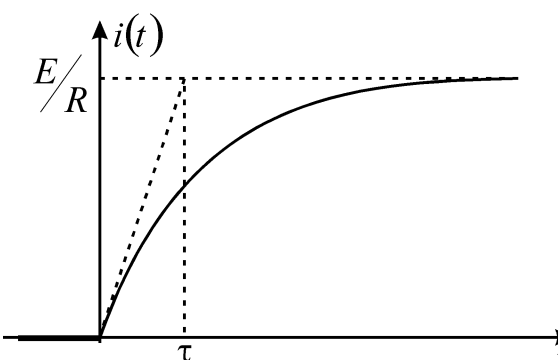
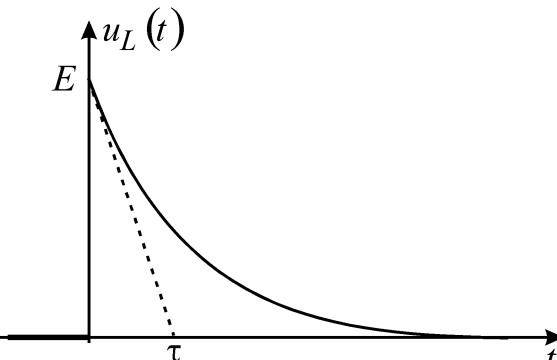
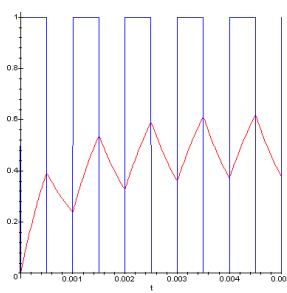
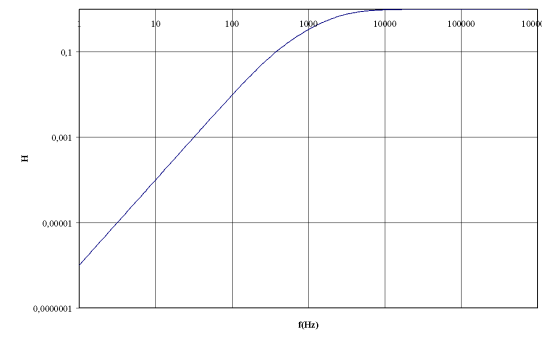
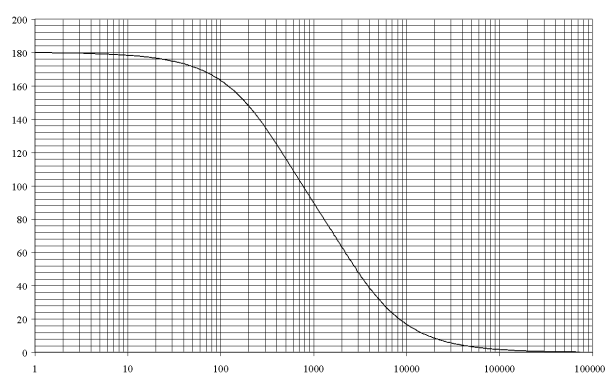


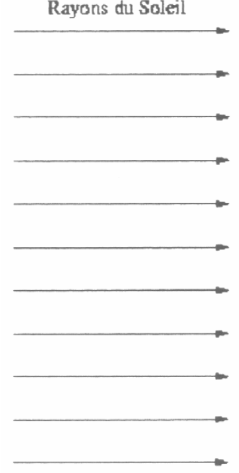
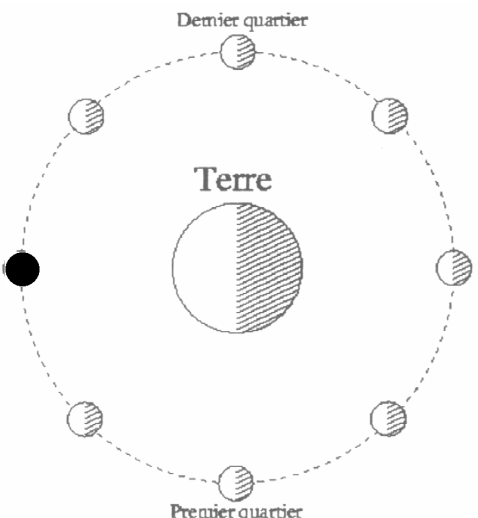
Concours Mines Ales, Albi, Douai et Nantes 2003

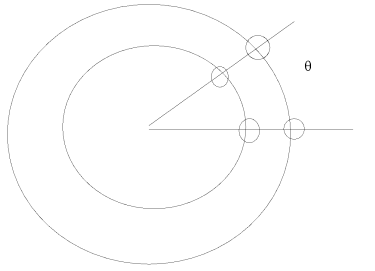
Partie A

A-1 Pour une bobine parfaite, en convention récepteur :		
A-2-1 Comme $u = Ri$ et $u = L \frac{di}{dt}$ alors $[R] = \left[\frac{\text{tension}}{\text{courant}} \right]$ et $[L] = \left[\frac{\text{tension}}{\text{courant}} \text{ temps} \right]$ Alors $[\tau] = [L]^\alpha [R]^\beta = \left[\frac{\text{tension}}{\text{courant}} \right]^\alpha \left[\frac{\text{tension}}{\text{courant}} \text{ temps} \right]^\beta$ soit $\alpha = -\beta = 1$: $\tau = \frac{L}{R}$		
A-2-2 Entre 0 et $\frac{T}{2}$, la loi des mailles s'écrit, $L \frac{di}{dt} + Ri = E$: il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre alors $i = (i_0 - i_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + i_\infty$. Comme $i(0) = 0$ (continuité du courant traversant la bobine) et $i(\infty) = \frac{E}{R}$ correspondant au régime permanent $i = -\frac{E}{R} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{E}{R}$ et $u_L = L \frac{di}{dt} = E \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$.   Les valeurs de i et u_L en régime permanent sont obtenues en prenant la limite de leurs expressions pour t tendant vers l'infini. $i(\infty) = \frac{E}{R}$ et $u_L(\infty) = 0$.		
A-2-3 Entre $\frac{T}{2}$ et T, $L \frac{di}{dt} + Ri = 0$ alors $i = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ Pour $t = \frac{T}{2}$, $i\left(\frac{T}{2}\right) = \frac{E}{R} \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{2\tau}\right)\right)$ alors $i = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau} - \frac{T}{2\tau}\right)\right) \frac{E}{R} \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{2\tau}\right)\right)$ $i = \frac{E}{R} \left(\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau} - \frac{T}{2\tau}\right)\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$ et $u_L = L \frac{di}{dt} = E \left(-\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau} - \frac{T}{2\tau}\right)\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$		
A-2-4 $\tau = \frac{L}{R} = 1\text{ms} = T$: On observe un transitoire du transitoire. Les maxima et minima forment une suite qui tend vers deux limites correspondant au régime forcé.		

A-3 $L \frac{di}{dt} + Ri = E \longrightarrow i(R + jL\omega) = \underline{e}$ alors $\underline{Z} = R + jL\omega$		
A-4-1 A basses fréquences, la bobine se comporte comme un fil donc V_s tend vers 0 A hautes fréquences, la bobine se comporte comme un interrupteur ouvert donc $V_s = V_e$: On obtient un filtre passe haut.		
A-4-2 x est sans dimension. On applique la loi des nœuds en termes de potentiel en O et V_s est la tension d'un diviseur de tension soit $\underline{V_s} = \frac{jL\omega}{R + jL\omega} \underline{V_0}$ et $\underline{V_0} = \frac{\frac{V_e}{2} + \frac{V_s}{2}}{\frac{R}{2} + \frac{1}{jL\omega}}$ soit $\underline{V_s} = \frac{jx}{1 + jx} \underline{V_0}$ et $\underline{V_0} = \frac{jx(V_e + \underline{V_s})}{1 + 2jx}$ Soit $\underline{V_s} = \frac{jx}{1 + jx} \underline{V_0} = \frac{jx}{1 + jx} \frac{jx(V_e + \underline{V_s})}{1 + 2jx}$ alors $H = \frac{\underline{V_s}}{\underline{V_e}} = \frac{(jx)^2}{1 - x^2 + 3jx}$		
A-4-3 		
A-4-4 Il suffit d'intercaler un montage suiveur entre les deux filtres.		

Partie B

B-1-1 a) $T_L = 27,3$ jours soit 27 jours 7 heures 43 minutes (temps que met la Lune pour revenir au même point de son orbite) : C'est la période sidérale.		
B-1-1 b) $\frac{T^2}{R^3} = \frac{4\pi^2}{GM_T}$ alors $M_T = \frac{4\pi^2 R^3}{GT^2} = 6,02 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ soit 0.3 % d'écart .C'est cohérent.		
B-1-2 La Lune nous présente toujours la même face. Cela est dû au fait que sa période de rotation propre et sa période de révolution autour de la Terre sont exactement les mêmes.		
Rayons du Soleil   B-1-3 a En noir, la nouvelle lune :Elle est non visible depuis la terre.		
B-1-3 b La période sidérale d'une planète autour du soleil est défini comme le temps que prend une planète pour faire un tour complet (360°) sur son orbite. C'est la période que pourrait mesurer		

	directement un observateur immobile par rapport aux étoiles fixe. Mais sur terre, en mouvement, on mesure la période synodique, définie comme la période de réapparition dans la même configuration terre soleil planète. Pendant la période synodique S de la lune, la terre aura accompli une révolution plus un angle θ tandis que la lune aura avancé que de θ. Si T_T est la période sidérale de la terre et T_L la période sidérale de la lune alors $(S-T_T) \frac{360}{T_T} = S \frac{360}{T_p}$ alors $\frac{1}{S} = \frac{1}{T_T} - \frac{1}{T_p}$ alors comme la période $S=27.3$ j, on en déduit que $T_p=29,5$ jours B-2-1 a Il y a conservation du moment cinétique alors $r^2 \frac{d\theta}{dt} = C = cte$ ou l'accélération tangentielle est nulle $a_t = 0$. Si r est constant alors $\frac{d\theta}{dt} = cte$ soit $\frac{v_0^2}{R} = a_n = \frac{GM_T}{R^2} = \frac{GM_T R_T^2}{R_T^2 R^2} = \frac{g_0 R_T^2}{R^2}$: $v_0 = \sqrt{\frac{GM_T}{R}}$ et $v_0 = \sqrt{\frac{g_0 R_T^2}{R}}$ B-2-1 b) $v_0 = \sqrt{\frac{g_0 R_T^2}{R_T + h}} = 7434 m/s$ B-2-2 La vitesse de libération correspond à $E=0$ alors $\frac{1}{2} m v_l^2 = \frac{GMm}{R_T}$: $v_l = \sqrt{2g_0 R_T}$ alors $v_l = \sqrt{2g_0 R_T} = 11,4 km/s$ B-2-3 Alors compte tenu de la loi des aires : $\frac{d\theta}{dt} = \omega = cte$: Le mouvement est uniforme. $m \frac{v^2}{r_o} = \frac{m M_T G}{r_o^2}$ En utilisant le repère de Frenet : l'accélération tangentielle est nulle et $v^2 = \frac{M_T G}{r_o}$ (1). L'énergie mécanique dans RG galiléen vaut : $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{GmM}{2r_o} = -E_m = -\frac{E_p}{2}$ $E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{GmM}{r_o} = -\frac{GmM}{2r_o}$ L'énergie mécanique diminue donc la vitesse augmente. Ceci n'est pas paradoxal on a deux effets en sens contraire : Une réduction de v à cause des frottements mais une augmentation due à la diminution d'altitude. C'est ce dernier terme qui l'emporte. (1) B-2-4 Le système est soumis à une force centrale conservative donc il y a conservation de l'énergie mécanique : (1) impossible (2) r est constant : mouvement circulaire uniforme (état lié) (3) $E < 0$: état lié : la trajectoire est une ellipse tangente à deux cercles de rayons $r_A = r_{max}$ et $r_p = r_{min}$ (4) $E = 0$, la trajectoire est une parabole (état de diffusion) (5) $E > 0$, La trajectoire est une hyperbole (état de diffusion)	
--	---	--

Partie C

C-1 Une transformation est dite irréversible si en l'effectuant en sens inverse, on ne repasse pas exactement par les mêmes états d'équilibre. Il existe plusieurs causes d'irréversibilité : La première de ces causes est constituée par l'ensemble des frottements visqueux ou solides dont le travail se transforme systématiquement en énergie interne ou chaleur.	
--	--

La seconde est la non-uniformité des grandeurs intensives. Si la température n'est pas uniforme, on aura un flux de chaleur des corps chauds vers les corps froids. Même chose, si la densité de particules n'est pas la même en tout point. On observe un flux de diffusion de particules, fondamentalement irréversible.		
C-2-1 $adV_1 = -2adV_2$ soit $dV_1 = -2dV_2$		
C-2-2 Le système étant isolé $dU_{\text{fonction extensive}} = dU_1 + dU_2 = C_1 dT_1 + C_2 dT_2 = 0$ $dS_{\text{fonction extensive}} = dS_1 + dS_2 = \frac{C_1 dT_1}{T_1} + \frac{C_2 dT_2}{T_2} + \frac{p_1 dV_1}{T_1} + \frac{p_2 dV_2}{T_2} = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right)$		
C-2-3 Pour un système isolé, l'entropie augmente jusqu'à être maximale donc $dS = 0$		
A l'équilibre, on a l'égalité des paramètres intensifs : $T_1 = T_2$, $2p_1 = p_2$		
C-3-1 On a la même température : celle du thermostat = T_2		
C-3-2 $\Delta S_{\text{solide}} = mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 3,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$		
C-3-3 $\Delta S_{\text{eau}} = -mc \frac{T_2 - T_1}{T_2} = -2,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$		
C-3-4 $\Delta S_{\text{solide}} + \Delta S_{\text{eau}} = -mc \frac{T_2 - T_1}{T_2} + mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 0,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: C'est irréversible.		
C-3-5 $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{solide}} + \Delta S_{\text{eau}} = -mc \frac{\Delta T}{T + \Delta T} + mc \ln \left(\frac{T + \Delta T}{T} \right)$ $\Delta S_{\text{univers}} = -\frac{mc \Delta T}{T} \left(\frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T}} \right) + mc \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \approx mc \left(\frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 \right) - \frac{mc \Delta T}{T} \left(1 - \frac{\Delta T}{T} \right)$ $\Delta S_{\text{univers}} \approx mc \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 \right) + mc \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 = \frac{mc}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2$ Si on divise la transformation en N étapes : $\Delta T = \frac{T_2 - T_1}{N}$ soit $\Delta S_{\text{univers}} (\text{total}) \approx \frac{mc}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\frac{T_2 - T_1}{N}}{T_i} \right)^2 \propto \frac{N}{N^2} = \frac{1}{N}$: Quand N tend vers l'infini, ΔS tend vers 0.		

Partie D

Chimie structurale

D-1-1 La configuration de l'oxygène est $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$		
D-1-2 Les isotopes : Ce sont des noyaux ayant le même nombre de protons (même Z) mais pas le même nombre de neutrons. (Cela signifie que les atomes ont le même nombre d'électrons). On a 8 protons et 8 neutrons dans $^{16}_8\text{O}$, 8 protons et 9 neutrons dans $^{17}_8\text{O}$, 8 protons et 9 neutrons dans $^{18}_8\text{O}$.		
D-1-3 $\begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \quad \ominus \quad \oplus \quad \text{---} \\ \quad \text{O}=\text{O} \quad \quad \text{O}-\text{O}=\text{O} \quad \end{array}$		

C'est une structure AX ₂ E ₁ : la structure est celle d'une molécule plane triangulaire mais la molécule		
 est coudée :		
D-1-4 La molécule d'eau est $H-\bar{O}-H$ et l'eau oxygénée est $H-\bar{O}-\bar{O}-H$		
La molécule d'eau est coudée et donc polaire et les dipôles sont attirés par le champ électrique.		

Solution aqueuse

D-2-1 La réaction est : $Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$ On introduit $n_{NaOH} = \frac{m}{M} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mole de soude pour $n_{MnCl_2} = \frac{m}{M} = 1,11 \cdot 10^{-2}$ mole : La soude est en quantité supérieure au double n_{MnCl_2} donc en excès. Au début de la précipitation, $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{C}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ alors pH=8.3		
D-2-2 $Mn(OH)_2$: II ; $Mn(OH)_3$: III On ferme pour éviter de faire rentrer de l'oxygène en plus.		
D-2-3 $Mn(OH)_2$ doit être en excès		
D-2-4 Pour éviter que la réaction se poursuive avec de l'air qui arriverait en ouvrant mais la cinétique est lente. Non car on précise dans le sujet que O_2 ne peut oxyder Mn^{2+} en milieu acide.		
D-2-5 Les ions iodures peuvent alors réduire les ions manganèses (III) , Mn^{3+} soit $2I^- = I_2 + 2e^-$ $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+} \quad (*2)$ $2Mn^{3+} + 2I^- = I_2 + 2Mn^{2+}$ $K = \frac{[Mn^{2+}]^2 [I_2]}{[I^-]^2 [Mn^{3+}]^2}$ A l'équilibre, . On a aussi l'égalité des potentiels $E_0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) + 0.06 \log\left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}\right) = E_0(I_2/I^-) + 0.03 \log\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right)$ $K = \frac{[Mn^{2+}]^2 [I_2]}{[I^-]^2 [Mn^{3+}]^2} = 10^{\frac{E_0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) - E_0(I_2/I^-)}{0.03}}$ alors $K = 10^{9.33} \gg 1$: Elle est totale.		
D-2-6 Les 2 demi-réactions sont : $I_2 + 2e^- = 2I^-$ $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^- \quad (*2)$ $2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$ Le bilan est : L'empois d'amidon donne un complexe bleu avec le diiode. L'équivalence est donc repérée par un passage du bleu à l'incolore.		
D-2-7 Si on fait le bilan des 4 réactions : $(a) \quad 4Mn^{2+} + 8OH^- = 4Mn(OH)_2$ $(b) \quad 4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Mn(OH)_3$		

(c) $4\text{Mn}(\text{OH})_3 + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{3+} + 24\text{H}_2\text{O}$ (d) $4\text{Mn}^{3+} + 4\text{I}^- = 2\text{I}_2 + 4\text{Mn}^{2+}$ $\text{O}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ Les ions Mn^{2+} jouent ici un rôle de catalyseur de la réaction. Ils n'apparaissent pas dans le bilan. A l'équivalence, $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{I}_2} = C_0V_e(\text{mL}) \cdot 10^{-3} = n_{\text{I}_2}$ ayant réagi avec O_2 Soit $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} = 4n_{\text{O}_2} = 4[\text{O}_2]V_0(\text{mL})10^{-3}$. Donc, $C_0V_e(\text{mL}) = 4[\text{O}_2]V_0(\text{mL})$		
D-2-8 $[\text{O}_2] = \frac{C_0V_e}{4V_0} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit une masse de $17,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$ ce qui correspond à un titre $t(\text{O}_2) = 17,6$. L'eau est excellente : A boire sans modération !!!		
D-2-9 $\text{O}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$: Les ions manganèse jouent un rôle de catalyseur.		

Cinétique chimique

D-3-1 a Des intermédiaires de réactions sont des espèces chimiques formées au cours de la réaction mais qui n'apparaît pas dans le bilan de réaction comme $^{\circ}\text{O}$		
D-3-1-b $\frac{d[^{\circ}\text{O}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\text{O}_3]^2 - k_{-1}[\text{O}_3][\text{O}_2][^{\circ}\text{O}] - k_2[\text{O}_3][^{\circ}\text{O}] = 0$ alors $v = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{3}(v_1 - v_{-1} + 2v_2) = v_2 = k_2[\text{O}_3][^{\circ}\text{O}]$ Or, $k_1[\text{O}_3] = (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2)[^{\circ}\text{O}]$ soit $[^{\circ}\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2}$; $v = v_2 = \frac{k_2k_1[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2}$ Autre méthode : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\frac{1}{2}(-v_1 + v_{-1} - v_2) = v_2$		
D-3-1-c : O_2 apparaît au dénominateur de la vitesse : il ralentit la cinétique.		
D-3-2-a a : (1) initiation ; (2)(3) propagation (4) rupture La réaction initiation crée le ou les premiers centres actifs. Généralement, cette étape obéit à une vitesse faible. Cette initiation peut être d'origine thermique ou photochimique. Dans la propagation, le centre actif se retrouvant régénéré à la fin du maillon peut à nouveau réagir. Les différentes réactions de la rupture entraînent la disparition du ou des centres actifs. Le centre actif n'est plus généré. C'est la recombinaison de 2 centres actifs. La réaction va s'arrêter.		
D-3-2-b On applique le principe de Bodenstein aux intermédiaires. $\frac{d[\text{AO}_2^{\circ}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = 0$ et $\frac{d[\text{AO}_2^{\circ}]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 = 0$ alors $v_1 = 2v_4 = k_1[\text{A}_2][\text{O}_3] = 2k_4[\text{AO}_3^{\circ}]^2$ soit $[\text{AO}_3^{\circ}] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{1/2}$. O_2 et O_3 interviennent tous les deux dans 3 étapes. $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 + 2v_3 + 3v_4 = v_1 + 3v_3 + 3v_4 = v_1 + 3v_3 + \frac{3}{2}v_1$ $= \frac{5}{2}k_1[\text{A}_2][\text{O}_3] + 3k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$ Si on prend O_2 , Alors, $v = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{5}{6}k_1[\text{A}_2][\text{O}_3] + k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2} \approx k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$ car la vitesse		

d'initiation est faible. $\frac{d[O_3]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3 = -2(v_1 + v_3) = -2k_1[a_2][O_3] - 2k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[a_2]^{1/2}[O_3]^{3/2}$ Si on prend O_3, $v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = (v_1 + v_3) = k_1[a_2][O_3] + k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[a_2]^{1/2}[O_3]^{3/2}$ Alors, Cl_2 augmente la vitesse sans modifier le bilan : C'est bien un catalyseur.		
D-3-2 c $I = k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\frac{[a_2]^{1/2}[O_3]^{3/2}}{k_1[a_2][O_3]} = \frac{k_3}{k_1}\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\frac{[O_3]^{1/2}}{[a_2]^{1/2}}$ Plus le dichlore est important, plus la chaîne est courte....		
D-3-2-d La vitesse s'écrit $v = k[a_2]^{1/2}[O_3]^{3/2}$ avec $k = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} = A\exp\left(\frac{-\left(E_{a3} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2}\right)}{RT}\right) : E_a = E_{a3} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2}$		