MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR. SEPTEMBRE 2006
ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Concours d'accès à l'Ecole Normale Supérieure.
MP : Première épreuve de mathématiques.

On désigne par I un intervalle de $\mathbb{R}$ et J un segment inclus dans I.
L'espace vectoriel $\mathbb{R}^d$ sera aussi identifié à l'espace vectoriel $M_{d,1}(\mathbb{R})$ des matrices réelles à d lignes et une colonne.
On notera $\|\ \|$ la norme euclidienne sur $\mathbb{R}^d$.
On désigne par $M_d(\mathbb{R})$ l'espace vectoriel des matrices carrées réelles et d'ordre d.
On pose, pour $M \in M_d(\mathbb{R})$

$$|||M||| = \sup\left\{\frac{\|MX\|}{\|X\|} \ , \ X \in \mathbb{R}^d \setminus \{0\}\right\}$$

Partie 1

Soit $t_0 \in I$, $\xi \in \mathbb{R}^d$ et

$$A : I \longrightarrow M_d(\mathbb{R}) \ , \ t \longmapsto A(t) \quad , \quad b : I \longrightarrow \mathbb{R}^d \ , \ t \longmapsto b(t)$$

deux applications continues sur l'intervalle I.
On considère la suite (X_n) de fonctions $X_n : I \longrightarrow \mathbb{R}^d$ définie par $X_0 \equiv 0$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$, $t \in I$

$$X_{n+1}(t) = \xi + \int_{t_0}^{t} (A(s)X_n(s) + b(s))ds$$

1) Montrer que les applications X_n sont continues sur I.
2) Montrer que $M \longmapsto |||M|||$ est une norme sur $M_d(\mathbb{R})$ et que

$$\|MX\| \leq |||M||| \, \|X\|$$

pour tout X dans $\mathbb{R}^d$.
3) Montrer qu'il existe une constante $c > 0$ telle que, pour tout $n \in \mathbb{N}^*$ et $t \in J$,

$$\|X_{n+1}(t) - X_n(t)\| \leq c\frac{|t - t_0|^n}{n!} \sup\{\|X_1(t) - X_0(t)\| \ , \ t \in J\}$$

4) En déduire que la suite (X_n) converge uniformément sur tout segment inclus dans I vers une application $X : I \longrightarrow \mathbb{R}^d$.
5) Montrer que l'application X est de classe C^1 et qu'elle vérifie

$$X(t_0) = \xi \ \text{ et } \ X'(t) = A(t)X(t) + b(t) \ , \ t \in I \qquad (1)$$

6) Soit Y une autre solution de (1). Montrer que

$$\|X(t) - Y(t)\| \leq c\int_{t_0}^{t} \|X(s) - Y(s)\| \, ds \ , \ t \geq t_0 \ , \ t \in J$$

7) En déduire que (1) admet une unique solution de classe C^1 sur I.

Partie 2

Soit $A : I = [0, \infty[\longrightarrow M_d(\mathbb{R})$, $t \longmapsto A(t)$ une application continue vérifiant, pour tout $X \in \mathbb{R}^d$ et $t \geq 0$,

$$ {}^tX\ A(t)\ X \geq 0$$

On désigne par S l'espace vectoriel des fonctions $X : [0, \infty[\longrightarrow \mathbb{R}^d$, de classe C^2 et vérifiant

$$X''(t) = A(t)X(t) \quad , \quad t \geq 0$$

1) Soit $v \in \mathbb{R}^d$. Montrer qu'il existe une fonction unique X_v dans S telle que

$$X_v(0) = v \quad \text{et} \quad X_v'(0) = v$$

2) Montrer que si $X \in S$, l'application

$$\varphi : [0, \infty[\longrightarrow \mathbb{R} \quad , \quad t \longmapsto \varphi(t) = \|X(t)\|^2$$

est convexe.

3) En déduire que si $v \neq 0$ alors $\lim\limits_{t \to +\infty} \|X_v(t)\| = +\infty$..

4) Montrer que si $\alpha > 0$, l'application

$$\Phi : S \longrightarrow \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d \quad , \quad X \longmapsto (X(0),\ X(\alpha))$$

est un isomorphisme d'espaces vectoriels.

5) Soit $a \in \mathbb{R}^d$ et $m \in \mathbb{N}^*$. Montrer qu'il existe un unique élément $Y_{m,a}$ de S tel que

$$Y_{m,a}(0) = a \quad \text{et} \quad Y_{m,a}(m) = 0$$

6) Montrer que pour tout $m \in \mathbb{N}^*$ et $t \in [0, m]$, on a $\|Y_{m,a}(t)\| \leq \|a\|$.

7) On pose pour $X \in S$

$$\|X\|_1 = \|X(0)\| + \|X(1)\| \quad \text{et} \quad \|X\|_2 = \sup\{\|X(t)\| \quad , \quad t \in J\}$$

Montrer qu'on définit ainsi deux normes sur S.

8) En déduire que l'on peut extraire de la suite $(Y_{m,a})_m$ une sous-suite convergeant, uniformément sur tout compact de $[0, \infty[$, vers un élément Y_a de S tel que $Y_a(0) = a$ et $t \longmapsto \|Y_a(t)\|$ décroît sur $[0, \infty[$.

9) Montrer que l'ensemble $E_1 = \{X_v \ ; \ v \in \mathbb{R}^d\}$ est un sous-espace de S isomorphe à $\mathbb{R}^d$.

10) Soit $(e_1, \ \ldots, \ e_d)$ la base canonique de $\mathbb{R}^d$ et E_2 le sous-espace de S engendré par $Y_{e_1}, \ \ldots, \ Y_{e_d}$. Montrer que $S = E_1 \oplus E_2$.

11) Montrer que

11a) $X \in E_1 \setminus \{0\} \Longrightarrow \lim\limits_{t \to +\infty} \|X(t)\| = +\infty$.

11b) $X \in E_2 \Longrightarrow X$ est bornée sur $[0, \infty[$.

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Ecole Normale Supérieure — Septembre 2006

Concours d'accès à l'Ecole Normale Supérieure
MP : Deuxième épreuve de Mathématiques
Durée 4h

N.B. *Une grande importance sera accordée à la rigueur du raisonnement, à la clarté de la rédaction et au soin porté à la présentation.*

Exercice. On munit $\mathbb{R}^n$, $n \geq 1$, du produit scalaire euclidien, noté $\langle , \rangle$ et de la norme euclidienne associée, notée $\| \|$. On désigne par $S_n(\mathbb{R})$ l'ensemble des matrices carrées symétriques d'ordre n, à coefficients réels. On identifie une matrice $M \in S_n(\mathbb{R})$ à une application linéaire de $\mathbb{R}^n$ dans $\mathbb{R}^n$ et MX désigne l'image de $X \in \mathbb{R}^n$ par M. On dit que $M \in S_n(\mathbb{R})$ est positive si, pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, $\langle MX,\ X\rangle \geq 0$. On dit que $M \in S_n(\mathbb{R})$ est définie positive si, pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, $X \neq 0$, $\langle MX,\ X\rangle > 0$.

Soit $M \in S_n(\mathbb{R})$ une matrice symétrique. Pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, on pose

$$q_M(X) = \langle MX,\ X\rangle$$

Soit S la sphère unité de $\mathbb{R}^n$: $S = \{X \in \mathbb{R}^n \ / \ \|X\| = 1\}$.

1) Montrer que la restriction de la fonction q_M à la sphère S est bornée et atteint ses bornes.

On pose $\alpha = \inf_{X \in S} q_M(X)$ et $\beta = \sup_{X \in S} q_M(X)$.

On désigne par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ les valeurs propres de M et on pose

$$\lambda_{\min}(M) = \inf_{1 \leq k \leq n} \lambda_k \quad \text{et} \quad \lambda_{\max}(M) = \sup_{1 \leq k \leq n} \lambda_k$$

2) Montrer que $\alpha = \lambda_{\min}(M)$ et que $\beta = \lambda_{\max}(M)$.

3) En déduire les résultats suivants :

a) La matrice M est positive si, et seulement si, $\lambda_{\min}(M) \geq 0$.

b) La matrice M est définie positive si, et seulement si, $\lambda_{\min}(M) > 0$.

c) La matrice M est définie positive si, et seulement si, M est positive et inversible.

Problème

Soit E un espace vectoriel de dimension $n \geq 2$ sur le corps $\mathbb{R}$ des nombres réels. On considère une base $\mathcal{B} = (e_1, e_2, \ldots, e_n)$ de E. On désigne par $M_n(\mathbb{R})$ l'ensemble des matrices carrées d'ordre n à coefficients réels et, pour une matrice $A \in M_n(\mathbb{R})$, on note ϕ_A l'endomorphisme de E dont la matrice dans la base $\mathcal{B}$ est A. On note I la matrice unité de $M_n(\mathbb{R})$.
On rappelle qu'une matrice A est nilpotente s'il existe un entier $p \geq 1$ tel que $A^p = 0$. L'indice de nilpotence d'une telle matrice est le plus petit entier $r \geq 1$ tel que $A^r = 0$.

Notations. On note :
$E_k = \text{Vect}(e_1, e_2, \ldots, e_k)$, si $1 \leq k \leq n$ et $E_0 = \{0\}$.
$\mathcal{N} = \{A \in M_n(\mathbb{R}) \ / \ A \text{ nilpotente}\}$.
$\mathcal{T} = \{A \in M_n(\mathbb{R}) \ / \ A \text{ triangulaire supérieure}\}$.
$\mathcal{U} = \{U \in M_n(\mathbb{R}) \ / \ U - I \in \mathcal{N}\}$.
Pour $A \in \mathcal{N}$, d'indice de nilpotence p, on pose

$$\exp(A) = I + A + \frac{A^2}{2} + \cdots + \frac{A^{p-1}}{(p-1)!} = \sum_{k=0}^{p-1} \frac{A^k}{k!}$$

Pour $U \in \mathcal{U}$, $U = I + A$ avec $A \in \mathcal{N}$, on pose

$$L(U) = A - \frac{A^2}{2} + \frac{A^3}{3} - \cdots + (-1)^{p-2} \frac{A^{p-1}}{(p-1)} = \sum_{k=1}^{p-1} (-1)^{k-1} \frac{A^k}{k}$$

1) a) Montrer qu'une matrice $A \in M_n(\mathbb{R})$ appartient à $\mathcal{T}$ si, et seulement si, pour tout k, $1 \leq k \leq n$, E_k est stable par ϕ_A.
   b) Montrer que $\mathcal{T}$ est une sous-algèbre de $M_n(\mathbb{R})$.
   c) Soit $A \in \mathcal{T}$. Montrer que A est inversible si, et seulement si, pour tout k, $1 \leq k \leq n$, on a $\phi_A(E_k) = E_k$.
   d) Soit $A \in \mathcal{T}$ une matrice inversible, montrer que son inverse A^{-1} appartient aussi à $\mathcal{T}$.
2) Soit $A \in \mathcal{N}$, d'indice de nilpotence r.
   a) Quel est le polynôme caractéristique de A ?
   b) Montrer que $r \leq n$.
   c) Soit P une matrice inversible. Montrer que PAP^{-1} est nilpotente de même indice de nilpotence que A.

3) Soit une matrice $A = (a_{ij}) \in \mathcal{T}$, dont tous les coefficients diagonaux a_{ii}, $1 \leq i \leq n$, sont nuls.

a) Montrer que A est nilpotente.

b) Montrer que l'indice de nilpotence de A est exactement égal à n si, et seulement si, les coefficients $a_{i,i+1}$, $1 \leq i \leq n-1$, sont tous non nuls.

4) Soit $A \in \mathcal{N}$, d'indice de nilpotence n.

a) Montrer qu'il existe $x \in E$ tel que $\phi_A^{n-1}(x) \neq 0$.

b) Montrer que le système $(x, \phi_A(x), \phi_A^2(x), \ldots, \phi_A^{n-1}(x))$ est libre. En déduire qu'il existe une base $\mathcal{V} = (v_1, v_2, \ldots, v_n)$ de E dans laquelle la matrice de ϕ_A est triangulaire supérieure à diagonale nulle. Donner cette matrice.

c) Lorsque $n = 2$, trouver une matrice nilpotente non triangulaire.

5) Soit $A \in \mathcal{N}$ d'indice de nilpotence r.

a) Montrer que $I - A$ est inversible et préciser son inverse.

b) Trouver l'inverse de la matrice suivante :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -a & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -a & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & -a \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad \text{où } a \text{ est paramètre réel non nul}$$

c) Soit s un entier naturel. Montrer que la matrice $(I - A)^{s+1}$ est inversible et déterminer son inverse.

6) Soient A et B deux matrices de $\mathcal{N}$ vérifiant $AB = BA$.

a) Montrer que $A + B$ appartient à $\mathcal{N}$. Soit $\lambda \in \mathbb{R}$, calculer $(A + \lambda B)^n$.

c) Pour p et q dans $\mathbb{N}$ tels que $p + q \geq n$, montrer que $A^p B^p = 0$.

7) Soit $A \in \mathcal{N}$.

a) Montrer que $\exp(A)$ appartient à $\mathcal{U}$

b) Montrer que : $A \mapsto \exp(A)$ est une bijection de $\mathcal{N}$ sur $\mathcal{U}$.

c) Soient A et B dans $\mathcal{N}$ vérifiant $AB = BA$. Montrer que

$$\exp(A + B) = \exp(A) \times \exp(B)$$

d) En déduire que $\exp(A)$ est inversible.

8) Dans cette partie E désigne l'espace vectoriel des polynômes de degré inférieur ou égal à $n - 1$, à coefficients réels ($E = \mathbb{R}_{n-1}[X]$).

Pour un polynôme $P \in E$, on désigne par Δ l'application définie par $\Delta(P) = P(X + 1) - P(X)$. On désigne par (h_k), $0 \leq k \leq n - 1$, la famille des polynômes définis par

$$h_0 = 1 \quad \text{et} \quad h_k = X(X-1)\cdots(X-k+1), \quad \forall 1 \leq k \leq n-1$$

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Ecole Normale Supérieure — Septembre 2006

Concours d'accès à l'Ecole Normale Supérieure
MP : Deuxième épreuve de Mathématiques
Durée 4h

N.B. *Une grande importance sera accordée à la rigueur du raisonnement, à la clarté de la rédaction et au soin porté à la présentation.*

Exercice. On munit $\mathbb{R}^n$, $n \geq 1$, du produit scalaire euclidien, noté $\langle , \rangle$ et de la norme euclidienne associée, notée $\| \ \|$. On désigne par $S_n(\mathbb{R})$ l'ensemble des matrices carrées symétriques d'ordre n, à coefficients réels. On identifie une matrice $M \in S_n(\mathbb{R})$ à une application linéaire de $\mathbb{R}^n$ dans $\mathbb{R}^n$ et MX désigne l'image de $X \in \mathbb{R}^n$ par M. On dit que $M \in S_n(\mathbb{R})$ est positive si, pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, $\langle MX, \ X \rangle \geq 0$. On dit que $M \in S_n(\mathbb{R})$ est définie positive si, pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, $X \neq 0$, $\langle MX, \ X \rangle > 0$.

Soit $M \in S_n(\mathbb{R})$ une matrice symétrique. Pour tout $X \in \mathbb{R}^n$, on pose

$$q_M(X) = \langle MX, \ X \rangle$$

Soit S la sphère unité de $\mathbb{R}^n$: $S = \{X \in \mathbb{R}^n \ / \ \|X\| = 1\}$.

1) Montrer que la restriction de la fonction q_M à la sphère S est bornée et atteint ses bornes.

On pose $\alpha = \inf_{X \in S} q_M(X)$ et $\beta = \sup_{X \in S} q_M(X)$.
On désigne par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ les valeurs propres de M et on pose

$$\lambda_{\min}(M) = \inf_{1 \leq k \leq n} \lambda_k \quad \text{et} \quad \lambda_{\max}(M) = \sup_{1 \leq k \leq n} \lambda_k$$

2) Montrer que $\alpha = \lambda_{\min}(M)$ et que $\beta = \lambda_{\max}(M)$.

3) En déduire les résultats suivants :

a) La matrice M est positive si, et seulement si, $\lambda_{\min}(M) \geq 0$.

b) La matrice M est définie positive si, et seulement si, $\lambda_{\min}(M) > 0$.

c) La matrice M est définie positive si, et seulement si, M est positive et inversible.

a) Montrer que Δ est un endomorphisme de E. Déterminer le noyau et l'image de Δ.
b) Montrer que la famille (h_k), $0 \leq k \leq n-1$, est une base de E.
c) Déterminer la matrice A de Δ dans cette base.
d) Montrer que A est nilpotente et préciser son indice de nilpotence.
e) Calculer $\exp(A)$.

UNIVERSITE DE TUNIS
Ecole Normale Supérieure

Septembre 2006

Concours d'Entrée à l'Ecole Normale Supérieure

Sections MP et PC

Epreuve de Physique

Exercice : Guide d'onde

Soit $R(O,\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z})$ un repère orthonormé direct et $\underline{\vec{E}}_i = E_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)}\vec{e_y}$ le champ électrique d'une onde électromagnétique O_i, plane, monochromatique de pulsation ω, de vecteur d'onde $\vec{k} = k.\vec{e_u}$ et d'amplitude $E_0 > 0$, $\vec{e_u}$ étant le vecteur unitaire de la direction de propagation.

On s'intéresse dans cette partie à la propagation de l'onde O_i, dans le vide limité par deux plans conducteurs parfaits d'équations $x = -\frac{d}{2}$ et $x = \frac{d}{2}$. Le système formé joue le rôle d'un guide d'onde.

Le champ électrique total de l'onde guidée entre les deux plans conducteurs parfaits est de la forme $\underline{\vec{E}} = F(x)e^{i(\beta z-\omega t)}\ \vec{e_y}$ où β est une constante réelle positive et $F(x)$ est une fonction réelle de la variable x.

1°/ Rappeler les équations de Maxwell dans le vide.

2°/ Ecrire les conditions aux limites sur $\underline{\vec{E}}$ en $x = -\frac{d}{2}$ et $x = \frac{d}{2}$. En déduire que les conditions vérifiées par $F(x)$ sont :

$F(-\frac{d}{2}) = F(+\frac{d}{2}) = 0$

3°/ Ecrire l'équation de propagation de $\underline{\vec{E}}$. En déduire que l'équation différentielle vérifiée par $F(x)$ est de la forme :

$$\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} + \alpha^2 F(x) = 0$$

où $\alpha^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \beta^2$

4°/ On admet que $\alpha^2 > 0$.

4-1 Justifier cette hypothèse.

4- 2 Donner les solutions de l'équation différentielle précédente. On écrira cette solution en notation réelle et on introduira deux constantes d'intégration qu'on notera A et B.

4-3 En tenant compte des résultats de la 2ème question, montrer que le problème admet deux types de solutions données par les fonctions $F(x)$:

$F_p(x) = A\cos\alpha x$: solution paire

$F_i(x) = B\sin\alpha x$: solution impaire

Préciser α pour chaque type de solution.

4-4 Ecrire les équations de dispersion $\omega = f(\beta)$ pour les différents types de solutions. On introduira les pulsations de coupure $\omega_c = 2p\frac{\pi c}{d}$ et $\omega'_c = (2p+1)\frac{\pi c}{d}$.

4-5 On se place dans le cas du mode pair fondamental ($p = 0$). Déterminer la vitesse de phase et la vitesse de groupe de l'onde guidée. Les comparer à c (vitesse de la lumière dans le vide).

4-6 Représenter les courbes de dispersion pour les modes pairs $p = 0$ et $p = 1$ et le mode impair $p = 1$. Quelle condition doit-on imposer à d pour que le guide ne propage que le mode pair fondamental $p = 0$? On donnera cette condition en fonction de la longueur d'onde λ.

Problème : Effet magnétorésistance, Effet Hall

On se propose d'étudier les effets d'un champ magnétique uniforme et stationnaire sur la conductivité, en régime permanent, d'un matériau semi-conducteur.

Le milieu matériel, électriquement neutre, est décrit comme un ensemble d'électrons (charge $-e$) évoluant au sein d'un réseau constitué de charges fixes. Les interactions de ces électrons "de conduction" avec le milieu sont entièrement prises en compte en leur affectant une masse effective m (différente de celle m_e d'un électron dans le vide) et en introduisant une force de "frottement" d'expression $\overrightarrow{F_f} = -\frac{m}{\tau}\vec{V}$, où τ est une constante positive caractéristique du milieu ; la vitesse $\vec{V}$ décrit la vitesse moyenne de l'ensemble des électrons par rapport au réseau sous l'action d'un champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$.

On donne $e = 1,6.10^{-19}C$, $me = 0,9.10^{-30}Kg$, $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}SI$, h (constante de Planck) $h = 6,62.10^{-34}J.s$

On note $R(O,\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$ un repère orthonormé direct galiléen, lié au milieu et on considère un échantillon parallélépipédique dont le volume est délimité par les plans $x = 0$, $x = L$, $y = 0$, $y = \ell$, $z = -a/2$ et $z = a/2$. (Figure 1).

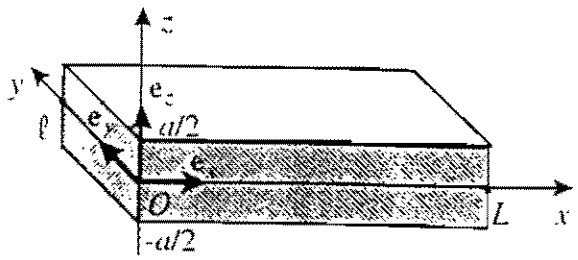


Figure 1

1°/ Question préliminaire

1-1 Soit, dans R, un vecteur $\vec{V}$ tournant autours de $\overrightarrow{Oz}$ à la vitesse angulaire ω et de norme V_0 constante :

$$\vec{V} = V_0 \cos\omega t \ \overrightarrow{e_x} + V_0 \sin\omega t \ \overrightarrow{e_y} + V_z \ \overrightarrow{e_z}$$

où V_z est une constante.

Montrer que $\left(\frac{d\vec{V}}{dt}\right)_R = \vec{\omega} \wedge \vec{V}$

1-2 Le vecteur $\vec{V}$ est solution de l'équation $\frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{\omega} \wedge \vec{V}$ où $\vec{\omega} = \omega\ \vec{e_z}$. Calculer $\vec{V}.\frac{d\vec{V}}{dt}$, $\vec{e_z}.\frac{d\vec{V}}{dt}$. Que peut- on dire de $\left\|\vec{V}\right\|$, $V_z = \vec{e_z}.\vec{V}$ et de $\theta = (\vec{e_z}, \vec{V})$. Conclure.

2°/ Dans ce matériau, on applique un champ électrique uniforme et stationnaire. Ecrire l'équation du mouvement d'un électron animé d'une vitesse $\vec{V}$.

A un instant pris comme origine, ce champ est brusquement annulé. Déduire l'évolution ultérieure de la vitesse de l'électron et donner une signification physique de τ. On notera $\vec{V_0}$ la vitesse de l'électron à $t = 0$.

3°/ Montrer, qu'en présence du champ électrique $\vec{E}$:

3-1 La vitesse $\vec{V}$ atteint une valeur limite que l'on précisera.

3- 2 La densité volumique du courant $\vec{j}$ vérifie bien la loi d'Ohm locale. En déduire que la conductivité électrique γ est donnée par $\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}$ où n est la densité des électrons libres.

3-3 Dans un matériau semi-conducteur, tel que l'arséniure de gallium GaAs dopé au silicium, la conduction est assurée par des électrons de masse effective $m = 0.06m_e$. Sachant qu'à très basse température la valeur de la conductivité vaut $\gamma = 100\Omega^{-1}m^{-1}$, calculer τ pour $n = 10^{24}m^{-3}$.

4°/ Un courant de densité stationnaire et permanent circule parallèlement à l'axe $\overrightarrow{Ox}$: $\vec{j} = j\vec{e_x}$. L'épaisseur a de l'échantillon semi-conducteur étant faible devant ses dimensions latérales L et ℓ($L \gg a$ et $\ell \gg a$), l'échantillon est assimilé à une nappe de courant de densité $\vec{j}$ uniforme, d'extension latérale infinie et d'épaisseur a.

4-1 A l'aide des symétries d'une telle distribution de courant, montrer que le champ magnétique $\vec{B_0}$ qu'elle crée est de la forme $\vec{B_0} = B_0(z)\vec{e_y}$. Justifier le fait que ce champ est nul dans le plan $z = 0$.

4-2 A partir de la forme locale du théorème d'Ampère calculer $\vec{B_0}$ à l'intérieur de l'échantillon. Trouver sa valeur maximale pour $a = 10\mu m$ et $j = 10^6 Am^{-2}$.

5°/ L'échantillon est désormais plongé dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}$ uniforme et stationnaire, dirigé selon $\overrightarrow{Oz}$: $\vec{B} = B\vec{e_z}$.

5-1 Ecrire l'équation différentielle du mouvement vérifiée par la vitesse $\vec{V}$ d'un électron du matériau soumis à la force de frottement $\vec{F_f}$ et à la force magnétique due à $\vec{B}$. On posera $\vec{\omega_c} = \frac{eB}{m}\vec{e_z}$.

5-2 Montrer que, lorsque τ tend vers l'infini, le vecteur densité de courant $\vec{j}$ est un vecteur tournant dont on précisera le vecteur rotation. Calculer la norme ω_c de ce dernier, appelée pulsation cyclotron, pour $B = 1T$ et $m = 0.06m_e$.

6°/ On prend en compte, dans cette question, les effets d'un champ électrique uniforme et stationnaire parallèle au plan xOy et du champ $\vec{B}$ appliqué précédent. On néglige le champ magnétique $\vec{B_0}$ créé par le milieu. Les effets d'amortissement sont toujours décrits par la force de frottement $\vec{F_f}$.

6-1 Etablir en régime stationnaire permanent les relations liant les composantes j_x et j_y du vecteur densité de courant volumique $\vec{j}$ aux composantes E_x et E_y du champ électrique $\vec{E}$. Montrer qu'elles peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{xx} & \gamma_{xy} \\ \gamma_{yx} & \gamma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$

dans laquelle :

$$\gamma_{xx} = \gamma_{yy} = \frac{\gamma}{1+\omega_c^2\tau^2}$$
$$\gamma_{yx} = -\gamma_{xy} = \frac{\omega_c\tau\gamma}{1+\omega_c^2\tau^2}$$

avec $\omega_c = \dfrac{eB}{m}$

6-2 L'échantillon a la forme d'un ruban allongé selon Oy : $a \ll L \ll \ell$ (Figure 2 a). On applique une différence de potentiel V entre les plans métallisés $x = 0$ et $x = L$. Le champ électrique $\vec{E} = E\vec{e_x}$ est supposé uniforme.

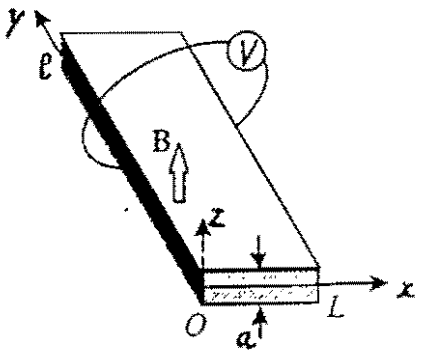


Figure 2a

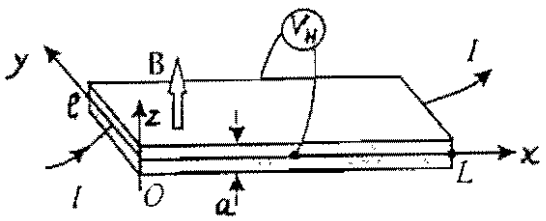


Figure 2b

a- Donner l'expression de la résistance R_0, en absence du champ $\vec{B}$, de cet échantillon. On notera $S = \ell.a$, sa section.

b- Trouver, en présence de $\vec{B}$, la résistance d'un tel échantillon en fonction de R_0, ω_c et τ. Quelle est la modification relative induite par le champ magnétique (effet de magnétorésistance) ? Calculer cette modification pour $B = 1T$, $\gamma = 100\Omega^{-1}m^{-1}$, $\tau = 2,13.10^{-16}s$ et $m = 0,06m_e$.

6-3 L'échantillon a la forme d'un ruban allongé selon Ox : $a \ll \ell \ll L$ (Figure 2 b). Un courant stationnaire et permanent d'intensité I circule selon cette direction avec une densité volumique uniforme : $\vec{j} = j\vec{e_x}$.

Montrer que le champ électrique possède alors une composante E_y non nulle. Donner l'expression de la différence de potentiel V_H (Appelée tension de Hall) qui apparaît entre les plans $y = 0$ et $y = \ell$. Calculer V_H pour $I = 1mA$, $a = 10\mu m$, $n = 10^{24}m^{-3}$ et $B = 1T$. Quel est l'intérêt d'un tel dispositif ?

6-4 Des mesures effectuées à très basse température (quelques K) sur un échantillon de GaAs d'épaisseur très faible ($a = 10nm$) placé dans un champ magnétique intense (B de quelques teslas) montrent que la composante γ_{xy} varie en fonction de B par paliers. Cet effet découvert par Von Klitzing 1980, porte le nom d'effet Hall quantique : la répartition des électrons en niveaux d'énergie conduit à écrire la densité volumique des électons sous la forme $n = p\dfrac{eB}{ah}$ où p est un entier non nul et h la constante de Planck. Montrer que dans ce cas la valeur de la résistance transverse définie selon $R_t = \dfrac{V_H}{I}$ se met sous la forme :

$$R_t = \frac{R_K}{p}$$

R_K étant une résistance que l'on calculera.

Pourquoi la résistance R_K, appelée constante de Klitzing, est-elle désormais utilisée comme étalon ?

جامعة تونس

دار المعلميـــن العليـــا

مناظـرة الدخـول الى دار المعلمين العليا

دورة سبتمبر 2006

شعبة : الرياضيات والفيزياء

الحصة : 24 الضارب :

The English Language

In the 16th c. the number of English speakers over the world was around 5 to 7 million. Today, there are 400 million first-language speakers.

What accounts for the scale of these increases is the size of mother-tongue total. The Americans are over 260 million. The rest of the English speakers: British, Irish, Australians, New Zealanders, Canadians and South Africans make up combined a maximum of 100 million.

However, these figures are growing relatively slowly nowadays. What's more interesting to find out is the number of people learning English as a foreign language to a reasonable standard of fluency which exceeds the number of mother-tongue speakers.

Why English?

If English is not your mother-tongue, why should you want to learn it, or give it a special status in your country? There are several answers to this question:

Economic reasons: The USA's dominant economic position acts as a magnet for international business and trade, and organizations wishing to develop international markets are thus under considerable pressure to work with English. The tourist and advertising industries are particularly English-dependent, but any multinational business will wish to establish offices in the major English-speaking countries.

Practical reasons: English is the language of international air traffic control. It is also the chief language of international business and academic influences, and the leading language of international tourism.

Intellectual reasons: Most of the scientific, technological and academic information in the world is expressed in English, and over 80 per cent of all the information stored in electronic retrieval systems is in English. The access to the philosophical, cultural, religious, and literary history of Western Europe is obtainable directly through the medium of an English translation.

Entertainment reasons: English is the main language of pop music. It is also the main language of satellite broadcasting, home computers, and video games, as well as of such illegal activities as pornography and drugs.

Questions:

1) Explain the following words: *mother-tongue, magnet, fluency, retrieval system, stored.*

2) Why does English have a special status throughout the world?

3) Explain the relationship between economic power and language.

4) Do you think that there is a competition between Arabic, French and English in Tunisia? Give your arguments.

CONCOURS D'ENTREE A L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE
SESSION DE SEPTEMBRE 2006.

Sections MP/ PC

EPREUVE DE Français

DUREE : 3 heures COEFFICIENT : 2

(...) Peu à peu, nous avons pris conscience que le monde dans lequel nous vivons, auquel chacun contribue avec ardeur, n'est pas durable. Simple règle de trois : notre mode de vie n'est indéfiniment extensible ni dans le temps ni dans l'espace, encore moins dans les deux à la fois. De grandes ruptures sont donc prévisibles, à commencer par les bouleversements climatiques induits par l'émission croissante de gaz à effet de serre. Il s'agit sans doute là du défi principal que nous aurons à relever au cours de ce siècle. Et puis le pétrole, l'omniprésent pétrole, va disparaître dans quelques décennies. En attendant, il deviendra d'autant plus cher qu'il en restera moins.

Cette restriction inexorable de l'or noir constituera un choc de grande ampleur, pour au moins deux raisons. La première tient à ce que nous ne montrons guère d'empressement à économiser cette forme d'énergie primaire qui représente aujourd'hui près de 40 % de l'énergie primaire consommée dans le monde- l'humanité a consommé autant de pétrole entre 1980 et 2000 qu'entre 1859 et 1980.

D'ailleurs comment pourrions- nous nous en passer ? Cette énergie fossile est si commode d'usage et si facile à transporter que nous en avons usé et abusé, au point que nous avons transformé en une vaste et frénétique bougeotte les facilités de déplacement qu'il nous offre.

La seconde raison est qu'il sera difficile de remplacer le pétrole stricto sensu. Par exemple par quoi le remplacerions-nous dans le domaine des transports, terrestres ou aériens pour lequel il est actuellement quasi irremplaçable ?

Les chercheurs bien sûr, sont à la tâche. A court terme, ils essaient d'améliorer les moteurs et les carburants actuels. A plus long terme, ils travaillent sur des carburants alternatifs, sur la voiture électrique et sur ce qu'on appelle la filière hydrogène. L'hydrogène est en effet souvent présenté comme le vecteur énergétique du futur (une sorte d'équivalent de notre électricité), qu'on pourra utiliser soit directement, soit dans des piles à combustibles. Mais le problème caché dans les discours est que l'hydrogène moléculaire, celui que l'on note H_2 dans les livres de chimie, n'existe pas sur Terre ! Il faudra donc le fabriquer, ce qui coûtera.... de l'énergie.

Face à ce problème planétaire de l'énergie, il serait irresponsable de faire comme si de rien n'était, en feignant de croire que la recherche résoudra tous

les problèmes : les ruptures technologiques, si nous devons les préparer et les rechercher, ne peuvent constituer notre seule espérance tant elles sont hypothétiques. Chacun de nous devra donc intégrer la nouvelle donne, d'abord intellectuellement, puis dans sa façon de vivre. Bientôt, il faudra cesser de prendre sa voiture pour effectuer des trajets de 500 mètres, et encore moins l'avion pour faire des sauts de puce. D'autres mesures, plus drastiques, seront sans doute nécessaires, qui pourront parfois non seulement nous gêner nous-mêmes dans notre confort, mais aussi la génération future, afin de préserver la suivante.

En un sens, les changements nécessaires sont infra- ou supra- politiques : ils ne sauraient résulter ni d'un changement des institutions ni d'une distribution nouvelle des pouvoirs, mais bien d'un changement des modes de vie. A ce titre, ils réclameront un flux d'innovations sociales, économiques et techniques imbriquées et de grande ampleur. La question est donc : comment faire pour que ces bouleversements résultent d'une démarche volontaire plutôt que d'un processus sur lequel on ne nous a pas demandé notre avis ?

Etienne Klein, physicien au CEA, professeur à l'Ecole Centrale.
Le Figaro Magazine, samedi 13 mai 2006, p. 40.

1- Donnez un titre au texte (2 points)

2- Quels sont, d'après l'auteur, les deux grands problèmes auxquels l'humanité sera confrontée dans les prochaines années. (2 points)

3- Pourquoi est-il difficile de remplacer le pétrole, d'après l'auteur ? (2 points)

4- Que désigne l'auteur par l'expression « les ruptures technologiques » ? (2 points)

5- Trouvez un synonyme pour chacune des expressions soulignées (2 points)

Essai : (10 points)

Pour résoudre le problème de l'énergie, « les changements nécessaires sont infra- ou supra- politiques : ils ne sauraient résulter ni d'un changement des institutions ni d'une distribution nouvelle des pouvoirs, mais bien d'un changement des modes de vie », pense Etienne Klein. Partagez-vous son point de vue ?

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR. SEPTEMBRE 2006
ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Concours d'accès à l'Ecole Normale Supérieure.
PC : Epreuve de mathématiques.

Problème 1

Soit E l'ensemble des fonctions $f :]0,\infty[\longrightarrow \mathbb{C}$ continues telles que, pour tout $x > 0$, la fonction $t \longmapsto f(t)\exp(-xt)$ soit intégrable sur $]0,\infty[$.

Pour tout f dans E et tout $x > 0$, on pose

$$\mathcal{L}(f)(x) = \int_0^\infty f(t)e^{-xt}dt$$

1) Montrer que E est un $\mathbb{C}$-espace vectoriel qui contient les fonctions polynômes.

2) Déterminer $\mathcal{L}(f)(x)$ pour les fonctions suivantes :

2a) $f(t) = t^{2006}$.

2b) $f(t) = \cos(3t)$.

3) Montrer que toute fonction continue et intégrable sur $]0,\infty[$ est dans E.

4) Montrer qu'une primitive F d'une fonction f continue et intégrable sur $]0,\infty[$ est aussi dans E.

5) Montrer que pour tout $f \in E$ et tout polynôme p, la fonction $t \longmapsto p(t)f(t)$ est dans E.

6) Montrer que pour tout $f \in E$, la fonction $\mathcal{L}(f)$ est de classe C^∞ sur $]0,\infty[$ et donner l'expression de sa dérivée n-ième.

7) Calculer $\mathcal{L}(f)(x)$ pour les fonctions suivantes :

7a) $f(t) = t\cos(3t)$.

7b) $f(t) = t\sin(4t)$.

8) Montrer que que pour tout $f \in E$, $\lim\limits_{x \to +\infty} \mathcal{L}(f)(x) = 0$.

9) Montrer que si $f \in E$ et $\lim\limits_{x \to 0+} f(x)$ existe et vaut a, alors

$$\lim_{x \to +\infty} x\mathcal{L}(f)(x) = a$$

10) On considère dans cette question une fonction f continue sur $[0,\infty[$, de classe C^1 sur $]0,\infty[$ et telle que f' soit dans E.

Montrer que pour tout $x > 0$

$$\mathcal{L}(f')(x) = -f(0) + x\mathcal{L}(f)(x)$$

Que vaut alors la limite de $x\mathcal{L}(f)(x)$ lorsque x tens vers $+\infty$?

11) Soit $f :]0, \infty[\longrightarrow \mathbb{C}$ une fonction continue telle que $\int_0^\infty f(t)dt$ converge. On pose

$$F(x) = \int_x^\infty f(t)dt \quad , \quad x > 0$$

11a) Que vaut $F'(x)$?

11b) En déduire que si de plus f est dans E, alors pour tout $x > 0$, on a

$$\mathcal{L}(f)(x) = \int_0^\infty f(t)dt - x\int_0^\infty F(t)e^{-xt}dt$$

11c) Montrer que pour tout $\varepsilon > 0$, il existe $A > 0$ tel que

$$t \geq A \Longrightarrow |F(t)| \leq \varepsilon$$

11d) En déduire que

$$\lim_{x \to 0+} \mathcal{L}(f)(x) = \int_0^\infty f(t)dt$$

12) On considère la fonction

$$g(t) = \frac{\sin t}{t} \quad , \quad t > 0$$

12a) Montrer que g est dans E et calculer $(\mathcal{L}(g))'(x)$.

12b) En déduire l'expression de $\mathcal{L}(g)(x)$ pour $x > 0$.

12c) Montrer que $\int_0^\infty g(t)dt$ converge et donner sa valeur.

13) Soit $f : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{C}$ une fonction T-périodique et dont la restriction à $]0, \infty[$ appartient à E.

Montrer que, pour tout $x > 0$, on a

$$\mathcal{L}(f)(x) = \frac{1}{1 - \exp(-xT)} \int_0^T f(t)e^{-xt}dt$$

14) Calculer $\mathcal{L}(f)(x)$ lorsque $f(t) = |\sin t|$.

15) Soit $f : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{C}$ une fonction 2π-périodique et de classe C^1 par morceaux. Montrer que, pour tout $x > 0$,

$$\mathcal{L}(f)(x) = \frac{a_0}{2x} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n x + nb_n}{x^2 + n^2}$$

où les a_n et b_n désignent les coefficients de Fourier de f.

Problème 2

Soit $(E\ ,\ \langle\ ,\ \rangle)$ un espace euclidien de dimension $n \geq 2$. On dit qu'un endomorphisme u de E est antisymétrique si

$$x, y \in E \Longrightarrow \langle u(x), y\rangle = -\langle x, u(y)\rangle$$

L'ensemble des endomorphismes antisymétriques sera noté $\mathcal{A}(E)$.

1) Soit u un endomorphisme. Montrer l'équivalence des trois propositions suivantes :
(i) L'endomorphisme u est antisymétique.

(ii) Pour tout $x \in E$, on a $\langle u(x), x\rangle = 0$.

(iii) La matrice de u dans une base orthonormée est antisymétrique.

2) Montrer que $\mathcal{A}(E)$ est un sous-espace de l'espace $\mathcal{L}(E)$ des endomorphismes de E. Déterminer la dimension de $\mathcal{A}(E)$.

Dans la suite, u désignera un endomorphisme antisymétrique.

3) Montrer que $\operatorname{Im} u = (\ker u)^{\perp}$.

4) Montrer que si F est un sous-espace de E stable par u, alors il en est de même de son orthogonal $F^{\perp}$.

5) Montrer que l'ensemble des valeurs propres de u est soit vide, soit égal à $\{0\}$.

6) En déduire que si u est non nul, alors u est non diagonalisable.

7) Soit $\widetilde{u}$ l'endomorphisme induit par u sur $\operatorname{Im} u$. Démontrer que $\widetilde{u}$ est bijectif et en déduire que le rang de u est pair.

8) Démontrer que les endomorphismes u et u^2 ont le même noyau.

9) Montrer que l'endomorphisme u^2 est diagonalisable dans une base orthonormée et que les valeurs propres de u^2 sont négatives ou nulles. Dans quel cas les valeurs propres de u^2 sont toutes nulles ?

10) Soit x un vecteur propre de u^2 associé à une valeur propre non nulle. Démontrer que la famille $(x,\ u(x))$ est libre et que le plan engendré par x et $u(x)$ est stable par u.

11) On suppose que la dimension de E est 2. Montrer qu'un endomorphisme u est antisymétrique si, et seulement si, il existe une base orthonormée dans laquelle la matrice de u est de la forme

$$\begin{pmatrix} 0 & -\alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

12) On suppose que E est de dimension 3.

12a) Montrer qu'un endomorphisme u est antisymétrique si, et seulement si, il existe une base orthonormée dans laquelle la matrice de u est de la forme

$$\begin{pmatrix} 0 & -\alpha & 0 \\ \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

12b) On suppose dans cette question que $E = \mathbb{R}^3$. En déduire qu'un endomorphisme u est antisymétrique si, et seulement si, il existe un vecteur a de E tel que

$$u(x) = a \wedge x \quad , \quad x \in E$$

13) On suppose que l'espace euclidien E est de dimension 4. Montrer qu'un endomorphisme u est antisymétrique si, et seulement si, il existe une base orthonormée dans laquelle la matrice de u est de la forme

$$\begin{pmatrix} 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta \\ 0 & 0 & \beta & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \alpha, \beta \in \mathbb{R}$$

REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

Septembre 2006

CONCOURS NATIONAL
D'ADMISSION A L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE

DISCIPLINE : SCIENCES FONDAMENTALES — **SPECIALITE :** PHYSIQUE-CHIMIE
EPREUVE DE CHIMIE — **DUREE :** 4 Heures — **COEFFICIENT :** 4

Les parties A et B sont à rédiger sur deux copies séparées.

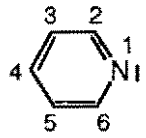
PARTIE A (40 points)

EXERCICE I : *Isomérie, Substitution électrophile, Acidité*

I-a)- Sans tenir compte de la stéréoisomérie, donner les **formules développées** des composés fonctionnels suivants de formule brute C_3H_6O :

- aldéhyde — époxyde — éther
- cétone — alcool — énol

I-b) - Ecrire les formes limites de la pyridine



I-c) - En déduire que la substitution électrophile sur le noyau pyridine se fait en position 3 et expliquer le mécanisme de la réaction.

I-d)- Quel est le nombre d'atomes concernés par la conjugaison dans la molécule de phénol (C_6H_5-OH)?

I-e)- Quel est le nombre d'électrons délocalisables?

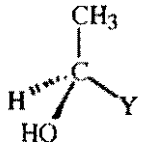
I-f)- Pourquoi le phénol (**pKa=9,9**) est nettement plus acide que le cyclohexanol (**pKa≈ 20**)?

I-g)- L'acide p-hydroxybenzoïque (p-HO-C_6H_4-CO_2H) possède un double caractère acide: $\mathbf{pKa_1=4,48}$ et $\mathbf{pKa_2=9,32}$, attribuer à chacun des deux protons acides le pKa correspondant. Justifier.

I-h)- Comparer l'acidité de la **fonction alcool** du phénol à celle de l'acide p-hydroxybenzoïque. Expliquer.

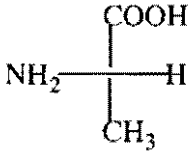
EXERCICE II : *Stéréochimie*

II-a)- Un ensemble de molécules $\mathbf{A_i}$, pouvant être représenté sous la forme spatiale ci-dessous, comporte un nombre **n** d'atomes de carbone tel que ($\mathbf{2 \leq n \leq 4}$).



Trouver tous les substituants **Y** de sorte que les molécules $\mathbf{A_i}$ ne soient pas optiquement actives.

II-b) L'alanine est un acide aminé dont la représentation selon Fisher est donnée ci-dessous:





Représenter cet acide selon le modèle spatial ci-haut et donner sa configuration absolue.

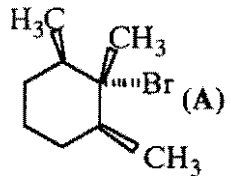
II-c) Peut-on parler de configuration D ou L pour cet acide? Si oui, la préciser en justifiant votre réponse.

II-d) Peut-on parler de caractère dextrogyre ou lévogyre de cette molécule? Si oui, le préciser.

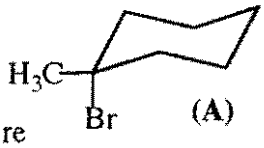
II-e) Donner le nom complet de cet acide.

EXERCICE III : *Mécanismes réactionnels et Synthèse organique*

On considère le dérivé bromé (**A**) ci-contre:



III-a) Compléter la représentation chaise de (**A**) selon le modèle ci-contre:



III-b) En écrivant l'équilibre liant les deux conformations chaises de (**A**), dire dans quel sens il est déplacé. Justifier:

A partir du dérivé bromé (**A**), on effectue la suite réactionnelle suivante:

$$\text{- } \mathbf{A} \xrightarrow[(E_2)]{EtONa} \underset{\text{Unique}}{\mathbf{B}\,(C_9H_{16})} \xrightarrow[\text{milieu réducteur}]{O_3} CH_2O + \mathbf{C}\,(C_8H_{14}O)$$

$$\text{- } \mathbf{C} \xrightarrow[2°/\ H_2O]{1°/\ CH_3MgI} (\mathbf{D} + \mathbf{D'}) : \text{ stéréoisomères de formule } C_9H_{18}O$$

III-c) En utilisant la conformation appropriée de (**A**), expliquer pourquoi sa réaction avec l'éthylate de sodium donne uniquement l'hydrocarbure (**B**). Donner sa structure en justifiant votre réponse.

III-d) En donnant leurs structures, détailler les mécanismes de formation des composés (**C**), (**D**) et (**D'**). (**D**) et (**D'**) sont-ils optiquement actifs? Justifier.

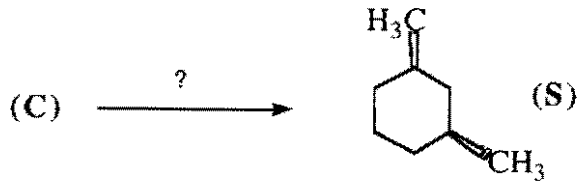
III-e) A partir du composé (**B**), on effectue la série des réactions ci-dessous.

$$\text{- } \mathbf{B} \xrightarrow[RO^{\bullet}]{HBr} \mathbf{E} \text{ isomère de } \mathbf{A} \xrightarrow{KCN} \mathbf{F} \xrightarrow{2H_2} \mathbf{G}$$

$$\text{- } \mathbf{G} \xrightarrow[\substack{2°/\ Ag_2O \text{ humide} \\ 3°/\ \text{Chauffage}}]{1°/\ CH_3I \text{ excès}} \mathbf{H} \xrightarrow{HOCl} \mathbf{I} \xrightarrow{NaOH} \mathbf{J}\,(C_{10}H_{18}O)$$

En adoptant la représentation plane des molécules, donner les structures des produits (**E**), (**F**), (**G**), (**H**), (**I**) et (**J**).

III-f) Sans détailler les mécanismes des réactions, expliquer comment réalise t-on de deux manières différentes, la transformation suivante:



ECOLE NORMALE SUPERIEURE CONCOURS DE RECRUTEMENT SECTION PC SEPTEMBRE 2006	
EPREUVE: CHIMIE	**PARTIE A : CHIMIE GENERALE CHIMIE MINERALE**
★★★★★★★★★★★★★★★★ **DUREE : 2 heures** ★★★★★★★★★★★★★★★★	

La qualité de la rédaction et de la présentation, la clarté et la présentation des raisonnements constitueront un élément important pour l'appréciation des copies.
.Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

CETTE PARTIE COMPORTE CINQ EXERCICES ET DOIT ETRE REDIGEE SUR COPIES SEPAREES.

EXERCICE 1

1. L'étain Sn a pour numéro atomique Z = 50. Ecrire sa structure électronique. Quel élément chimique très répandu possède la même structure externe?

2. L'étain conduit aux ions stanneux Sn^{2+} et stannique Sn^{4+}.
   a) Donner leur structure électronique.
   b) Calculer les énergies EI_2 (passage Sn Sn^{2+}) et EI_4 (passage Sn Sn^{4+}) dans le modèle de Slater.

. Etain : numéro atomique Z = 50 et masse molaire M = 117,8 g mol^{-1} .

. Règles de Slater.

$E_i = - 13,6\ Z^{*2}/n^{*2}$ (en eV) avec Z* numéro atomique effectif et n* nombre quantique principal effectif.

L'écran exercé sur un électron de type (ns)-(np) :
- par un autre électron (ns)-(np) est de 0,35 ;
- par un électron de la couche (n – 1) est de 0,85 ;
- par un électron des couches ≤ (n – 2) est de 1 .

Le nombre quantique principal effectif pour n = 5 est n* = 4.

EXERCICE 2

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

- pour T < 906 °C, le fer α (Fe_α)
- pour 906 °C < T < 1390 °C, le fer γ (Fe_γ).

Fe_α cristallise dans un système cubique centré (CC), pour lequel l'arête de la maille élémentaire mesure $a_\alpha = 0{,}287.10^{-9}$ m.

Fe_γ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) dont la maille a pour arête $a_\gamma = 0{,}347.10^{-9}$ m.

1. Représenter les mailles élémentaires de type CC et CFC.
Pour la maille CFC, préciser le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques.

2. Calculer la masse volumique des variétés allotropiques Fe_α et Fe_γ.

Le monoxyde de fer, de formule FeO, est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl.

3. Décrire et représenter la maille cristalline. Dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

Données : Masse molaires Fe 56g .mol^{-1} O 16 g .mol^{-1}

EXERCICE 3

Le principal minerai d'étain est la cassitérite: SnO_2.

Il est réduit en étain en présence de coke (carbone) et de chaux (fondant) dans des fours vers 1300°C/1400°C.
L'étain brut est ensuite raffiné.

1.On se propose d'établir le diagramme d'Ellingham du système $CO_2/CO/C$ dans le domaine 25°C, 1500°C.

a) Ecrire les réactions d'oxydation ramenées à une mole de dioxygène des couples:
(1): CO/C (2): CO_2/CO (3): CO_2/C

b) Donner leur enthalpie libre standard (ELS) en fonction de T dans l'hypothèse d'Ellingham.

c) Tracer le diagramme d'Ellingham ELS = f(T) et justifier que les trois droites se coupent en un même point. En déduire l'équilibre (4) entre le carbone et ses oxydes.

d) Simplifier le diagramme précédent en ne conservant que les domaines de prédominance de chaque espèce (diagramme de stabilité).

2. On considère la formation de l'oxyde SnO_2 elle aussi ramenée à une mole de dioxygène, dans le domaine 25°C,1500°C.

a) Etablir l'expression de l'ELS en fonction de T selon l'état physique de l'étain.
b) Reporter la courbe obtenue sur le diagramme précédent. Calculer la température d'intersection des courbes (3) et (6).
c) Ecrire la réaction de réduction de la cassitérite par le coke selon la température.
d) A partir de quelle température cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée?
e) Que pensez vous alors du choix industriel?

Données :Enthalpie standard de formation ($kJ.mol^{-1}$) et entropie molaire standard ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) à 25°C.

	$O_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2()}$	$Sn_{(s)}$	$SnO_{2(s)}$
$\Delta_f H^0$	0	0	-110,5	-393,5	0	-580,7
$S°_m$	205	5,7	197,6	213,6	51,5	52,3

Changements d'état de l'étain sous P° = 1 bar :

Point de fusion : 232°C	Enthalpie de fusion : 7,1 $kJ.mol^{1}$
Point d'ébullition : 2260°C	Enthalpie de vaporisation : 296 $kJ.mol^{-1}$

EXERCICE 4

Par action du cuivre sur une solution diluée d'acide nitrique, on obtient un gaz incolore qui, en présence d'air, se transforme en un gaz rougeâtre

1. Justifier l'attaque du cuivre par l'acide nitrique.
2. Ecrire les équations des réactions observées.
3. Commenter l'affirmation suivante : « NO est diamagnétique ».Justifier votre réponse.

Données : O (Z=8) N (Z=7)

EXERCICE 5

1. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$. On donne le pKa=9,2

2. On veut doser 20 cm^3 de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration 0,05 $mol.L^{-1}$.

2-1 Donner l'allure de la courbe de dosage.

2-2 Calculer le pH au point d'équivalence.

2-3 Proposer un indicateur coloré permettant de repérer l'équivalence.

3. Calculer le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'ammoniac de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$.