

CORRIGÉ DE L'ÉPREUVE 2022 DE L'AGRÉGATION SPÉCIALE DE PHYSIQUE-CHIMIE OPTION CHIMIE

Ce corrigé est proposé par Thibault FOGERON. Il n'est pas encore fini, la partie physique notamment n'est ni complète ni rédigée avec rigueur. Il doit rester de nombreuses coquilles mais j'espère aucune erreur scientifique.

Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Pour contacter l'auteur, vous pouvez envoyer un mail à thibault.fogeron#ens-lyon.fr (avec un @ à la place du #).

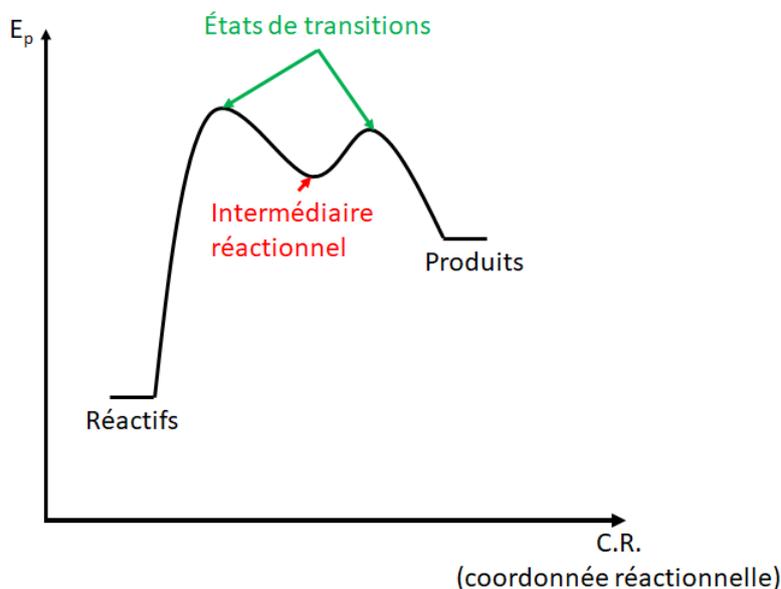
Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 non transposé.

Partie à dominante chimie

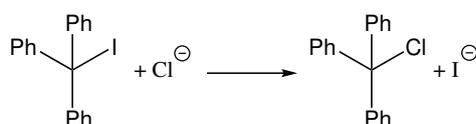
Partie 1

Profil énergétique d'une réaction chimiluminescente

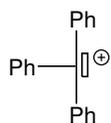
- Pour une réaction exothermique, présentant un intermédiaire réactionnel, on a le profil énergétique suivant :



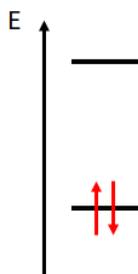
- L'exemple cité peut correspondre à une réaction de type S_N1 , par exemple :



L'intermédiaire formé est alors un carbocation :

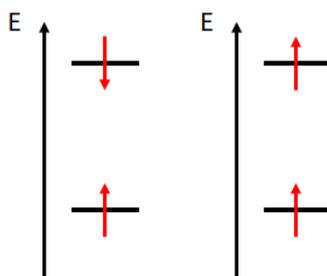


3. On a l'état fondamental suivant :

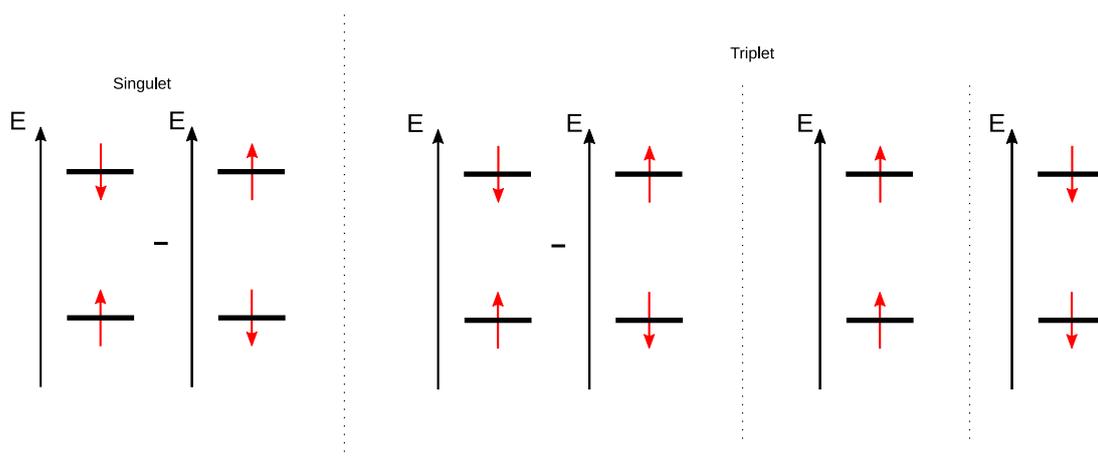


De spin total nul (et donc de multiplicité de spin 1).

Le passage au premier état excité donne les diagrammes suivants sans changement de spin total (à gauche) et avec modification de spin total (à droite). Dans le schéma de gauche le spin total est nul, la multiplicité de spin est donc de $2S + 1 = 1$ d'où l'état singulet. Dans le schéma de droite le spin total est de 1, la multiplicité de spin est donc de $2S + 1 = 3$, d'où l'état triplet.



Pour une réponse plus complète : l'état singulet est normalement une combinaison linéaire de deux configurations électroniques qui sont vecteur propre de l'opérateur de spin.



4. On a trois phénomènes :

- L'absorbance, flèche bleue, qui correspond à l'absorption d'une énergie lumineuse permettant le passage d'un état fondamental stable à un état excité.

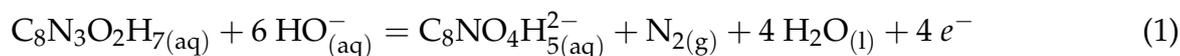
- La fluorescence, flèche rouge, qui correspond à la désexcitation radiative du premier état excité de même multiplicité de spin que le fondamental, l'énergie est libérée sous la forme d'une onde lumineuse.
 - La phosphorescence, flèche verte, qui correspond à la désexcitation radiative du premier état excité de multiplicité de spin différente du fondamental, l'énergie est libérée sous la forme d'une onde lumineuse.
5. Dans cette réaction il y a passage d'un état fondamental par plusieurs intermédiaires réactionnels. Le 3^{ème} intermédiaire passe par un état de transition particulier, noté CI sur la figure, pour lequel il y a croisement en énergie avec le 1^{er} état excité. La molécule passe alors dans un état excité et y reste jusqu'à atteindre un minimum d'énergie et se désexciter radiativement.

Partie 2

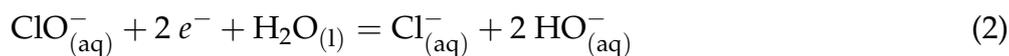
Le luminol

Partie II.1 : Étude cinétique de la chimiluminescence du luminol

6. Au vu des structures données on a libération de diazote lors de la réaction. En écrivant les formules brutes des réactifs et produits et en équilibrant en milieu aqueux basique on a la demi-équation red-ox suivante :



Par ailleurs, au vu du diagramme potentiel-pH on a réduction de $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ en $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ selon la demi-équation :



L'équation bilan de la réaction est donc :



7. Dans le cas où il s'agirait d'une étape élémentaire, elle suivrait la loi de Van't Hoff et on aurait :

$$v = k [\text{lumN}_2\text{H}_2] [\text{ClO}^-]^2 [\text{HO}^-]^2$$

Cette hypothèse semble très peu probable vu la molécularité élevée (égale à 5) de la réaction.

8. On se place en milieu aqueux à $\text{pH} = 12$. À ce pH, la forme prédominante est $\text{LumN}_2\text{H}^-_{(\text{aq})}$. On a par ailleurs, $\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \left(\frac{[\text{LumN}_2\text{H}^-]}{[\text{LumN}_2\text{H}_2]} \right)$.

$$\text{Donc : } \log \left(\frac{[\text{LumN}_2\text{H}^-]}{[\text{LumN}_2\text{H}_2]} \right) = \text{pH} - \text{p}K_{a_1}$$

$$\text{Soit, } \left(\frac{[\text{LumN}_2\text{H}^-]}{[\text{LumN}_2\text{H}_2]} \right) = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_1}} = 10^{12 - 6,7} = 10^{5,3}$$

On peut légitimement considérer que l'étape 1 est totale et donc que tout le luminol est sous sa forme basique $\text{LumN}_2\text{H}^-_{(\text{aq})}$. De plus, les réactions acido-basiques sont en général rapides, cet équilibre se met donc en place quasi-instantanément d'où la mention d'équilibre établi.

9. Les intermédiaires réactionnels de ce mécanisme sont : LumN_2 , LumOHN_2^- et $\text{LumN}_2\text{O}_2^{2-}$. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires on a, après un temps d'induction :

$$\frac{d [\text{LumN}_2]}{d t} = 0 = v_2 - v_3$$

$$\frac{d [\text{LumOHN}_2^-]}{d t} = 0 = v_3 - v_4$$

$$\frac{d [\text{LumN}_2\text{O}_2^{2-}]}{d t} = 0 = v_4 - v_5$$

Par ailleurs, la vitesse de formation de LumO_2^{2-} est :

$$v_f = \frac{d [\text{LumO}_2^{2-}]}{d t} = v_5 = v_4 = v_3 = v_2$$

Donc,

$$v_f = k_2 [\text{LumN}_2\text{H}^-] [\text{ClO}^-]$$

10. Pour la préparation de S_2 on peut réaliser le protocole suivant :

Dans une fiole jaugée de 2L, verser à l'aide d'un entonnoir 4,00 g de soude et 460 mg de luminol. Rincer les coupelles de pesée et l'entonnoir avec le minimum d'eau distillée.

Ajouter environ 500 mL d'eau distillée et agiter pour dissoudre tous les solides présents

Rajouter de l'eau distillée jusqu'à vous rapprocher de 2-3 cm en dessous du trait de jauge ; compléter alors le niveau jusqu'au trait de jauge grâce à une pipette pasteur.

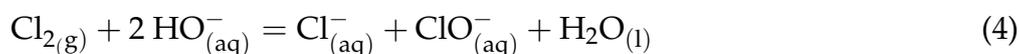
Homogénéiser en bouchant la fiole jaugée.

Les deux points de vigilance principaux pour que des étudiants réalisent correctement cette solution sont :

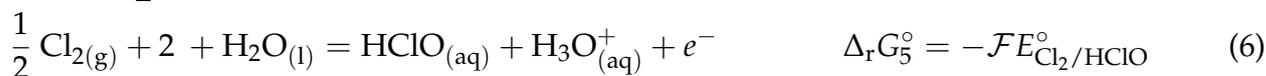
- La dissolution des solides avant de compléter le volume jusqu'au trait de jauge
- Le remplissage de la fiole jusqu'au trait de jauge

D'un point de vue de la sécurité, on sera particulièrement attentif lors de la pesée et manipulation de la soude solide avec notamment l'utilisation de gants de la part des étudiants.

11. Il s'agit de la réaction de dismutation du dichlore en milieu basique :



Pour calculer la constante d'équilibre de la réaction il faut combiner les réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques suivantes :



On a : (4) = (5) + (6) + (7) + 2 × (8), donc :

$$-RT \ln K_1 = -\mathcal{F} \left(E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{HClO}}^\circ \right) - RT \ln K_a + 2 RT \ln K_e$$

D'où

$$\log K_1 = \frac{\mathcal{F}}{RT} \ln 10 \left(E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{HClO}}^\circ \right) + \log K_a - 2 \log K_e$$

$$\log K_1 \approx \frac{1}{0,06} (1,61 - 1,36) - 7,5 + 2 \times 14 = 15,2$$

Ainsi, $K_1 \approx 1,5 \cdot 10^{15} \gg 10^3$, la réaction est bien totale.

12. Au vu de la densité 1 L de solution correspond à 1,07 kg de solution soit 51,4 g de Cl_2 , donc 0,734 mol de Cl_2 .

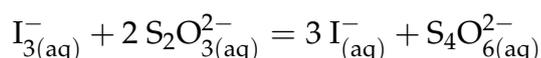
D'après l'équation de réaction donnée en question 11, on a 1 mol de ClO^- formée pour 1 mol de dichlore ayant réagi. On a donc une concentration en ion hypochlorite égale à $0,734 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13. Il s'agit de réaliser une dilution de la solution commerciale. Pour cela, il faut prélever avec des pipettes jaugées et graduées 85,0 mL de la solution commerciale et les transvaser dans une fiole jaugée de 250 mL que l'on complètera jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

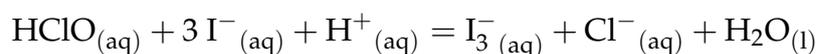
Avec des étudiants, il faudra veiller à l'utilisation de la verrerie la plus précise possible (pipette graduée uniquement s'il n'y a pas de pipette jaugée correspondant au volume voulu) et à leur utilisation correcte.

14. D'après le diagramme E-pH, HClO ou ClO^- ont des domaines disjoints avec l'eau, ils doivent donc réagir spontanément avec celle-ci. L'eau de Javel est donc instable à tout pH. Toutefois ces réactions sont suffisamment lentes pour pouvoir conserver des solutions d'eau de Javel pendant plusieurs mois.

15. On va se ramener au titrage de $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$ par les ions $\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$, d'équation support :



Pour cela, comme le montre le diagramme potentiel-pH, on peut faire réagir HClO avec un excès d'ions I^- en milieu largement acide, en présence d'acide acétique par exemple. On veillera à ajouter l'acide après les ions iodure et à ne pas choisir un acide trop fort afin d'éviter la formation de dichlore. On a la réaction :



La quantité d'ions I_3^- est alors égale à la quantité d'hypochlorite initialement présente. L'équivalence sera repérée par colorimétrie. Pour cela on ajoutera de l'empois d'amidon lorsque la solution, initialement marron, sera jaune claire. L'équivalence sera repérée par la disparition de la couleur bleue apparue après ajout d'empois d'amidon.

Il s'agit d'un titrage indirect car on ne titre pas directement les ions hypochlorite de la solution mais le produit de la réaction totale de ceux-ci avec les ions iodure.

16. Calculons les quantités de matière introduites en HO^- , ClO^- et en luminol. On a :

$$n_{ClO^- ; i} = C_{S_1} \times V_{S_1} = 0,25 \times 0,040 = 0,010 \text{ mol} \quad (9)$$

$$n_{\text{luminol} ; i} = C_{\text{luminol}} \times V_{S_2 ; \text{utilisée}} = \frac{m_{\text{luminol}}}{M_{\text{luminol}} \times V_{S_2 ; \text{tot}}} \times V_{S_2 ; \text{utilisée}} \quad (10)$$

$$= \frac{0,46}{2,00 \times 177} \times 0,200 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \ll \frac{n_{ClO^- ; i}}{2} \quad (11)$$

De même, $n_{HO^- ; i} = 0,010 \text{ mol} \gg 2 n_{\text{luminol}}$.

Avec les stœchiométries données en Q6, le luminol est le réactif limitant.

17. ClO^- étant largement en excès, on va pouvoir considérer sa concentration comme constante et égale à la concentration initiale tout au long de l'étude. Il s'agit de l'hypothèse de la dégénérescence de l'ordre.

18. Le logiciel peut calculer l'aire sous les courbes et on a :

$$\int_0^t I(t) dt = -q_\phi \int_0^t \frac{d [\text{LumN}_2\text{H}^-]}{dt} dt = -q_\phi ([\text{LumN}_2\text{H}^-]_t - [\text{LumN}_2\text{H}^-]_0)$$

En particulier, si on intègre sur l'ensemble de l'expérience on a $[\text{LumN}_2\text{H}^-]_\infty = 0$ donc :

$$A = \int_0^\infty I(t) dt = q_\phi [\text{LumN}_2\text{H}^-]_0$$

La concentration initiale étant connue et l'aire totale des courbes accessibles *via* le logiciel on en déduit q_ϕ .

19. On vient de voir que la mesure de l'aire entre le début de l'expérience et un instant t donné permet de connaître $[\text{LumN}_2\text{H}^-]_t$. De plus, la vitesse de consommation du réactif est $v_c(t) = -\frac{d [\text{LumN}_2\text{H}^-]}{dt}$, ainsi on a $v_c(t) = \frac{I(t)}{q_\phi}$.

On peut donc tracer $\ln(v_c(t)) = \ln([\text{LumN}_2\text{H}^-](t))$ pour chaque expérience.

20. A 30°C, on a sur la figure 6 :

$$\ln(v_c(t)) = 0,7 \times \ln([\text{LumN}_2\text{H}^-](t)) + 3,01 \quad (12)$$

Or, on a trouvé à la question 9 que :

$$v_c = k_2 [\text{LumN}_2\text{H}^-](t) [\text{ClO}^-]_0 \quad (13)$$

ou encore :

$$\ln(v_c(t)) = \ln(k_2 [\text{ClO}^-]_0) + \ln([\text{LumN}_2\text{H}^-](t)) \quad (14)$$

L'expérience donne donc un ordre partiel de 0,7 pour une valeur attendue de 1. On retrouve un ordre partiel comparable pour chacune des expériences proposées ici, le résultat semble donc fiable. Le modèle proposé et étudié précédemment est donc probablement incomplet.

21. Pour chacune des expériences de la figure 6 on a accès à $\ln(k_2(T) [\text{ClO}^-]_0)$. Or, d'après la loi d'Arrhénius, $k_2(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

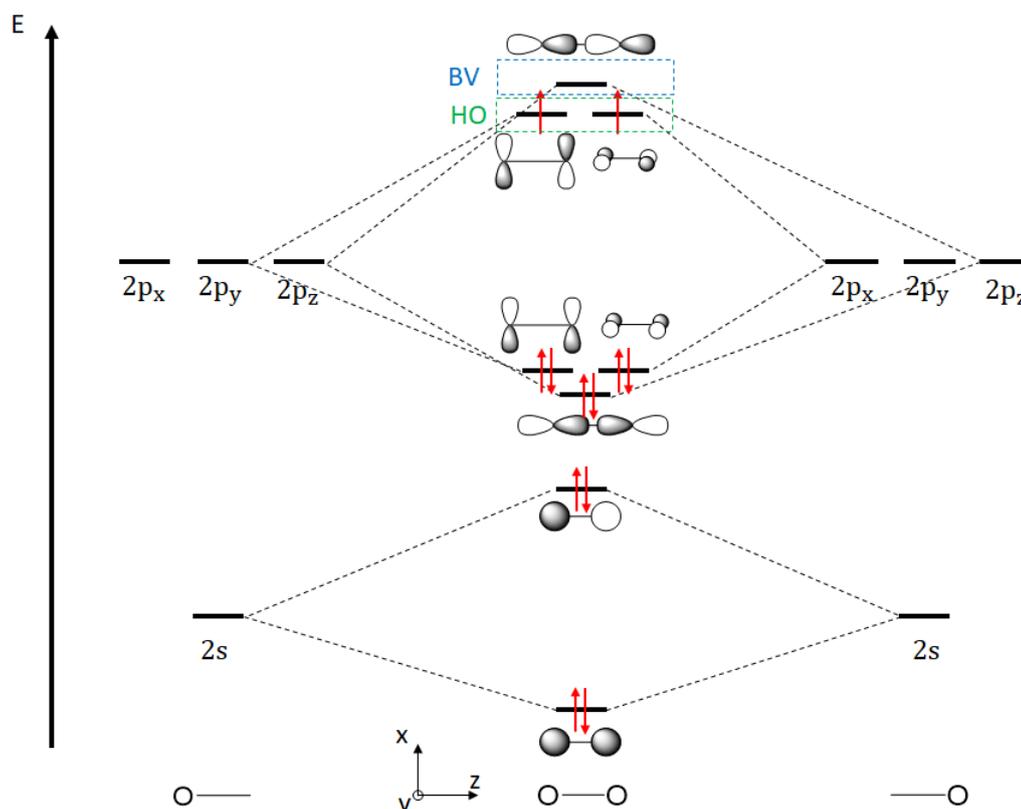
Ainsi, en traçant $\ln(k_2(T) [\text{ClO}^-]_0) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$, on obtient l'énergie d'activation.

Au vu de la figure 6, on exclut les données à 49,6°C pour laquelle la droite proposée semble peu pertinente. On obtient bien une droite de pente $-115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit une énergie d'activation de $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

22. Les premières secondes correspondent à l'ajout de la solution S_1 et à l'homogénéisation de la solution. Initialement, il y a donc une augmentation de $I(t)$ car de plus en plus de réactifs rentrent en contact. Ensuite, $I(t)$ décroît car il y a moins de réactif en solution. Lorsque la température augmente l'homogénéisation semble plus rapide. On peut expliquer cela par un milieu moins visqueux à température plus élevée.

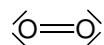
Partie II.2 : Modélisation de la réactivité du luminol

23. Vu que les orbitales 2s et 2p n'interagissent pas entre elles on va avoir 8 interactions : 4 liantes et 4 antiliantes. On peut résumer cela grâce au schéma suivant :



Il y a 12 électrons de valence d'où le remplissage ci-dessus, obtenu en respectant la règle de Hund. On identifie ainsi les orbitales les plus hautes occupées (HO) et la plus basse vacante (BV).

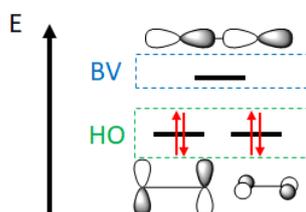
24. Avec 12 électrons de valence la formule de Lewis de O_2 est



D'après le diagramme orbitalaire précédent la molécule de O_2 devrait présenter 2 électrons célibataires, les deux descriptions ne sont donc pas compatibles. En revanche, pour les deux descriptions on retrouve bien un ordre de liaison de 2.

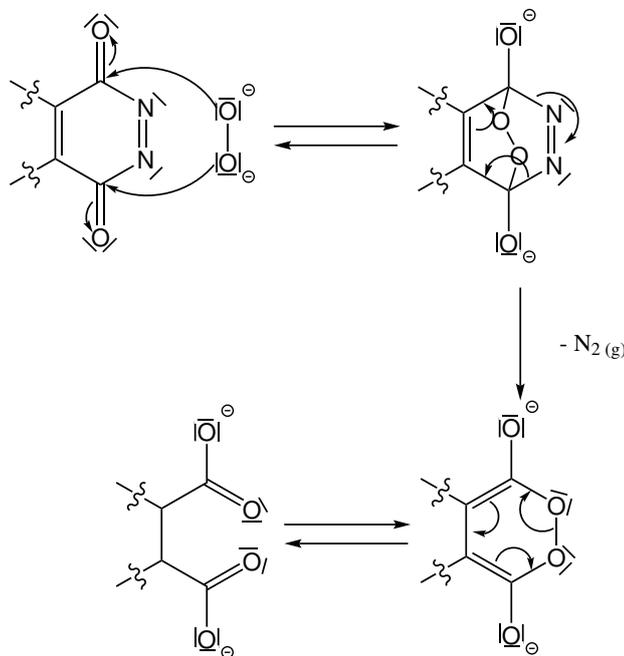
25. L'état triplet décrit dans l'équation 1 est bien compatible avec le diagramme orbitalaire qui montre la présence de deux électrons célibataires de même orientation.

26. Il faut rajouter deux électrons supplémentaires dans les orbitales π^* par rapport à la description précédente. On obtient les orbitales frontalières :

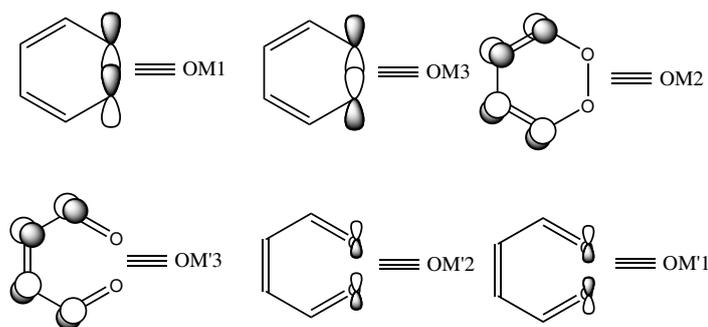


Le dianion O_2^{2-} est diamagnétique et donc dans un état de spin singulet.

27. On peut proposer le mécanisme suivant :



28. Pour retrouver les orbitales représentées en figure 8 il faut regarder la partie "droite" des orbitales représentées en figure 9. On a ainsi :



La figure 8 correspond à une représentation type théorie de Huckel, où seules les orbitales π sont prises en compte et dans laquelle on ne prend pas en compte le recouvrement entre orbitales. Elle offre l'avantage de pouvoir représenter rapidement les orbitales et de bien voir les interactions liantes ou antiliantes entre les différentes orbitales atomiques.

Donner en complément la figure 9 à des élèves permet de montrer que le modèle précédent est correct. Elle permet également de montrer que d'autres orbitales atomiques que les orbitales π interviennent dans la construction des orbitales moléculaires. Enfin, on visualise mieux les recouvrements entre orbitales atomiques.

29. On peut résumer les symétries dans le tableau suivant :

	OM3	OM2	OM1	OM'1	OM'2	OM'3
Symétrie	S	S	A	S	A	S

30. On a pour la 1,2-dioxine :

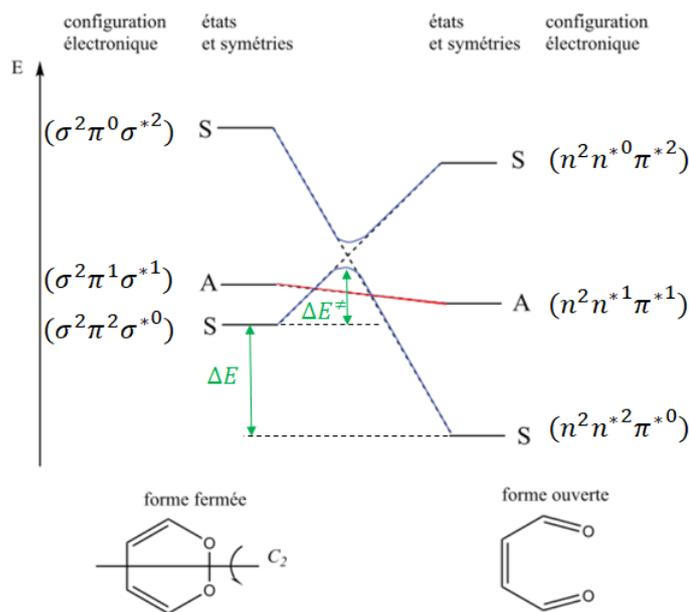
État	Configuration électronique	Symétrie
1 ^{er} état excité	$\sigma^2 \pi^1 \sigma^{*1}$	$S \otimes S \otimes A = A$
2 ^{ème} état excité	$\sigma^2 \pi^0 \sigma^{*2}$	$S \otimes S \otimes S = S$

Pour le cycle ouvert :

État	Configuration électronique	Symétrie
1 ^{er} état excité	$n^2 n^{*1} \pi^{*1}$	$S \otimes A \otimes S = A$
2 ^{ème} état excité	$n^2 n^{*0} \pi^{*2}$	$S \otimes S \otimes S = S$

31. cf. ci-dessus

32. En complétant l'annexe on a :



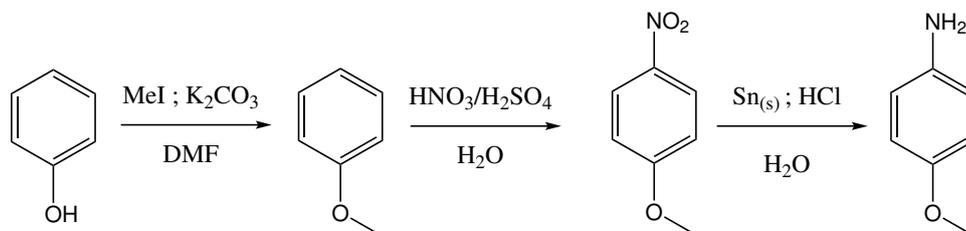
33. L'écart ΔE correspond à la différence en énergie entre le réactif et le produit dans leur état fondamental. C'est donc l'écart entre les deux états S de plus basses énergies. Comme le montre le diagramme de corrélation, la réaction passe par un état de transition, l'énergie d'activation est la différence entre cette énergie et celle du réactif (cf. annexe complétée ci-dessus).
34. Avec la liaison peroxyde la réaction étudiée est celle qui est la plus favorisée du point de vue thermodynamique (ΔE le plus négatif) et d'un point de vue cinétique (énergie d'activation la plus faible). C'est donc cette molécule qui devrait réagir le plus facilement.

Partie 3

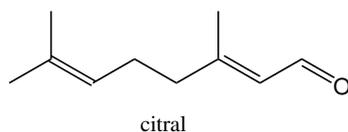
La bioluminescence des lucioles

Partie III.1 : Synthèse de la D-luciférine, le réactif bioluminescent des lucioles

35. On peut proposer la séquence réactionnelle suivante :



36. Il s'agit d'une réaction chimiosélective qui se fait préférentiellement sur la fonction carbonyle d'un amide (par rapport à celle de l'ester). Comme autre réaction chimiosélective on peut citer l'époxydation du citral qui se fait préférentiellement sur la double liaison $C=C$ de l' α -énone par rapport à celle de l'alcène.

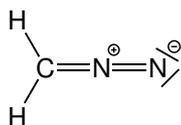


La chimiosélectivité correspond à la sélectivité d'une réaction entre deux fonction chimiques différentes. Au contraire la régiosélectivité concerne la sélectivité d'une réaction sur une fonction chimique étendue, par exemple une addition 1,2 ou 1,4 sur une α -énone.

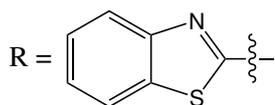
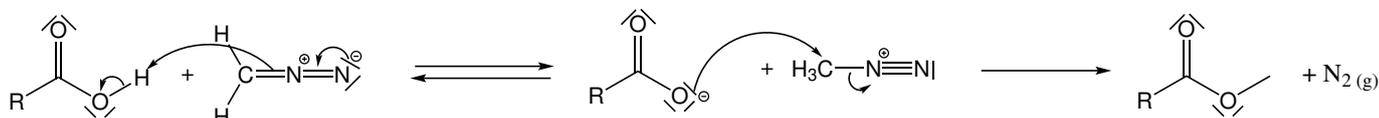
37. Il s'agit de l'hydrolyse d'un ester. On peut la réaliser en milieu basique dans l'eau en présence de soude. La première difficulté pour réaliser cette réaction peut être la solubilité du réactif dans l'eau. De plus, en plus de l'hydrolyse de l'ester, on peut également hydrolyser la fonction thioamide.
38. Le ligand CN^- est chargé négativement, il s'agit donc de Fe(III) dans $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction, on a :



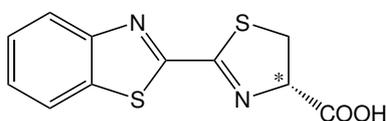
39. Dans CH_2N_2 il y a 16 électrons de valence, on peut donc proposer la structure de Lewis suivante :



On peut proposer le mécanisme suivant :

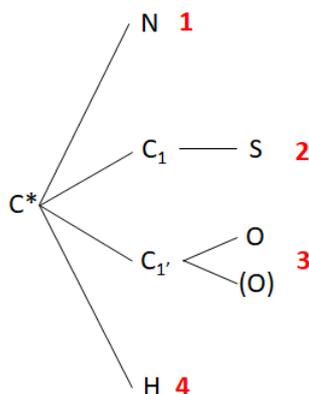


40. On a :

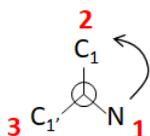


En effet, le carbone asymétrique (C^*) est bien de configuration S.

En appliquant les règles de Cahn, Ingold et Prelog on a les priorités suivantes :

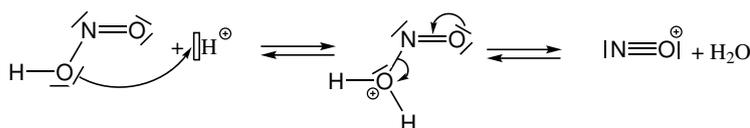


En regardant dans l'axe de la liaison C-H on a :

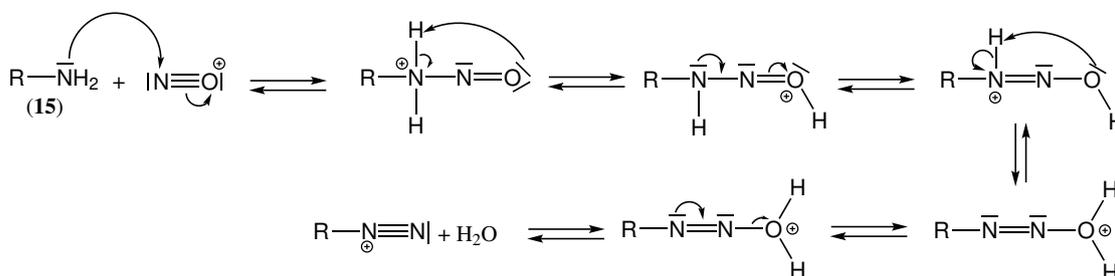


Ce qui donne bien la configuration S.

41. On a :



42. On a :



Partie III.2 : Différentes formes de l'émetteur de lumière dans le système bioluminescent des lucioles

43. Pour faire une telle expérience on peut :

- Préparer une solution mère à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans de l'eau distillée.
- Prélever 1 mL de cette solution et la diluer 100 fois dans une solution tampon au pH voulu.
- Vérifier la valeur du pH après la dilution.
- Mesurer le spectre d'absorption pour chacune des solutions ainsi préparées entre 300 et 600 nm.

44. Un point isobestique est une longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de la solution ne varie pas quelle que soit les conditions où l'instant de la réaction chimique suivie.

Cette expérience montre deux points isobestiques : un à environ 370 nm et l'autre à environ 470 nm.

nm.

Généralement, la présence d'un point isobestique indique la transformation quantitative d'une espèce en une autre, ce qui est compatible avec l'étude d'une réaction acide/base.

45. Pour cette question, on va exploiter l'absorbance à 412 nm mesurée à différents pH en figure 14. En effet, on sait que $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{enol} - \text{DHOxyL}^-]}{[\text{enol} - \text{DHOxyLH}]} \right)$. Or l'absorbance étant une grandeur additive on a pour tout pH :

$$A = \epsilon_a \times l \times [\text{enol} - \text{DHOxyLH}] + \epsilon_b \times l \times [\text{enol} - \text{DHOxyL}^-]$$

où ϵ_a et ϵ_b sont les coefficients d'absorption molaire de la forme acide et basique respectivement et l la longueur de la cuve utilisée.

On note C_0 la concentration totale en molécule de la solution et on a $C_0 = [\text{enol} - \text{DHOxyL}^-] + [\text{enol} - \text{DHOxyLH}]$.

Par ailleurs, on peut faire l'hypothèse qu'au pH le plus acide de l'expérience la forme acide est largement majoritaire et qu'au pH le plus basique de l'expérience la forme basique est largement majoritaire. On a ainsi :

$$A_{\text{pH}=6,0} = \epsilon_a \times l \times C_0 \text{ et } A_{\text{pH}=8,8} = \epsilon_b \times l \times C_0$$

(on ne considère pas la valeur à pH = 9,0 qui semble avoir un problème de ligne de base vu le décalage sur la partie droite et l'absence d'intersection avec le point isobestique sur la courbe de gauche).

Ainsi, on a :

$$\begin{aligned} A_{\text{pH}=8,8} - A &= \epsilon_b \times l \times C_0 - (\epsilon_a \times l \times [\text{enol} - \text{DHOxyLH}] + \epsilon_b \times l \times [\text{enol} - \text{DHOxyL}^-]) \\ &= \epsilon_b \times l (C_0 - [\text{enol} - \text{DHOxyL}^-]) - \epsilon_a \times l \times [\text{enol} - \text{DHOxyLH}] \\ &= [\text{enol} - \text{DHOxyLH}] (\epsilon_b - \epsilon_a) \times l \end{aligned}$$

De même,

$$A - A_{\text{pH}=6,0} = [\text{enol} - \text{DHOxyL}^-] (\epsilon_b - \epsilon_a) \times l$$

Ainsi, à partir des données de la courbe rouge sur la partie droite de la figure on peut tracer la courbe $\text{pH} = f \left(\log \left(\frac{A - A_{\text{pH}=6,0}}{A_{\text{pH}=8,8} - A} \right) \right)$. On obtient une droite d'équation $0,79x + 6,92$. Le $\text{p}K_a$ correspondant normalement à l'ordonnée à l'origine de cette droite on trouverait ainsi un $\text{p}K_a$ d'environ 6,9.

On remarque cependant que la pente n'est pas de 1 comme attendu. Le problème principal ici est le manque de données pour des pH inférieurs à 6,0 pour avoir une valeur d'absorbance où la forme acide est largement majoritaire. En effet, avec le $\text{p}K_a$ de 6,9 la forme basique n'est pas négligeable à un pH de 6,0 et l'hypothèse que nous avons faite est donc erronée.

RQ : L'extraction des données nécessaires à la résolution de cette question ne me semble pas réalisable sur une épreuve de si courte durée.

46. Si l'on suppose que l'absorption observée correspond au passage de l'état fondamental au premier état excité on a :

$$\begin{aligned} - \text{Pour enol} - \text{DHOxyLH} : \Delta E = 3,41\text{eV} &= \frac{hc}{\lambda_{max}} \Rightarrow \lambda_{max} = 361 \text{ nm} \\ - \text{Pour enol} - \text{DHOxyL}^- : \Delta E = 2,30\text{eV} &= \frac{hc}{\lambda_{max}} \Rightarrow \lambda_{max} = 539 \text{ nm} \end{aligned}$$

La modélisation semble donc bien rendre compte des propriétés de la molécule pour la forme acide mais pas pour la forme déprotonnée.

Partie à dominante physique

Considérations énergétiques au sein du système solaire

I. Réactions nucléaires

1. La réaction considérée implique 4 nucléons. La courbe d'Aston donnée en document 1 nous donne une énergie libérée par nucléon de 7 MeV. On a donc : $E_{\text{libérée}} = 28 \text{ MeV} = 4,48 \cdot 10^{-12} \text{ J}$.

En utilisant le nombre de réaction par seconde, on en déduit la puissance :

$$P_{\text{libérée}} = E_{\text{libérée}} \times nb_{\text{réaction par seconde}} = 4,48 \cdot 10^{-12} \times \frac{3,44 \cdot 10^{35}}{4} = 3,85 \cdot 10^{26} \text{ W}$$

2. On en déduit la masse transformée par seconde :

$$m_{\text{transformée}} = \frac{P_{\text{libérée}}}{c^2} = \frac{3,85 \cdot 10^{26}}{(299792500)^2} = 4,28 \cdot 10^9 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. D'après la relation de Stephan la puissance thermique rayonnée par unité de surface pour un corps noir est $P_S = \sigma T_S^4$. Or, si toute la puissance produite est rayonnée on a $P_S = \frac{P_{\text{libérée}}}{4\pi R_{\odot}^2}$. Donc :

$$T_S = \sqrt[4]{\frac{P_{\text{libérée}}}{\sigma \times 4\pi R_{\odot}^2}} = \sqrt[4]{\frac{3,85 \cdot 10^{26}}{5,67 \cdot 10^{-8} \times 4\pi \times (6,96 \cdot 10^8)^2}} = 5780 \text{ K}$$

On retrouve bien une valeur cohérente.

4. D'après la courbe d'Aston la transformation d'uranium 238 en fer libère environ 1,3 MeV par réaction, soit $238 \times 1,3 \times 1,6 \cdot 10^{-15} = 4,95 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ par réaction.

Il y a $50 \cdot 10^{15} \text{ kg}$ de ^{238}U dans la croûte terrestre, soit $2,17 \cdot 10^{17} \text{ mol}$

Le nombre de réaction par seconde correspond à l'activité de l'uranium qui est défini par $A = -\frac{dN_{238\text{U}}}{dt} = \lambda N_0 \exp(-\lambda t)$ où $\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}$ est la constante de radioactivité de la réaction. Ainsi, par seconde on a :

$$A_0 = \lambda N_0 = 2,17 \cdot 10^{17} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times \frac{\ln(2)}{4,5 \cdot 10^9 \times 365,25 \times 24 \times 3600} = 6,17 \cdot 10^{23}$$

On a donc une énergie produite de $6,17 \cdot 10^{23} \times 4,95 \cdot 10^{-17} = 3,05 \cdot 10^{23} \text{ J}$ par seconde.

RQ : Le rapport du jury semble indiquer qu'il ne faut pas passer par l'activité : "Utiliser la dérivée à l'origine du nombre d'atomes d'Uranium ne permet pas de témoigner de la maîtrise de la notion de demi-vie d'un élément, ce qui est attendu " mais à ce stade je n'ai pas compris la réflexion.

II. Contraction gravitationnelle

5. Une énergie s'exprime en J, soit en $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ (ML^2T^{-2}). Avec l'égalité proposée on a donc :

$$\text{ML}^2\text{T}^{-2} = (\text{L}^3\text{M}^{-1}\text{T}^{-2})^\gamma \times \text{M}^\alpha\text{L}^\beta$$

On en déduit que $1 = \alpha - \gamma$; $2 = 3\gamma + \beta$ et $-2 = -2\gamma$. On peut donc proposer $\gamma = 1$, $\alpha = 2$ et $\beta = -1$ soit :

$$E = \frac{KGM^2}{R}$$

K est négatif car l'énergie potentielle diminue lors de la contraction.

6. L'énergie libérée par la contraction du nuage primordial pour former le soleil correspond à :

$$E_{\text{libérée}} = E_{\text{grav}; \infty} - E_{\text{grav}; R_\odot} = -\frac{KGM_\odot^2}{R_\odot} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times (1,99 \cdot 10^{30})^2}{6,96 \cdot 10^8}$$

$$E_{\text{libérée}} = 3,80 \cdot 10^{41} \text{ J}$$

En utilisant la puissance libérée par la fusion nucléaire calculée en question 1 il faut $\frac{3,80 \cdot 10^{41}}{3,85 \cdot 10^{26}} = 9,86 \cdot 10^{14}$ s, soit environ 30 millions d'années.

7. Toute évolution spontanée d'un système qu'on peut considérer comme isolé s'accompagne d'une augmentation de l'entropie (phrase issue du rapport du jury).
8. L'énergie libérée est :

$$E_{\text{libérée}} = E_{\text{grav}; R_J} - E_{\text{grav}; R_J + \Delta R} = \frac{KGM_J^2}{R_J} - \frac{KGM_J^2}{R_J + \Delta R} = \frac{KGM_J^2}{R_J} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\Delta R}{R_J}} \right)$$

Soit en effectuant le développement limité de la fonction $\frac{1}{1+x}$ en 0 :

$$E_{\text{libérée}} \approx \frac{KGM_J^2}{R_J} \times \frac{\Delta R}{R_J} = \frac{KGM_J^2 \Delta R}{R_J^2} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times (1,90 \cdot 10^{27})^2 \times 2,0 \cdot 10^{-2}}{(6,99 \cdot 10^7)^2}$$

$$E_{\text{libérée}} \approx 10^{27} \text{ J}$$

III. Température interne du Soleil et héliosismologie

9. En supposant la masse volumique homogène on a :

$$\rho = \frac{M_\odot}{\frac{4}{3}\pi R_\odot^3} = \frac{1,99 \cdot 10^{30}}{\frac{4}{3}\pi (6,96 \cdot 10^8)^3} = 1,40 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

10. Pour un gaz parfait on la relation $PV = nRT$, donc $P = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{V} \times \frac{RT}{M} = \rho \times \frac{RT}{M}$
11. Nous allons utiliser le principe de symétrie de Curie, le champ gravitationnel a au moins les mêmes symétries que la distribution de masse.

On considère une symétrie sphérique avec une masse volumique homogène, ainsi pour un point quelconque de l'espace tout plan passant par ce point et le centre du soleil est plan de symétrie du système. Ainsi \vec{g} appartient à l'intersection de ces plans donc $\vec{g}(\vec{r}) = g(r)\vec{u}_r$.

De plus, au vu de la symétrie sphérique du problème \vec{g} ne dépend que de la distance au centre de la masse. On a bien $\vec{g}(\vec{r}) = g(r)\vec{u}_r$.

12. La loi de Coulomb donne la force électrostatique qui s'exerce entre deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distance de $r_{1,2}$ dans un milieu de permittivité ϵ :

$$\vec{F}_{\text{électrostat}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r_{1,2}^3} \vec{r}_{1,2}$$

Pour deux masses ponctuelles m_1 et m_2 distance de $r_{1,2}$, la loi de gravitation universelle énoncée par Newton donne :

$$\vec{F}_{\text{grav}} = -\mathcal{G} \frac{m_1 m_2}{r_{1,2}^3} \vec{r}_{1,2}$$

Il s'agit de deux forces centrales, de norme proportionnelle à $\frac{1}{r^2}$, on peut donc faire une correspondance entre elles : les masses et les charges ponctuelles ont un effet similaire et il y a correspondance entre les grandeur $-\mathcal{G}$ et $\frac{1}{4\pi\epsilon}$.

Le théorème de Gauss énonce que le flux du champ électrostatique \vec{E} créé par une distribution de charge, à travers une surface fermée quelconque S , est proportionnel à la charge totale intérieure Q_{int} à cette surface :

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon}$$

Par analogie, le théorème de Gauss gravitationnel donne donc :

$$\oint_S \vec{g} \cdot d\vec{S} = -4\pi\mathcal{G}M_{\text{int}}$$

13. Prenons tout d'abord un point M situé à l'extérieur du soleil, à une distance r . On considère une sphère de rayon r qui englobe le soleil. En tout point de cette sphère les vecteurs \vec{g} et $d\vec{S}$ sont colinéaires. On a ainsi :

$$\iint \vec{g} \cdot d\vec{S} = g(r) \times 4\pi r^2 = -4\pi\mathcal{G}M_{\odot}$$

D'où,

$$\vec{g} = -\mathcal{G}M_{\odot} \frac{1}{r^2} \vec{u}_r$$

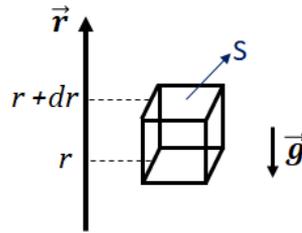
Pour un point situé à l'intérieur du soleil à une distance r on considère également une sphère de rayon r . En tout point de cette sphère les vecteurs \vec{g} et \vec{dS} sont colinéaires. La masse volumique étant considérée comme constante, la masse comprise dans cette sphère est $\rho \times \frac{4}{3}\pi r^3$. On a donc :

$$g(r) \times 4\pi r^2 = -4\pi\mathcal{G} \times \rho \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

D'où,

$$\vec{g} = -\frac{4}{3}\pi\mathcal{G}\rho r \vec{u}_r = -\frac{4}{3}\pi\mathcal{G}\rho \vec{r}$$

14. On considère le volume élémentaire, de surface S et de hauteur dr , décrit ci-dessous :



Ce volume est immobile et subit la force de gravitation, une force de pression sur chacune de ces faces. En particulier, en projetant le principe fondamental de la dynamique sur \vec{r} on a :

$$0 = -g(r) \times \underbrace{Sdr\rho}_{m_{\text{volume élémentaire}}} + P(r) \times S - P(r+dr) \times S$$

On a donc :

$$\frac{P(r+dr) - P(r)}{dr} = \frac{dP}{dr} = \rho g(r) = -\frac{4}{3}\pi\mathcal{G}\rho^2 r$$

En intégrant entre une distance r quelconque et la surface du soleil on a :

$$\underbrace{P(R_{\odot})}_{=0} - P(r) = -\frac{4}{6}\pi\mathcal{G}\rho^2 (R_{\odot}^2 - r^2)$$

D'où :

$$P(r) = \frac{4}{6}\pi\mathcal{G}\rho^2 (R_{\odot}^2 - r^2)$$

15. En utilisant les réponses des questions 10 et 15 on a :

$$T_{\text{centre}} = P(r=0) \times \frac{M_{\text{H}}}{\rho R} = \frac{4}{6}\pi\mathcal{G}\rho R_{\odot}^2 \frac{M_{\text{H}}}{R} = 1,14 \cdot 10^7 \text{ K}$$

16. a) Dans la théorie cinétique des gaz la vitesse quadratique des particules est égale à :

$$v = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T}{m_p}}$$

b) On a donc :

$$c = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_p}} = \sqrt{\frac{3 \frac{R}{N_a} T}{\frac{M_H}{N_a}}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_H}}$$

17. Question non traitée pour le moment

18. Question non traitée pour le moment

IV. Énergie et planètes

19. Comme vu à la question 12 la force gravitationnelle subie par une planète de masse m et à une distance r du soleil est :

$$\vec{F}_{grav} = -\mathcal{G} \frac{mM_{\odot}}{r^3} \vec{r}$$

Ainsi en projetant le principe fondamental de la dynamique sur \vec{u}_r , on a en coordonnée cylindrique pour une trajectoire sphérique :

$$m(\underbrace{\ddot{r}}_{=0} - r\dot{\theta}^2) = -\mathcal{G} \frac{mM_{\odot}}{r^2}$$

On a donc,

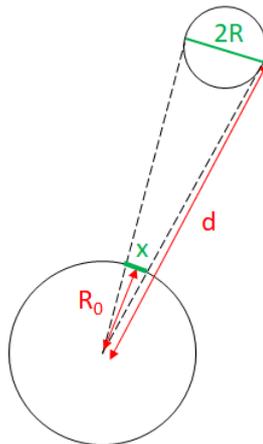
$$r\dot{\theta}^2 = \mathcal{G} \frac{M_{\odot}}{r^2}$$

Or, avec un rayon constant la vitesse est $v = r\dot{\theta}$.

Ainsi l'énergie cinétique de la planète est :

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\mathcal{G} \frac{mM_{\odot}}{r}$$

20. On a la situation suivante :



Au vu de la distance importante entre le soleil et la planète on peut considérer que la section x est plane et appliquer le théorème de Thalès sur le triangle formé :

$$\frac{x}{2R} = \frac{R_{\odot}}{d}$$

Or, la puissance rayonnée par le soleil sur la section est :

$$P_{ray} = \pi \left(\frac{x}{2}\right)^2 \times P_{Stephan} = \pi \left(\frac{RR_{\odot}}{d}\right)^2 \times \sigma T_S^4$$

21. En faisant l'application numérique pour Jupiter on trouve

$$P_{ray} = \pi \times \frac{(6,99 \cdot 10^7)^2 (6,96 \cdot 10^8)^2}{(7,80 \cdot 10^{11})^2} \times 5,67 \cdot 10^{-8} \times (5800)^4 = 7,85 \cdot 10^{17} \text{ W}$$

Jupiter reçoit beaucoup moins d'énergie du Soleil que ce que lui fournit sa contraction gravitationnelle.