

SESSION 2013

SECOND CONCOURS
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

PHYSIQUE – CHIMIE

Durée : 4 heures

L'usage des calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, sans imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table et le poste de travail. Aucun échange entre les candidats n'est permis.

L'énoncé comporte 7 pages.

L'épreuve comporte deux parties (physique et chimie) indépendantes

1 Première partie – Carbone et énergie

Cette partie, composée de trois sous-parties largement indépendantes, porte sur l'énergie au sens large de la source jusqu'à l'application.

1.1 Le guépard

Pendant sa course, le guépard peut maintenir sa vitesse de pointe pendant un temps limité car son corps s'échauffe trop vite. Cette brusque montée de température corporelle l'amène quasiment à la mort l'obligeant à arrêter sa course pour « refroidir ».

La course du guépard peut se modéliser simplement par un moteur ditherme en fonctionnement cyclique. On considère ainsi le système « guépard » en contact avec deux thermostats nommés source chaude et source froide de températures respectives T_C et T_F avec $T_C > T_F$. Au cours d'un cycle, on note :

- Q_C et Q_F les quantités de chaleur algébrique échangées respectivement par les sources chaude et froide,
- W , le travail algébrique fourni par le système.

Pour la suite de l'exercice, le guépard d'étude a une masse de 50 kg et met une minute pour atteindre la vitesse de $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Son temps de repos moyen après une telle course est de 15 minutes.

1.1.1. Indiquer par un schéma les transferts d'énergie qui s'effectuent au cours d'un cycle de course.

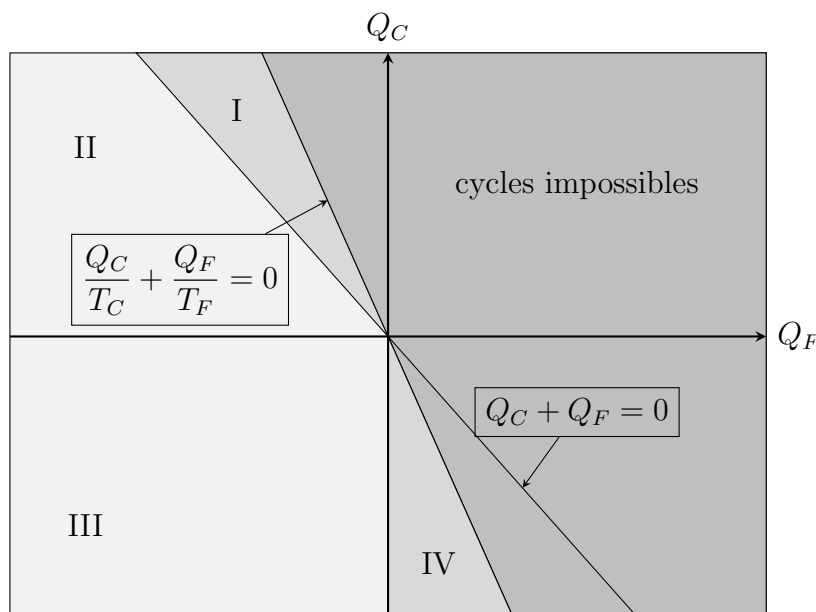
1.1.2. Que vaut ΔU_{cycle} , la variation d'énergie interne du système au cours d'un cycle? Justifier.

1.1.3. À l'aide du premier principe de la thermodynamique, établir la relation en Q_C , Q_F et W .

1.1.4. À l'aide du second principe de la thermodynamique, démontrer l'inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Le fonctionnement général des machines dithermes peut se représenter à l'aide du diagramme de RAVEAU suivant :



- 1.1.5. Pourquoi une zone de ce diagramme est-elle qualifiée de « cycles impossibles » ?
- 1.1.6. À quel domaine du diagramme de RAVEAU correspond le système « guépard » pendant la course ? Justifier.
- 1.1.7. Préciser à quoi correspondent concrètement la source chaude et la source froide dans le cadre de notre système d'étude.
- 1.1.8. Définir alors le rendement énergétique η de ce système en fonction des notations de l'énoncé.
- 1.1.9. Quelle est la puissance développée par le guépard pendant sa course ?
- 1.1.10. Sachant que le rendement énergétique est de l'ordre de 80 %, évaluer l'énergie utilisée par le guépard pendant sa course.
- 1.1.11. Schématiser les transferts d'énergie qui s'effectuent au cours de la phase de repos du système « guépard ».
- 1.1.12. Sachant que le transfert d'énergie pendant la phase de repos s'effectue à la vitesse de $0,2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en déduire une estimation la température corporelle du guépard à la fin de sa course. Commenter.
- 1.1.13. Une machine thermique ditherme fonctionnant selon le domaine II du diagramme de RAVEAU permettrait d'accélérer les transferts thermiques au cours de cette phase de repos. Expliquer.

1.2 Les dérivés du carbone

Utilisés en tant que carburant, les chimistes s'intéressent à l'énergie libérée par ces dérivés en évaluant leurs grandeurs thermodynamiques.

On donne à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les enthalpies standard suivantes :

- de formation de H_2O gaz : $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- de formation de CO_2 , gaz : $\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- de sublimation de C(graphite) : $\Delta_r H_{\text{C}}^\circ = 716,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- de combustion de la propanone gazeuse : $\Delta_r H_p^\circ = -1700,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- de dissociation de liaisons :

Liaison	C-C	C-H	O-O (dans O_2)	H-H (dans H_2)
$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	347,0	412,0	495,3	435,2

- 1.2.1. Rappeler la définition d'une enthalpie standard de formation.
- 1.2.2. Écrire l'équation de la réaction de combustion de la propanone à l'état gazeux.
- 1.2.3. Exprimer et calculer $\Delta_f H_p^\circ$, enthalpie standard de formation de la propanone à 298 K.
- 1.2.4. Rappeler la définition d'une enthalpie standard de dissociation de liaison.
- 1.2.5. Pourquoi cette enthalpie est-elle toujours de signe positif ?
- 1.2.6. Montrer que l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C=O dans la propanone, noté $\Delta_r H_{\text{C=O}}^\circ$ s'écrit :

$$\Delta_r H_{\text{C=O}}^\circ = -\Delta_f H_p^\circ - 2\Delta_r H_{\text{C-C}}^\circ - 6\Delta_r H_{\text{C-H}}^\circ + 3\Delta_r H_{\text{C}}^\circ + \frac{1}{2}\Delta_r H_{\text{O-O}}^\circ + 3\Delta_r H_{\text{H-H}}^\circ$$

1.2.7. Calculer $\Delta_r H_{\text{C=O}}^\circ$.

1.2.8. Par comparaison, la valeur à 298 K de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C-O est $\Delta_r H_{\text{C-O}}^\circ = 460,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter.

1.2.9. En utilisant la valeur de $\Delta_r H_{C=O}^\circ$ précédente, calculer l'enthalpie standard de combustion de la butanone gazeuse notée $\Delta_r H_b^\circ$.

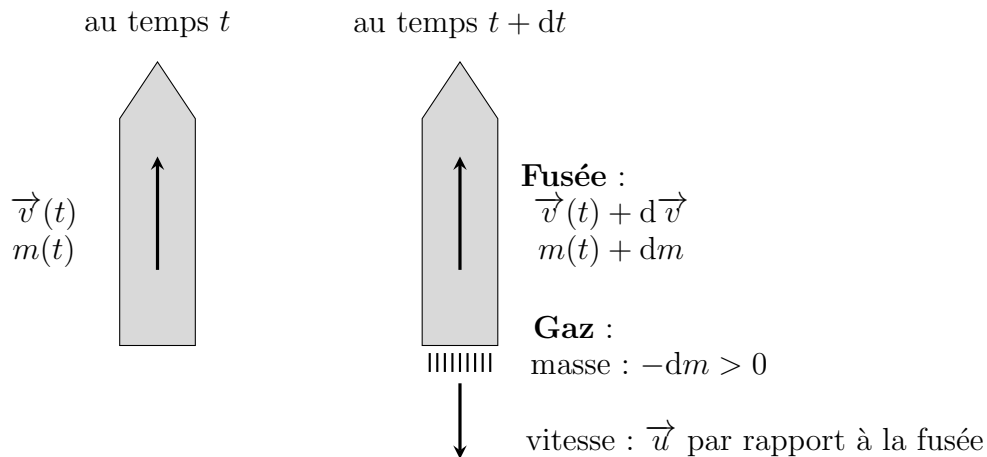
1.2.10. Comparer les enthalpies standard de combustion de la propanone et de la butanone. Commenter.

1.3 La fusée

On considère une fusée à un étage de masse variable avec le temps $m(t)$ qui éjecte les gaz tout au long de la phase du décollage assurant ainsi sa propulsion. On définit :

- \vec{v} , la vitesse de la fusée par rapport au référentiel terrestre supposé galiléen ;
- \vec{u} , la vitesse d'éjection des gaz sortants par rapport au référentiel fusée (u supposée constante) ;
- $\mu = -\frac{dm}{dt}$, le débit massique des gaz, supposé constant.

Considérons la fusée aux temps t et $t + dt$ proches, quelconques lors de la phase de décollage :



1.3.1 Le système $\{fusée\}$ est-il un système ouvert ou fermé? Justifier.

1.3.2. En considérant la fusée à l'instant $t = 0$, quelle loi fondamentale de la physique explique le décollage? Détailler la réponse à l'aide d'un schéma approprié.

On prendra, dans la suite de l'étude, le système $\{fusée + gaz\}$ éjectés.

1.3.3. Exprimer la quantité de mouvement $\vec{p}(t)$ au temps t de ce système.

1.3.4. Exprimer la vitesse des gaz éjectés selon un observateur du référentiel terrestre.

1.3.5. Exprimer alors la quantité de mouvement $\vec{p}(t + dt)$ au temps $t + dt$ de ce système.

1.3.6. Montrer que la vitesse de la fusée vérifie l'équation différentielle suivante :

$$m \frac{dv}{dt} = \mu u - mg.$$

On utilisera : $\vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}t}{dt}$ et on négligera les termes en $dm dv$.

1.3.7. À quelle condition la fusée décolle-t-elle?

1.3.8. Définir la force de poussée. Vérifier son homogénéité.

1.3.9. Établir l'expression de la vitesse $v(t)$ à l'instant t .

1.3.10. À quelle condition la vitesse peut-elle atteindre des valeurs élevées?

1.3.11. Aurait-on pu appliquer le même raisonnement au système $\{fusée\}$ seul? Justifier.

2 Deuxième partie – L'azote et les composés azotés

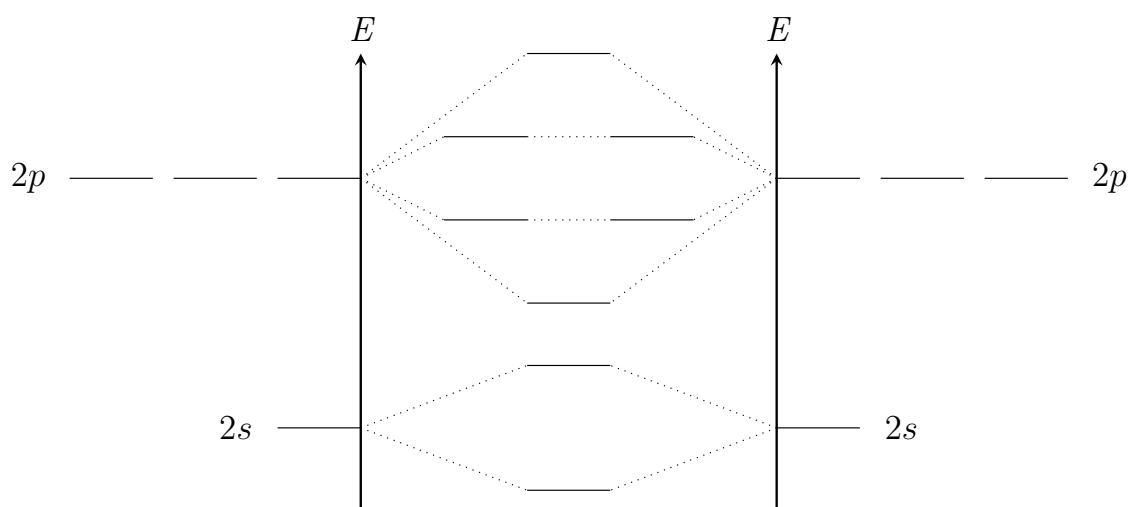
Cette partie, composée de trois sous-parties indépendantes, porte sur l'élément azote, de la structure aux molécules organiques.

2.1 Représentation de Lewis et structure

2.1.1. Proposer une formule de LEWIS du diazote N_2 ($Z(N) = 7$). De quel type de liaison chimique s'agit-il ?

2.1.2. Cette molécule possède-t-elle un moment dipolaire permanent ?

2.1.3. Le diagramme d'interaction simplifié des orbitales atomiques $2s$ et $2p$ d'une molécule de type A_2 (avec A , élément de la deuxième période) est présenté ci-dessous :



En règle générale, on ne représente pas, sur ces diagrammes simplifiés, les orbitales atomiques de type $1s$. Pour quelle raison ?

2.1.4. Reproduire sur la copie le diagramme et effectuer le remplissage des orbitales atomiques (OA) et des orbitales moléculaires (OM) pour la molécule de dioxygène ($Z(O) = 8$).

2.1.5. Calculer l'indice de liaison et le comparer à la formule de LEWIS de la molécule de dioxygène.

2.1.6. Quelle information le diagramme d'OM donne-t-il sur la molécule de dioxygène par rapport à la formule de LEWIS ?

2.1.7. Quelle propriété de la molécule de dioxygène cette information permet-elle de justifier ?

2.1.8. Reproduire le diagramme et effectuer le remplissage des OA et des OM pour la molécule de diazote. Calculer l'indice de liaison et le comparer à la formule de LEWIS de la molécule de diazote.

2.1.9. La comparaison des molécules de type A_2 de la deuxième période montre que O_2 et F_2 présentent un diagramme du type de celui présenté ci-dessus, alors que Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 et N_2 présentent un diagramme un peu différent. Sur la base des énergies des OA $2s$ et $2p$ des éléments de la deuxième période (tableau ci-dessous) expliquer l'origine de cette différence (le tracé du diagramme d'interaction n'est pas demandé). Pour quelle raison la molécule Ne_2 n'est-elle pas stable ?

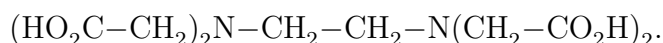
Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E(2s)$ (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
$E(2p)$ (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

2.1.10. Les ions cyanure (CN^-) et nitrosonium (NO^+) sont dits *isoélectroniques* du diazote. Pour quelle raison ? Écrire une formule de LEWIS pour chacun de ces ions.

2.1.11. Écrire les différentes formes mésomères de l'ion nitrosonium et discuter la stabilité relative des formes mésomères proposées. Quelle forme représente le mieux l'ion nitrosonium ?

2.2 Complexes à ligand azoté

Avec les cations métalliques, l'atome d'azote présent dans les molécules organiques permet la formation de complexes importants en chimie analytique et dans le monde vivant. Une molécule, souvent employée en chimie analytique est l'EDTA, acide éthylènediamine-tétraacétique (notée H_4Y) :



C'est un tétraacide dont les $\text{p}K_{\text{A}}$ sont :

$$\text{p}K_{\text{A}1} = 2; \text{p}K_{\text{A}2} = 2,7; \text{p}K_{\text{A}3} = 6,2 \text{ et } \text{p}K_{\text{A}4} = 10,3.$$

Sa forme la plus basique, Y^{4-} est un ligand hexadentate formant avec les ions des métaux de transition des complexes très stables. On étudie un titrage par complexation, la solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}). On donne $\log \beta = 18,6$, avec β la constante de stabilité du complexe correspondant à l'équilibre :



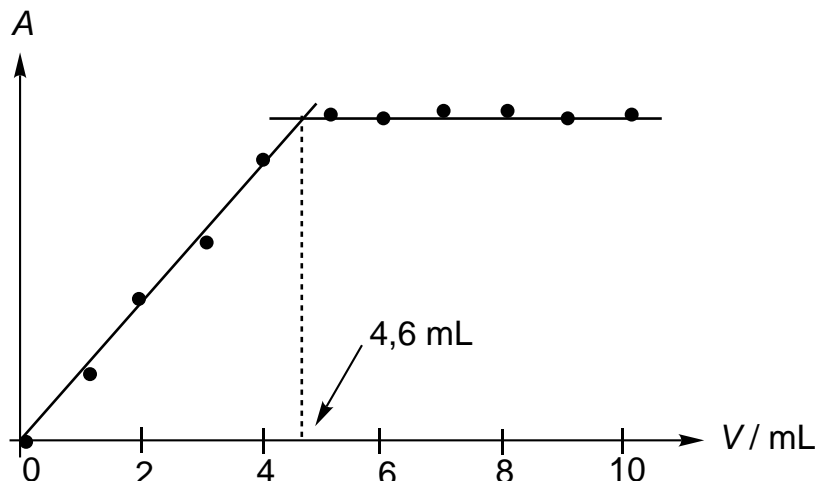
À partir d'une solution d'EDTA disodique de concentration $C = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel et d'eau permutée, on réalise les mélanges suivants :

n° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de Ni^{2+} / mL	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ / mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'eau / mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A de chacune de ces solutions ; la cuve employée a une longueur $\ell = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$. Lors de la manipulation on constate que :

- tous les mélanges sont acides, le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- la première solution est verte et les dernières sont bleues.

Le schéma page suivante donne l'allure de la courbe $A = f(V)$, où V est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour une des manipulations réalisées.



2.2.1. Expliquer le caractère hexadentate du ligand Y^{4-} et proposer un schéma pour le complexe en précisant sa géométrie.

2.2.2. À la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et $[NiY]^{2-}$ sont susceptibles d'absorber le rayonnement. Donner l'expression de la loi de BEER-LAMBERT. Quelle espèce absorbe à la longueur d'onde de travail $\lambda = 570 \text{ nm}$? On désigne par ε le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.

2.2.3. Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et $[H_2Y]^{2-}$. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre.

2.2.4. Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange Ni^{2+}/H_2Y^{2-} est équimolaire, déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$: on exprimera A notamment en fonction de V , V_e , ε , C (concentration de la solution de Na_2H_2Y) et de ℓ . En déduire la valeur de la concentration en ions nickel(II) de la solution de nitrate de nickel.

2.2.5. Déterminer la valeur et l'unité de ε sachant que pour $V = 8 \text{ mL}$, l'absorbance A vaut 0,21.

2.2.6. Expliquer l'acidité du premier mélange.

On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ?

2.3 L'azote dans le monde vivant

L'azote est un des éléments entrant dans la constitution des amino-acides (acides α -aminés).

2.3.1. Rappeler la structure générale d'un amino-acide

2.3.2. Représenter l'alanine $C_3NO_2H_7$ en forme semi-développée. Dessiner les isomères R et S de ce composé au moyen de la représentation de Cram en justifiant l'attribution du descripteur stéréochimique.

2.3.3. Quelle propriété physique essentielle distingue ces deux stéréoisomères ? Comment appelle-t-on le mélange équimolaire de ces deux isomères ?

La liaison peptidique est une liaison de type amide ($-\text{CO}-\text{NH}-$) entre deux acides aminés.

2.3.4. En considérant que chaque amino-acide d'une chaîne polypeptidique ne porte qu'un seul centre stéréogène, déterminer la valeur approximative du nombre d'acides nécessaires dans cette chaîne pour obtenir un nombre de stéréoisomères supérieur à

la valeur de la constante d'AVOGADRO ($\mathcal{N}_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$). (On prendra pour simplifier $2^{10} = 1000$)

2.3.5. Donnez les formes mésomères d'une liaison peptidique. Citer deux conséquences physico-chimiques de la délocalisation des électrons du système π dans le cas des amides.

Les amido-acides sont issus de l'hydrolyse des protéines, réalisée en milieu acide ou en milieu basique.

2.3.6. Rappelez le mécanisme et les conditions opératoires de l'hydrolyse d'un amide en milieu acide.

2.3.7. Rappelez le mécanisme et les conditions opératoires de l'hydrolyse d'un amide en milieu basique.

2.3.8. Lorsque l'hydrolyse des protéines est réalisée en milieu basique, on observe que les amino-acides issus de cette hydrolyse sont obtenus sous la forme des deux énantiomères. Ce phénomène n'est pas observé lors de l'hydrolyse en milieu acide. Proposer une explication détaillée.

FIN DU PROBLÈME