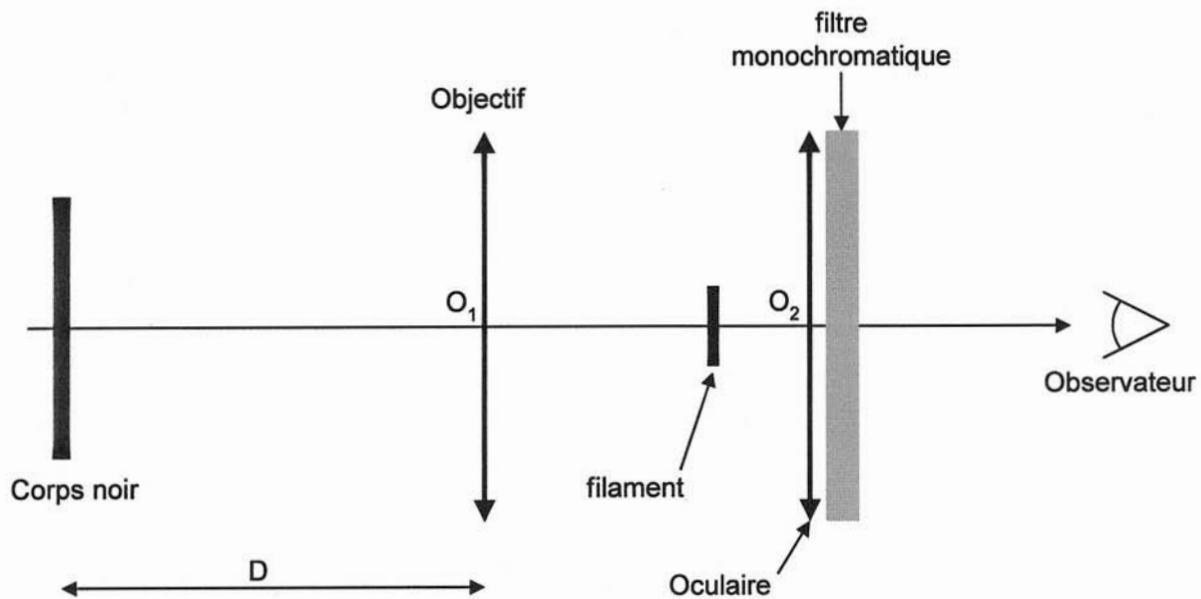
V.1.c Justifier le choix de la couleur rouge pour la mesure de l'intensité.

Tournez la page S.V.P.

2. REALISATION DE LA MESURE

On effectue la mesure de l'intensité rayonnée par le corps noir, par comparaison avec l'intensité rayonnée par le filament d'une lampe à incandescence, parcourue par un courant réglable et préalablement étalonnée. On superpose l'image du corps noir et l'image du filament à travers un système optique. On modifie l'intensité rayonnée par le filament par réglage du courant le traversant. Lorsque les intensités des rayonnements sont identiques, l'image du filament disparaît.

Pour ce faire, on utilise le dispositif décrit par le schéma ci-dessous.



L'objectif est une lentille mince convergente L_1 de distance focale image f_1 et de centre optique O_1 . L'oculaire est une lentille mince convergente L_2 de distance focale image f_2 et de centre optique O_2 .

- V.2.a** Quel est le rôle du filtre monochromatique ?
- V.2.b** Où faut-il placer le filament pour que l'observateur voit son image sans accommoder (image à l'infini) ?
- V.2.c** Où doit se trouver l'image du corps noir à travers l'objectif pour que l'observateur voit le corps noir et le filament en même temps ?
- V.2.d** Après avoir reproduit le schéma de ce dispositif sur votre copie, représenter :
- Les foyers objet et image F_2 et F'_2 de l'oculaire.
 - La position de l'image du corps noir à travers l'objectif
 - Le trajet de deux rayons lumineux issus d'un même point du corps noir et traversant tout le dispositif.
 - Les foyers objet et image F_1 et F'_1 de l'objectif.
- V.2.e** Exprimer D , la distance du corps noir à l'objectif en fonction de $\overline{O_1O_2}$, f_1 et f_2 .
- V.2.f** Calculer D pour $\overline{O_1O_2} = 10$ cm, $f_1 = 6$ cm et $f_2 = 3$ cm.
- V.2.g** Quel est le principal avantage de ce dispositif de mesure de température ?

PARTIE II - CHIMIE

AUTOUR DES ACIDES ET DES BASES

Exercice 1 : Quelques définitions

1.1. Définir d'après le modèle de Bronstëd chacun des termes ci-dessous puis donner un exemple pour chaque définition.

- « acide » et « base »
- « couple acide-base »
- « ampholyte acide-base » ou « amphotère acide-base » (qui est un synonyme)

1.2. Ecrire le bilan de la réaction traduisant l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau en spécifiant les couples acide-base utilisés. Comment peut-on montrer expérimentalement l'existence de cette autoprotolyse ?

1.3. Donner la définition du pH d'une solution aqueuse diluée.

1.4. Donner un exemple de solvant (autre que l'eau) qui est le siège d'un équilibre d'autoprotolyse. Indiquer les couples acide-base mis en jeu dans cet équilibre.

1.5. Donner les définitions respectives d'un acide et d'une base d'après le modèle de Lewis puis donner un exemple pour chaque définition.

1.6. Citer, en justifiant votre réponse, un composé que l'on peut classer dans la même catégorie (acide ou base) quelle que soit la définition adoptée (Bronstëd ou Lewis)

Exercice 2 : Solutions aqueuses d'acides et de bases

2.1. L'introduction d'un acide HA ou de sa base conjuguée A⁻ dans l'eau peut conduire à trois situations différentes. Décrire ces trois situations en utilisant les adjectifs fort(e), faible, indifférent(e). Citer un exemple dans chaque cas.

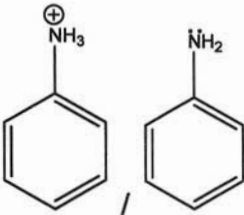
2.2. Quelle est l'espèce chimique que l'on considère généralement comme étant l'acide le plus fort pouvant exister en solution aqueuse ? Même question pour l'espèce basique la plus forte.

2.3. Définir la grandeur notée pK_a d'un couple acide-base en solution aqueuse. Comment évolue cette grandeur suivant la force de l'acide ? De la base ?

2.4. On donne ci-dessous le pK_a de quatre couples acide-base à 25°C.

Tournez la page S.V.P.

pKa relatifs à quelques acides organiques

Couple acide base	pKa	Couple acide base	pKa
Couple 1 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75	Couple 3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	10,8
Couple 2 $\text{CH}_2\text{ClCOOH} / \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	2,85	Couple 4 	4,6

2.4.1. Identifier parmi les couples 1 à 4 le couple de l'aniline.

2.4.2. Comparer la force de l'acide éthanoïque à celle de l'acide monochloroéthanoïque. Justifier votre réponse.

2.4.3. Comparer la force de l'éthanamine à celle de l'aniline. Justifier votre réponse.

2.5. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'un acide fort noté HA de concentration molaire $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ puis $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.6. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible noté HA de $\text{pKa} = 3,6$ et de concentration molaire $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ puis $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Un volume $V_0 = 10,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Lors de ce dosage, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

$V_{\text{hydroxyde de sodium}} \text{ en cm}^3$	0	1,00	3,00	6,00	9,00	9,50	9,90	10,00	10,10	11,00
pH de la solution	2,9	3,8	4,4	5,0	5,8	6,1	6,8	8,7	10,7	11,7

2.7. Qu'est-ce qu'un pH-mètre ? On précisera tout particulièrement la nature de la grandeur physique mesurée, on indiquera le nom et le rôle des électrodes utilisées et on précisera des réglages de l'appareil qui s'imposent avant toute mesure de pH.

2.8. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{hydroxyde de sodium}})$. On prendra pour échelle : 1 cm pour 1 cm^3 et 1 cm pour une unité de pH.

2.9. Quelles particularités de la courbe indiquent que l'on a affaire à un dosage d'un acide faible par une base forte ?

2.10. Déterminer graphiquement la valeur du pK_a de l'acide éthanóïque. On justifiera la méthode de détermination.

2.11. La concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium est en fait inconnue.

2.11.1. A partir de quel point de la courbe $pH = f(V_{\text{hydroxyde de sodium}})$ peut-on déterminer la concentration de la solution d'acide éthanóïque ?

2.11.2. Calculer cette concentration. On indiquera les hypothèses utilisées pour ce calcul.

2.12. Retrouver, par le calcul, la valeur du pH à l'équivalence. A l'équivalence, le volume de la prise d'essai est 10 mL + V_e (mL) où V_e est le volume équivalent. On indiquera les hypothèses utilisées pour ce calcul.

2.13. En mélangeant judicieusement des solutions d'acide éthanóïque et d'hydroxyde de sodium, on peut réaliser des solutions « tampons » acide-base. Définir ce type de solution et le pouvoir tampon de telles solutions.

2.14. Le volume équivalent peut aussi être déterminé par l'utilisation d'un indicateur coloré de pH. Expliquer le principe de fonctionnement d'un indicateur coloré de pH.

Le dosage des ions fer (II) par les ions permanganate s'opère en milieu acide. On donne les potentiels rédox standard à 25°C suivants :

$$E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ; E^0 (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ; E^0 (\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V} ; \\ E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

2.15. Expliciter le potentiel de Nernst à 25°C pour le couple du permanganate puis en déduire l'évolution du pouvoir oxydant des ions permanganate en fonction du pH.

2.16. Ecrire le bilan de la réaction de dosage.

2.17. Donner les différentes raisons d'un milieu acide pour ce dosage.

2.18. Pour acidifier le milieu, on utilise de l'acide sulfurique. Expliquer pourquoi l'acidification du milieu ne peut pas être réalisée avec l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique (aucune équation bilan demandée).

Exercice 3 : Acides et Bases en chimie organique.

3.1. Réactions d'addition

3.1.1. Donner la formule semi-développée du 2-bromopropane.

3.1.2. Parmi les propositions ci-dessous, quel(s) est (sont) celui (ceux) qui convient (conviennent) pour traduire la relation existant entre le 2-bromopropane et le 1-bromopropane. Justifier la réponse :

isomères de fonction, isomères de constitution, énantiomères, diastéréoisomères.

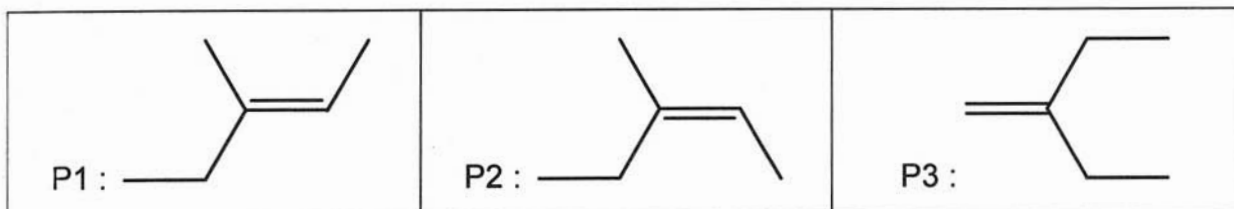
3.1.3. L'addition de bromure d'hydrogène HBr sur le propène conduit au 2-bromopropane.

Donner le mécanisme de la réaction en discutant de l'orientation de l'addition.

3.1.4. L'addition de bromure d'hydrogène HBr sur le propène en présence de peroxyde de benzoyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-O-O-COC}_6\text{H}_5$) conduit au 1-bromopropane. Donner le mécanisme de la réaction en discutant de l'orientation de l'addition.

3.2. Réactions d'élimination.

La déshydrobromation à température élevée du 3-bromo-3-méthylpentane en présence d'ions hydroxyde conduit à un mélange de trois produits dont les formules topologiques sont indiquées ci-dessous.



3.2.1. Donner le nom en nomenclature officielle des composés P1 à P3.

3.2.2. Il existe des éliminations E1 et E2. Définir ces éliminations puis identifier en justifiant votre choix le type d'élimination pour le 3-bromo-3-méthylpentane en présence d'ions hydroxyde à température élevée.

3.2.3. Donner le mécanisme de la réaction expliquant la formation de P1, P2 et P3.

3.2.4. P₁ et P₂ sont obtenus majoritairement : pourquoi ?

3.2.5. P₁ est en quantité plus importante que P₂ : pourquoi ?

3.2.6. Parmi les propositions ci-dessous, quel(s) est (sont) celui (ceux) qui convient (conviennent) pour traduire la relation existant entre P1 et P2. Justifier la réponse :

isomères de fonction, isomères de constitution, énantiomères, diastéréoisomères.

3.3. Amino-Acides et peptides

On se propose de faire la synthèse du plus simple des amino-acides, l'acide aminoéthanoïque de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ encore appelé glycine.

3.3.1. On fait agir du dibrome en présence de phosphore sur l'acide éthanoïque. On obtient un produit A de formule brute $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$.

A est mis en présence d'un excès d'ammoniac à 50°C , on isole un produit B de formule brute $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (B est un sel d'ammonium).

B est ensuite acidifié et on obtient la glycine.

Ecrire les formules semi-développées de A et B.

3.3.2. Donner la formule semi-développée d'une liaison peptidique puis citer un exemple

(hormis peptide) de molécule du vivant contenant des liaisons peptidiques.

3.3.3. Ecrire les réactions de formation (en utilisant des formules semi-développées) des quatre dipeptides que l'on peut obtenir à partir d'un mélange de glycine et d'alanine (acide 2-aminopropanoïque).

3.3.4. L'alanine présente deux stéréoisomères. Pourquoi ? Les représenter en représentation de Cram et indiquer le type de stéréoisomérisation.