

Le sujet comporte une partie relative à la chimie et une relative à la physique. A l'intérieur de chacune de ces parties les questions sont largement indépendantes les unes des autres.

PREMIERE PARTIE : CHIMIE

AUTOUR DU MAGNÉSIUM

$M(H)=1,00 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(C)=12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(O)=16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(Ca)=40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(Mg)=24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

$N_A=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Afin d'alléger les écritures, la notation « aq » relative aux ions en solution aqueuse n'a pas été indiquée.

A PROPRIETES ATOMIQUES

A-1 Le magnésium a pour numéro atomique $Z=12$.

A-1-a Après avoir rappelé les règles permettant d'établir la structure électronique d'un atome polyélectronique, donner la configuration électronique du magnésium à l'état fondamental.

A-1-b Sous quelle forme ionique le rencontre t-on habituellement? Justifier.

A-2-a Dans quelle colonne du tableau périodique se trouve le magnésium ?

A-2-b Donner le numéro atomique de deux autres éléments appartenant à la colonne du magnésium. Justifier.

A-3-a Définir l'énergie de première ionisation, notée E_i .

On donne les valeurs des énergies de première ionisation pour les éléments de la colonne du magnésium :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E_i \text{ eV}$	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21

A-3-b Dédurre de ces valeurs la position des éléments dans la colonne.

B COMPLEXATION DES IONS MAGNÉSIUM EN SOLUTION

B-1 Les ions magnésium Mg^{2+} réagissent en solution aqueuse avec l'EDTA : acide éthylène diamine tétracétique, noté H_4Y ($pK_{a1}=2,0$; $pK_{a2}=2,7$; $pK_{a3}=6,1$; $pK_{a4}=10,2$) pour donner un complexe stable MgY^{2-} - incolore.

B-1-a Donner les domaines de prédominance des différentes formes de H_4Y en fonction du pH.

B-1-b Pour éviter des problèmes de pH, on se place en solution tamponnée à $pH=11,5$. Ecrire l'équation de la réaction de formation de MgY^{2-} - à partir de Mg^{2+} .

B-1-c Donner l'expression de la constante de formation du complexe que l'on notera β_{Mg} .

B-1-d En **annexe 1**, on donne les pourcentages des espèces contenant le magnésium en fonction de $pY = -\log[Y^{4-}]$.

B-1-d - 1 Identifier les deux espèces sur le graphe.

B-1-d - 2 Déterminer à l'aide du graphe la valeur de la constante de formation β_{Mg} .

B.2 **L'annexe 2** représente le dosage obtenu par simulation d'un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions Mg^{2+} par une solution contenant des ions Y^{4-} à la concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On représente en ordonnée $pY = -\log[\text{Y}^{4-}]$ et en abscisse le volume versé de solution contenant Y^{4-} .

B-2-a Quels sont les points remarquables de la courbe?

B-2-b Quelles valeurs peut-on en déduire?

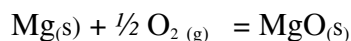
B-3. On souhaite doser une eau minérale dont l'étiquette porte l'analyse suivante :

Calcium	Magnésium	Potassium	Sodium	Bicarbonate	Sulfate	Chlorure
63,2mg.L ⁻¹	7,5mg.L ⁻¹	1,2mg.L ⁻¹	16,2mg.L ⁻¹	180mg.L ⁻¹	25mg.L ⁻¹	28mg.L ⁻¹

On utilise le dosage par les ions Y^{4-} pour chercher la dureté de l'eau qui est définie par $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ exprimée en mmol.L^{-1} . Pour cela, on prend 50,0mL d'eau minérale à laquelle on ajoute un tampon de $\text{pH}=11,5$. On dose par une solution d'EDTA de concentration $c=1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel sera le volume équivalent?

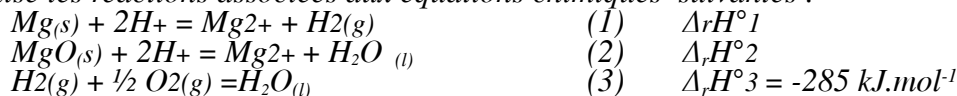
C THERMOCHEMIE

Lors d'une séance de travaux pratiques, on souhaite déterminer de façon indirecte l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de formation de l'oxyde de magnésium MgO à 298K.



PRINCIPE

On utilise les réactions associées aux équations chimiques suivantes :



Les deux premières enthalpies sont mesurées directement. La troisième est obtenue à partir des tables.

MODE OPERATOIRE

Préparation du calorimètre :

- On pèse un becher en verre : $m_v = 63,69 \text{ g}$.
- On introduit dans le becher $m_e = 125,00 \text{ g}$ de solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On place ensuite le becher préparé précédemment dans un calorimètre et on mesure la température initiale du système : $\theta_i = 19,4^\circ \text{C}$.

Expérience 1 :

- On introduit dans le becher préparé précédemment et situé dans le calorimètre $m_1 = 0,51 \text{ g}$ de tournure de magnésium $\text{Mg}_{(s)}$.
- On ferme le calorimètre. On agite. On suit l'évolution de la température du système.
- On relève la température finale du système : $\theta_{f1} = 35,2^\circ \text{C}$.

Expérience 2 :

- On introduit cette fois dans le becher préparé comme précédemment et situé dans le calorimètre dans les mêmes conditions initiales $m_2 = 1,00 \text{ g}$ de magnésie $\text{MgO}_{(s)}$.
- On ferme le calorimètre. On agite. On suit l'évolution de la température du système.
- On relève la température finale du système : $\theta_{f2} = 23,2^\circ \text{C}$.

DONNEES : *On négligera la capacité thermique du calorimètre.*

- *chaleur massique de l'eau: $c_e=4,185\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$*
- *chaleur massique du verre: $c_v=0,85\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$*
- *masse molaire du magnésium : $M_{\text{Mg}}=24,31\text{ g.mol}^{-1}$*
- *masse molaire de l'oxygène: $M_{\text{O}}=16,00\text{ g.mol}^{-1}$*
- *Masse volumique de l'eau $\rho = 1,00\times 10^3\text{ kg.m}^{-3}$*

C-1-a Quelle est la précision de la balance utilisée pour mesurer les masses de magnésium et de magnésie ?

C-1-b Quelle est la précision du thermomètre ?

C-2-a Quel est le rôle du calorimètre ?

C-2-b Comment repère t-on la température finale au cours de l'expérience et que faut-il faire lors du TP pour qu'elle ait un sens ?

C-3 Quelles approximations fait-on ici sur la chaleur massique et sur la masse volumique de la solution d'acide chlorhydrique ?

C-4-a A quelle grande catégorie de réactions appartiennent les réactions (1) et (2) ? A quelles catégories appartiennent chacun des réactifs ?

C-4-b Pour la transformation (1), quel est le réactif en défaut ?

C-4-c La transformation (1) étant totale, en déduire $\Delta_r H^\circ 1$.

C-4-d Pour la transformation (2), quel est le réactif en défaut ?

C-4-e La transformation (2) étant totale, en déduire $\Delta_r H^\circ 2$.

C-5 En déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$, enthalpie standard de formation de $\text{MgO}_{(s)}$.

D CHIMIE ORGANIQUE

D-1 On dispose de benzène C_6H_6 . Le benzène a été l'objet d'années de recherche avant qu'on ne connaisse sa structure électronique. Kékulé a proposé les représentations admises aujourd'hui.

D-1-a Représenter les formes de Kékulé du benzène.

D-1-b Comment le représente t-on aussi ?

D-1-c A quel type de composés appartient le benzène ? Quelles sont les propriétés de ce type de composés ?

D-1-d Donner la règle qui permet de savoir si un composé organique cyclique possède les mêmes propriétés que le benzène.

D-2 Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler le benzène, et pourquoi ?

D-3-a Quelle est la nature des réactions subies facilement par le benzène ?

D-3-b Ecrire l'équation de la réaction permettant l'obtention du bromobenzène, composé A, à partir du benzène.

D-4-a On dispose aussi d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Comment obtenir à partir de l'acide benzoïque le benzoate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO C}_2\text{H}_5$, composé B ?

D-4-b De quel type de réaction s'agit-il ?

D-4-c Comment se fait cette réaction ?

D-4-b La réaction effectuée à partir de l'acide est-elle une bonne méthode ? Que peut-on proposer d'autre ?

D-5- *Le magnésium est utilisé en chimie organique pour fabriquer des organomagnésiens, appelés aussi réactifs de Grignard du nom de l'auteur de leur découverte Victor Grignard, prix Nobel de chimie en 1912.*

On se propose de préparer le bromure de phénylmagnésium , composé C.

D-5-1 Quels sont les réactifs à utiliser ?

D-5-2 Faire un schéma annoté du montage à réaliser.

D-5-3-a Quel type de solvant utilise t-on ? Pourquoi ?

D-5-3-b Quelles sont les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse ?

D-5-3-c Indiquer les réactions indésirables et les moyens de les éviter.

D-6 L'électronégativité du carbone vaut 2,55 et celle du magnésium 1,31. Quels types de réactivités peut-on prévoir pour les organomagnésiens ?

D-7 La préparation du bromure de phénylmagnésium étant achevée, on le traite *in situ*. On ajoute alors par l'intermédiaire d'une ampoule à brome (ou ampoule isobare) le composé B en proportion de **1** équivalent de composé B pour **2** équivalents de composé C.

D-7-a Quelle réaction se produit ?

D-7-b La réaction se termine par une hydrolyse en milieu acide. Quel est le composé D obtenu après hydrolyse ? Comment s'appelle t-il ?

D-7-c Pourquoi hydrolyse t-on en milieu acide ?

D-8 A la fin de cette synthèse, le composé D est soluble dans la phase organique et on a deux phases.

D-8-a Quel matériel faut-il employer pour séparer ces deux phases ?

D-8-b Où se trouve la phase organique ?

D-9 On achève la synthèse en séchant la phase organique.

D-9-a Quel produit doit-on utiliser ?

D-9-b On élimine le solvant à l'évaporateur rotatif. Expliquer sommairement le principe de cet appareil.

D-9-c Le composé D cristallise alors en un solide blanc. On le recueille et on le sèche. Pour le caractériser, on prend son point de fusion. Donner le nom d'un appareil qui permet cette mesure et expliquer sommairement son principe.

D-10 Quelle opération proposer pour améliorer la pureté du composé D ?

D-11 Mis en présence d'acide sulfurique concentré, le composé donne une solution rouge.

D-11-a Que s'est-il produit ?

D-11-b Comment expliquer l'apparition de couleur ?

DEUXIEME PARTIE : PHYSIQUE

A - OPTIQUE

A-1 Énoncer les lois de Descartes relatives à la réflexion et à la réfraction de la lumière en les accompagnant d'un schéma.

A-2 Pour vérifier expérimentalement les lois de Descartes énoncées au A-1, on dispose lors d'une séance de travaux pratiques d'un disque métallique gradué en degrés, d'un laser hélium-néon et d'un demi-cylindre de plexiglas.

A-2-a Faire un schéma du dispositif et indiquer sur ce schéma les grandeurs physiques à mesurer lorsqu'on envoie la lumière sur le dioptré air/plexiglas correspondant à la face plane du demi-cylindre. Quelle précaution faut-il prendre?

A-2-b Quelles courbes, facilement exploitables sans logiciel, peut-il être intéressant de tracer ?

A-2-c Montrer que l'on peut, grâce à l'une d'elles, retrouver l'indice de réfraction du plexiglas, l'indice de l'air étant donné égal à $n_{\text{air}} = 1,00$.

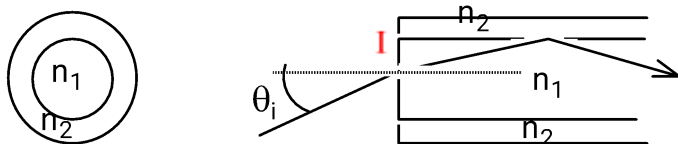
A-3 Dans cette partie, la lumière arrive sur la face courbe suivant un des rayons du demi cylindre. On s'intéresse à la réfraction sur le dioptré plexiglas/air.

A-3-a Quel phénomène peut-on ainsi mettre en évidence ?

A-3-b Donner l'expression de l'angle limite i_{lim} à partir duquel apparaît ce phénomène.

A-4 Une application du phénomène évoqué en A-3 est la réalisation de fibres optiques à saut d'indice. Une fibre optique est constituée d'un cœur cylindrique transparent d'indice $n_1=1,500$ entourée d'une gaine transparente d'indice $n_2=1,485$.

L'axe de la fibre est normal au dioptré air-cœur.



A-4-1-a Un rayon se propageant dans l'air dans un plan contenant l'axe de la fibre pénètre dans le cœur de la fibre. Montrer que le rayon incident au point I reste dans le cœur si l'angle θ_i d'incidence à l'entrée de la fibre (cf. schéma) est inférieur à un angle α , que l'on calculera.

A-4-1-b On appelle ouverture numérique de la fibre la quantité $\sin\alpha$. Exprimer l'ouverture numérique en fonction des indices de réfraction n_1 et n_2 et calculer sa valeur.

A-4-2 Un faisceau lumineux incident arrivant dans les mêmes conditions que précédemment sur la fibre optique est formé de rayons qui font un angle θ_i compris entre 0 et 12° avec l'axe de la fibre optique.

A-4-2-a Exprimer la distance d parcourue par la lumière en fonction de son angle d'incidence θ_i et de la longueur L de la fibre. Donner un encadrement de d si la valeur θ_i est comprise entre 0 et 12° et si la fibre a une longueur $L = 100 \text{ km}$.

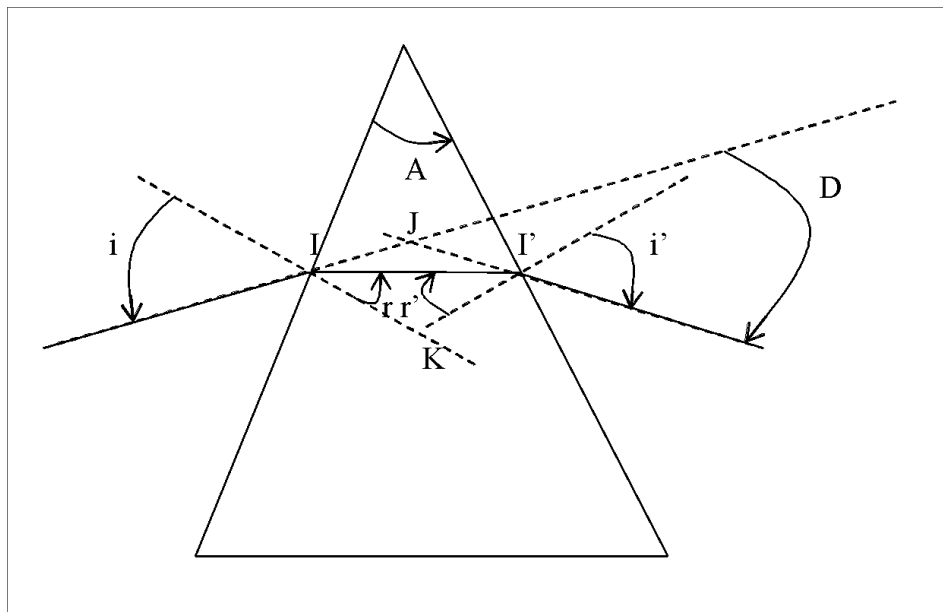
A-4-2-b Si la fibre reçoit une très brève impulsion lumineuse, quelle est la durée τ du signal à la sortie? Si l'on souhaite transmettre une suite de 0 (la source lumineuse envoie un très bref éclair puis attend une durée T) et de 1 (pas de lumière pendant la durée T), quelle est la fréquence maximale de transmission d'une ligne de longueur $L=100\text{km}$?

A-4-3 Décrire succinctement deux applications des fibres optiques.

A-5 Etude du prisme

A-5-1 Définir ce qu'est un prisme.

A-5-2 On donne le schéma suivant pour le prisme d'angle A dans un plan de section principale.



On appelle D l'angle compris entre le rayon incident et le rayon émergent, D est la déviation du rayon par le prisme.

A-5-2-a Exprimer, en respectant les notations du schéma, les lois de Descartes relatives à la réfraction en I et I' . On notera respectivement (1) et (2) ces relations.

A-5-2-b Démontrer géométriquement que

$$r + r' = A \quad (3)$$

$$\text{et} \quad D = i + i' - A \quad (4)$$

A-5-3- Conditions d'émergence

A-5-3-a Montrer que pour que le rayon émerge en I' , il faut que l'angle d'incidence i vérifie une certaine condition à exprimer.

A-5-3-b Montrer qu'au delà d'une certaine valeur de A , il n'y a plus d'émergence quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence du faisceau.

A-5-4 Etude de la déviation en fonction de l'incidence.

A-5-4-a La déviation D étant une fonction de i , de A et de n , démontrer à partir des quatre relations précédentes que :

$$()_{A,n} = 1 - \frac{\cos r' \cdot \cos i}{\cos r \cdot \cos i'}$$

A-5-4-b Vérifier que si $r = r'$ on passe par un extremum (qui est un minimum) de D.

A-5-4-c Au minimum de déviation exprimer :
 $r_{\min}$
 $i_{\min}$
 $n = f(D_{\min}, A)$

A-5-4-d Comment fait-on pour mettre en évidence expérimentalement le minimum de déviation?

A-5-5-a Avec quel appareil peut-on mesurer les différents angles avec une grande précision ?

A-5-5-b Décrire sommairement cet appareil.

A-5-6 Utilisation d'un prisme en lumière blanche

A-5-6-a Que voit-on lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse un prisme?

A-5-6-b Quelle propriété du prisme met-on ainsi en évidence ?

B - ELECTRODINAMIQUE

B-1 On réalise le circuit schématisé (fig1) comportant un générateur produisant une tension sinusoïdale u_{NM} de fréquence f , un conducteur ohmique de résistance $R = 10 \Omega$, une bobine d'inductance L et de résistance négligeable et un condensateur de capacité $C = 2,0 \times 10^{-5} \text{ F}$. La valeur efficace de la tension délivrée par le générateur est $U_1 = 10 \text{ V}$.

On étudie le circuit avec un oscilloscope.

On note :
 $u_{NM} = V_N - V_M = U_{1\max} \cos \omega t$
 $u_{BM} = V_B - V_M$

La tension u_{NM} est visualisée sur la voie 1, et la tension u_{BM} sur la voie 2. Le balayage fonctionne et l'écran présente l'aspect reproduit sur la figure 2

Sur les deux voies, le coefficient de balayage (ou base de temps) est $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}$ par carreau, et le coefficient de déviation verticale est $5,0 \text{ V}$ par carreau. A la date $t = 0$, la tension $u_{NM}(t)$ est maximale sur l'oscillogramme.

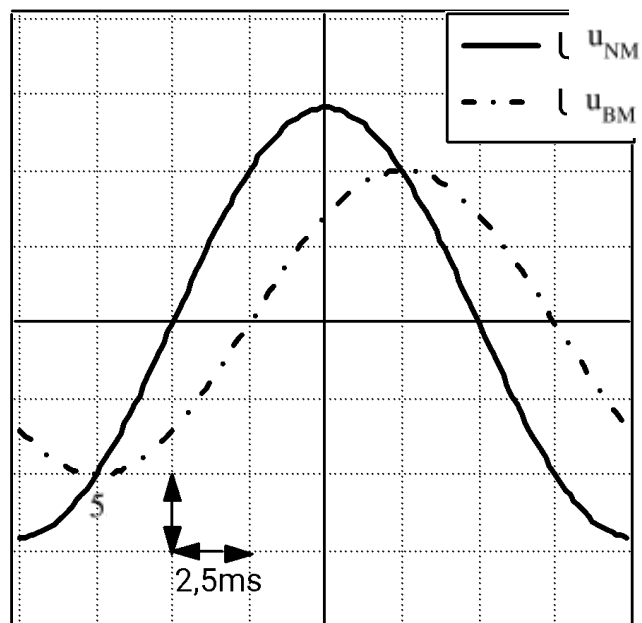
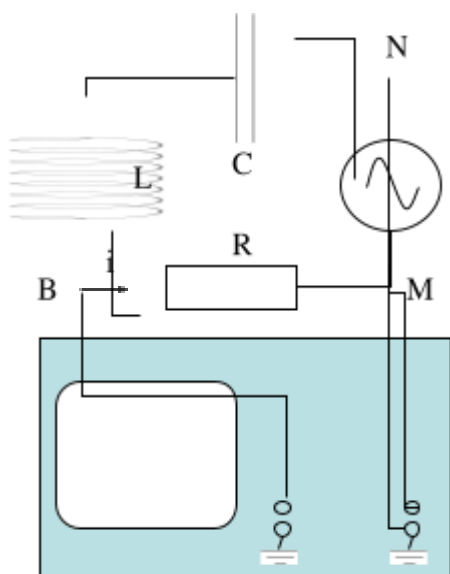


figure 1

figure 2

B-1-1 Déterminer la fréquence f de la tension appliquée au circuit.

B-1-2 Déterminer la phase ϕ de la tension u_{NM} par rapport à l'intensité instantanée i du courant traversant le circuit.

B-1-3 Donner les expressions des tensions instantanées $u_{NM}(t)$ et $u_{BM}(t)$ en fonction du temps t , de la fréquence f , de la phase ϕ et des tensions maximales respectivement $U_{1\max}$ et $U_{2\max}$, dont on donnera les valeurs numériques.

B-1-4 Rappeler la définition de l'intensité efficace. Comment la mesurer directement ? Déterminer l'intensité efficace du courant i traversant le circuit

B-1-5 a Rappeler l'expression de l'impédance complexe des dipôles suivants : conducteur ohmique de résistance R , bobine pure d'inductance L et condensateur de capacité C pour une fréquence f .

B-1-5 b Donner l'expression de l'impédance complexe équivalente pour les dipôles compris entre les points N et M.

Déterminer la valeur numérique du module de l'impédance du circuit Z .

B-1-6 A partir de la question B-1-2 et/ou éventuellement de la question B-1-5 b, en déduire l'expression de L , puis sa valeur numérique

B-2 On remplace dans le circuit précédent le générateur fonctionnant en alternatif par un générateur de tension continue de force électromotrice $E = 5V$ en série avec un interrupteur K . Le condensateur est primitivement déchargé et l'interrupteur ouvert. A la date $t = 0$, on ferme l'interrupteur K (cf. figure 3).

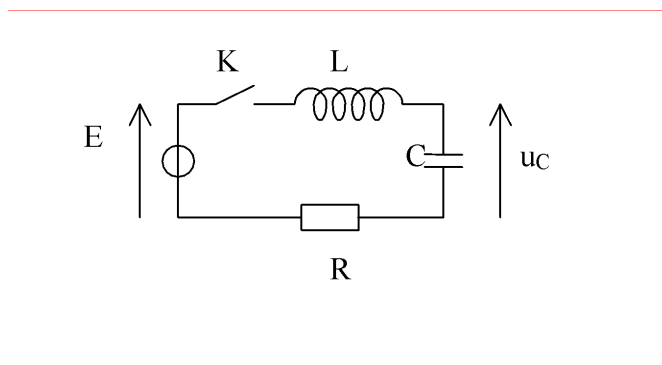


figure 3

B-2-1 Donner l'équation différentielle exprimant la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur en fonction des paramètres du circuit.

B-2-2 Résoudre l'équation différentielle précédente et donner l'expression littérale de la fonction $u_C(t)$.

B-2-3-a Quelle valeur littérale aurait-il fallu donner à R pour obtenir le régime critique ?

B-2-3-b Dans le cas du régime critique, donner l'allure de la courbe $u_C(t)$.

B-2-3-c Quelle application pratique présente ce régime ?

B-2-3-d Avec la valeur $R = 10 \, \Omega$ utilisée dans l'expérience, quel est le régime de fonctionnement du circuit ?

B-2-4-a Proposer un montage permettant de visualiser les régimes transitoires en précisant les connexions à l'oscilloscope. Quel type de tension doit délivrer le générateur ? Quelle condition doit-on imposer à la période de la tension délivrée par le générateur ?

B-2-4-b Actuellement de quel autre moyen dispose t-on pour visualiser ces régimes ?

