

SESSION 2022

**AGREGATION  
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : CHIMIE

**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 6 heures

*Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

### **Chimie**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

### **Physique**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590





## **Partie à dominante chimie**

# Chimiluminescence et bioluminescence

La chimiluminescence est l'émission de lumière suite à une réaction chimique, sans apport de lumière extérieure : il s'agit donc d'une conversion d'énergie chimique en énergie lumineuse. Lors d'une réaction chimiluminescente, le produit est formé dans un état électronique excité. Dans le cas de chimiluminescence directe, le retour du produit formé à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon. Par exemple, la combustion du méthane produit des radicaux dans un état excité dont la désexcitation s'accompagne d'une émission de lumière bleue caractéristique de cette flamme.

La bioluminescence consiste en l'émission de lumière par des organismes vivants. Dans ce cas, il s'agit d'une réaction enzymatique d'oxydation de la luciférine par le dioxygène en présence d'ATP, catalysée par l'enzyme luciférase. Suivant les espèces biologiques, la lumière émise va du vert au rouge.<sup>1</sup>

Ce sujet s'intéresse à deux exemples de processus chimi- et bio-luminescents.

Les cinq parties et sous-parties suivantes sont indépendantes.

## Partie I – Profil énergétique d'une réaction chimiluminescente

### Partie II – Le luminol

II-1 Étude cinétique de l'oxydation chimiluminescente du luminol

II-2 Modélisation de la réactivité du luminol

### Partie III – La bioluminescence chez les lucioles

III-1 La synthèse de la D-luciférine, le réactif bioluminescent des lucioles

III-2 Différentes formes de l'émetteur de lumière dans le système bioluminescent des lucioles

---

<sup>1</sup> J. Piard, R. Franco, V. Castaing, R. Hahn et N. Gautier, *Le Bup*, n° 977, novembre 2015, p. 1325.

## Partie I – Profil énergétique d’une réaction chimiluminescente

- Q1 - Dessiner le profil énergétique (énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction) pour une réaction exothermique dont le mécanisme comporte un intermédiaire réactionnel. Nommer les entités correspondant aux points particuliers (minima et maxima locaux) de cette courbe.
- Q2 - Proposer un exemple concret d’une telle réaction dont le mécanisme comporte un unique intermédiaire réactionnel : indiquer l’équation de la réaction et expliciter la structure de l’intermédiaire réactionnel.

L’interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l’absorption de photons : la molécule est alors excitée. L’ensemble des processus photophysiques intervenant suite à l’excitation d’une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans un diagramme de Perrin-Jablonski, dont un exemple est présenté en figure 1. Ce diagramme représente les énergies des états électroniques de multiplicité de spin singulet et triplet en fonction de la coordonnée de réaction. Lorsque deux états électroniques de mêmes multiplicités de spin se croisent, on a une « intersection conique » (due à sa forme en cône dans une représentation en trois dimensions) au niveau de laquelle le système peut passer d’un état à l’autre.

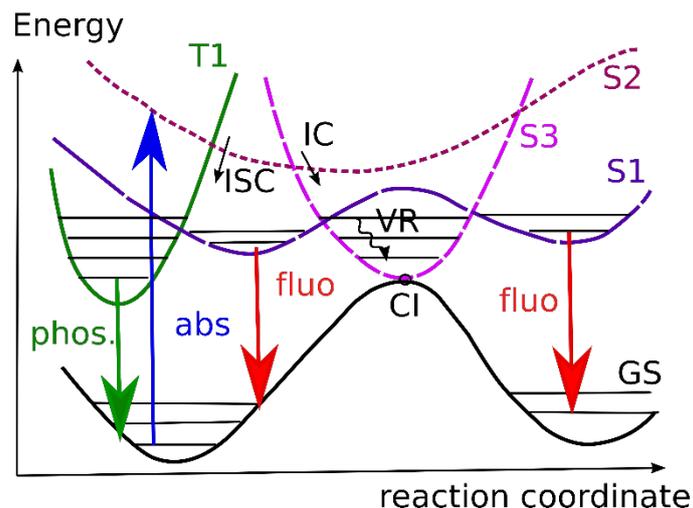


Figure 1 : Diagramme de Perrin-Jablonski. L’état fondamental (GS) est de même multiplicité de spin que les états excités singulets S1, S2 et S3. Un état triplet T1 est représenté. Le point CI correspond à une intersection conique entre l’état fondamental et l’état excité S3.

- Q3 - Pour le cas d’un système à deux électrons comportant deux niveaux électroniques non dégénérés, fournir le remplissage électronique du niveau fondamental (singulet), celui du premier état excité singulet et celui du premier état excité triplet. Justifier la multiplicité de spin dans chaque cas.
- Q4 - Dans le diagramme de Perrin-Jablonski de la figure 1, à quels phénomènes correspondent les flèches bleue (« abs »), rouges (« fluo ») et verte (« phos ») ? Indiquer les noms des phénomènes et proposer une définition simple accessible à un étudiant de L1 découvrant ces phénomènes.

Q5 - La figure 2 représente un modèle de profil énergétique décrivant une réaction chimiluminescente. Décrire le déroulement du processus de chimiluminescence conduisant à l'émission de lumière.

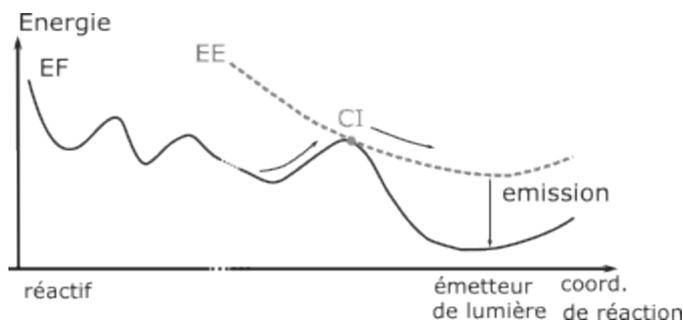


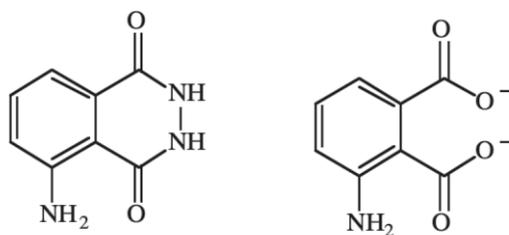
Figure 2 : Profil énergétique simplifié d'une réaction chimiluminescente. EF : état fondamental, EE état excité, CI : intersection conique

## Partie II – Le luminol

### II-1 Étude cinétique de la chimiluminescence du luminol

Le groupe de Clemens Brechtelsbauer de l'Imperial College à Londres a publié<sup>2</sup> en 2018 un article sur un protocole expérimental à mettre en place avec des élèves pour étudier l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation du luminol par l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ).

Le luminol,  $\text{LumN}_2\text{H}_2$ , et le produit de la réaction, l'ion 3-aminophtalate  $\text{LumO}_2^{2-}$ , sont représentés figure 3.



luminol  $\text{LumN}_2\text{H}_2$     ion 3-aminophtalate  $\text{LumO}_2^{2-}$

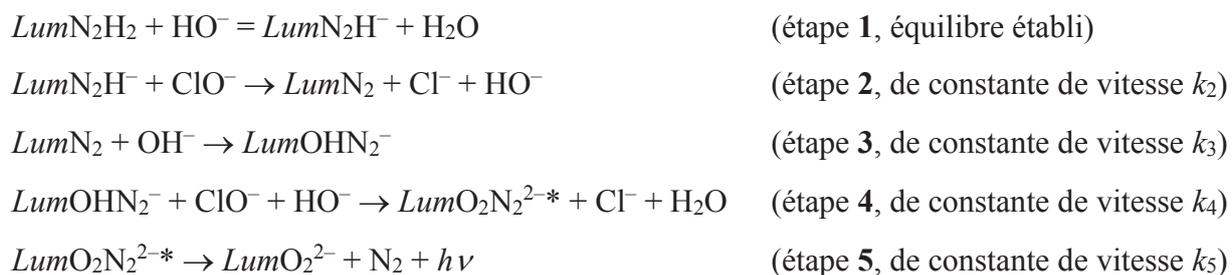
Figure 3 : Structures du luminol ( $\text{LumN}_2\text{H}_2$ ) et de l'ion 3-aminophtalate ( $\text{LumO}_2^{2-}$ )

Q6 - Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du luminol par l'ion hypochlorite, en milieu aqueux basique, en sachant qu'elle libère un gaz.

Q7 - Exprimer la loi de vitesse de cette réaction dans l'hypothèse où elle se déroulerait en une seule étape. Discuter la plausibilité de cette hypothèse.

<sup>2</sup> A. Macey, N. Gurguis, M. Tebboth, P.S. Shah, C. Chesi, U.V. Shah, C. Berchtelsbauer, *Educ. Chem. Eng.*, Vol. 22 (2018), p. 53.

Le groupe de Seitz en 1975<sup>3</sup> a proposé un mécanisme en cinq étapes pour cette transformation en milieu basique en présence d'un excès d'hypochlorite.



En milieu basique (pH compris entre 12 et 13), le luminol est déprotoné pour conduire à l'ion luminate  $LumN_2H^-$  (étape 1) qui est ensuite oxydé par l'ion hypochlorite pour donner un intermédiaire réactionnel azaquinone  $LumN_2$ , l'ion chlorure et l'ion hydroxyde (étape 2). Après addition nucléophile de l'ion hydroxyde sur le groupe C=O (étape 3), l'ion hypochlorite oxyde l'intermédiaire obtenu pour donner un ion chlorure et un intermédiaire  $LumO_2N_2^{2-*}$  dans son état excité (étape 4).  $LumO_2N_2^{2-*}$  se décompose enfin pour donner l'ion 3-aminophthalate  $LumO_2^{2-}$  dans son état fondamental singulet et un dégagement de diazote, avec l'émission d'un photon (étape 5).

Q8 - Le luminol est un diacide avec des constantes d'acidité telles que  $pK_{a1} = 6,7$  et  $pK_{a2} = 15,1$ . Déterminer le rapport des concentrations en  $LumN_2H_2$  et  $LumN_2H^-$  dans les conditions de l'expérience et commenter précisément la mention « équilibre établi ».

Q9 - En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, établir l'expression de la vitesse de formation de l'ion 3-aminophthalate  $LumO_2^{2-}$  en fonction des concentrations en ions hypochlorite et luminate  $LumN_2H^-$ .

Le dispositif expérimental utilisé par le groupe de Brechtelsbauer est représenté figure 4 :

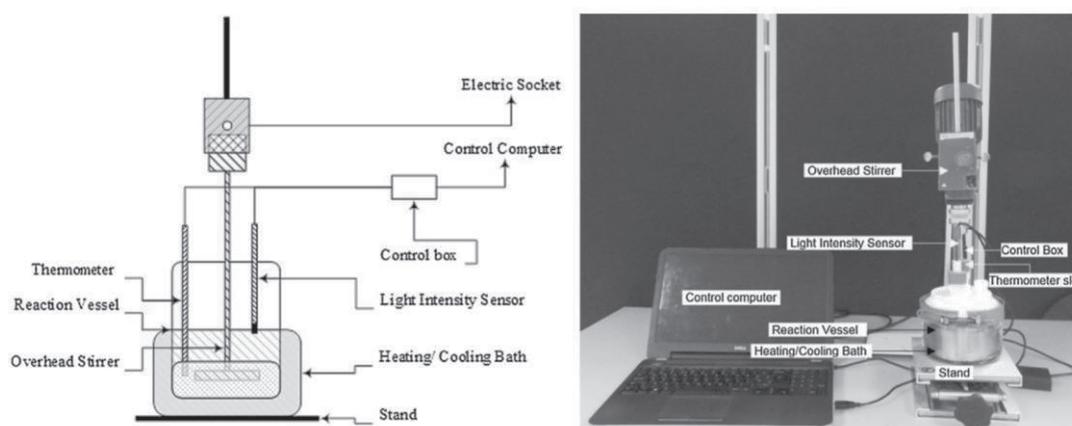


Figure 4 : dessin (gauche) et photo (droite) du dispositif expérimental utilisé par Macey et al<sup>2</sup>

<sup>3</sup> W.R. Seitz, J. Phys. Chem., 1975, Vol. 79, No. 2, p. 101.

Les solutions suivantes ont été réalisées :

- 250 mL d'une solution  $S_1$  de concentration  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  préparée à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel ;
- 2,00 L de solution basique  $S_2$  de luminol préparée par dissolution dans l'eau de 4,00 g de soude et 0,46 g de luminol  $\text{LumN}_2\text{H}_2$  solide.

Q10 - Rédiger un protocole détaillé (verrerie, procédure) de la préparation de 2,00 L de la solution  $S_2$ . Préciser les points de vigilance à expliciter aux lycéens et étudiants pour qu'ils maîtrisent l'ensemble des compétences requises sur ce type de manipulation.

La solution commerciale d'hypochlorite de sodium, plus communément appelée eau de Javel, est habituellement obtenue par barbotage de dichlore dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, en quantité telle que le pH de la solution commerciale est supérieur à 11. La composition d'une eau de Javel est donnée par le « pourcentage en chlore actif », défini comme le rapport de la masse de dichlore nécessaire à sa préparation à la masse totale de la solution.

Q11 - Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de la préparation de l'eau de Javel par barbotage de dichlore gazeux dans une solution aqueuse de soude et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K.

Q12 - Déterminer la concentration en ion hypochlorite dans une eau de Javel commerciale à 4,8 % de chlore actif, de densité 1,07.

Q13 - En déduire un protocole opératoire de préparation de la solution  $S_1$ .

Avant d'utiliser la solution  $S_1$  ainsi préparée, on se propose de la titrer par un dosage indirect. On dispose d'une solution d'iodure de potassium, d'une solution de thiosulfate de sodium et d'une solution d'acide sulfurique. Les diagrammes potentiel-pH superposés de l'eau, du chlore et de l'iode sont fournis dans les données, en fin d'énoncé.

Q14 - Discuter de la stabilité de l'eau de Javel.

Q15 - Proposer un protocole de dosage indirect de l'eau de Javel. On justifiera les choix en utilisant les diagrammes potentiel-pH fournis. On indiquera les équations impliquées dans les différentes étapes du dosage. On expliquera comment est repérée l'équivalence. On expliquera pourquoi ce dosage est qualifié d'indirect.

L'oxydation du luminol par l'ion hypochlorite peut être mise en œuvre en suivant le protocole **P** suivant.

*200 mL de solution  $S_2$  sont introduits dans un réacteur thermostaté. Le dispositif permettant de mesurer l'intensité de la lumière émise est mis en marche et 40 mL de solution  $S_1$  à la même température sont injectés à la seringue dans le système sous agitation. L'émission lumineuse est suivie jusqu'à son extinction totale, quand le réactif limitant a disparu.*

Q16 - D'après les données du protocole **P**, quels sont le(s) réactif(s) en défaut et le(s) réactif(s) en excès ?

Q17 - Quel est l'intérêt d'avoir un(des) réactif(s) en excès pour cette étude cinétique ?

Les résultats de l'expérience sont reportés dans la figure 5 :

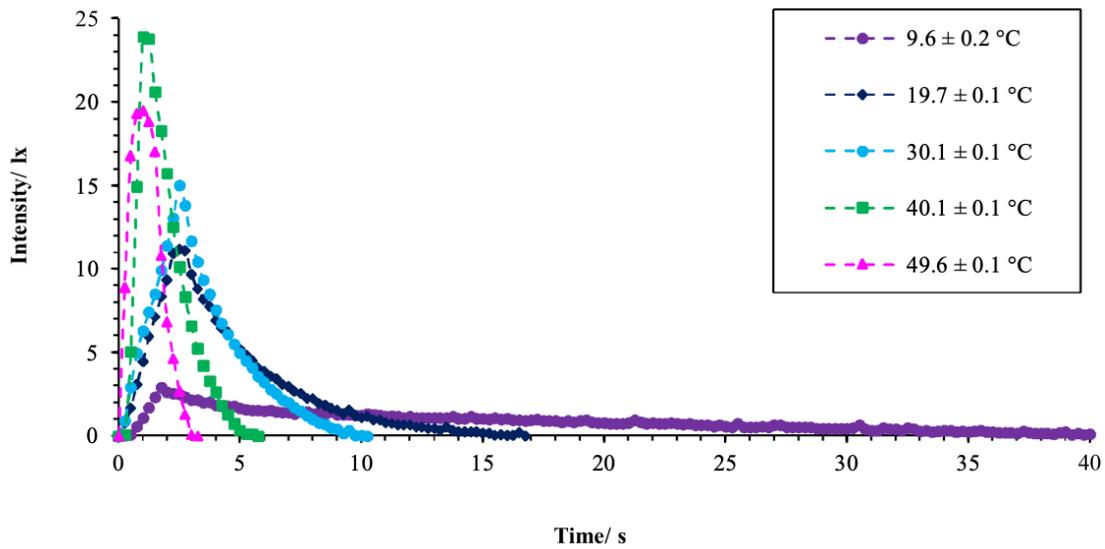


Figure 5 : Influence de la température sur l'intensité de la chimiluminescence au cours du temps

L'intensité lumineuse est proportionnelle à la vitesse de consommation de l'ion luminate :

$$I_l = -q_\phi \cdot \frac{d[LumN_2H^-]}{dt}$$

où  $[LumN_2H^-]$  est la concentration en ions luminate,  $I_l$  l'intensité lumineuse émise (exprimée en lux),  $q_\phi$  un coefficient proportionnel au rendement quantique de la réaction.

Q18 - Le logiciel qui collecte les mesures d'intensité lumineuse permet de calculer l'aire en dessous des courbes. Exprimer  $q_\phi$  en fonction de  $[LumN_2H^-]_0$ , concentration initiale en ion luminate, et des données accessibles par le logiciel.

Les courbes de la figure 6 ont été tracées à partir des données expérimentales, elles représentent le logarithme népérien de la vitesse  $v_c$  de consommation de  $LumN_2H^-$  en fonction du logarithme népérien de sa concentration.

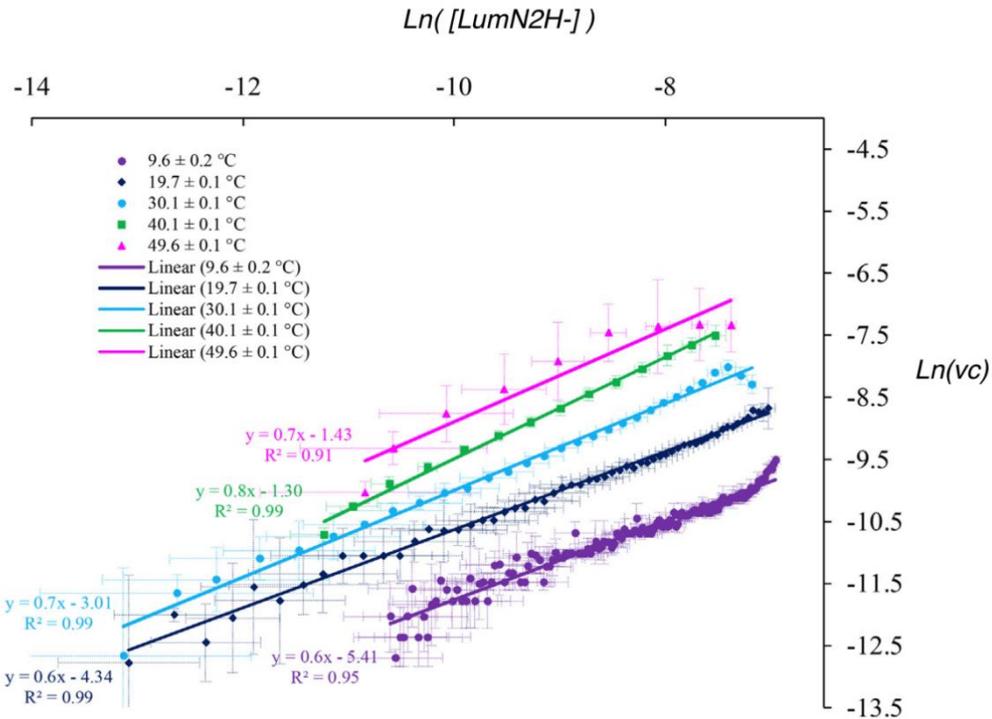


Figure 6 : Évolution du logarithme de la vitesse de consommation de  $\text{LumN}_2\text{H}^-$  en fonction du logarithme de sa concentration à différentes températures

- Q19 - Expliquer précisément comment les valeurs des coordonnées des points permettant de tracer les courbes de la figure 6 ont été calculées à partir des données expérimentales récoltées dans la figure 5.
- Q20 - Déterminer la valeur de l'ordre partiel en ion luminat pour la température de 30°C. Est-il compatible avec le résultat de la question Q9 ? Comment peut-on expliquer la différence ?
- Q21 - À partir des données de la figure 6, on peut estimer une énergie d'activation de la réaction d'oxydation du luminol par l'ion hypochlorite. En justifiant votre démarche et vos choix, donner une valeur de cette énergie d'activation.
- Q22 - Proposer une interprétation de l'allure des courbes de la figure 5 : augmentation rapide de l'intensité lumineuse puis décroissance de plus en plus lente. Commenter l'influence de la température.

## II-2 Modélisation de la réactivité du luminol

Une étude théorique récente<sup>4</sup> de l'oxydation du luminol par le dioxygène permet de proposer un nouveau mécanisme pour la décomposition du luminol. Elle repose sur des calculs de chimie quantique sur différents systèmes proches du luminol et montre que la liaison peroxyde (O–O) présente dans le mécanisme de décomposition du luminol est plus efficace pour la chimiexcitation que d'autres liaisons entre hétéroatomes (NH–NH, N<sup>-</sup>–N<sup>-</sup>, ou S–S) présentes dans des molécules analogues du luminol. Nous allons nous intéresser à certains aspects de cette étude.

L'équation de la réaction étudiée est :



avec les notations données à la figure 3 pour les dérivés du luminol, et la donnée des états de spin des deux espèces gazeuses.

Q23 - Représenter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dioxygène construites à partir des orbitales atomiques de valence des atomes O, dans l'hypothèse où la différence d'énergie entre les niveaux atomiques 2s et 2p est suffisamment élevée pour pouvoir négliger leur interaction. Dessiner chaque orbitale moléculaire selon le mode de représentation conventionnelle à partir des orbitales atomiques. Identifier les orbitales frontalières.

Q24 - Donner la représentation de Lewis de la molécule O<sub>2</sub>. Comparer la description de la molécule de dioxygène par le modèle de Lewis et la théorie des orbitales moléculaires.

Q25 - Dans l'équation **eq 1**, l'état de spin du dioxygène est précisé. Est-il cohérent avec le modèle décrit en Q23 ?

Q26 - En utilisant le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dioxygène, identifier les orbitales frontalières pour le dianion peroxyde O<sub>2</sub><sup>2-</sup> et donner son état de spin à l'état fondamental.

Le mécanisme proposé est donné dans la figure 7.

---

<sup>4</sup> A. Giussani, P. Farahani, D. Martinez-Muñoz, M. Lundberg, R. Lindh, D. Roca-Sanjuan, *Chem. Eur. J.*, 2019, Vol. 25, p. 5202.

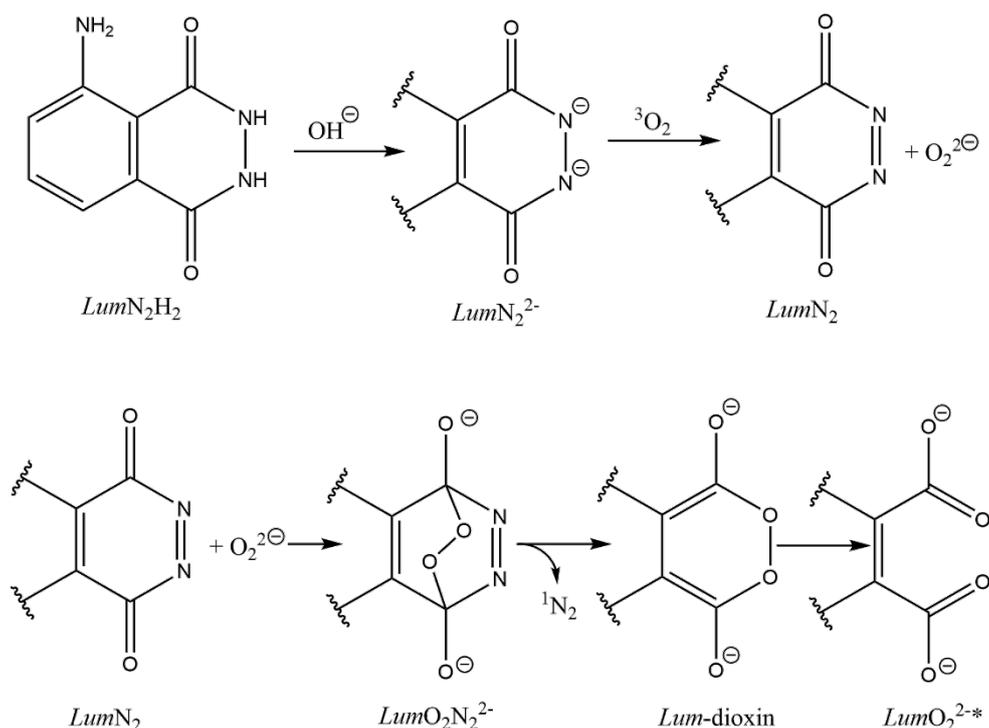


Figure 7 : Mécanisme proposé dans l'article de Giussani et al pour la réaction d'oxydation chimiluminescente du luminol  $LumN_2H_2$  par le dioxygène.

Q27 - Proposer un mécanisme du passage de  $LumN_2$  à  $LumO_2^{2-}$  (deuxième ligne de la figure 7) en représentant les déplacements électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes et en complétant les schémas de Lewis des intermédiaires successifs.

Les auteurs ont fait l'étude de l'ouverture du cycle 1,2-dioxine conduisant au produit dans un état excité. Le diagramme orbitalaire simplifié de Walsh est représenté dans la figure 8. Lors de l'ouverture de cycle, l'opération de symétrie préservée est la rotation d'axe  $C_2$  perpendiculaire à la liaison O–O dessiné dans le plan de la feuille sur la figure 8.

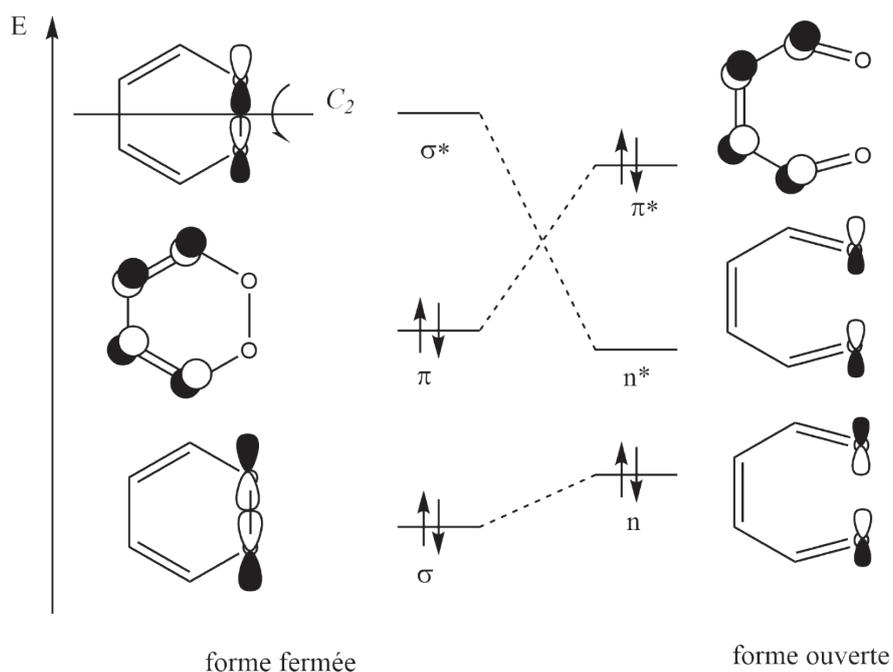


Figure 8 : Diagramme de Walsh pour l'ouverture du cycle 1,2-dioxine. L'axe  $C_2$  est l'axe du plan de la feuille passant par le milieu de la liaison O-O.

Les formes exactes des orbitales moléculaires calculées correspondant à celles schématisées dans la figure 8 sont données pour les composés Lum-dioxin et LumO<sub>2</sub><sup>2-</sup> dans la figure 9.

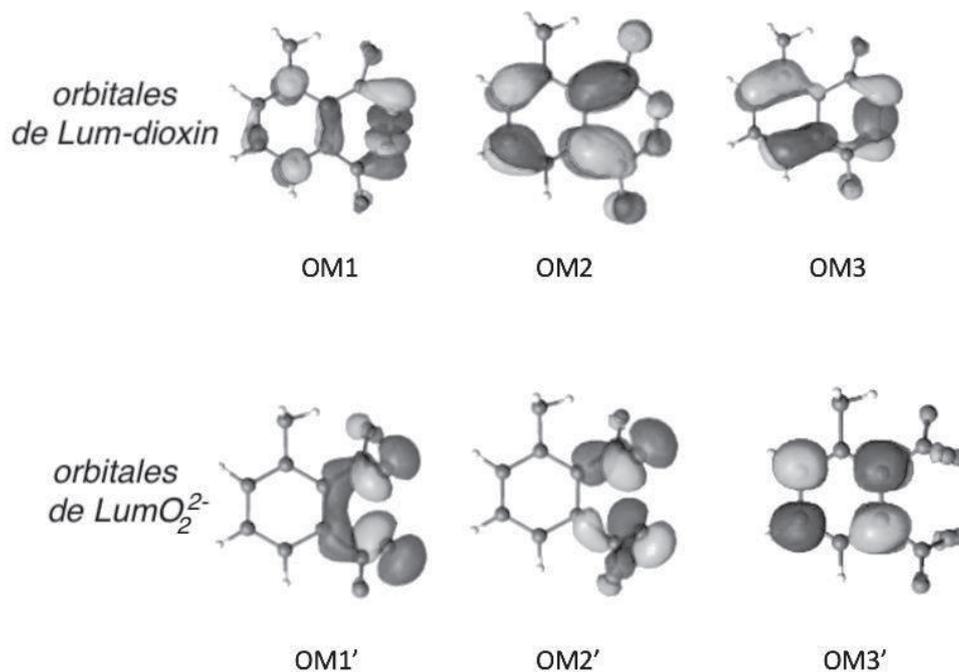


Figure 9 : Orbitales moléculaires issues des calculs quantiques pour les composés Lum-dioxin et LumO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

- Q28 - Attribuer les représentations d'orbitales de la figure 9 obtenues par les calculs de chimie quantique à chacune des OM du diagramme de Walsh de la figure 8 dans le cas de Lum-dioxin et LumO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Discuter l'intérêt pédagogique d'utiliser les deux représentations proposées ici figures 8 et 9 des orbitales moléculaires.
- Q29 - Pour chacune des orbitales de la figure 8, indiquer la symétrie (S pour symétrique, A pour antisymétrique) de l'orbitale par rapport à l'opération de symétrie C<sub>2</sub>.
- Q30 - On ne s'intéresse qu'aux trois premiers états singulets de la 1,2-dioxine. Donner la configuration électronique des deux premiers états excités correspondant à l'excitation successive des électrons de la HO sur la BV, pour le cycle fermé et pour le cycle ouvert. On indique à titre d'exemple que la configuration électronique de l'état fondamental du cycle fermé est ( $\sigma^2 \pi^2$ ) et celle du cycle ouvert ( $n^2 n^{*2}$ ).
- Q31 - En déduire l'étiquette de symétrie des trois premiers états électroniques singulets pour chacune des structures en utilisant la règle suivante : S×S=A×A=S, S×A=A×S=A. Les orbitales doublement occupées contribuent à un état S.
- Q32 - Le diagramme de corrélation d'état de la figure fournie **en annexe à rendre avec la copie** relie les états électroniques de la structure fermée à ceux de la structure ouverte. Le compléter en plaçant les configurations électroniques correspondant aux différents états.

Les auteurs ont utilisé le modèle développé dans les questions précédentes pour calculer les énergies d'activation des processus d'ouverture des différents cycles. L'énergie d'activation ( $\Delta E^\ddagger$ ) et la différence d'énergie entre les produits et les réactifs ( $\Delta E$ ) lors de l'ouverture du cycle sont données dans le tableau 1.

	$\Delta E / \text{eV}$	$\Delta E^\ddagger / \text{eV}$
O–O	- 2,59	0,48
S–S	0,83	1,50
NH–NH	- 0,53	1,59
N <sup>-</sup> –N <sup>-</sup>	- 1,33	1,17

Tableau 1 : Différence d'énergie entre les produits et les réactifs ( $\Delta E$ ) et énergie d'activation ( $\Delta E^\ddagger$ ) pour la réaction d'ouverture du cycle de 1,2-dioxine (O–O), 1,2-dithiine (S–S) et les analogues azotés avec les liaisons NH–NH et N<sup>-</sup>–N<sup>-</sup>.

- Q33 - Sur le diagramme de la figure en **annexe à rendre avec la copie**, indiquer à quoi correspondent les deux grandeurs  $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta E$ . Justifier le raisonnement.
- Q34 - D'après le tableau 1, expliquer l'affirmation suivante des auteurs : « la liaison peroxyde (O–O) est celle qui est la plus efficace pour la chimiexcitation ».

## Partie III – La bioluminescence des lucioles

### III-1 Synthèse de la D-luciférine, le réactif bioluminescent des lucioles

La lumière émise par les lucioles provient d'une réaction de bioluminescence qui consiste en l'oxydation de la D-luciférine par le dioxygène, catalysée par une enzyme nommée luciférase. Le produit de la réaction, l'oxyluciférine, est obtenu dans son premier état excité singulet dont la désexcitation donne une émission d'un photon dans la gamme du jaune-vert.

La synthèse de la D-luciférine (composé **1** de la figure 10) en neuf étapes à partir de la p-anisidine (composé **4** de la figure 10) est fournie dans un article<sup>5</sup> de 2009. Un extrait de cette synthèse est donné figure 10.

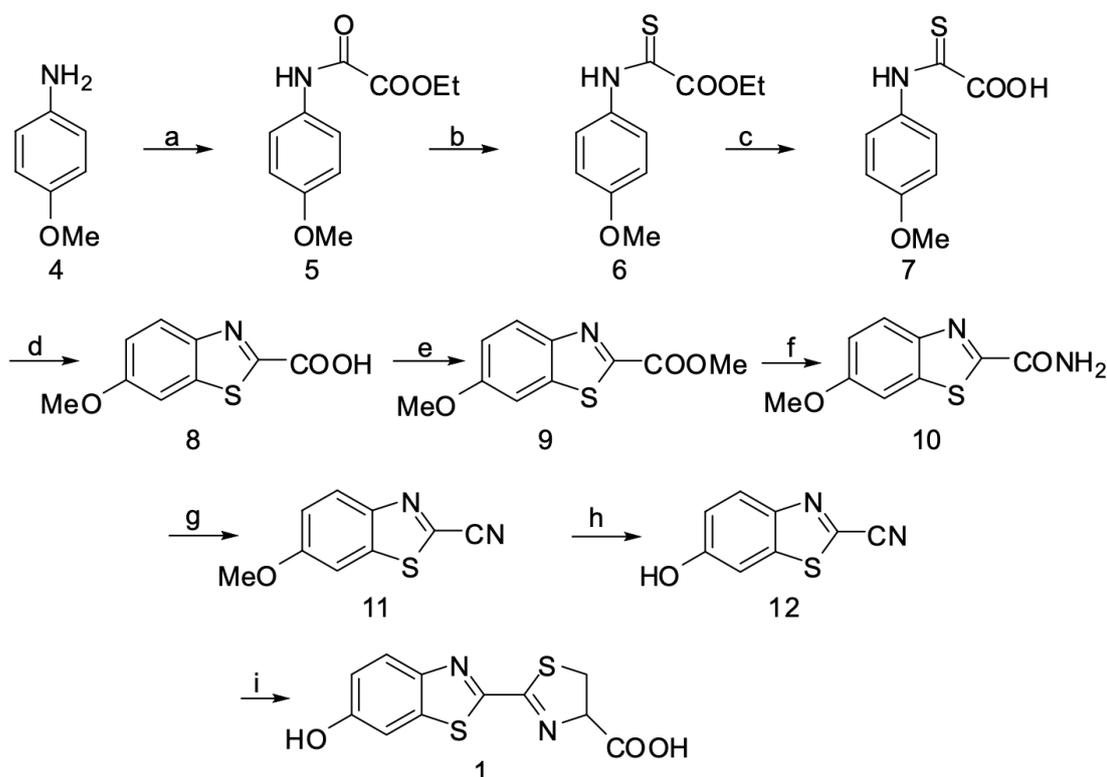


Figure 10 : Synthèse de la luciférine (**1**) à partir de la p-anisidine (**4**) proposée par Meroni et al. Les étapes sont nommées de **a** à **i**.

Q35 - Proposer une synthèse multi-étapes pour former la p-anisidine **4** à partir de phénol, d'iodométhane et tous dérivés inorganiques. Préciser les réactifs pour chaque étape.

Q36 - La thionation (étape **b**) du groupe carbonyle se fait à reflux du diméthylbenzène pendant quarante minutes avec le pentasulfure de phosphore  $P_2S_5$ . Quel type de sélectivité est mis en lumière par cette expérience ? Proposer un autre exemple de ce type de sélectivité et expliquer la différence avec la régiosélectivité.

Q37 - Proposer des conditions expérimentales pour le passage de **6** à **7** et discuter des difficultés possibles lors de cette étape.

<sup>5</sup> G. Meroni, M. Rajabi, E. Santaniello, *Arkivoc*, 2009 (i), p. 265.

Q38 - L'étape **d** s'effectue en utilisant  $K_3Fe(CN)_6$  en milieu basique, en maintenant la température en dessous de  $10^\circ C$  pendant quinze minutes. Quel est l'état d'oxydation du fer dans  $K_3Fe(CN)_6$  ? Écrire l'équation de la réaction qui modélise le passage de **7** à **8**. De quel type de réaction s'agit-il ?

Q39 - Le passage de **8** à **9** (étape **e**) se fait par action du diazométhane  $CH_2N_2$  à  $0^\circ C$ . Proposer un schéma de Lewis de  $CH_2N_2$  et un mécanisme pour cette transformation de **8** en **9**.

Q40 - La D-luciférine est obtenue par réaction de **12** avec la (*S*)-cystéine de formule semi-développée  $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ . Représenter la D-luciférine en perspective de Cram, sachant que la configuration de l'atome asymétrique de la (*S*)-cystéine est conservée.

On s'intéresse à l'étape **k** d'une autre synthèse de l'intermédiaire **11**, présentée dans la figure 11.

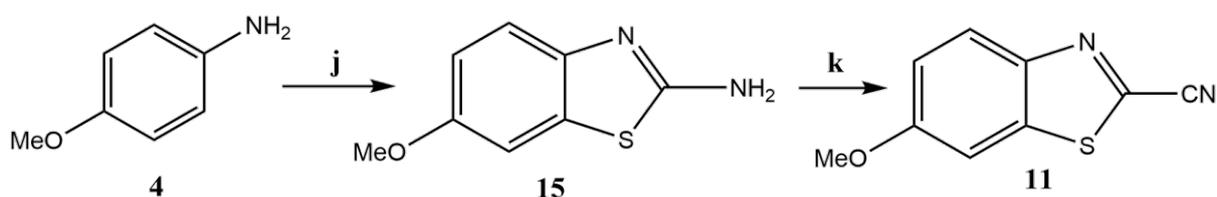


Figure 11 : Synthèse du nitrile **11** suivant une approche de Sandmeyer à partir du 2-amino-6-methoxybenzothiazole **15**. Conditions expérimentales : (**j**)  $KSCN$ ,  $Br_2/AcOH$ ,  $35^\circ C$ , 10 h, 87 % ; (**k**)  $HNO_2$ ,  $CuCN/KCN$ ,  $0^\circ C$ , 1 h, 41 %

Q41 - Donner le mécanisme de formation de l'ion nitrosonium  $NO^+$  à partir de l'acide nitreux  $HONO$  et  $HCl$ .

Q42 - Le mécanisme de la réaction de Sandmeyer passe par la formation d'un sel de diazonium. Écrire ce mécanisme pour le passage de **15** à **11**.

### III-2 Différentes formes de l'émetteur de lumière dans le système bioluminescent des lucioles

La molécule obtenue dans son état excité dans la réaction bioluminescente qui a lieu chez les lucioles est appelée oxyluciférine. Une des formes émettrices possibles de l'oxyluciférine est représentée figure 12.

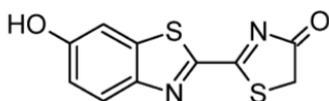


Figure 12 : Forme keto-OxyLH<sub>2</sub> de l'oxyluciférine

Afin de se focaliser sur l'équilibre acido-basique énol-énolate, Naumov et Kochunnoony ont proposé une étude<sup>6</sup> de l'absorbance de la 6-déhydroxyoxyluciférine (DHOxyLH) à différents

<sup>6</sup> P. Naumov, M. Kochunnoony, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, Vol. 132, p. 11566

pH. Les équilibres mis en lumière dans l'expérience sont représentés dans le schéma de la figure 13.

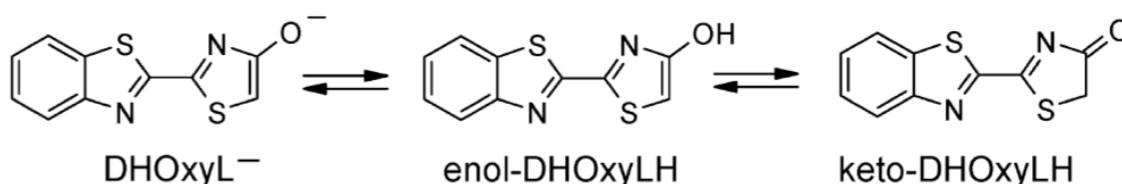


Figure 13 : Équilibres entre les différentes formes de la DHOxyLH

Dans la figure 14, le résultat d'une expérience de mesure d'absorbance à différents pH est présenté. On se focalise sur l'équilibre acido-basique entre l'énolate et l'énol.

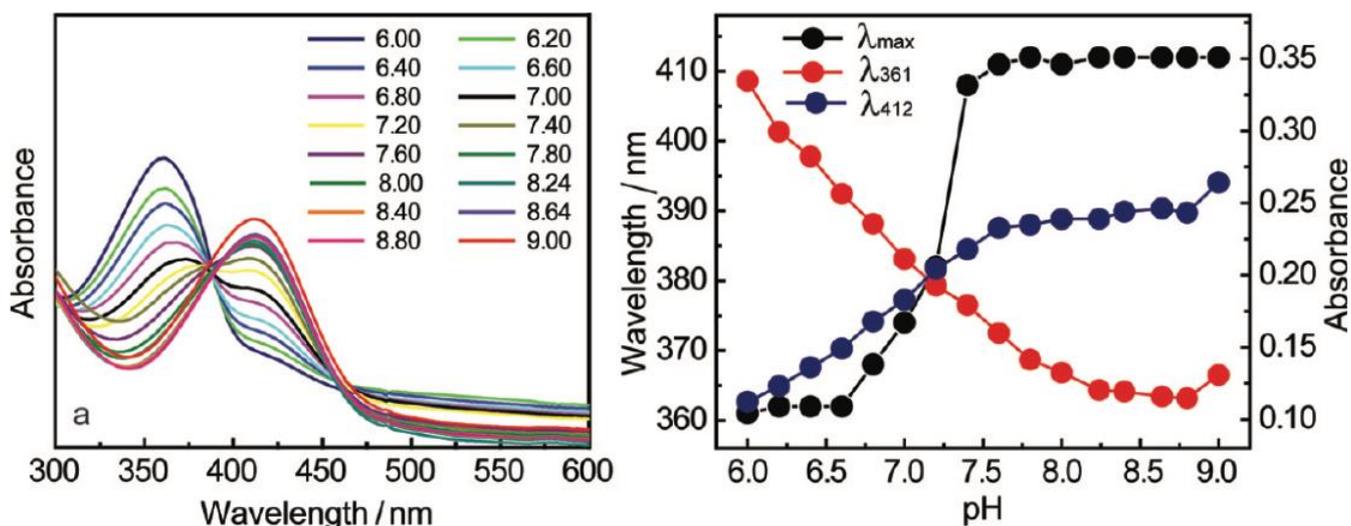


Figure 14 : Dépendance en pH du spectre d'absorption de enol-DHOxyLH (figure de gauche) en solution aqueuse tamponnée (pH de la solution en légende) ; évolution (figure de droite) de la longueur d'onde à l'absorbance maximale en fonction du pH (courbe noire, ordonnée de gauche) et de l'absorbance à 361 nm et 412 nm (courbes rouge et bleue, ordonnée de droite).

Q43 - Décrire le protocole expérimental à mettre en œuvre pour réaliser une telle expérience.

Q44 - Qu'est-ce qu'un point isobestique ? Cette expérience en montre-t-elle un ? Si oui, à quelle longueur d'onde et que permet-il de montrer ?

Q45 - Déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple enol-DHOxyLH/DHOxyL<sup>-</sup> en détaillant la démarche et en explicitant les hypothèses éventuelles. Proposer une amélioration du protocole pour rendre cette détermination plus fiable.

Q46 - Un calcul de l'écart énergétique  $\Delta E$  entre l'énergie de l'état fondamental et celle du premier état excité avec un modèle de solvant aqueux est proposé pour la structure à la géométrie optimisée à l'état fondamental pour l'enol-DHOxyLH et pour DHOxyL<sup>-</sup>. Les valeurs respectives sont  $\Delta E(\text{enol-DHOxyLH}) = 3,41 \text{ eV}$  et  $\Delta E(\text{DHOxyL}^-) = 2,30 \text{ eV}$ . Cette modélisation permet-elle de rendre compte des longueurs d'onde observées expérimentalement ?

## Données

### Constantes universelles

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Numéros atomiques et masses atomiques molaires

Élément	H	C	N	O	Na	S	Cl
Numéro atomique	1	6	7	8	11	16	17
Masse molaire / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	32,1	35,5

### Potentiels standard d'oxydoréduction, à 298 K

$E^\circ (\text{Cl}_2 (\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{aq})) = 1,36 \text{ V}$

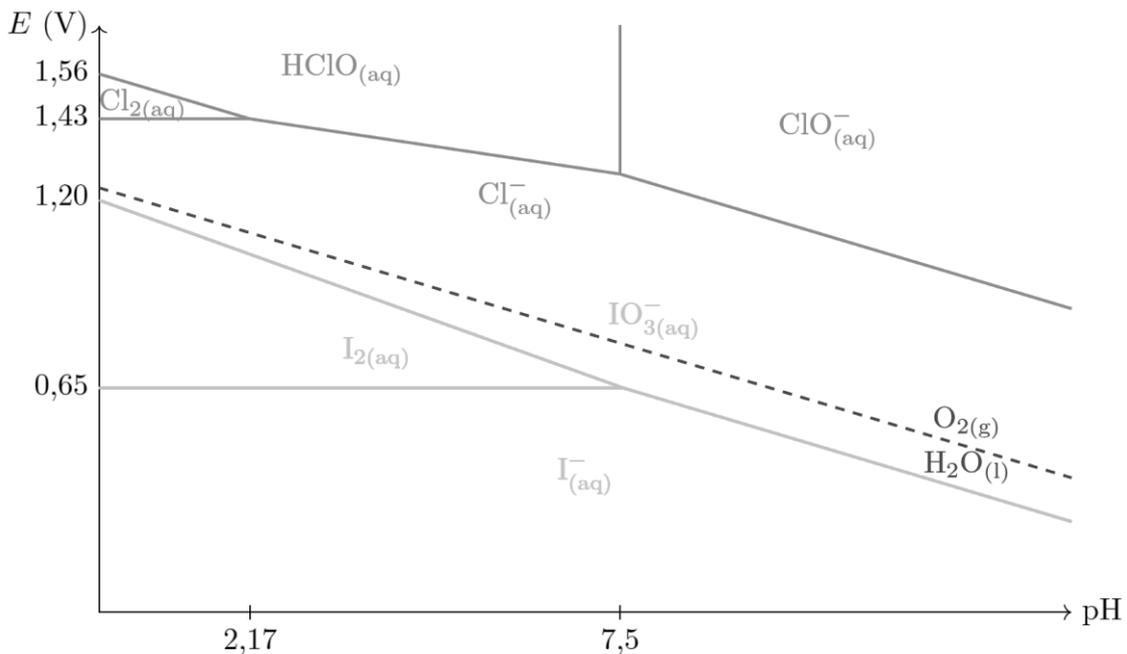
$E^\circ (\text{ClOH} (\text{aq}) / \text{Cl}_2 (\text{g})) = 1,61 \text{ V}$

$E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})) = 0,09 \text{ V}$

### $\text{p}K_a$ de couples acide-base, à 298 K

$\text{p}K_a (\text{ClOH} / \text{ClO}^-) = 7,5$

### Diagrammes E-pH (eau, chlore, iode). La concentration des tracés est de 0,1 mol/L



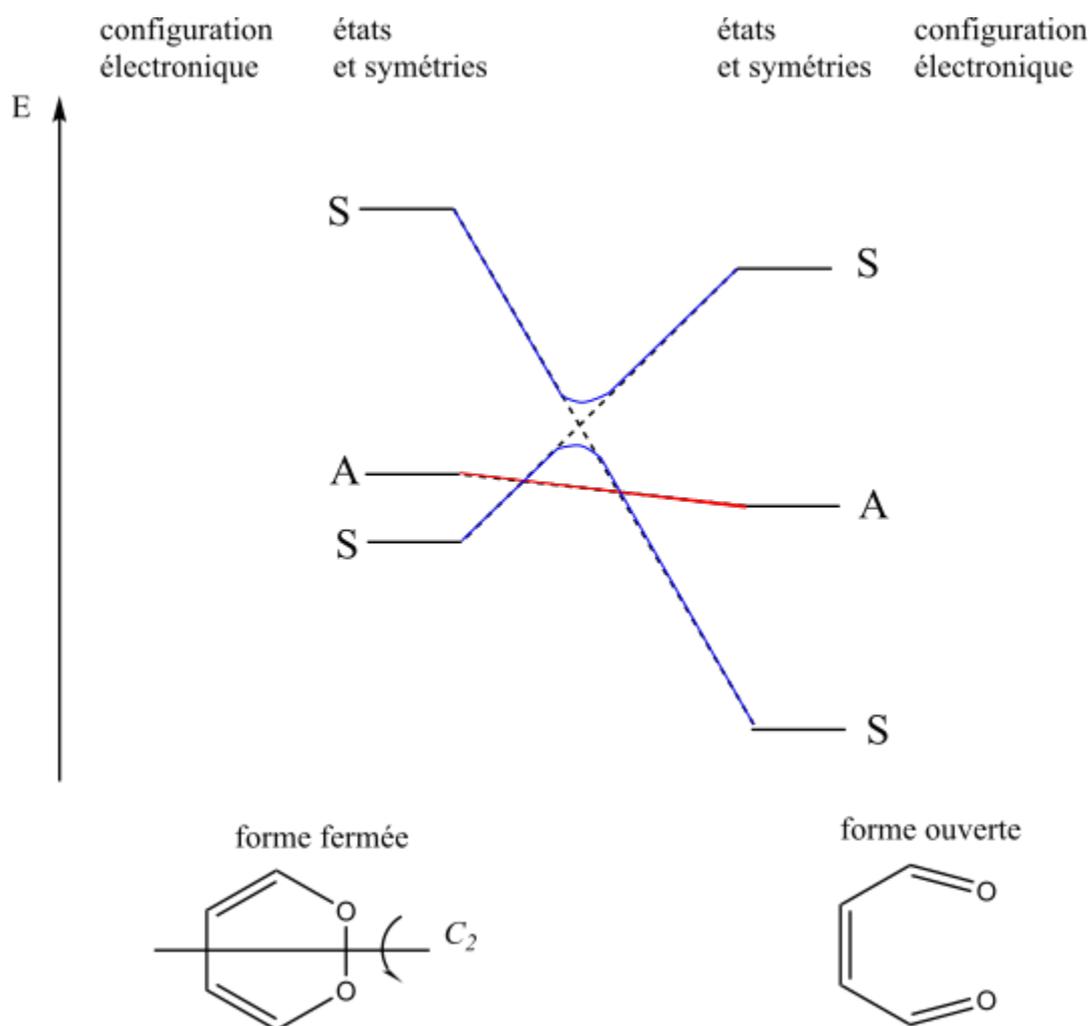


**NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE**

## Annexe à rendre avec la copie

Figure à compléter pour les réponses aux questions Q32 et Q33.

Diagramme de corrélation pour les états singulets impliqués dans l'ouverture du cycle de 1,2-dioxine. Les lignes en pointillé représentent les courbes diabatiques, les lignes solides correspondent aux représentations adiabatiques. Les étiquettes de symétrie des états (S pour symétrique et A pour antisymétrique) sont obtenues en multipliant les symétries de orbitales non pleines par rapport à l'axe  $C_2$ , suivant la règle :  $S \times S = A \times A = S$ ,  $S \times A = A \times S = A$ . Les orbitales doublement occupées contribuent à un état S.





## **Partie à dominante physique**

## CONSIDÉRATIONS ÉNERGÉTIQUES AU SEIN DU SYSTÈME SOLAIRE

Du point de vue de la physique, le système solaire est un système complexe dont certaines propriétés peuvent être abordées par une approche énergétique. En effet, des modèles construits à partir de la loi de conservation de l'énergie permettent de comprendre certains phénomènes sans en connaître les mécanismes sous-jacents. C'est aussi un point de vue qui offre l'avantage de pouvoir comparer des phénomènes aussi différents que les réactions nucléaires ou la contraction gravitationnelle d'un nuage de gaz, et ainsi de les hiérarchiser.

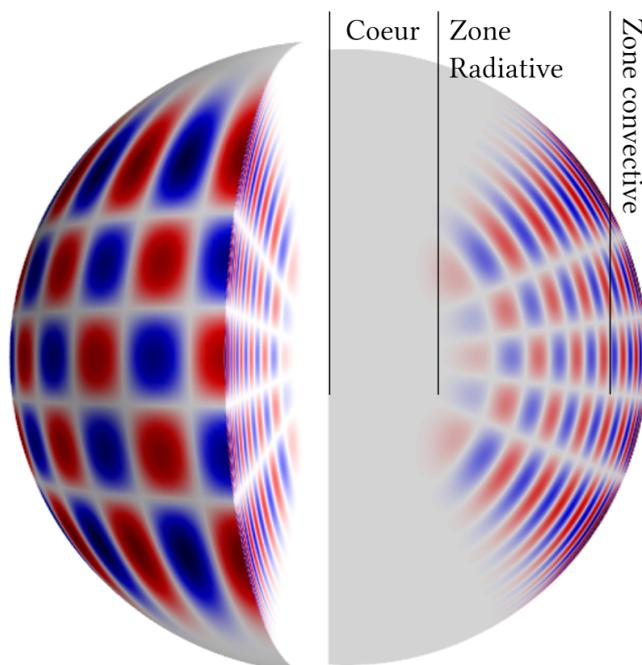


FIGURE 1 – Cartographie d'un mode de vibration du Soleil.

### Formulaire & données

#### Opérateurs en coordonnées sphériques

$$\vec{\text{grad}} f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \phi} \vec{e}_\phi$$

$$\text{div} \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi}$$

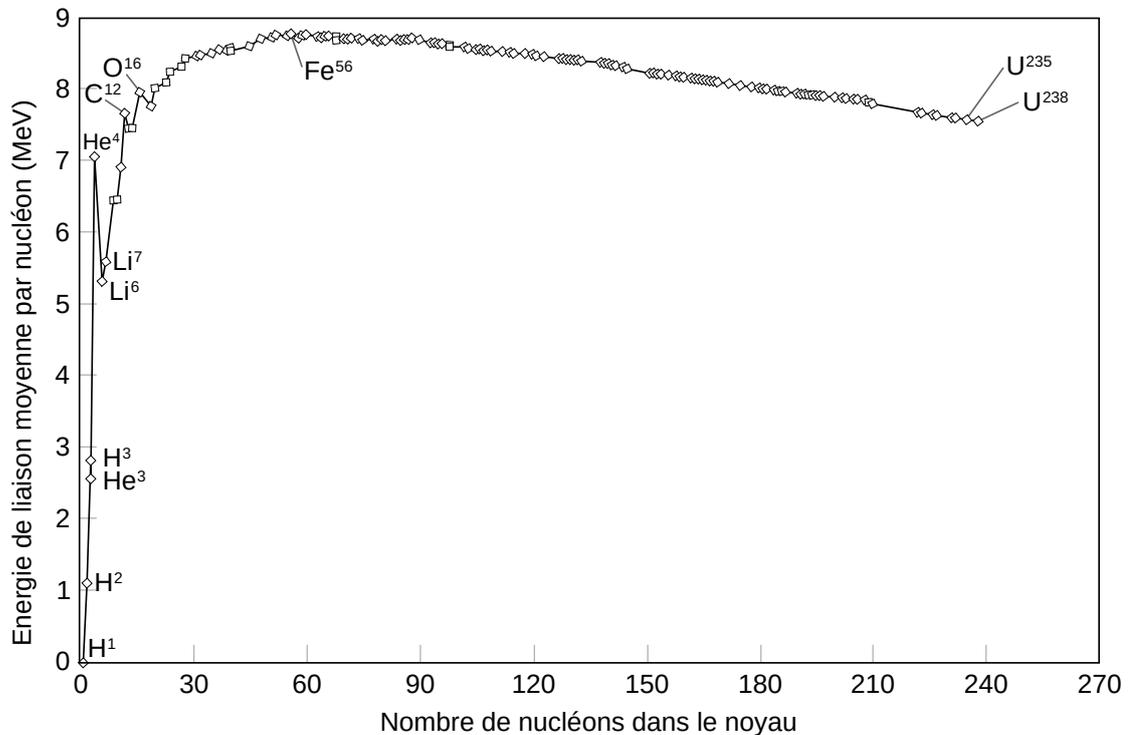
$$\vec{\text{rot}} \vec{A} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\phi) - \frac{\partial A_\theta}{\partial \phi} \right) \mathbf{u}_r + \left( \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_r}{\partial \phi} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_\phi) \right) \mathbf{u}_\theta + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} (r A_\theta) - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \mathbf{u}_\phi$$

## Constantes fondamentales & grandeurs physiques

Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$   
Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 299792500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$   
Masse de l'électron :  $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$   
Masse du proton :  $m_P = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$   
Permittivité du vide :  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$   
Perméabilité du vide :  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$   
Constante universelle de gravitation :  $\mathcal{G} = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$   
Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
Constante de Stefan-Boltzmann :  $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$   
Masse du Soleil :  $M_\odot = 1,99 \times 10^{30} \text{ kg}$   
Rayon du Soleil :  $R_\odot = 6,96 \times 10^5 \text{ km}$   
Masse de la Terre :  $M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$   
Rayon de la Terre :  $R_T = 6370 \text{ km}$   
Distance Terre-Soleil :  $D_T = 1 \text{ U.A.} = 1,50 \times 10^8 \text{ km}$   
Masse de Jupiter :  $M_J = 1,90 \times 10^{27} \text{ kg}$   
Rayon de Jupiter :  $R_J = 6,99 \times 10^4 \text{ km}$   
Distance Jupiter-Soleil :  $D_J = 7,80 \times 10^8 \text{ km}$

### DOCUMENT I

### Courbe d'Aston



## DÉFINITION DE L'ÉNERGIE PAR NUCLÉON (D'APRÈS WIKIPEDIA)

L'énergie de liaison  $E$  d'un noyau atomique est l'énergie qu'il faut fournir au noyau pour le dissocier en ses nucléons, qui s'attirent du fait de la force nucléaire, force qui correspond à l'interaction forte résiduelle. On définit aussi l'énergie de liaison par nucléon,  $E/A$ , où  $A$  désigne le nombre de masse du nucléide.

Certaines transformations de noyaux libèrent de l'énergie de liaison : c'est l'origine de l'énergie nucléaire. Ces transformations, appelées réactions nucléaires, sont de deux types :

- dans la fusion nucléaire, deux éléments légers (hydrogène, hélium...) produisent un dégagement d'énergie en fusionnant, à l'œuvre notamment dans le Soleil ou les bombes thermonucléaires, dites « bombes H » ;
- dans la fission nucléaire, les éléments lourds (uranium, plutonium...) ne peuvent dégager de l'énergie qu'en se scindant, réaction mise en œuvre dans les centrales nucléaires ainsi que dans les bombes atomiques, dites « bombes A ».

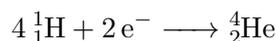
Les éléments intermédiaires relevant du pic du fer : chrome (Cr), manganèse (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), situés au plateau de la courbe d'Aston (voir Document I), ont l'énergie de liaison par nucléon la plus forte et sont les plus stables ; leur fusion comme leur fission consomment des énergies colossales qui n'apparaissent que lors des explosions de supernovæ.



## I Réactions nucléaires

Les réactions nucléaires représentent une part importante des transformations énergétiques du système solaire. Ces réactions libèrent de l'énergie par un processus de fusion au sein du Soleil et par de multiples processus de fission dans les planètes telluriques comme la Terre. La courbe d'Aston (voir Document I) fournit l'énergie de liaison par nucléon pour les différents éléments chimiques. Elle permet ainsi d'estimer l'énergie libérée par seconde lors de réactions nucléaires.

1. On estime que chaque seconde, au cœur du Soleil où la température est suffisamment élevée pour que ce type de réaction se produise, environ  $3,44 \times 10^{38}$  atomes d'hydrogène fusionnent pour donner des atomes d'hélium. La réaction peut être symbolisée par l'équation



où  $e^-$  représente un électron.

Cette réaction est la source d'énergie du Soleil. En utilisant la courbe d'Aston, estimer la puissance  $P_0$  dégagée par ces réactions nucléaires.

2. En déduire la masse du Soleil transformée en énergie du fait même de ces réactions à chaque seconde.
3. L'énergie produite est acheminée sous forme de transfert thermique jusqu'aux couches supérieures du Soleil, et elle est finalement rayonnée dans l'espace. Donner l'expression de la température de surface du Soleil  $T_s$  en fonction de  $R_\odot$ ,  $\sigma$  et  $P_0$ , et la calculer.
4. On estime que la croûte terrestre contient cinquante mille milliards de tonnes d'uranium 238, dont la demi-vie est de 4,5 milliards d'années. En utilisant la courbe d'Aston, en déduire l'énergie produite chaque seconde dans la croûte terrestre par la désintégration de l'uranium si on suppose qu'à la suite de multiples désintégrations, l'uranium donne naissance à des atomes à haute énergie de liaison nucléaire voisins du Fer.

## II Contraction gravitationnelle

Lors de la contraction d'un nuage de gaz sous l'effet de la gravitation, l'énergie potentielle gravitationnelle diminue et se transforme au final en énergie interne. Ce phénomène a joué un rôle aux tous débuts du système solaire, notamment lors de l'effondrement du nuage de gaz primordial à partir duquel il est né. Mais c'est un phénomène qui joue encore un rôle très important aujourd'hui pour le système solaire, surtout dans le cas des géantes gazeuses.

5. On cherche à exprimer l'énergie potentielle pour une distribution sphérique homogène de gaz de masse totale  $M$  et de rayon  $R$  par analyse dimensionnelle, en supposant qu'elle est de la forme

$$E_{grav} = K\mathcal{G}^\gamma M^\alpha R^\beta$$

où  $\mathcal{G}$  est la constante de gravitation universelle et où le préfacteur  $K$  est sans unité. Déterminer les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et préciser le signe du préfacteur  $K$ .

6. En déduire un ordre de grandeur de l'énergie libérée par contraction du nuage de gaz primordial pour former le Soleil en supposant  $K$  proche de 1. Estimer le temps qu'il faudrait au Soleil pour fournir une telle énergie en utilisant les processus de fusion nucléaire décrits plus haut.
7. Par un raisonnement qualitatif, discuter si cette transformation thermodynamique (la contraction du nuage de gaz) a conduit à une diminution ou à une augmentation de l'entropie du gaz.
8. On estime que Jupiter se contracte de  $\Delta R = 2$  cm par an. Donner une expression approchée de l'énergie potentielle gravitationnelle libérée dans ce cas chaque année. Évaluer cette énergie en utilisant les données fournies ci-dessus.

## III Température interne du Soleil et héliosismologie

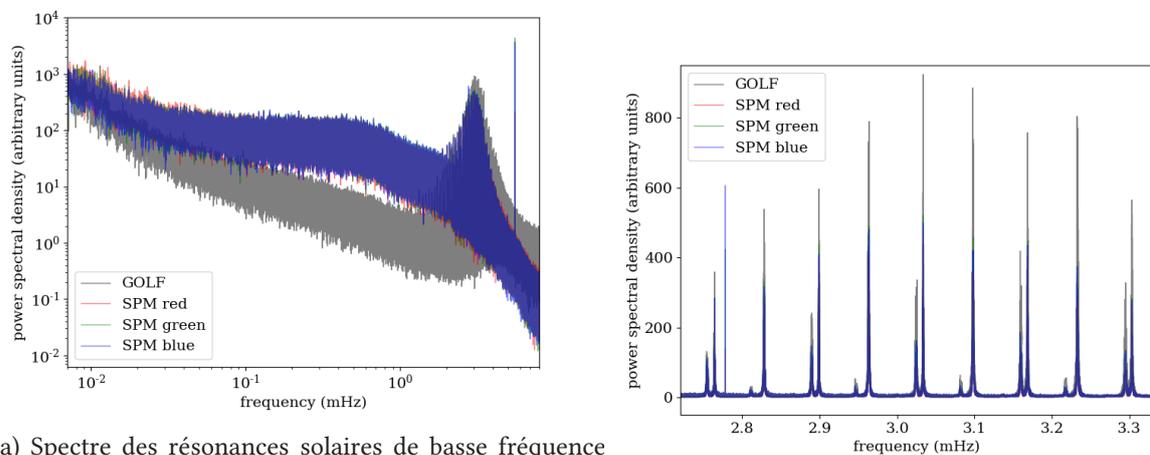
L'héliosismologie est la discipline qui étudie les vibrations globales du Soleil, en suivant notamment les variations de vitesse de la surface du Soleil par effet Doppler. Ces variations de vitesse présentent une forme de régularité, ce qu'on peut lier à l'existence de modes internes de vibration du Soleil. Ceux-ci, à leur tour, renseignent sur le profil de température et de pression internes du Soleil. Nous allons commencer par estimer l'ordre de grandeur de la température et la pression à l'intérieur du Soleil, si on le modélise par un gaz parfait d'atomes d'hydrogène.

9. Donner l'expression de la masse volumique du Soleil  $\rho$  si on la suppose essentiellement homogène, hypothèse simplificatrice que l'on continuera de faire dans toute cette partie.
10. Donner la relation, pour un gaz parfait constitué d'atomes d'hydrogène, qui lie la pression  $P$  à la masse volumique  $\rho$  et à la température  $T$ .
11. Expliquer pourquoi on peut faire l'hypothèse que le champ de gravitation  $\vec{g}(\vec{r})$  peut s'écrire sous la forme  $\vec{g}(\vec{r}) = g(r)\vec{u}_r$ .
12. On peut faire une analogie entre la loi de Coulomb d'interaction électrostatique entre charges ponctuelles et la loi de gravitation universelle énoncée par Newton pour des masses supposées ponctuelles. Rappeler ces deux lois, et dire en quoi une correspondance directe est possible. Énoncer alors le théorème de Gauss pour le champ électrique, puis en utilisant l'analogie précédente, énoncer ce théorème pour la gravitation.
13. En utilisant le théorème de Gauss, déterminer le champ gravitationnel à l'intérieur et à l'extérieur du Soleil si l'on considère qu'il est formé d'un gaz parfait d'hydrogène uniforme. On montrera notamment que le champ gravitationnel à l'intérieur du Soleil peut s'écrire

$$\vec{g}(\vec{r}) = -\frac{4}{3}\pi\mathcal{G}\rho\vec{r} \quad (1)$$

14. En utilisant un raisonnement hydrostatique, déterminer l'expression de la pression en fonction de la distance au centre du Soleil,  $P(r)$ . On pourra supposer que la pression à la surface du Soleil est négligeable, puisque c'est une interface essentiellement en contact avec le vide.

15. En déduire une expression de la température au centre du Soleil dans le cadre de ce modèle, et en calculer un ordre de grandeur. En réalité, le coeur du Soleil, de rayon  $0,25 R_{\odot}$  est beaucoup moins dense, et donc moins chaud que cette prévision.
16. Les oscillations internes du Soleil se traduisent par des variations périodiques et lentes de la vitesse de sa surface, qu'on peut suivre grâce à des satellites. Les oscillations internes sont de nature sonores, et elles se produisent dans une couche qu'on supposera homogène et qu'on assimilera toujours à un gaz parfait, allant de la surface du coeur à la surface du Soleil. Ce sont des variations lentes et de faible amplitude du champ de pression dans le Soleil. On peut supposer en première approximation que la température interne du Soleil dans la zone qui nous intéresse (en dehors du coeur) est relativement homogène et vaut  $2 \times 10^6$  K. On veut estimer la vitesse du son dans ce milieu.
- Donner une expression de la vitesse quadratique moyenne des particules en fonction de  $k_B$ ,  $T$  et  $m_p$ , la masse du proton.
  - Dans un gaz, la vitesse du son est comparable à celle des particules qui le composent. En déduire une expression de  $\mathcal{C}$ , la vitesse du son dans la partie du Soleil considérée, en fonction de  $T$  et  $M$ , la masse molaire de l'hydrogène. Donner une explication qualitative de la proximité des vitesses caractéristiques des particules et du son.
17. Pour évaluer la fréquence des modes de vibration du Soleil, on assimile l'espace entre le coeur et la surface à un tuyau sonore unidimensionnel de longueur  $L = 0,75 R_{\odot}$ . Pour qu'une résonance puisse se produire, il faut qu'après un aller-retour, l'onde sonore ait subi un déphasage de  $2m\pi$  où  $m$  est un entier positif. Donner une expression des pulsations  $\omega_m$  des différents modes en fonction de  $\mathcal{C}$  et  $L$ . Evaluer l'écart de fréquence entre deux modes, et discuter si la valeur obtenue est compatible avec les courbes<sup>1</sup> 2a et 2b de la figure 2. Ces courbes sont une analyse spectrale des variations de vitesse de la surface du Soleil. Elles font clairement apparaître des pics très fins, chaque pic correspondant à un mode de vibration du Soleil.



(a) Spectre des résonances solaires de basse fréquence obtenu en surveillant les vibrations de la surface du Soleil. L'ordonnée, en échelle logarithmique, montre l'énergie contenue dans chaque mode.

(b) Détail du spectre des résonances.

FIGURE 2 – Spectre des vibrations basse fréquence du Soleil.

18. Les modes de résonance sont en réalité tridimensionnels, comme illustré par la figure 1, en première page de ce sujet, où est représenté le champ de pression correspondant à un mode donné. On peut penser par exemple que les zones rouges et les zones bleues représentent des zones de surpression ou de dépression et sont donc en opposition de phase. Les ondes sonores se propagent

<sup>1</sup>. Spectres et image du mode d'oscillation du Soleil produit par l'utilisateur Warrickball, disponibles sur Wikipedia/Wikimedia sous Licence CC BY-SA 4.0.

dans la zone appelée radiative de  $(0,25 R_{\odot}$  à  $0,79 R_{\odot})$  ainsi que dans la zone dite convective située plus à l'extérieur. En vous aidant des résultats précédents, montrer que la cartographie de ces modes permet de remonter au profil de température à l'intérieur du Soleil et déterminer si c'est dans la zone radiative ou dans la zone convective que les transferts d'énergie thermique sont les plus efficaces.

## IV Énergie et planètes

Le bilan énergétique du système solaire ne peut être complet sans y inclure les planètes. Chaque planète, étant donné sa masse et sa vitesse, représente une grande quantité d'énergie cinétique. D'autre part, chacune des planètes reçoit de la part du Soleil une certaine puissance lumineuse, qu'on peut vouloir comparer à l'énergie dégagée par les sources internes aux planètes.

19. On se place dans un référentiel héliocentrique supposé galiléen. Calculer la force de gravitation subie par une planète de masse  $m$  située sur une orbite circulaire à une distance  $r$  du centre du Soleil et en déduire l'expression de l'énergie cinétique de cette planète.
20. Donner une expression de la puissance lumineuse reçue par cette planète en fonction de son rayon  $R$ , de sa distance au Soleil  $d$ , de la température de surface du Soleil  $T_s \simeq 5800K$  et de son rayon  $R_{\odot}$ , et faisant intervenir  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann.
21. Donner une valeur pour cette puissance dans le cas de Jupiter et comparer à la puissance moyenne fournie par la contraction gravitationnelle de la géante gazeuse.