

SUJET

SESSION DE 2006

CAPLP

**Concours externe
Concours troisième voie**

Section : MATHÉMATIQUES-SCIENCES PHYSIQUES

Composition de physique-chimie

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée (conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999).

La composition comporte deux exercices de physique et

un exercice de chimie dont les quatre parties sont indépendantes.

Les candidats peuvent les résoudre dans l'ordre qui leur convient,

tout en respectant la numérotation de l'énoncé.

L'utilisation des feuilles de papier millimétré est à la convenance du candidat.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé,

il le signale dans sa copie et poursuit sa composition

en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

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

Plan du sujet

I : LA GRAVITATION UNIVERSELLE

II : OPTIQUE

III : CHIMIE

La gravitation universelle.

Données :

$$M_T = 5,98 \cdot 10^{24} \text{ kg}$$

$$R_T = 6380 \text{ km}$$

durée du jour sidéral terrestre $T_j = 86164 \text{ s}$

$$G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

nombre d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$

masse molaire atomique de l'oxygène : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les interactions fondamentales de la Physique.

L'interaction de gravitation est l'une des quatre interactions fondamentales de la physique. Elle fut introduite en 1687 pour interpréter le mouvement des planètes, le mouvement de la Lune et le mouvement des corps dans le voisinage de la Terre.

I.1.1. Énoncer la loi de la gravitation universelle. Quel physicien est à l'origine de cette loi ?

I.1.2. Quelles sont les trois autres interactions fondamentales de la Physique ?

I.1.3. Parmi toutes ces interactions, quelles sont celles existant à l'échelle d'un noyau atomique ?

Étude du mouvement d'un satellite artificiel autour de la Terre.

Le satellite de masse m , assimilable à un point matériel, est en orbite circulaire autour de la Terre à une altitude h . On suppose que la Terre, de rayon R_T et de masse M_T , a une répartition de masse à symétrie sphérique.

I.2.1. Représenter sur un schéma la force de gravitation exercée par la Terre sur le satellite en un point de son orbite et donner l'expression vectorielle de cette force.

I.2.2. Définir le référentiel géocentrique et montrer que, dans ce référentiel, le mouvement du satellite est uniforme. On exprimera alors la vitesse du satellite en fonction de G , M_T , R_T et h .

I.2.3. Le satellite S.P.O.T. (Satellite sPécialisé dans l'Observation de la Terre), lancé en 1986, évolue à l'altitude $h = 832 \text{ km}$. Déterminer sa période de révolution. Est-il géostationnaire ?

I.2.4. La 3^{ème} loi de Képler indique que le carré des périodes de révolution d'un satellite est proportionnel au cube du rayon de son orbite. Quelle est l'expression littérale de la constante de proportionnalité apparaissant dans cette loi pour un satellite en orbite terrestre ?

I.2.5. Pour « établir » cette loi, Képler s'appuya sur les observations faites par une autre personne ; s'agissait-il de Georges Charpak, Tycho Brahé ou Albert Einstein ?

Vitesse d'évasion d'un satellite.

La force exercée par la Terre sur le satellite en orbite circulaire est une force centrale qui dérive d'une énergie potentielle E_p , ainsi on a : $\vec{F} = -\frac{dE_p}{dr}\vec{e}_r$ où \vec{e}_r représente le vecteur unitaire radial et r le rayon de l'orbite circulaire.

Déterminer l'expression de l'énergie potentielle E_p du satellite en fonction de G , M_T , m et r (on adoptera comme origine de l'énergie potentielle celle pour r infini).

I.3.1. Déterminer l'expression de la vitesse d'évasion (vitesse de libération) du satellite pour laquelle l'énergie mécanique E s'annule.

Calculer cette vitesse d'évasion pour un corps quelconque se situant à la surface de la Terre.

I.3.2. L'énergie cinétique moyenne d'agitation des molécules de l'atmosphère terrestre est de l'ordre de

$E_c = \frac{3}{2}kT$, où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue de l'atmosphère. Calculer

cette énergie cinétique d'agitation pour une température absolue de 300 K, puis la comparer à l'énergie cinétique d'une molécule de dioxygène qui s'évaderait de la surface terrestre. Que peut-on en déduire ?

Paradoxe !

I.4.1. Exprimer l'énergie mécanique E d'un satellite en orbite terrestre en fonction de G , M_T , m et r .

I.4.2. Écrire la relation entre E et E_c d'une part et celle entre E et E_p d'autre part. Sur un même graphe, donner l'allure des courbes E_c , E_p , E en fonction de r .

I.4.3. Un satellite d'observation évolue sur une orbite circulaire très basse ($h = 180$ km), ce qui permet de discerner des détails d'environ un mètre sur la Terre. Par suite des collisions avec les molécules de

l'air des couches supérieures de l'atmosphère, le satellite est soumis à une force de frottement \vec{f} de

norme $f = \frac{\beta m v^2}{h}$ où h représente l'altitude, m la masse du satellite, v sa vitesse et β une constante

valant 10^{-8} S.I.

I.4.3.1. Comment varie l'énergie mécanique du satellite freiné par l'atmosphère ? Montrer que, paradoxalement, la vitesse du satellite, ainsi freiné, augmente.

I.4.3.2. En déduire, en fonction de h , l'expression approchée de la variation $\Delta h = \Delta r$ du satellite après une révolution. Calculer Δh .

Optique

Le sujet traite de la détermination :

- de l'angle de raccordement d'un liquide sur une surface plane, par une méthode optique ;
- de l'indice de réfraction de ce liquide avec un réfractomètre de Pullfrich.

II.1. Étude de la goutte

Lorsqu'un liquide est déposé sur une surface plane horizontale, il forme généralement une goutte ou, si son volume est important, une flaque.

La ligne où se coupent les trois interfaces solide/liquide, liquide/vapeur et vapeur/solide est appelée ligne triple. Pour une goutte ayant la symétrie de révolution, cette ligne triple est un cercle de rayon ρ .

En un point de la ligne triple, l'interface liquide/vapeur fait avec le plan solide un angle θ , appelé angle de contact ou de raccordement (figure 1) . On s'intéresse aux liquides pour lesquels θ varie entre 0 et 45° .

On envisage le dispositif représenté sur la figure 2, dans laquelle les proportions ne sont pas respectées.

Une goutte de liquide ayant la symétrie de révolution autour de l'axe Oz est posée sur le plan solide, d'équation $z = 0$. Elle est éclairée par un faisceau laser élargi, d'axe Oz et de section circulaire de diamètre $d = 5$ mm ($d = 2\rho$). La trace du faisceau réfléchi par la goutte de liquide sur un écran semi-transparent confondu avec le plan d'équation $z = h$ est un disque dont le bord est un cercle d'axe Oz et de diamètre $D > d$.

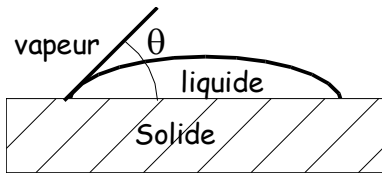


figure 1

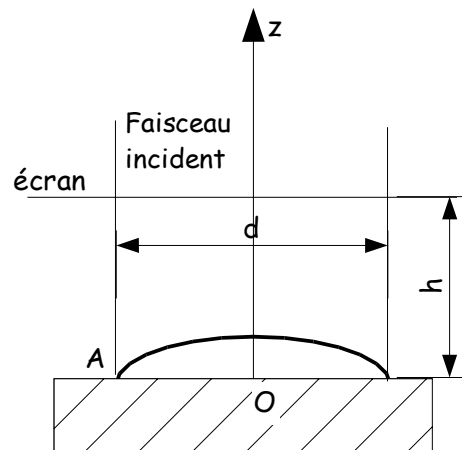


figure 2

II.1.1. Le faisceau cylindrique issu du laser possède un diamètre $d_0 = 1$ mm. Schématiser un montage permettant d'en faire un faisceau élargi de diamètre $d = 5$ mm à l'aide d'une lentille mince convergente, de distance focale f_1 , suivie d'une lentille mince convergente, coaxiale à la précédente, de distance focale f_2 .

II.1.2. Déterminer f_2 et la distance L entre les deux lentilles pour $f_1 = 1$ cm.

II.1.3. Soit un rayon incident arrivant sur la goutte en un point A de la ligne triple. Le plan tangent à l'interface liquide/vapeur en A fait avec le plan d'équation $z = 0$ un angle θ . Reproduire et compléter le schéma du dispositif en y portant tous les rayons lumineux intéressants.

II.1.4. En déduire l'angle que fait le rayon lumineux réfléchi par l'interface liquide/vapeur avec Oz .

II.1.5. Soit un rayon lumineux frappant la goutte ailleurs que sur la ligne triple et θ l'angle que fait le plan tangent à l'interface liquide/vapeur en ce point avec le plan d'équation $z = 0$. Justifier que les rayons se réfléchissant sur la goutte ailleurs que sur la ligne triple ne contribuent pas à la délimitation de la tache observée.

II.1.6. En déduire le diamètre D de la tache observée en fonction de θ , d et h .

II.1.7. Calculer numériquement l'angle de contact θ pour une goutte d'eau posée sur du verre traité sachant que $d = 5$ mm, $h = 12$ cm et $D = 4,2$ cm.

II.2. Étude de la déviation d'une lumière monochromatique par un prisme placé dans l'air

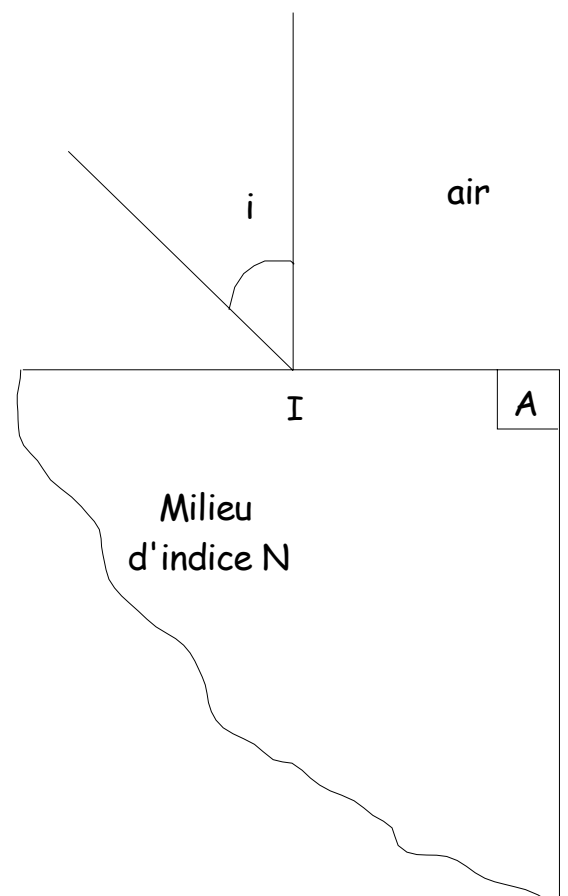
Le rayon laser peut maintenant être orienté grâce à un dispositif adapté de façon à venir frapper la surface d'un prisme en un point I sous une incidence réglable.

Soit un prisme en verre, d'indice de réfraction N pour une longueur d'onde λ , d'angle au sommet $A = 90^\circ$, plongé dans l'air d'indice n_a .

II.2.1. Tracer la marche d'un rayon lumineux monochromatique dans le plan de section principale. On désignera par i , r , r' , i' les angles successifs formés par le rayon lumineux avec les normales aux faces du prisme.

II.2.2. Écrire les relations qui existent entre ces angles et l'angle A du prisme.

II.2.3. Construire plusieurs rayons lumineux arrivant au point I et montrer qu'il existe, sur la face de sortie, une limite au-delà de laquelle il n'y a plus de rayon émergent. Pour quelle valeur de i obtiendra-t-on cette limite ?



II.3. Intervention d'un autre milieu

La face d'entrée du prisme baigne dans un milieu d'indice n ($n < N$) tandis que la face de sortie baigne dans un milieu d'indice n_a . On fait varier l'angle d'incidence i .

II.3.1. Pour quelle valeur de i atteint-on la réfraction limite sur la face d'entrée du prisme ? On affectera l'indice ℓ aux angles correspondant à cette situation.

II.3.2. Tracer la marche d'un rayon représentant cette position limite.

II.3.3. En déduire la relation liant r_ℓ à N et n .

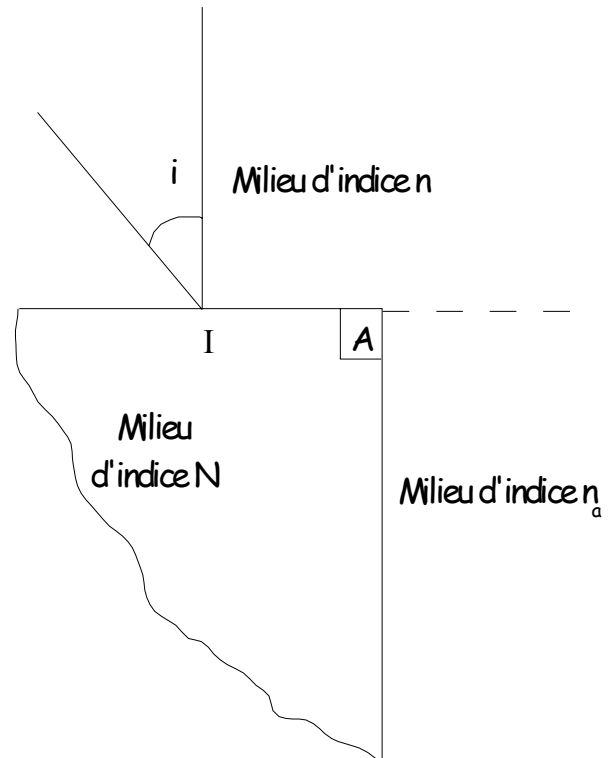
II.3.4. Montrer que l'on peut alors écrire :

$$n_a \sin(i'_\ell) = N \cos(r_\ell)$$

II.3.5. En déduire l'expression : $n = [N^2 - n_a^2 \sin^2(i'_\ell)]^{1/2}$.

II.3.6. Une goutte de liquide, d'indice n_1 , est posée sur la face d'entrée du prisme.

Calculer l'indice n_1 avec : $N = 1,6480$; $n_a = 1,0003$; $i'_\ell = 43^\circ 45'$.



II.4. Sensibilité

La sensibilité de l'appareil est telle que deux liquides pourront être différenciés par mesure de l'indice, à condition que la variation de l'angle i'_ℓ entre les deux mesures soit au moins égale à une minute d'angle : $\Delta i'_\ell = 1'$.

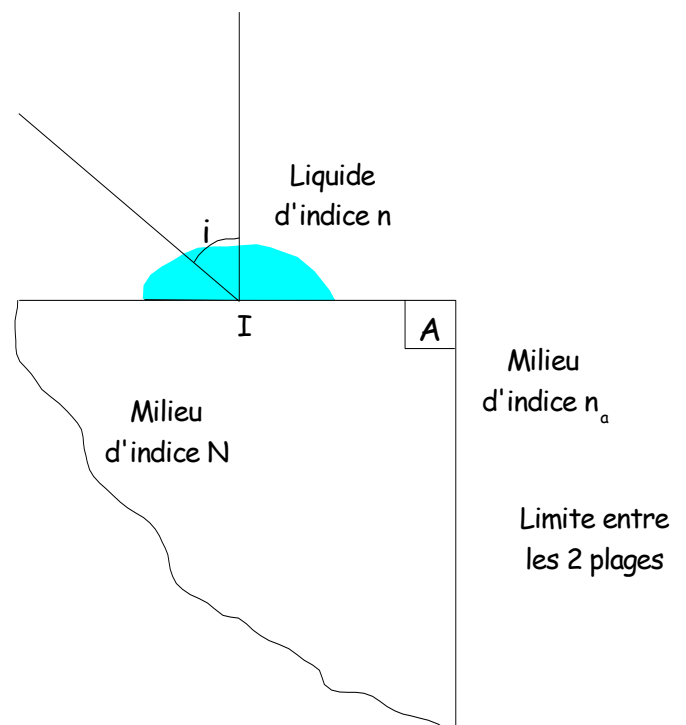
Il s'agit de savoir si l'appareil pourra différencier l'o-xylène, le m-xylène et le p-xylène, d'indices respectifs n_o , n_m et n_p .

II.4.1. Exprimer la variation Δn de l'indice de réfraction, en fonction de $\Delta i'_\ell$.

II.4.2. Calculer Δn .

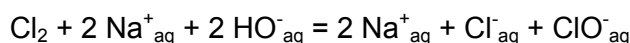
II.4.3. Peut-on différencier les 3 produits ?

Données : $n_o = 1,5053$; $n_m = 1,4972$; $n_p = 1,4959$.



Chimie

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium NaCl. Elle est préparée industriellement par la réaction entre le dichlore gazeux et une solution d'hydroxyde de sodium :



Le sujet s'intéresse à l'ion hypochlorite contenu dans l'eau de Javel.

- Une première partie concerne l'étude de la structure ainsi que les propriétés acido-basiques de quelques ions contenant l'élément chlore (en particulier ClO⁻).
- Une deuxième partie concerne le dosage de l'eau de Javel.
- Une troisième partie est une étude cinétique portant sur le vieillissement d'une eau de Javel.
- Une quatrième et dernière partie sur l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone.

Ces quatre parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Données :

Masses molaires (g.mol⁻¹) : C : 12,0 ; H : 1,0 ; O : 16,0

Acide hypochloreux : acide faible de pK_A (HClO / ClO⁻) = 7,5

Numéros atomiques : oxygène : Z = 8 ; Chlore : Z = 17

E° (ClO⁻ / Cl⁻) = 1,72 V ; E° (I₂ / I⁻) = 0,62 V ; E° (SO₄²⁻ / HSO₃⁻) = 0,08 V ; E° (S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻) = 0,09 V

R = 8,32 J mol⁻¹ K⁻¹

Structure et propriétés de quelques ions contenant l'élément chlore

III.1.1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de chlore.

III.1.2. A quelle famille chimique l'élément chlore appartient-il ? Citer 2 autres éléments de cette famille.

III.1.3. Écrire la formule de Lewis de l'acide hypochloreux.

III.1.4. Donner la géométrie de l'acide hypochloreux en utilisant la méthode VSEPR.

III.1.5. En utilisant la méthode de la réaction prépondérante et en justifiant les approximations, déterminer la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux (HClO) de concentration molaire volumique c = 0,100 mol.L⁻¹.

Dosage de l'eau de Javel :

III.2.A. L'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) réagit avec une solution d'iodure de potassium mis en excès. L'ion iodure, en milieu acide et en présence d'ions hypochlorite, donne du diiode (I_2).

III.2.A.1. Nommer les espèces oxydées et réduites.

III.2.A.2. Écrire les demi équations rédox pour chaque couple mis en jeu.

III.2.A.3. En déduire l'équation de la réaction (réaction 1).

III.2.B. Principe du dosage :

Le diiode issu de la réaction précédente est dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

III.2.B.1. Faire un schéma clairement annoté du montage utilisé.

III.2.B.2. Donner la définition de l'équivalence.

III.2.B.3. Comment repère-t-on l'équivalence ?

III.2.B.4. Écrire l'équation de la réaction (réaction 2).

III.2.B.5. Sachant qu'à l'équivalence on a versé un volume $V_1 = 21,1$ mL de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 0,100$ mol L^{-1} , calculer la quantité de matière du diiode formé au cours de la réaction 1.

III.2.B.6. Sachant que le volume d'eau de Javel introduit initialement est $V_2 = 2,00$ mL. Calculer la concentration en ClO^- de cette solution commerciale.

Cinétique chimique : vieillissement d'une eau de Javel

On se propose d'étudier la décomposition de l'eau de Javel.

L'eau de Javel se décompose lentement selon la réaction d'oxydoréduction suivante : $\text{ClO}^- = \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

On utilise de l'eau de Javel achetée en berlingot de degré chlorométrique 48°.

On dilue la solution commerciale afin d'obtenir une solution S_1 cinq fois moins concentrée.

III.3.A. Pour étudier la cinétique de cette réaction de décomposition catalysée par les ions Co^{2+} , on utilise un volume $V_1 = 100$ mL de la solution S_1 .

On déclenche le chronomètre à l'instant où l'on met le catalyseur dans la solution.

Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes le volume de dioxygène dégagé au cours du temps.

Dans le tableau suivant, le volume de dioxygène dégagé V_{O_2} est déterminé à la température de 20°C et sous la pression de 1013 hPa.

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	4500
V_{O_2} (mL)	0	42	74	106	138	163	189	212	231	246	255	269	278	286	291	295	295

III.3.A.1. Établir l'expression littérale de la concentration en ions hypochlorites, notée $[\text{ClO}^-]$, dans la solution S_1 en fonction de V_{O_2} .

III.3.A.2. A partir du tracé de la courbe $[\text{ClO}^-] = f(t)$, déterminer la vitesse de la réaction à $t = 150 \text{ s}$ et $t = 300 \text{ s}$.

III.3.A.3. Sur le graphique précédent, donner l'allure de la courbe représentant l'évolution de $[\text{ClO}^-] = f(t)$ en l'absence de l'ion cobalt.

III.3.B. Vieillessement de l'eau de Javel.

Le degré chlorométrique français correspond au volume de dichlore gazeux en L, mesuré à 0° C et sous 10^5 Pa nécessaire à la préparation d'un litre d'eau de Javel suivant une transformation totale modélisée par l'équation suivante : $\text{Cl}_2 + 2 \text{Na}^+_{\text{aq}} + 2 \text{HO}^-_{\text{aq}} = 2 \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}} + \text{ClO}^-_{\text{aq}}$.

III.3.B.1. Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel utilisée pour l'expérience, en remarquant qu'au bout de 450s, tous les ions hypochlorites ont été consommés.

III.3.B.2. Comparer cette valeur à celle qui est fournie par le fabricant et conclure.

Utilisation de l'acide hypochloreux comme agent oxydant en chimie organique

On oxyde le cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ en cyclohexanone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ par l'acide hypochloreux. Le mode opératoire est le suivant :

- Préparer 120 mL d'une solution d'ions hypochlorite à partir de 50,0 mL d'eau de Javel de concentration égale à $C_2 = 2,11 \text{ mol.L}^{-1}$ et 70,0 mL d'eau.
- Introduire dans un erlenmeyer 10,0 g de cyclohexanol puis 5,0 mL d'acide éthanoïque pur. Ajouter sous agitation magnétique et goutte à goutte les 120 mL de la solution d'hypochlorite de sodium préparée précédemment. On veillera à ce que la température ne dépasse pas 40° C .
- Laisser le mélange sous agitation pendant 10 minutes pour assurer une réaction totale. Vérifier que le test au papier KI/amidon est positif (coloration)
- Ajouter quelques gouttes d'une solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 puis vérifier que le test au papier KI/amidon est négatif (absence de coloration). Ajouter une quantité suffisante de carbonate de sodium.
- On réalise l'hydrodistillation du mélange jusqu'à obtenir 50 mL de distillat constitué de deux phases.
- La phase essentiellement constituée de cyclohexanone est extraite deux fois avec 10 mL d'éther diéthylique. La phase organique est séchée, puis le solvant est éliminé par évaporateur rotatif. La cyclohexanone est finalement purifiée par distillation. On obtient 6,8 g de cyclohexanone.

III.4.A. Identification des réactifs

Sur la paillasse de travail se trouvent trois flacons notés A, B, C dans lesquels se trouvent l'éthanol, la cyclohexanone et le cyclohexanol. L'opérateur réalise des tests et reporte les résultats dans le tableau ci-dessous.

	A Ethanol	B Cyclohexanone	C Cyclohexanol
1. Test avec la DNPH (2,4 – dinitrophénylhydrazine)			
2. Oxydation par les ions MnO_4^- placés en défaut puis test avec la DNPH.			
3. Oxydation par les ions MnO_4^- placés en défaut puis test avec la liqueur de Fehling.			
4. Oxydation par les ions MnO_4^- placés en excès puis test avec la DNPH.			

III.4.A.1. Recopier et compléter le tableau (+ s'il y a eu réaction et que le test est positif ; - s'il n'y a pas de réaction) ;

III.4.A.2. Ecrire la formule plane du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

III.4.A.3. Le cyclohexanol possède-t-il des énantiomères ? Justifiez.

III.4.A.4. Le cyclohexanol est-il plan ? En déduire les deux formes conformères majoritaires en solution à 25° C (les dessiner). Parmi ces deux formes, laquelle est la plus stable ?

III.4.A.5. Citer un oxydant autre que l'acide hypochloreux HClO et les ions permanganate capable d'oxyder le cyclohexanol en cyclohexanone.

III.4.B. La réaction d'oxydation.

Les deux couples rédox mis en jeu dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone sont $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et cyclohexanone / cyclohexanol.

III.4.B.1. Écrire les demi équations rédox relatives à ces deux couples puis en déduire l'équation qui modélise la réaction d'oxydation.

III.4.B.2. Calculer la quantité de matière de cyclohexanol introduite.

III.4.B.3. Calculer la quantité de matière d'ions hypochlorite introduite.

III.4.B.4. Calculer le rendement de cette transformation.

III.4.B.5. Quel est l'intérêt du test KI/amidon ?

III.4.B.6. Quel est l'intérêt d'ajouter du carbonate de sodium ? Qu'observe-t-on ?

III.4.C. On propose ci-dessous trois montages pour réaliser l'hydrodistillation : quel est le montage que l'on doit utiliser ?

