

# Concours Blanc 2014

## Physique-Chimie

---

**L'emploi des calculatrices est autorisé.**

### **Instructions générales**

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les deux problèmes sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les résultats numériques peuvent être donnés sous forme approchée.

Il est proposé à titre indicatif la répartition suivante des points :

Physique :       - premier problème : 30 %

Chimie :         - deuxième problème : 70 %

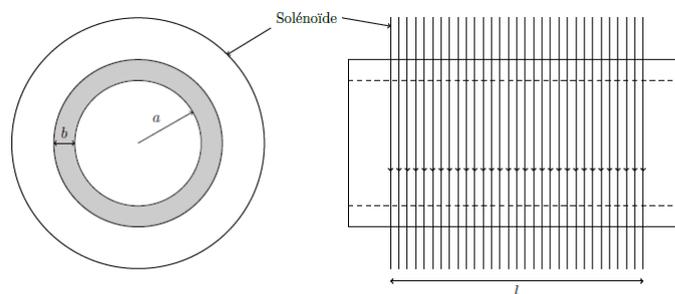
## Premier problème : Variation d'impédance due aux courants de Foucault

Ce problème s'intéresse au principe de la variation d'impédance due aux courants de Foucault dans une bobine parcourue par un courant variable dans laquelle on introduit un tube conducteur.

Une bobine, d'axe Oz, de longueur l, de nombre de spires N et de section S, assimilée à un solénoïde infiniment long, est alimentée par un courant sinusoïdal de la forme :  $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$ . Sa résistance est  $R_0$ , son inductance est  $L_0$ . On introduit dans cette bobine un cylindre conducteur creux, de rayon a, d'épaisseur b petite devant le rayon, de même longueur et de conductivité  $\sigma$ .

On donne en coordonnées cylindrique l'expression du rotationnel :

$$\vec{\text{rot}} \vec{a} = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial a_z}{\partial \theta} - \frac{\partial a_\theta}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \left( \frac{\partial a_r}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial r} \right) \vec{e}_\theta + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial r a_\theta}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial a_r}{\partial \theta} \right) \vec{e}_z$$



### I/ Tube métallique dans un solénoïde

**I.1/** On appelle  $\vec{B}_0$  le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde créé par le courant  $i(t)$ . Rappeler l'expression de  $\vec{B}_0$ .

**I.2/** Calculer l'inductance  $L_0$  du solénoïde en l'absence du cylindre.

**I.3/** Il apparaît dans le tube un champ électrique induit  $\vec{E}$ . Écrire l'équation de Maxwell Faraday et en déduire la géométrie du champ  $\vec{E}$ .

**I.4/** Il apparaît de même sur le tube un vecteur densité de courant induit  $\vec{j}$ . Exprimer  $\vec{j}$  en fonction du champ  $\vec{E}$  et de la conductivité  $\sigma$ . Donner la géométrie de  $\vec{j}$  et du champ qu'il crée.

**I.5/** Justifier, en faisant une analogie avec un solénoïde infiniment long, que  $B_1 = \mu_0 b j$  à l'intérieur du tube et que  $\vec{B}_1$  est nul à l'extérieur.

**I.6/** Le champ total  $\vec{B}$  est égal à  $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$ . En utilisant l'équation de Maxwell-Faraday sous sa forme intégrale, en déduire l'expression de  $\vec{B}_1$  en fonction de  $\vec{B}_0$ .

On trouve (i désigne le nombre complexe tel que  $i^2 = -1$ ) :

$$\vec{B}_1 = \frac{1}{-1 + \frac{2i}{\mu_0 \omega a b \sigma}} \vec{B}_0$$

**I.7/** Calculer le flux du champ total dans le solénoïde en distinguant 2 zones d'application. Calculer la fem d'induction complexe.

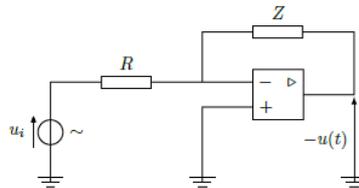
**I.8/** Écrire alors la loi d'Ohm généralisée pour le solénoïde sous la forme suivante où  $u$  est la tension aux bornes du solénoïde :

$$\underline{u} = \underline{Z} \underline{I} \quad \text{avec} \quad \underline{Z} = R(\omega) + i\omega L(\omega) \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} R(\omega) = R_0 + \frac{\pi a^2}{S} \frac{\frac{2L_0}{\mu_0 \sigma ab}}{1 + \left(\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega ab}\right)^2} \\ L(\omega) = L_0 \left( 1 - \frac{\pi a^2}{S} \frac{1}{1 + \left(\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega ab}\right)^2} \right) \end{array} \right.$$

**II/ Détection synchrone**

On construit ensuite un dispositif de détection synchrone constitué :

- d'un convertisseur tension-courant,
- d'un multiplieur,
- d'un filtre passe-bas de fréquence de coupure bien choisie.

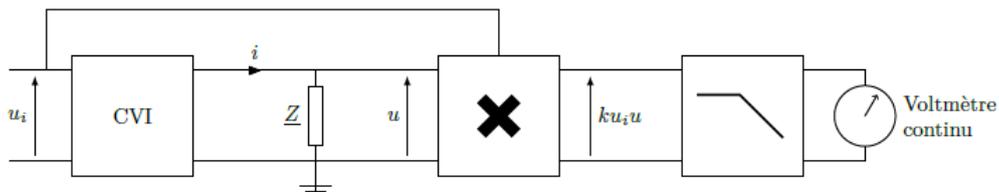


**II.1/** Convertisseur tension-courant (CVI)

On considère le dispositif ci-dessus où l'amplificateur opérationnel (AO) est supposé idéal. L'impédance  $Z$  est celle du solénoïde comportant le tube conducteur.

**II.1.1/** Le fonctionnement de cet AO est-il linéaire ? En déduire l'expression de  $u$  en fonction de  $u_i$ .

**II.1.2/** Le dipôle  $Z$  d'impédance  $\underline{Z}(\omega)$ , de module  $Z$  et d'argument  $\psi$  est alimenté par une source de courant alternatif sinusoïdal de fréquence  $f$  et de pulsation  $\omega$  qui impose  $i(t) = I_m \cos(\omega t)$ . La tension à ses bornes est :  $u(t) = U_m \cos(\omega t + \psi) = Z I_m \cos(\omega t + \psi)$  où  $Z$  est le module de l'impédance complexe et  $\psi$  son argument. On réalise le montage dont le schéma est donné sur la figure ci-dessous avec  $u_i(t) = U_{im} \cos(\omega t)$ .

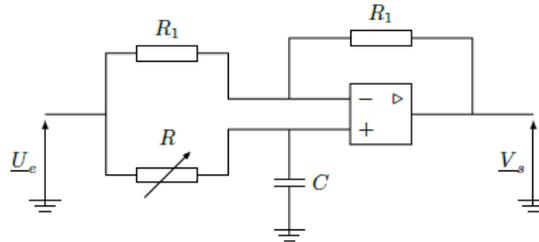


Après le dipôle on place un multiplieur de grande impédance d'entrée et un filtre passe-bas. Donner les expressions des tensions  $s$  et  $s'$  en sortie du multiplieur et du passe-bas.

Montrer qu'avec un filtre passe-bas adapté, la tension mesurée par le voltmètre est proportionnelle à la partie réelle de  $\underline{Z}(\omega)$ .

## II.2/ Déphaseur par détection synchrone de la partie imaginaire

On utilise le circuit de la figure ci-dessous.



II.2.1/ Montrer qu'il s'agit d'un circuit déphaseur en calculant sa fonction de transfert.

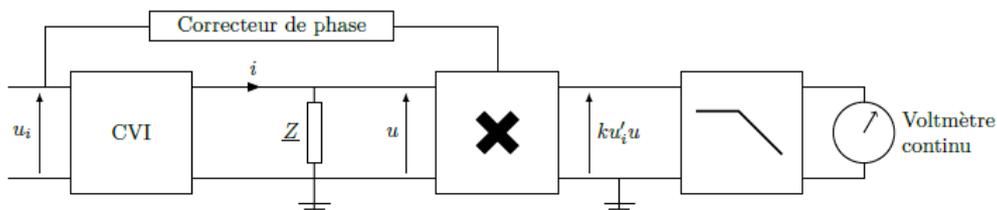
II.2.2/ À quelle condition liant  $R$ ,  $C$  et  $\omega$  peut-on effectuer un déphasage de  $-\pi/2$  ?

II.3/ On réalise ensuite le montage de la figure ci-dessous.

Le correcteur de phase correspond au déphaseur défini précédemment. Sa tension d'entrée est donc maintenant  $u_i(t) = U_{im} \cos(\omega t)$  et sa tension de sortie donnée par  $u'_i$ .

II.3.1/ Montrer que la tension mesurée par le voltmètre est proportionnelle à la partie imaginaire de  $\underline{Z}$ .

II.3.2/ Le dipôle est constitué par le solénoïde (qui contient ou non le tube conducteur creux). Dans une première expérience, le solénoïde ne contient pas le tube. À l'aide des méthodes précédentes, on mesure la partie réelle et la partie imaginaire de son impédance complexe. Dans une seconde expérience, on introduit le tube dans le solénoïde et on mesure de nouveau la partie réelle et la partie imaginaire de son impédance complexe.



II.3.2.1/ Comparer les parties réelles de ces deux impédances.

II.3.2.2/ Comparer les parties imaginaires de ces deux impédances.

II.3.2.3/ Que se passerait-il si la surface du tube creux était rayée ? Conclure.

## Second problème : A propos du soufre

Le soufre est un élément qui était déjà connu dans l'Antiquité. Il est présent dans plusieurs composés et, avec le sel, la chaux, la houille, le pétrole, est l'une des matières premières de base de l'industrie chimique. Quatre-vingt-cinq pour cent de sa production sert à la fabrication d'acide sulfurique, le reste étant utilisé sous forme de soufre pur ou combiné dans, par exemple, les allumettes, les fongicides, les peintures, la poudre noire, les médicaments ou la vulcanisation du caoutchouc.

### I/ L'élément soufre et les sources naturelles de soufre

La production mondiale, qui vient en grande partie de gisements de soufre natif et, pour plus du quart, du gaz naturel, des gaz industriels et du pétrole, a été au moins multipliée par 50 depuis le début du siècle. Le soufre se trouve également en grande quantité, associé à d'autres éléments sous forme de sulfures et de sulfates.

#### I.1/ Configuration électronique, isotopes stables du soufre

**I.1.1/** Donner la configuration électronique du soufre dans son état fondamental en énonçant les règles utilisées. Préciser quels sont les électrons de cœur et ceux de valence.

**I.1.2/** En déduire les deux nombres d'oxydation les plus fréquemment rencontrés pour l'élément soufre.

**I.1.3/** Déduire de I.1.1 la place de l'élément soufre dans la classification périodique. Citer un autre élément appartenant à la même colonne. Que pouvez-vous en déduire ?

**I.1.4/** Comment évolue l'énergie de première ionisation  $E_i$  des éléments au sein d'une même période ? Au sein d'une même colonne ? Commenter brièvement.

Le soufre naturel est constitué de quatre isotopes stables dont deux présents en majorité : x% de l'isotope  $^{32}\text{S}$  et y% de l'isotope  $^{34}\text{S}$ . La masse molaire de l'isotope 34 est de  $33,968 \text{ g.mol}^{-1}$  et celle de l'isotope 32 est de  $31,972 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**I.1.5/** Calculer les pourcentages isotopiques x et y sachant que la masse molaire atomique du soufre est de  $32,066 \text{ g.mol}^{-1}$  et en supposant que les autres isotopes sont en quantité négligeable.

**I.1.6/** Une des structures du soufre moléculaire est cyclique et de formule brute  $\text{S}_8$ . Donner la structure de Lewis de  $\text{S}_8$ .

#### I.2/ Précipitation sélective de sulfures métalliques

Les sulfures métalliques font partie des principaux minerais de soufre.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration molaire de  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  dans l'eau est alors de  $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 1,2 g de nitrate de manganèse(II)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(s)$  et 1,2 g de nitrate de fer(II)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(s)$ . On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide fort ou de base forte, tout en maintenant la saturation de  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  en continuant à faire buller  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  ; on admet donc que la concentration molaire en  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  reste égale à  $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  indépendamment du pH obtenu.

**I.2.1/** Classer les sulfures métalliques susceptibles de précipiter par ordre de solubilité décroissante. Justifier en vous appuyant sur les données numériques.

**I.2.2/** Écrire la condition de précipitation de chacun de ces solides.

**I.2.3/** Exprimer le pH de début de précipitation en fonction de  $pK_s$  pour chacun des sulfures métalliques.

**I.2.4/** Effectuer l'application numérique pour chaque sulfure métallique et représenter les pH d'apparition des précipités sur un axe gradué.

**I.2.5/** Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement l'un des ions sans faire précipiter l'autre ?

**I.2.6/** En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

## II/ Dérivés oxygénés du soufre

### II.1/ Étude de quelques dérivés oxygénés du soufre

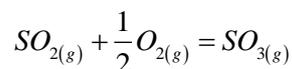
Considérons le dioxyde de soufre  $SO_2$  : c'est un gaz incolore, dense et toxique dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans. Produit par de nombreux procédés industriels, il est soumis à des traitements chimiques pour en limiter les rejets dans l'atmosphère.

**II.1.1/** Donner la structure de Lewis de cette molécule, l'atome de soufre étant l'atome central.

**II.1.2/** Que représente l'électronégativité d'un atome ? Comment évolue cette propriété dans une même colonne de la classification périodique ? En déduire qui, de l'oxygène ou du soufre, est l'atome le plus électronégatif.

### II.2/ Préparation de l'acide sulfurique : procédé de contact

La matière première est le dioxyde de soufre  $SO_2$ . En 1891, BASF découvre un catalyseur efficace pour transformer le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre  $SO_3$  : le pentoxyde de divanadium  $V_2O_5$ . La réaction mise en jeu est l'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène :



**II.2.1/** Grâce aux données thermodynamiques fournies en fin d'énoncé, calculer  $\Delta_r H_1^0(298 K)$ , l'enthalpie standard de cette réaction ainsi que  $\Delta_r S_1^0(298 K)$ , l'entropie standard de réaction.

**II.2.2/** En supposant que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température, exprimer alors  $\Delta_r G^0$ , l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T.

**II.2.3/** Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le procédé de contact, la réaction est effectuée à 740 K en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de divanadium.

La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ? Déterminer la valeur de  $K^0(740 K)$ , la constante d'équilibre à 740 K.

**II.2.4/** Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de température à pression constante ?

**II.2.5/** Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de pression isotherme ?

**II.2.6/** On part d'un mélange comportant le même nombre de moles de dioxygène et de dioxyde de soufre.

Exprimer la constante d'équilibre  $K^0(740\text{ K})$  en fonction de la pression totale  $P$  et de  $\alpha$ , rapport entre la quantité de dioxygène ayant réagi et la quantité de dioxygène initiale. Calculer la pression totale  $P$  nécessaire pour obtenir une valeur  $\alpha = 0,45$ .

### **II.3/ Titrage d'une solution d'acide sulfurique**

#### **II.3.1/ Titrage pH-métrique et conductimétrique**

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide dont la première acidité est forte.

**II.3.1.1 /** L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98% en masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de masse volumique  $1,84\text{ g.cm}^{-3}$ . Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

**II.3.1.2/** Un volume  $V_0 = 5,0\text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec  $10\text{ mL}$  d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 0,5\text{ mol.L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie.

Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?

**II.3.1.3/** Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ?

Justifier avec soin votre réponse.

**II.3.1.4/** Une simulation de ce titrage est donnée sur la figure ci-dessous. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes :  $\text{pH} = f(V)$ ,  $\%[\text{HSO}_4^-] = g(V)$  et  $\%[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$ .

**II.3.1.5/** En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ .

**II.3.1.6/** A partir de l'équivalence, trouver la concentration molaire  $C_A$  de l'acide sulfurique titré.

**II.3.1.7/** Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.

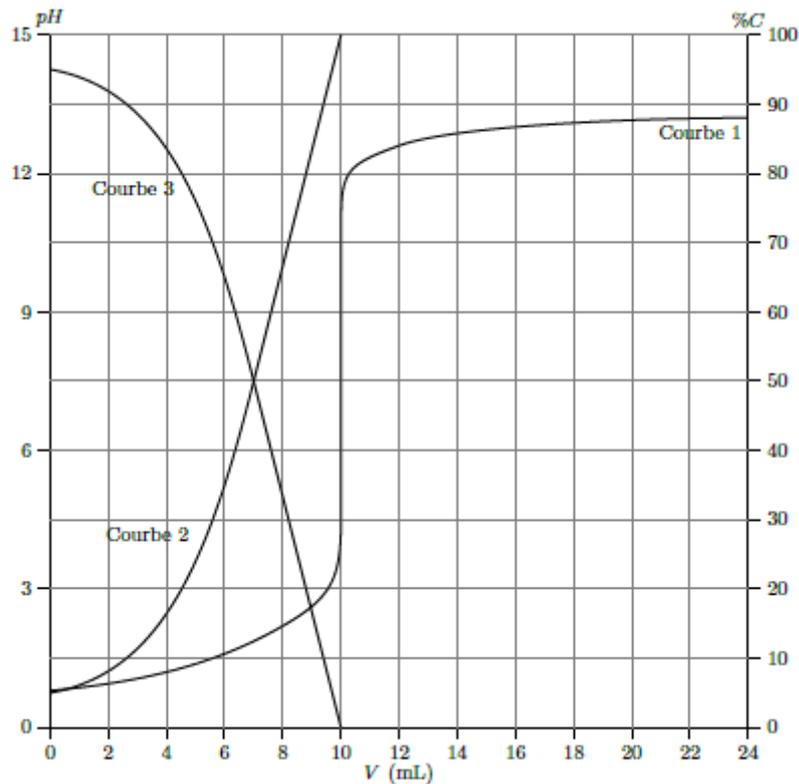
**II.3.1.8/** Ce titrage est également réalisé par conductimétrie. Les conditions expérimentales sont identiques. Décrire le fonctionnement d'une cellule conductimétrique.

**II.3.1.9/** Le conductimètre doit-il être étalonné ? Justifier.

**II.3.1.10/** En supposant que l'effet de la dilution peut être négligé, représenter l'allure du graphique  $\sigma = f(V)$  ( $V$  désignant le volume de soude versé). Indiquer, pour chaque partie du graphique, la réaction prépondérante associée et justifier les changements de pente en utilisant les valeurs des conductivités ioniques molaires fournies dans les données. On supposera ici que les deux réactions sont successives.

**II.3.1.11/** Combien de volumes équivalents détecte-t-on ? Déterminer ces volumes équivalents.

**II.3.1.12/** Comparer les deux méthodes : titrage pH-métrique et titrage conductimétrique.



**II.3.2/ Titrage d'un mélange d'acides : acide sulfurique et dioxyde de soufre dissout dans l'eau**

On réalise maintenant le titrage de  $V_0 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire  $C_1$  et du dioxyde de soufre dissout ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  encore noté  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) à la concentration molaire  $C_2$  par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On réalise deux titrages :

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour  $V_{E1} = 20 \text{ mL}$ .
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour  $V_{E2} = 32 \text{ mL}$ .

**II.3.2.1/** Sur un axe de pH, faire apparaître tous les couples acido-basiques mis en jeu dans ce titrage, ainsi que leur  $\text{pK}_A$ .

**II.3.2.2/** Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

**II.3.2.3/** Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.

**II.3.2.4/** En déduire les valeurs des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  des deux acides titrés.

## DONNÉES

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H	Fe	Mn	N	O	P	S
Numéro atomique	1	26	25	7	8	15	16
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,0	55,8	54,9	14,0	16,0	31,0	32,1

## Données thermodynamiques à 298K

Espèce	$pK_s$
FeS	17,2
MnS	9,6
Couple	$pK_A$
$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	7,0
$\text{HS}^-/\text{S}_2^{2-}$	13,0
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	1,9
$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$	2,0
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	7,6
Ion	$\lambda^0 (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Na}^+$	5,01
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,99
$\text{HSO}_4^-$	5,20
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	8,00
$\text{HO}^-$	19,92

Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme basique	$pK_A$
Rouge de métracrésol	Rouge	Jaune	1,7
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,2

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

$$2,3 \frac{RT}{F} \approx 0,059 \text{ V}$$

## Enthalpies standards de formation

$$\Delta_f H^0(\text{SO}_2(\text{g})) = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{SO}_3(\text{g})) = -395,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Entropies molaires standard

$$S^0(\text{SO}_2(\text{g})) = 248,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{SO}_3(\text{g})) = 256,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{O}_2(\text{g})) = 205,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$