Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2003, filière PSI

Physique-chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Physique, première partie : générateur d'ultrasons, oscillateur
- Physique, deuxième et troisième parties : ondes sonores et influence de la viscosité
- Physique, quatrième partie : diffraction des ultrasons et directivité
- Physique, cinquième partie : filtrage d'un signal sonore
- Chimie, partie I : la lampe à carbure
- Chimie, partie II : les feux d'artifice

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/psi/2003/physique-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PSI

PHYSIQUE 2

Durée : 4 heures

Les calculatrices sont autorisées.

***

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler 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.

***

L'épreuve comporte un problème de physique et un problème de chimie. Les candidats traiteront les deux problèmes dans l'ordre de leur choix et les rédigeront de façon séparée.

Durées approximatives : physique - 2 heures
chimie - 2 heures

PROBLEME DE PHYSIQUE

ONDES SONORES ET ULTRASONORES
(PRODUCTION, PROPAGATION, DIFFRACTION ET FILTRAGE)

Le sujet comporte cinq parties qui peuvent être traitées indépendamment. La première et la deuxième partie comportent des questions pouvant également être traitées indépendamment.

PREMIERE PARTIE

GENERATEUR D'ULTRASONS : OSCILLATEUR

Pour générer des ultrasons, on utilise une plaquette de matériau piézoélectrique dont deux faces opposées sont métallisées. On applique une tension périodique électrique, de fréquence f, entre les surfaces métallisées. Pour une certaine valeur de la fréquence f_0, la plaquette rentre en résonance mécanique. Les vibrations de la plaquette (de même fréquence f_0) sont ensuite communiquées au fluide qui l'entoure et génèrent des ondes ultrasonores.

On se propose d'étudier d'abord le comportement électrique de la plaquette piézoélectrique, assimilable au dipôle MN de la figure 1, puis de s'intéresser à la façon dont

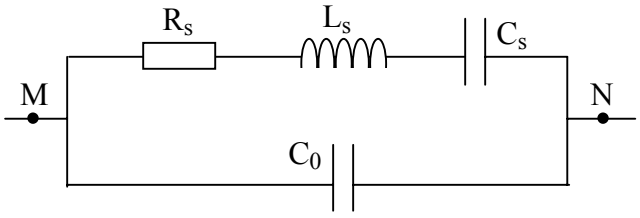


figure 1

Tournez la page S.V.P.

on peut réaliser, à l'aide de la plaquette, un oscillateur dans le domaine des fréquences ultrasonores.

1.1. Etude simplifiée : on néglige d'abord les phénomènes dissipatifs (dissipation de puissance) représentés par la résistance R_s. Le schéma électrique équivalent de la plaquette piézoélectrique est alors celui de la figure 2.

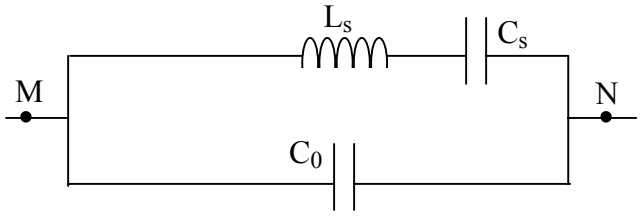


figure 2

1.1.1. L'impédance $\underline{Z_p}$ de la plaquette est de la forme $\underline{Z_p} = jX$. Montrer que X peut se mettre sous la forme : $X = -\dfrac{1-\dfrac{\omega^2}{\omega_s^2}}{C\omega\left(1-\dfrac{\omega^2}{\omega_p^2}\right)}$

On précisera les valeurs des pulsations ω_s et ω_p et du coefficient C.

1.1.2. Pour la plaquette utilisée, les éléments du schéma électrique équivalent sont les suivants :

$L_s = 1000$ H ; $C_s = 0{,}4$ pF ; $C_0 = 60$ pF.

Donner les valeurs des pulsations ω_s et ω_p et de l'écart relatif $(\omega_s - \omega_p)/\omega_s$.

1.1.3. Quels phénomènes physiques empêchent l'impédance de prendre des valeurs nulle ou infinie ?

1.2. On prend en compte maintenant les phénomènes dissipatifs : on considère le montage de la figure 1 avec $R_s = 10\ \Omega$.

Montrer que compte-tenu des valeurs numériques, le schéma électrique équivalent se réduit, pour des fréquences voisines de $f_s = \dfrac{1}{2\pi\sqrt{L_s C_s}}$ au schéma simple de la figure 3 (circuit $R_sL_sC_s$ série).

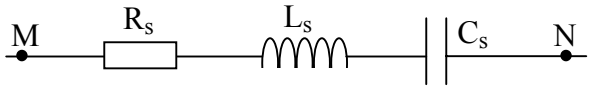
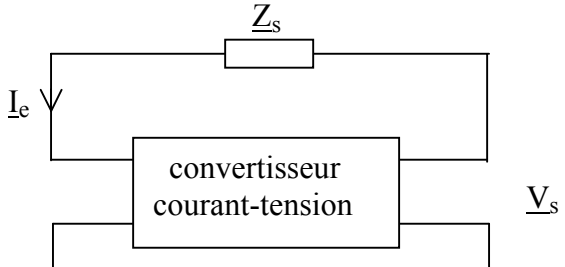
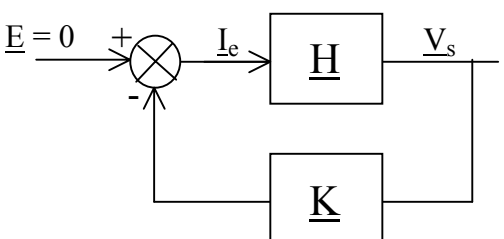


figure 3

1.3. Oscillateur à résonance série.

On souhaite réaliser un oscillateur délivrant une tension sinusoïdale de fréquence f_s. Le montage de principe est celui de la figure 4. **$\underline{Z_s}$ est l'impédance du circuit $R_sL_sC_s$ série**. Le « convertisseur » est un convertisseur courant-tension idéal (impédances d'entrée et de sortie nulles, fonction de transfert **$\underline{A}$ = $\underline{Vs}$ / $\underline{Ie}$ = A réelle**).





1.3.1. Le montage de la figure 4 peut être représenté par le système bouclé de la figure 5 pour lequel l'entrée E est nulle. Donner les expressions des fonctions de transfert H (de la chaîne directe) et K (de la chaîne de retour).

1.3.2. Quelle relation doivent vérifier H et K pour que le système bouclé fonctionne en oscillateur (i_e et v_s sinusoïdales) ?

1.3.3. Quelle relation existe alors entre A et Z_S ?
Déterminer la valeur correspondante A_0 de A, ainsi que la fréquence d'oscillation.

1.3.4. Que se passe-t-il si $|A| > A_0$?

DEUXIEME PARTIE

GENERALITES SUR LES ONDES SONORES

On étudie la propagation des ondes sonores dans l'air, initialement au repos, assimilé à un gaz parfait subissant des transformations isentropiques.

On note P, ρ et $\vec{v}$ la pression, la masse volumique et le vecteur vitesse en un point de l'air.

On rappelle la définition du coefficient de compressibilité isentropique de l'air (que l'on supposera constant) :

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_S \quad .$$

On néglige les effets de la pesanteur. De plus, l'air, supposé parfait, est non visqueux.

L'étude est menée dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen.

2.1. Soit une particule de fluide de volume $d\tau = dx.dy.dz$.
Montrer que la résultante des forces de pression exercées sur la particule par le fluide situé à l'extérieur de l'élément $d\tau$ s'écrit : $\overrightarrow{df} = -\overrightarrow{grad}\ P.d\tau$.

2.2. L'équation d'Euler s'écrit : $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v}.\overrightarrow{grad}\right)\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{grad}\ P$ (**relation (1)**).

Que représente le premier membre de cette équation (on veillera à la précision de la réponse) ?

2.3. ρ et $\vec{v}$ (masse volumique et vitesse) satisfont également la relation (2) suivante :

Tournez la page S.V.P.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \qquad \textbf{(relation (2)}).$$

Que traduit cette relation ?

2.4. En l'absence d'ondes sonores, on a : $\vec{v} = \vec{0}$, $P = P_0$, $\rho = \rho_0$.

En présence d'ondes sonores, on obtient : $\vec{v} \neq \vec{0}$, $P = P_0 + p$, $\rho = \rho_0 + \mu$

où p est la surpression acoustique et μ la variation de masse volumique.

$\vec{v}$, p et μ ont en tout point du fluide une valeur moyenne nulle et sont considérés comme des infiniment petits ainsi que leurs dérivées spatiales et temporelles.

Dans toute la suite, on se place dans l'approximation acoustique. Cela signifie que tous les calculs seront menés à l'ordre 1 des infiniment petits, ce qui permettra d'obtenir des équations linéaires.

Que deviennent les deux équations (1) et (2) dans cette approximation ?

2.5. Justifier la relation : $\mu = \rho_0 . \chi_S . p$ **(relation (3)**).

2.6. On rappelle que $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}\, f) = \Delta f$, f désignant une fonction scalaire et Δ l'opérateur laplacien.

2.6.1. Montrer que la surpression vérifie l'équation de propagation (tridimensionnelle) de d'Alembert.

2.6.2. Donner l'expression de la vitesse de propagation du son, notée c («célérité du son »).

2.7. On étudie la propagation d'une onde sonore dans l'air qui remplit un long cylindre d'axe Ox et de section S constante. On considère que l'onde est plane, progressive, sinusoïdale et qu'elle se propage selon Ox dans le sens des x croissants (x > 0).
On pose, en notation complexe :

$\underline{p(x,t)} = p_0 \exp(j(\omega t - kx)) = \underline{p_0} \exp(j(\omega t - kx))$ pour la surpression (complexe) instantanée, et

$\underline{\vec{v}(x,t)} = \underline{v(x,t)}\, \vec{u}_x = v_0 \exp(j(\omega t - kx - \phi)) . \vec{u}_x = \underline{v_0} \exp(j(\omega t - kx)) . \vec{u}_x$ pour la vitesse (complexe) instantanée.

Dans ces expressions, k est supposé réel (et non pas complexe).

2.7.1. Etablir la relation entre k et ω.

2.7.2. Exprimer $\underline{p(x,t)}$ en fonction de $\underline{v(x,t)}$, ρ_0 et c (c : célérité du son). En déduire la valeur de ϕ.

2.7.3. On définit l'impédance acoustique d'un milieu par la relation $\underline{Z} = Z = \underline{p(x,t)} / \underline{v(x,t)}$.
Exprimer Z en fonction de ρ_0 et c (on vérifiera que $\underline{Z}$ est réelle).

2.7.4. Application numérique : on veut calculer la valeur de Z pour l'air à 20°C, à pression usuelle $P_0 = 10^5$ Pa. L'air est assimilé à un gaz parfait diatomique ($\gamma = 7/5$).
Données numériques :
- masse molaire de l'air : 29.10^{-3} kg.mol^{-1}

- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

a) Etablir la relation liant χ_S à P_0 .

b) Calculer χ_S , c (célérité) et Z (on prendra le $kg.m^{-2}.s^{-1}$ comme unité de Z).

2.7.5. Dans le cas d'une onde régressive (se propageant dans le sens des x décroissants), que deviennent :

a) les expressions de $\underline{v(x,t)}$ et $\underline{p(x,t)}$

b) l'expression de l'impédance acoustique que l'on notera $Z_r = \underline{p(x,t)} \ / \ \underline{v(x,t)}$?

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE DE LA VISCOSITE DE L'AIR

En réalité, à cause de la viscosité de l'air, le son est absorbé au cours de sa propagation. On suppose que l'onde se propage suivant la direction Ox. On admet que la surpression p(x,t) vérifie alors l'équation de propagation suivante :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 . \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \beta . \frac{\partial^3 p}{\partial x^2 \partial t}$$

dans laquelle c et β sont des constantes (avec β proportionnel à la viscosité de l'air) .

On considère que l'émetteur émet une onde sinusoïdale de pulsation ω et que β vérifie :

$$\beta.\omega << c^2 .$$

On cherche pour la surpression complexe une solution de la forme $\underline{p(x,t)} = p_0 . \exp(j(\omega t - \underline{k}.x))$ avec $\underline{k}$ complexe : $\underline{k} = k_1 - jk_2$ (k_1 et k_2 réels positifs).

3.1. Exprimer k_1 et k_2 en fonction de β, c et ω en faisant les approximations qui s'imposent.

3.2. Donner l'expression <u>réelle</u> p(x,t) de la surpression.

3.3. Donner l'expression de la vitesse de phase v_ϕ . Y-a-t-il dispersion ?

3.4. Si on utilise des ultrasons dans l'air, quelle gamme de fréquences est-il préférable d'utiliser pour limiter leur atténuation au cours de la propagation ?

QUATRIEME PARTIE

DIFFRACTION DES ULTRASONS. DIRECTIVITE DE LA SOURCE ULTRASONORE

On veut émettre des ultrasons de fréquence 40 kHz dans l'air. L'onde progressive, se propageant suivant les x croissants est supposée plane. Elle rencontre une ouverture rectangulaire de largeur a = 1 cm suivant Oy et de longueur b grande devant a suivant Oz (figure 6).

Tournez la page S.V.P.

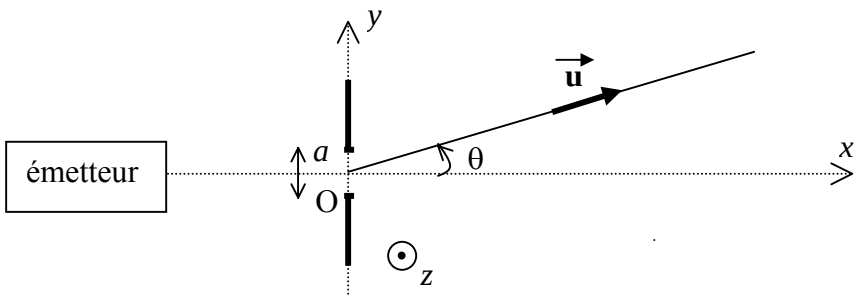


figure 6

On admettra que les raisonnements utilisés pour la diffraction des ondes lumineuses s'appliquent à celle des ondes sonores.

4.1. Quelle est la longueur d'onde λ de l'onde ultrasonore ?

4.2. Enoncer le principe d'Huygens-Fresnel.

4.3. Pourquoi peut-on ne considérer le phénomène de diffraction que dans le plan 0xy ?

4.4. Exprimer l'intensité acoustique $I(\theta)$ dans la direction $\vec{u}$ formant un angle θ avec l'axe Ox en fonction de I_0, intensité acoustique pour $\theta = 0$ (on considérera ici que l'intensité acoustique $I(\theta)$ est représentée par le carré de l'amplitude de l'onde diffractée dans la direction θ).

4.5. Tracer l'allure de la courbe $I(\theta)/I_0$ en fonction de $\sin\theta$ (on pourra tracer l'allure sans avoir répondu à la **question 4.4.**) .

4.6. Soit θ_0 l'angle correspondant au premier minimum de la courbe. On considère que la partie « utile » du signal ultrasonore émis se situe dans l'intervalle $[-\theta_0 , +\theta_0]$.
Donner l'expression de θ_0 et calculer sa valeur.
Peut-on considérer que la source ultrasonore est directive ?

CINQUIEME PARTIE

FILTRAGE D' UN SIGNAL SONORE

On quitte le domaine des ultrasons. Pour analyser les composantes fréquentielles d'un signal sonore (analyse des phonèmes du langage par exemple), on utilise un transducteur (microphone) qui convertit le signal en une tension v_e puis un **filtre passe-bande** qui extrait les composantes sinusoïdales de v_e de fréquences voisines d'une fréquence f_0 donnée.

On note v_s la tension de sortie du filtre. Le filtre est un circuit linéaire dont la fonction de transfert s'écrit :

$$\underline{F}(j\omega) = \frac{\underline{v_s}}{\underline{v_e}} = \frac{F_0}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)} \quad .$$

On se propose de déterminer les caractéristiques F_0, Q et ω_0 du filtre à partir des oscillogrammes obtenus en régime périodique pour une tension d'entrée v_e rectangulaire pour deux valeurs de fréquences.

On rappelle la décomposition en série de Fourier de $v_e(t)$ dans le cas où $v_e(t)$ est périodique de période T avec :

- pour $0 \leq t < T/2$: $v_e(t) = V_0$
- pour $T/2 \leq t < T$: $v_e(t) = 0$:

$$v_e(t) = V_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \sin\left((2k+1)\,\omega_1 t\right) \right) \text{ avec } \omega_1 = \frac{2\pi}{T}$$

Première expérience (oscillogramme de la figure 7):

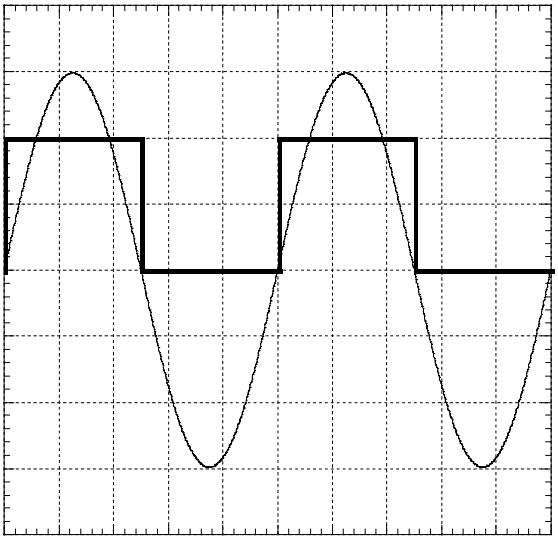


figure 7

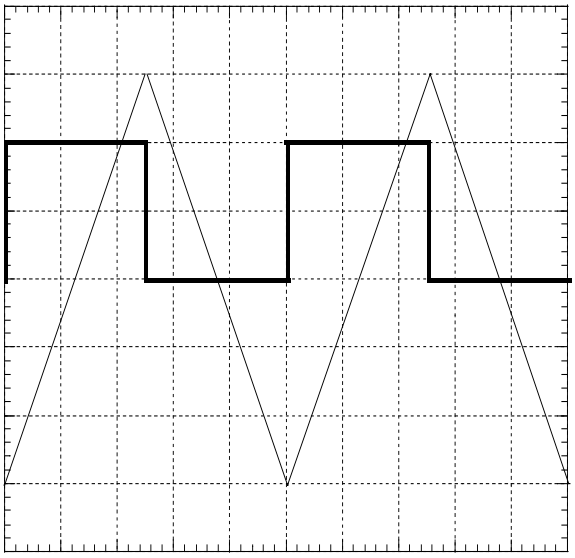
- voies 1 et 2 en position DC

- base de temps : 50 µs par carreau

- sensibilités :
  - voie 1 (en gras) : 0,5 V par carreau
  - voie 2 : 2 V par carreau

Dans cette expérience :
- la tension v_s obtenue est quasi-sinusoïdale
- si on augmente la fréquence de v_e par rapport à la valeur correspondant à cet oscillogramme, on constate que l'amplitude de v_s diminue
- si, par rapport à cette même fréquence, on diminue légèrement la fréquence de v_e , on constate que l'amplitude de v_s diminue également.

Deuxième expérience (oscillogramme de la figure 8):



- voies 1 et 2 en position DC.

- base de temps : 5 µs par carreau

- sensibilités :
  - voie 1 (en gras) : 2 V par carreau
  - voie 2 : 0,2 V par carreau

Tournez la page S.V.P.

figure 8

Dans ce qui suit, on ne demande pas de calculs d'incertitudes mais les mesures devront être faites avec soin (tous les résultats devront être obtenus avec une incertitude relative inférieure à 10 %).

5.1. Pourquoi, dans chaque expérience, la tension de sortie v_s ne comporte-t-elle pas de composante continue contrairement à la tension d'entrée v_e ?

5.2. Première expérience : pourquoi peut-on obtenir une tension de sortie v_s quasi-sinusoïdale alors que la tension v_e est rectangulaire ?

5.3. Déduire de l'oscillogramme de la première expérience et du commentaire qui l'accompagne :
a) la pulsation ω_0 ,
b) la valeur de F_0 .

5.4. Dans la deuxième expérience, v_s est triangulaire alors que v_e est rectangulaire. Le filtre a un comportement intégrateur.

a) Donner l'expression approchée de $\underline{F}(j\omega)$ dans le domaine de fréquence correspondant à la deuxième expérience.

b) En utilisant l'oscillogramme de la deuxième expérience, déterminer, en justifiant précisément la méthode utilisée, le rapport $F_0\,\omega_0 / Q$ (on se souviendra – cf. question 5.1. – que la composante continue de v_e n'est pas intégrée).
En déduire la valeur de Q.

Fin du problème de physique

PROBLÈME DE CHIMIE

CHIMIE ET LUMIÈRE

Le présent problème concerne la génération de lumière par des réactions chimiques et utilise comme exemples la combustion de l'acétylène dans la lampe à carbure et la mise en œuvre des feux d'artifices. Toutes les données numériques relatives aux différentes questions de ce problème sont regroupées en fin d'énoncé (§ III). Les candidats sont encouragés à fournir des réponses argumentées mais concises ; les résultats numériques seront clairement identifiés.

I. La « lampe à carbure »

D'un emploi courant dans les mines jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la lampe à acétylène, souvent appelée « lampe à carbure » n'est plus utilisée aujourd'hui que par les spéléologues. Son principe consiste à produire de l'éthyne gazeux C_2H_2 (encore couramment appelé acétylène) par réaction du carbure de calcium CaC_2 solide avec l'eau à température ordinaire. L'acétylène produit est alors enflammé à la sortie de la lampe et brûle dans l'air ; cette combustion génère de la lumière blanche.

I.1. Obtention de l'acétylène

Question 1 (Q1) : Ecrire et équilibrer le bilan de la réaction du carbure de calcium avec l'eau (le produit solide de cette réaction est le dihydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou « chaux éteinte »).

Q2 : Quelle masse d'éthyne peut produire une charge de 200 g de carbure ? A quel volume gazeux cette masse correspond-elle dans des conditions habituelles de fonctionnement en grotte (Pression atmosphérique normale, T = 8°C) ?

Q3 : Quelle est la formule développée de l'éthyne ? La longueur de la liaison carbone-carbone de l'éthyne gazeux peut être évaluée en déterminant celle de l'anion dicarbure C_2^{2-} qui est la plus courte distance carbone-carbone dans le carbure de calcium solide. Cet anion est, en effet, le précurseur direct de l'éthyne.

Tournez la page S.V.P.

La maille cristalline élémentaire du carbure de calcium est un prisme droit à base carrée (système cristallin quadratique). Observer sa représentation en projection orthogonale selon Oy (Figure 1 et Tableau 1) et calculer la masse volumique du carbure de calcium.

Q4 : Déterminer à quel(s) atome(s) de carbone (A à F) correspond chacune des positions atomiques (*C1* à *C4*). Quels sont les atomes de carbone les plus proches ? En déduire la plus courte distance C–C.

Q5 : Les ouvrages de cristallographie présentent souvent une « pseudo-maille presque cubique » pour CaC_2. Cette pseudo-maille, quadratique en fait, est construite sur la diagonale de la face xOy de la maille élémentaire. En utilisant une projection cotée sur le plan xOy, représenter l'arrangement des ions Ca^{2+} de cette pseudo-maille. Quel type d'arrangement est mis en lumière ?

Q6 : On connaît les longueurs des liaisons carbone-carbone de l'éthane et de l'éthène. Justifiez pourquoi elles sont plus élevées que celle de l'éthyne.

Q7 : Le dihydroxyde de calcium est une substance peu soluble dans l'eau et sa formation, dans la lampe à carbure, génère une suspension blanche, fortement basique, appelée « lait de chaux », dont on souhaite calculer le pH. Dans un premier temps, on considérera que le dihydroxyde de calcium est une monobase forte et on calculera le pH du lait de chaux à 298 K dans cette hypothèse.

Q8 : En fait, la libération partielle du deuxième anion hydroxyde est susceptible d'intervenir et le pH de la suspension de lait de chaux doit être un peu plus élevé que celui calculé en Q7. Déterminer le pH du lait de chaux en prenant en compte cette seconde basicité de $Ca(OH)_2$ et conclure sur l'intérêt de cette prise en compte (on supposera que la solubilité totale de la chaux est inchangée).

Q9 : L'impureté principale du carbure de calcium industriel est le phosphure de calcium Ca_3P_2 dont la réaction avec l'eau génère un composé gazeux toxique, la phosphine PH_3. Quelle est la formule de la phosphine selon Lewis ? Donner une représentation perspective de cette molécule en vous aidant de la théorie VSEPR. Préciser par une inéquation la valeur d'un angle caractéristique.

I.2. Combustion de l'acétylène

Q10 : La combustion complète de l'éthyne, utilisée pour générer la lumière, produit du dioxyde de carbone et de l'eau. On souhaite montrer que cette transformation est totale en calculant sa constante d'équilibre à la température de 1 500 K. On utilisera l'approximation d'Ellingham dont on rappellera le postulat et on l'appliquera pour calculer successivement à partir des données fournies en fin d'énoncé :

- l'enthalpie de formation de l'eau gaz à 1 500 K,
- la variation d'enthalpie associée à la combustion de l'éthyne à 1 500 K,
- la variation d'entropie associée à l'ébullition de l'eau à 373 K,
- l'entropie de l'eau gaz à 1 500 K,
- la variation d'enthalpie libre associée à la combustion de l'éthyne à 1 500 K,
- la constante d'équilibre recherchée.

Conclure.

Q11 : Quelle variation de température provoque une augmentation d'un facteur 10 de cette constante d'équilibre ?

II. Les feux d'artifice

La lumière émise par les feux d'artifice est générée par la température élevée résultant du dégagement de chaleur de réactions entre des solides. Ces réactions sont de type redox, fortement exothermiques. Un feu d'artifice contient au minimum un oxydant fort, le plus souvent un anion (nitrate, chlorate ou perchlorate) et un réducteur puissant, généralement un corps pur élémentaire (carbone, soufre, aluminium, zinc).

Q12 : Quel est le nom du perchlorate de potassium $KClO_4$ en nomenclature chimique systématique ? Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans ce composé ?

Q13 : Ecrire et équilibrer le bilan de la réaction explosive du perchlorate de potassium avec l'aluminium, qui fournit de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et du chlorure de potassium KCl.

Q14 : Les feux d'artifice contiennent souvent du perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4, matière qui explose spontanément par élévation de température car elle possède à la fois l'oxydant (ClO_4^-) et le réducteur (NH_4^+) d'une réaction très exothermique. Ecrire et équilibrer le bilan de cette réaction de décomposition spontanée qui fournit les produits suivants : HCl, $HClO_4$, N_2 et H_2O. Pour équilibrer, on remarquera que le seul réactif est NH_4ClO_4 et on comparera l'évolution, au cours de la réaction, des nombres d'oxydation des éléments de ce composé qui subissent une oxydation ou une réduction.

Q15 : Les couleurs rouge et verte fréquemment employées dans les feux d'artifices sont produites par le retour à l'état fondamental d'atomes de strontium et de baryum excités par la température élevée de la combustion. On désignera par [Kr] la structure électronique de l'atome de krypton, le gaz inerte précédant le strontium. Expliciter cette structure électronique, puis exprimer celle de l'atome de strontium ainsi que celle de l'atome de baryum à partir de [Kr]. Que constate-t-on ? Pourquoi l'atome qui suit le baryum dans la classification périodique des éléments n'a-t-il pas la même structure électronique que celui qui suit le strontium ?

Tournez la page S.V.P.

Q16 : La couleur bleue des feux d'artifices a été réalisée initialement en y ajoutant du chlorure cupreux CuCl. Ce composé se conservant difficilement, les artificiers lui préfèrent aujourd'hui un mélange de sulfate de cuivre et de polychlorure de vinyle (PVC) en poudre, ce polymère apportant le chlore nécessaire. Représenter une portion de la chaîne d'un PVC atactique.

Q17 : La polymérisation du chlorure de vinyle $H_2C=CHCl$ s'effectue plus facilement par voie anionique que par voie cationique. Ecrire les trois étapes d'une telle polymérisation anionique, en précisant le mécanisme (mouvements électroniques représentés par des flèches) :

1. Initiation, à partir de l'anion amidure NH_2^-, créant l'anion monomère,
2. Propagation, conduisant à l'allongement de la chaîne carbonée,
3. Rupture (ou terminaison), réalisée par ajout de HCl, stoppant l'allongement de la chaîne.

Q18 : Déduire de ce mécanisme la raison de la grande facilité de la polymérisation anionique par rapport à la polymérisation cationique.

III. DONNEES :

Numéros atomiques :

H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; P : 15 ; Cl : 17 ; K : 19 ; Ca : 20 ; Kr : 36 ; Sr : 38 ; Ba : 56.

Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) :

H = 1,0 ; C = 12,0 ; O = 16,0 ; Ca = 40,0.

Constante des gaz parfaits :

$R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Nombre d'Avogadro :

$N = 6{,}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K ($\Delta_f H°_{298}$ en $kJ.mol^{-1}$) :

C_2H_2 : + 227,40 ; CO_2 : – 393,51 ; H_2O : – 285,83.

Entropies standard à 298 K ($S°_{298}$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

C_2H_2 : 200,93 ; O_2 : 205,15 ; CO_2 : 213,77 ; H_2O : 69,95.

Enthalpie de vaporisation de l'eau à 373 K :

$\Delta_{vap}H°_{298} = 44{,}00\ kJ.mol^{-1}$

Solubilité dans l'eau du dihydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ à 298 K :

$s = 1{,}6\ g.L^{-1}$

Constante d'équilibre à 298 K :

$\rightleftarrows$

$CaOH^+$ $Ca^{2+} + OH^-$ $K_b = 10^{-1,3}$

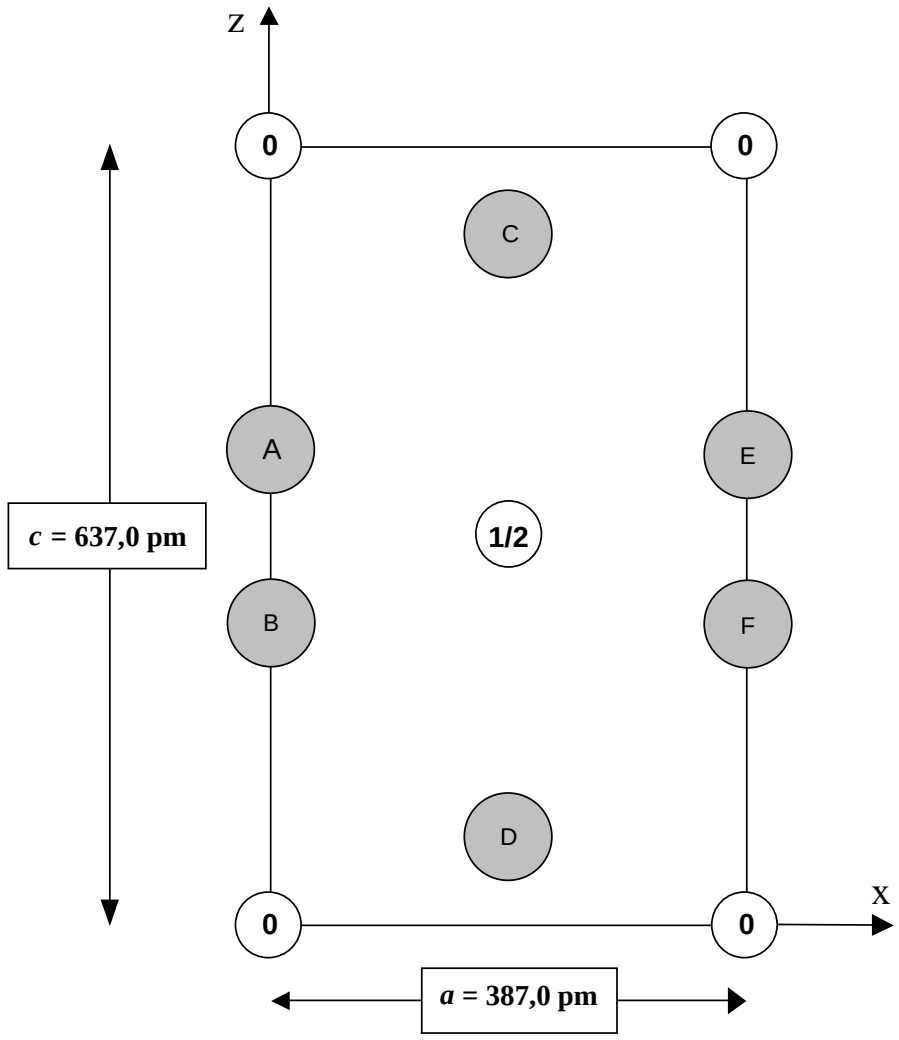


Fig. 1 : Représentation de la maille du carbure de calcium en projection orthogonale sur le plan xOz. La cote des ions calcium selon l'axe Oy perpendiculaire à la figure, exprimée en fraction du paramètre de maille *a*, est inscrite dans le cercle correspondant (par souci de clarté, on n'a pas indiqué la cote 1 dans les cercles des atomes se trouvant à cette cote).
Les atomes de carbone constituant les ions carbure C_2^{2-} (notés A à F dans les cercles gris) ont des positions particulières dont les coordonnées sont fournies dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Cordonnées (en fraction du paramètre de maille *a* selon Ox et Oy ou *c* selon Oz) des atomes de carbone *C1* à *C4* de la maille du carbure de calcium.

	C1	*C2*	*C3*	*C4*
x	0	½	0	½
y	0	½	0	½
z	0,406	0,906	0,594	0,094

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oscillateurs électroniques
- Régime sinusoïdal forcé
- Notation complexe, régime sinusoïdal forcé et fonctions de transfert
- Propagation d'un signal
- Dynamique des fluides visqueux
- Filtrage linéaire
- Trigonométrie et signaux sinusoïdaux
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/psi