

SESSION 2025

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 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.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

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. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire

Tournez la page S.V.P.

A

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.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

Les chimistes font leur cinéma

«... and I am Ironman »
Tony Stark, *Avengers Endgame*

La chimie est très présente dans le cinéma. L'industrie cinématographique utilise de nombreux procédés dans la conception des effets spéciaux dont le contrôle nécessite des connaissances en chimie. Elle est également mobilisée dans le narratif de certaines superproductions. C'est le cas dans la saga de super-héros *Avengers* qui a marqué les années 2010-2020, mettant en scène de nombreux scientifiques, physiciens, ingénieurs, biologistes et chimistes aux côtés d'espions ou de dieux.

L'usage de la chimie au cinéma évoque spontanément les explosions, les effets pyrotechniques, les flammes etc. L'importance des procédés chimiques est également majeure pour de nombreux effets spéciaux réalisés pendant les tournages. On peut citer la conception de matériaux pour simuler des verres qui explosent sans danger pour les acteurs et leurs doublures, le faux sang, les impacts de balles ou encore les réactions chimiques « douces » pour feindre des réactions chimiques plus dangereuses. Par ailleurs, la réalisation de décors et d'accessoires, en matières plastiques ou en acier, et leur durabilité dans le temps, sont de vrais défis. Enfin, l'industrie du cinéma fait également appel à notre imaginaire et à la science « quasi »-fiction qui met en scène des réalisations scientifiques à la limite du surnaturel.

Ce sujet comporte quatre parties, dont l'une est constituée de trois sous-parties. Elles sont toutes indépendantes les unes par rapport aux autres. Chacune aborde une question en lien avec une réalisation cinématographique réelle, ou bien une étude qui traite la faisabilité ou les conséquences d'un phénomène chimique présenté au cinéma. Elles couvrent un large spectre de la chimie à travers des questions disciplinaires, des situations à caractère expérimental, didactique et des tâches plus ouvertes, clairement identifiées, pour lesquelles le candidat devra mettre en œuvre une démarche scientifique en la justifiant.

Les candidats doivent rédiger correctement et justifier les réponses aux questions par des arguments précis et concis. Le soin, la qualité de l'orthographe et de la syntaxe sont des points de vigilance à considérer.

Sauf mention contraire, on utilisera les unités du système international. **Sauf indication contraire, les transformations sont étudiées sous la pression de 10^5 Pa et à la température de 298 K.**

Sommaire

Première partie – Les conséquences d'impacts de foudre

Deuxième partie – La chimie des effets spéciaux

A- Les impacts de balles

B- La durabilité d'un acier

C- La simulation d'une attaque acide

Troisième partie – La synthèse de l'adrénaline

Quatrième partie – La réalisation d'un ordinateur quantique

Données

D1. Extrait de la classification périodique des éléments

Élément	H	C	N	O	Na	Mg	S
Numéro atomique	1	6	7	8	11	12	16
Ligne-colonne	1-1	2-14	2-15	2-16	3-1	3-2	3-16
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,008	12,011	14,007	15,999	22,990	24,305	32,065
Électronégativité χ^1	2,20	2,55	3,04	3,44	0,93	1,31	2,58

Élément	K	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	I
Numéro atomique	19	25	26	29	30	35	53
Ligne-colonne	4-1	4-7	4-8	4-11	4-12	4-17	5-17
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	39,098	54,938	55,845	63,546	65,409	79,904	126,90
Électronégativité χ^1	0,82	1,55	1,83	1,90	1,65	2,96	2,66

¹ Les électronégativités sont données dans l'échelle de Pauling.

D2. Constantes fondamentales

Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann :	$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Célérité de la lumière dans le vide :	$c = 3,000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Charge élémentaire de l'électron :	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday :	$\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

D3. Données thermodynamiques à 298 K

Entropies molaires standard S° , enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et capacités thermiques molaires standard à pression constante C_p° de quelques espèces chimiques :

Espèce chimique	Phase	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
N ₂	Gaz	191,61	–	29,12
O ₂	Gaz	205,15	–	29,38
NO	Gaz	210,76	90,29	29,86
NO ₂	Gaz	240,04	33,10	36,97
O ₃	Gaz	238,92	142,67	39,22
CO ₂	Gaz	213,79	– 393,52	37,12
CO	Gaz	197,66	– 110,53	29,15
H ₂ O	Gaz	188,84	– 241,826	33,59
K ₂ S	Solide	115,06	– 376,56	142,3
K ₂ S	Liquide			101,0

La capacité thermique de chaque composé est considérée indépendante de la température, si ce composé ne change pas d'état physique sur l'intervalle de température considéré.

Enthalpie standard de fusion de K₂S : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D4. Relation de Mayer pour les gaz parfaits

$$C_p - C_v = R$$

D5. Composition moyenne de l'air

Espèce chimique	O ₂	N ₂	Autres gaz
Fraction molaire	0,21	0,78	0,01

D6. Potentiels standard à 298 K

Couple	E° (V)
Fe ²⁺ (aq) / Fe(s)	- 0,45
H ⁺ (aq) / H ₂ (g)	0
S ₄ O ₆ ²⁻ (aq) / S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	0,09
I ₃ ⁻ (aq) / I ⁻ (aq)	0,54
O ₂ (g) / H ₂ O(l)	1,23
O ₃ (aq) / O ₂ (aq)	2,08

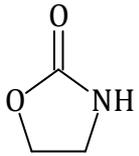
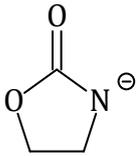
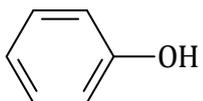
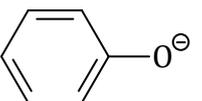
D7. Masses volumiques (considérées indépendantes de la température)

Espèce	K ₂ S(s)	KNO ₃ (s)	NaN ₃ (s)
Masse volumique (kg · m ⁻³)	1,81 × 10 ³	2,11 × 10 ³	1,85 × 10 ³

D8. Extrait de la fiche toxicologique de la propanone (source : INRS)

Pictogrammes	Phrases de danger
 	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables H319 – Provoque une sévère irritation des yeux H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges EUH066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement et gerçures de la peau

D9. Données relatives aux couples acido-basiques à 298 K

Couple	pK _A ²
H ₂ / H ⁻	38
(H ₃ C) ₂ NH / (H ₃ C) ₂ N ⁻	35
H ₃ C – CO – NH ₂ / H ₃ C – CO – NH ⁻	25
 	21
cyclohexanol / cyclohexanolate	16
HO ⁻ / H ₂ O	14,0
(H ₃ C) ₂ NH ₂ ⁺ / (H ₃ C) ₂ NH	10,7
HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	10,3
 	9,9
phénol / phénolate	
H ₂ CO ₃ / HCO ₃ ⁻	6,3
pyridinium / pyridine	5,2
acide tartrique et bases conjuguées	3,0 et 4,4

² Les pK_A sont donnés indépendamment des solvants considérés.

D10. Abréviations usuelles de chimie organique

Nom	Abréviation	Formule
benzyl	Bn	
diméthylsulfoxyde	DMSO	
éthyl	Et	

D11. Extrait de table des nombres d'onde en spectroscopie infrarouge

σ (cm ⁻¹)	3200-3550	3300-3400	1780-1820	1600-1670
Aspect	Intense large	Moyenne	Intense	Faible moyenne
Groupe	O-H alcool	N-H amine	C=O	C=C
Mode de vibration	Élongation	Élongation	Élongation	Élongation

D12. Données en RMN du proton

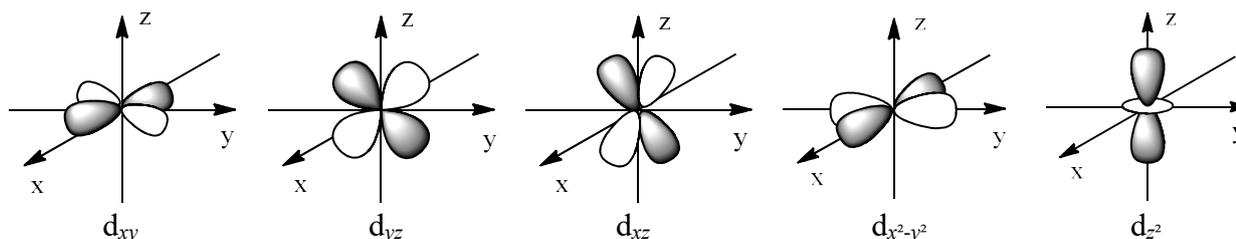
D12.1. Extrait de table des déplacements chimiques

Groupe fonctionnel	Déplacement chimique (ppm)
CH ₃ saturé	~ 1
CH ₂ saturé	1 - 2
CH saturé	1 - 2
CH ₃ -C=O	2,0 - 2,7
CH ₃ -C=C	1,9 - 2,7
CH ₃ -O	3,5 - 4
H ₂ C=	4,5 - 6
HC=	4,5 - 7,5
C=C-OH	5 - 8
RCHO	9,5 - 10

D12.2. Exemples de constantes de couplage J_{HH}

Structure chimique						
$ J_{HH} $ (Hz)	10 - 16	0 - 3	2 - 9	8 - 11	14 - 16	14 - 16

D13. Forme des orbitales atomiques d



Première partie – Les conséquences d'impacts de foudre

Cette partie a pour thème la foudre et sa mise en scène au cinéma. Que ce soit pour réaliser un déplacement temporel dans *Retour vers le futur*, ou encore pour foudroyer des adversaires à l'aide de Mjölnir par Thor, les éclairs sont souvent mis en scène dans les films.

La chimie atmosphérique est complexe, et la foudre la perturbe fortement. En particulier, l'apport d'énergie par les éclairs contribue aux cycles de l'azote et de l'oxygène en modifiant les teneurs en oxydes d'azote (NO_x) et en ozone (O_3), à travers des équilibres qu'il peut être dangereux de perturber. La foudre a été en 2015 à l'origine d'environ 10% de la production de NO_x dans l'atmosphère (V. Shah *et al.*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1227-1257, 2023).

L'atmosphère est composée de cinq couches. Par souci de simplicité, l'étude sera limitée à la troposphère, celle située le plus près du sol terrestre. Sa température est considérée comme constante et uniforme, et sa composition chimique supposée fixe.

Lorsqu'un éclair traverse la troposphère, la totalité de la matière est à tout le moins atomisée et, pour plus de 75%, ionisée (B.C. Gibb, *Nature Chemistry*, 677-679, 2019). On estime qu'au niveau du point d'impact, la température peut s'élever jusqu'à 30 000 °C. La recombinaison des entités chimiques excitées forme, entre autres, le monoxyde d'azote NO , le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3 . L'objectif principal de cette partie est de construire un modèle thermodynamique des modifications locales de la composition de l'atmosphère par un éclair qui expliquent la production d'ozone.

1. Donner les structures électroniques des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental. Proposer une structure de Lewis plausible pour NO_2 (l'atome d'azote est central) et pour O_3 (molécule non cyclique).

Pour identifier et déterminer la teneur en ozone dans l'atmosphère, il existe deux méthodes courantes : une méthode par réaction chimique fondée sur les travaux de M. Schönbein (M. Kopp, *Bulletin de la société de sciences naturelles de Neuchâtel*, 322-345, 1859-1861) et la spectroscopie UV-visible (C. Fabry et H. Buisson, *Journal de Physique Théorique Appliquée*, 196-206, 1913).

La première méthode, encore utilisée aujourd'hui, consiste à imbiber un papier amidonné de solution d'iodure de potassium en milieu acide. Cette solution sert d'indicateur coloré pour identifier la présence d'ozone dans l'air.

2. Justifier, à partir des structures tridimensionnelles, que la solubilité de l'ozone dans l'eau est nettement supérieure à celle du dioxygène.

3. En déterminant les degrés d'oxydation de l'oxygène, indiquer l'obstacle que les élèves peuvent rencontrer par l'écriture du couple d'oxydoréduction impliquant l'ozone sous la forme $\text{O}_3(\text{aq}) / \text{O}_2(\text{aq})$. Justifier que l'écriture $\text{O}_3(\text{aq}) / \text{O}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\ell)$ serait plus appropriée et écrire la demi-équation correspondante en justifiant le nombre d'électrons échangés.

4. Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit sur le papier imbibé de solution d'iodure de potassium en présence d'ozone. Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Justifier l'intérêt de cette méthode pour identifier la présence d'ozone dans l'air.

Le 16 juin 2023, Airparif a prévu un dépassement du seuil de recommandation de la teneur en ozone fixé à $s = 180 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et la préfecture de police de Paris a décrété une limitation de vitesse pour prévenir ce dépassement. Pour déterminer la teneur en ozone dans l'air au sommet de la tour Eiffel à 19 h ce jour-là, tout l'ozone contenu dans 10 mètres cubes d'air est injecté dans un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'eau distillée à l'aide d'un injecteur Venturi. Cet injecteur permet de solubiliser l'ozone avec un rendement de 90%. On ajoute à cette solution un excès d'iodure de potassium et d'acide sulfurique. Enfin, on dose le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium

($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent obtenu vaut $V_{\text{eq}} = 11,0 \text{ mL}$.

5. Montrer que la teneur en ozone ne dépassait alors pas le seuil de recommandation. Proposer une méthode pour repérer l'équivalence lors du titrage.

Pour avoir accès à des mesures quantitatives rapidement, il est commun d'utiliser des détecteurs réalisant des mesures en UV-visible. On donne sur la figure 1 les résultats de la mesure d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution d'ozone de concentration égale à $19,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

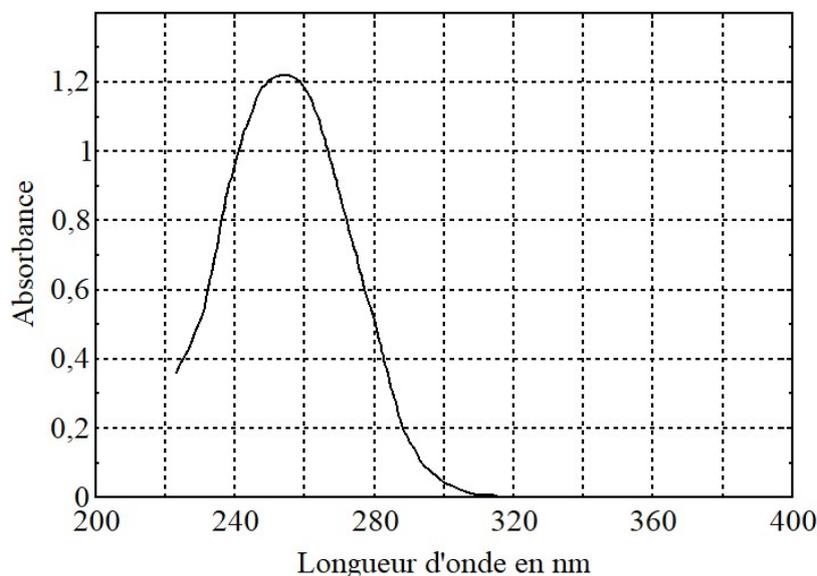


Figure 1 – Spectre d'absorption d'une solution d'ozone.

6. Rappeler le principe de la spectroscopie UV-visible ainsi que la loi de Beer-Lambert et son domaine de validité. Estimer, en expliquant, la longueur d'onde à laquelle le détecteur doit être réglé pour réaliser la mesure de la quantité d'ozone dans l'air.

Pour mesurer l'impact de la foudre sur la teneur en ozone dans l'air après un éclair, il est possible de placer des capteurs sur des avions. On observe alors une augmentation de la teneur en ozone pour un éclair pouvant aller jusqu'à 25 ppbv (parties par milliards en volume).

7. Estimer la masse d'ozone produite par un éclair dans un mètre cube d'air. Indiquer si le seuil d'alerte aurait été dépassé le 16 juin 2023 si la tour Eiffel avait été frappée par la foudre juste après 19 h.

Pour simuler l'évolution de la teneur en différents gaz dans la troposphère, on se propose de réaliser un modèle d'équilibre thermodynamique et d'étudier alors comment il est perturbé par un apport d'énergie important au moment où la foudre tombe.

On considère un système chimique siège d'une transformation chimique quelconque, pour lequel on détermine la grandeur d'état extensive Z pour toute valeur de l'avancement de la réaction ξ . La grandeur d'état peut être, par exemple, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie ou toute combinaison linéaire de ces fonctions d'état.

8. Rappeler la définition de la grandeur de réaction $\Delta_r Z$. Dans le cas des enthalpie et entropie standard de réaction, rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Pour les constituants gazeux, préciser les états standard.

9. Donner, en justifiant, les valeurs des enthalpies standard de formation de $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$.

On considère, dans le cadre du modèle développé par la suite, que seules trois réactions se déroulent quand un éclair se produit :



10. Déterminer, en expliquant le raisonnement, l'influence de la pression sur chacun des équilibres (1), (2) et (3).

11. Rappeler la définition de l'enthalpie libre G à partir de l'enthalpie et de l'entropie. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) ainsi que ses valeurs à 298 K et 20 000 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

On donne pour la réaction (1) : $\Delta_r G_1^\circ = 180,58 - 0,025 \times T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

12. Indiquer, en justifiant, pour chacun de ces deux équilibres, si le sens direct est favorisé à basse ou à haute température.

On définit une température d'inversion, si l'enthalpie standard de la réaction et l'entropie standard de la réaction sont de même signe, par la relation (4) :

$$T_{\text{inv}} = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad (4)$$

13. Calculer les températures d'inversion pour les équilibres (1) et (2). Proposer, en s'appuyant sur les résultats précédents, une explication de la formation d'ozone faisant suite à un éclair. On admettra que, dans les conditions qui suivent un éclair, la réaction (3) peut être considérée comme quantitative.

Un éclair qui part d'un nuage pour toucher le sol s'étend, en moyenne, sur une longueur de 5 km. Son passage est à l'origine de la transformation des espèces chimiques présentes dans un cylindre de 25 cm de rayon autour de l'éclair. On fait l'hypothèse que les mêmes phénomènes se produisent lorsque Thor utilise Mjölnir pour foudroyer un adversaire.

On modélise la première étape de la transformation chimique par l'équilibre (1). On considère que l'éclair se traduit par un apport d'énergie thermique d'environ 10^{10} J.

14. Estimer dans ces conditions la masse maximale d'ozone produite par Mjölnir.

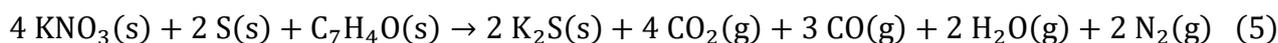
La résolution de cette question nécessite des prises d'initiative de la part des candidats ; toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.

Deuxième partie – La chimie des effets spéciaux

La chimie peut être très utile pour simuler des blessures, des flammes, des vitres qui se brisent, de la fumée ou encore des impacts de balles. Dans cette partie sont étudiées quelques méthodes utilisées pour réaliser certains effets spéciaux.

A- Les impacts de balles

Les impacts de balles sur une surface neutre peuvent être obtenus à l'aide d'un petit tube contenant un mélange de nitrate de potassium, de soufre et d'un « charbon » (D.B. Short et P. Bager, *School Science Review*, 85-90, 2013). On étudie comment la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation (5) permet de réaliser cet effet spécial.



L'espèce $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}(\text{s})$ représente un « charbon » typique en fonction de la présence des éléments carbone, hydrogène et oxygène à leurs teneurs relatives. Ses propriétés thermodynamiques sont extrapolées à partir de mesures (de combustion par exemple).

On admet que cette transformation nécessite un apport énergétique pour s'amorcer mais qu'une fois lancée, elle se produit très rapidement (sans transfert thermique et sans dilatation) jusqu'à épuisement du réactif limitant.

On donne pour (5) : $\Delta_r H^\circ_5 = -1790,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ_5 = 1984,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

15. Commenter les signes de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction de (5). Indiquer, en justifiant l'obstacle susceptible d'être rencontré par des élèves, s'il est légitime de considérer cette transformation comme totale plutôt qu'équilibrée.

16. Justifier, par un raisonnement qualitatif, le caractère explosif de la transformation modélisée par la réaction (5).

17. Expliquer en quoi l'hypothèse d'une transformation adiabatique et isochore permet de déterminer les température et pression maximales qu'il est possible d'atteindre. Appliquer le premier principe de la thermodynamique au contenu du tube pour la transformation envisagée avec cette hypothèse.

Par la suite, on suppose que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques et que la masse de nitrate de potassium initialement présente dans le tube vaut $m_{\text{ini}} = 2,02 \text{ g}$ pour un volume du tube valant $V_{\text{tube}} = 1,75 \text{ mL}$.

L'énergie interne standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction sont reliées par

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + RT \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i^{\text{gaz}} \quad (6)$$

avec ν_i^{gaz} le nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce i en phase gazeuse. Les espèces en phases condensées ne contribuent pas à cette relation.

18. Exprimer et calculer l'énergie interne standard de réaction de la réaction (5).

On rappelle que la variation d'énergie interne lors d'une transformation chimique, pour un état d'avancement ξ , s'écrit

$$\Delta U = \xi \times \Delta_r U^\circ \quad (7)$$

19. Préciser les conditions d'utilisation de la relation (7). Indiquer de quelles variables dépend l'énergie interne pour un gaz parfait et pour une phase condensée indilatable et incompressible. Proposer alors une suite fictive de transformations permettant d'exprimer la température finale du système, siège de la transformation étudiée. On supposera ici que tout le sulfure de potassium produit reste à l'état solide.

Pour effectuer le calcul de la température finale, on propose d'utiliser le script suivant, écrit en langage Python :

```

1  ### constantes
2  R = 8.314
3
4  # état initial
5  T0 = 298
6  V_tube = 1.75e-6
7
8  # avancement maximal
9  xiMax = 5.e-3
10
11 # état final
12 rho_K2S = 1810
13 M_K2S = 110.26
14 m_K2S = 2*xiMax*M_K2S*1.e-3
15 V_final = V_tube - m_K2S/rho_K2S
16
17 # Nombre de moles de gaz produit par mol d'avancement
18 nuGaz = 11
19
20 # Données thermodynamiques
21 DH = -1790.4
22 DS = 1984.5
23
24 CV_N2 = 29.12 - R
25 CV_H2O = 33.59 - R
26 CV_CO = 29.15 - R
27 CV_CO2 = 37.12 - R
28 CV_K2S = 142.3
29
30 ### Calcul de l'énergie interne standard de réaction
31 DU = DH - R*T0*nuGaz*1.e-3
32 print ("DrU = ", "{:.2e}".format(DU), " kJ/mol")
33
34 ### Calcul des température et pression finales
35 DT =
36 Tf = T0+DT
37 pf = xiMax*nuGaz*R*Tf/V_final
38
39 print ("Tf = ", "{:.2e}".format(Tf), " K")
40 print ("Pf = ", "{:.2e}".format(pf*1.e-5), " Bar")

```

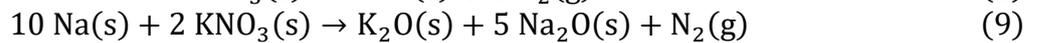
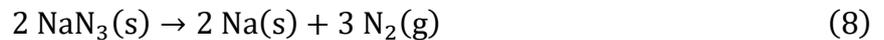
20. Calculer, en justifiant les éventuelles nouvelles hypothèses faites, la température finale maximale qu'il est possible d'atteindre lors de la transformation étudiée. Compléter la ligne 35 du script, permettant de calculer cette température finale.

21. Commenter le résultat obtenu, sachant que la température de fusion du sulfure de potassium est $T_{\text{fus}} = 840 \text{ °C}$ sous la pression atmosphérique.

Le script modifié en conséquence renvoie la valeur $T_f = 4,09 \times 10^3$ K pour la température maximale atteinte lors de la transformation.

22. Calculer la pression finale maximale qu'il est possible d'atteindre lors de la transformation. Indiquer si ce résultat est en accord avec l'utilisation de ce dispositif pour simuler un impact de balle.

Cette réaction n'est pas adaptée, car trop dangereuse, pour simuler les impacts de balles sur des personnes. Dans ce cas, on utilise préférentiellement deux réactions qui interviennent souvent dans le gonflement des airbags de voiture :



On admet que ces deux réactions successives nécessitent un apport d'énergie pour initier la transformation mais qu'elles se produisent très rapidement jusqu'à épuisement de l'azoture de sodium NaN_3 .

23. En admettant que le volume d'un airbag est environ $V_a = 140$ L, déterminer les masses de nitrate de potassium et d'azoture de sodium nécessaires pour le gonfler sous une pression de l'ordre de 1 bar.

Pour simuler un impact de balle, le volume final doit rester bien inférieur à celui obtenu lors du gonflement d'un airbag : les quantités initiales de réactifs sont donc réduites.

24. On veut ramener le volume initial à moins de 1 mL : proposer alors des masses de réactifs à introduire dans le tube.

B- La durabilité d'un acier

De nombreux films mettent en scène des personnages manipulant des répliques d'armes anciennes. Ces objets peuvent être forgés selon des méthodes traditionnelles, dans le but d'être proches des armes originales, tout en utilisant des techniques modernes de conception et de réalisation pour en assurer la durabilité. Les aciers sont constitués de fer et de carbone à des teneurs différentes selon le type de propriétés souhaitées (dureté, élasticité ...) mais sont sensibles à la corrosion. On se propose d'étudier une méthode qui peut être employée pour leur protection.

Pour cela, on s'appuie sur les courbes courant – potentiel car elles modélisent à la fois l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique des transformations envisagées.

25. Schématiser sur la copie le montage à réaliser pour tracer expérimentalement les courbes courant – potentiel. Préciser le rôle de chaque électrode.

Des exemples de courbes courant – potentiel sont donnés en figure 2, **SUR L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.**

26. Définir les notions de systèmes rapides et de systèmes lents. Représenter sur la copie les allures de courbes courant – potentiel illustrant ces deux types de systèmes. Indiquer les éventuels surpotentiels et préciser leurs signes.

27. Proposer, en expliquant qualitativement, deux facteurs susceptibles d'influencer la cinétique du transfert électronique à une interface métal-solution.

28. Préciser, pour le couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$, la nature du palier visible sur la figure 2. Estimer graphiquement la valeur de la densité de courant limite dans ce cas.

Dans ce qui suit, on considère les couples suivants : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ et $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, dont les données sont présentées sur la figure 2, adaptée des résultats de H.J. Flitt et D.P. Schweinsberg (*Corrosion Science*, 2125-2156, 2005) et de B. Wessling (*Materials and Corrosion*, 439-445, 1996). L'étude est réalisée à $\text{pH} = 1,0$ et à 298 K, la pression en dihydrogène gazeux est égale à la pression standard.

29. Préciser la nature de l'électrode lorsqu'un phénomène de corrosion du fer est envisagé dans les conditions données. Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu. Estimer graphiquement le surpotentiel cathodique pour le couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ sur l'électrode considérée.

30. **SUR L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, compléter la figure 2 en identifiant les demi-réactions des différentes vagues pour les couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$. Déterminer graphiquement la densité de courant de corrosion du fer (sans film) dans les conditions du tracé.

Le processus de passivation est faiblement efficace pour le fer métallique. Pour améliorer la protection du métal, il est possible de déposer un film de polyaniline en surface. On admet que les courbes courant – potentiel des couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ne sont pas modifiées sur fer recouvert d'un film de polyaniline.

31. Rappeler ce qu'est la passivation. Préciser s'il est possible de protéger un métal de la corrosion par une couche de peinture. Proposer une autre méthode de protection des métaux à la corrosion.

32. Justifier, en s'appuyant sur la figure 2, que recouvrir une arme en acier d'un film de polyaniline constitue une protection adaptée contre la corrosion.

C- La simulation d'une attaque acide

Il est fréquent au cinéma de simuler des réactions chimiques. Il faut alors utiliser une autre réaction produisant un effet visuel convaincant mais sans danger pour les personnels présents. Dans cette partie, on étudie la réalisation d'un effet spécial mimant l'action présumée d'un acide fort comme il peut être vu par exemple dans *Alien* où le sang des créatures xénomorphes, « un acide à demi solide », peut presque tout détruire. Pour réaliser ce trucage, il est possible d'utiliser des répliques d'objets en polystyrène ainsi que de la propanone (acétone) chauffée (S.C. Oh *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, 1622-1625, 2007). Cette partie traite de la cinétique de dégradation d'un échantillon de polystyrène en présence de propanone afin de déterminer les meilleures conditions pour simuler une attaque acide.

33. Identifier les pictogrammes de la fiche de sécurité de la propanone présente dans les données (D8). Indiquer les précautions à prendre lorsqu'on manipule de la propanone.

On cherche à étudier l'influence de la température sur la cinétique de la réaction entre le polystyrène et la propanone. On considère pour cela une masse initiale de polymère égale à $m_0 = 2,00$ g. La masse restante à tout instant est notée m . Le taux de conversion massique est défini comme :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (10)$$

On note α_{fin} le taux de conversion à la fin de la transformation.

L'échantillon de polystyrène est placé dans un autoclave en présence de 100 mL de propanone. L'expérience se produit sous atmosphère inerte de diazote et on chauffe le système, jusqu'à une température finale notée T_{fin} , à la vitesse constante β définie par :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

Le volume est maintenu constant pour garder le système dense et on teste le modèle suivant, où A , n et E_a sont des paramètres :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times (1 - \alpha)^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

34. Interpréter la forme de la relation (12) au niveau du premier cycle de l'enseignement supérieur. Préciser ce que représentent les paramètres A , n et E_a ainsi que leurs dimensions.

Au sein d'un polymère, toutes les chaînes ne comprennent pas le même nombre de motifs : on parle alors de polydispersité.

35. Préciser en quoi la polydispersité, ainsi que son évolution lors de la décomposition du polymère, impose d'utiliser l'évolution de sa masse plutôt que de sa quantité de matière.

Dans le cas général, on définit la fonction F telle que :

$$F(\alpha_{\text{fin}}) = \int_0^{\alpha_{\text{fin}}} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} \quad (13)$$

On rappelle que α_{fin} désigne le taux de conversion à la fin de la transformation.

36. Montrer que, en considérant que l'avancement final n'est nul qu'à température égale à 0 K :

$$F(\alpha_{\text{fin}}) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\text{fin}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (14)$$

Il est possible d'intégrer de façon approchée la relation (14) et on obtient, dans le cas $n = 1$:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1 - \alpha_{\text{fin}})}{T_{\text{fin}}^2}\right] \approx \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \times \left(1 - \frac{2RT_{\text{fin}}}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT_{\text{fin}}} \quad (15)$$

37. Proposer une explication qualitative permettant de supposer que $n = 1$. Proposer une simplification de la relation (15) et une méthode permettant de déterminer les paramètres E_a et A à l'aide de données (non analysées ici) de taux de conversion final en fonction de la température finale.

On donne en figure 3 (page suivante) l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion en fin de réaction.

38. Commenter l'hypothèse de modélisation de la transformation à l'aide de la relation (12). Expliquer enfin pourquoi il est nécessaire d'utiliser de la propanone chauffée.

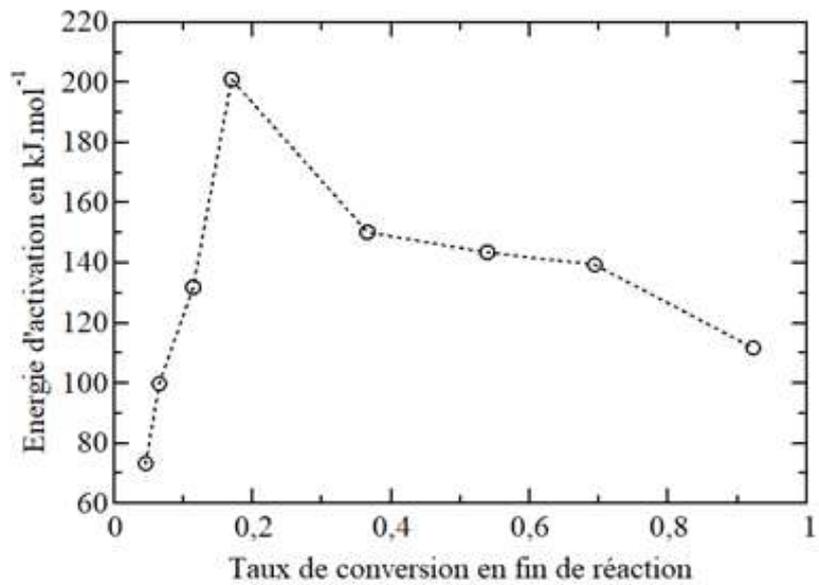


Figure 3 – Évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion en fin de réaction (la courbe en pointillés a pour unique but de faciliter la visualisation de l'évolution)

Troisième partie – La synthèse de l'adrénaline

Pour améliorer les performances des super-héros, ou pour transformer des humains ordinaires en super-héros, les scénaristes ont parfois recours à une injection d'adrénaline. Cette hormone peut aussi être utilisée pour traiter un arrêt cardio-circulatoire mais, à trop forte dose, elle peut provoquer la mort.

Le stéréoisomère actif de l'adrénaline est le (*R*)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol, de formule brute $C_9H_{13}NO_3$. Sa formule topologique est donnée sur la figure 4.

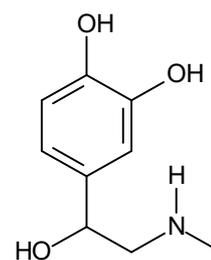


Figure 4 – Formule topologique de l'adrénaline

39. Représenter, en justifiant, le stéréoisomère biologiquement actif de l'adrénaline. Préciser la relation entre les stéréoisomères de configuration de l'adrénaline.

Le spectre de RMN du proton de l'adrénaline, réalisé à 400 MHz dans le DMSO deutéré, présente, entre autres, les signaux suivants :

δ (ppm)	intégration	multiplicité	constantes de couplage (Hz)
2,29	3 H	singulet	
2,49	1 H	douplet de doublet	12,0 et 4,3
2,52	1 H	douplet de doublet	12,0 et 8,3
4,44	1 H	douplet de doublet	8,3 et 4,3
6,55 – 6,72	3 H	massif	

Tableau 1 – Extrait du spectre RMN 1H de l'adrénaline

40. Analyser ce spectre en attribuant les différents signaux aux atomes d'hydrogène qui résonnent, sachant que les signaux des noyaux des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène et d'azote ne sont pas indiqués. Justifier brièvement.

Une synthèse de l'adrénaline est proposée sur la figure 5 (L. Pichat et M. Audinot, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2255, 1961).

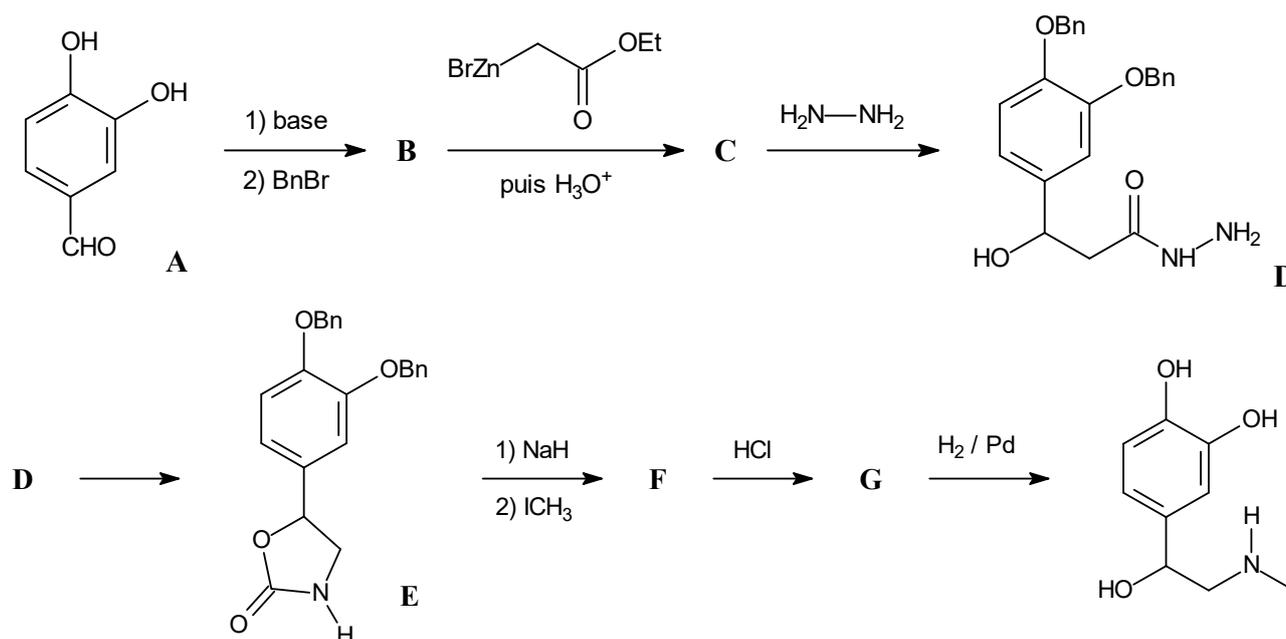


Figure 5 – Synthèse de l'adrénaline

41. Justifier que le pK_A du couple phénol / phénolate est nettement inférieur à celui du couple cyclohexanol / cyclohexanolate (voir données D9). Proposer une base adaptée et un mécanisme pour la transformation de **A** en **B**.

Un organozincique mixte R-Zn-Br a des propriétés chimiques analogues à celles d'un organomagnésien mixte R-Mg-Br. Les électronégativités des éléments figurent dans les données (D1).

42. Rappeler l'équation de la réaction de formation d'un organomagnésien mixte. Préciser les précautions à prendre au cours de cette préparation en justifiant brièvement.

43. Justifier le choix de l'utilisation d'un organozincique mixte plutôt que celle de l'organomagnésien mixte $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ dans la synthèse de l'adrénaline.

44. Proposer une structure pour le composé **C** ainsi qu'un mécanisme pour sa formation.

45. Justifier l'emploi d'hydrure de sodium pour réaliser la première étape de la transformation de **E** en **F**.

46. Le composé **G** (de formule brute $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3$) est obtenu par traitement de **F** avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique au reflux. Dessiner un montage à reflux et proposer une équation de réaction modélisant cette transformation chimique.

47. Justifier l'intérêt de la première étape (**A** → **B**) dans cette synthèse.

48. Discuter de l'aspect stéréochimique de cette synthèse et qualifier le mélange obtenu.

La biosynthèse de l'adrénaline à partir de la L-tyrosine, acide aminé naturel, est présentée sur la figure 6 page suivante (Mc C. Goodall et N. Kirshner, *Journal of Biological Chemistry*, 213, 1957).

49. Identifier l'étape-clé permettant le contrôle stéréochimique dans la biosynthèse de l'adrénaline.

50. Mettre en évidence d'autres avantages de la biosynthèse par rapport à la synthèse présentée sur la figure 5. On pourra notamment faire appel à la notion d'économie d'atomes.

Les composés du mélange obtenu par la mise en œuvre de la synthèse présentée sur la figure 5 peuvent être séparés en utilisant l'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque).

51. Représenter les différents stéréoisomères de configuration de l'acide tartrique (sans indication des descripteurs stéréochimiques) et discuter de leurs activités optiques relatives. Proposer un moyen de déterminer la pureté d'un échantillon d'acide tartrique.

52. Proposer un diagramme de prédominance des espèces issues de l'acide tartrique en solution aqueuse. Faire de même pour l'adrénaline et en déduire une équation de réaction entre l'acide tartrique, utilisé en excès, et l'adrénaline.

53. Justifier les différences de propriétés physiques entre les sels ainsi formés à partir d'un stéréoisomère de l'acide tartrique judicieusement choisi. Proposer alors une méthode permettant de séparer les composés obtenus lors de la synthèse et nommer cette opération.

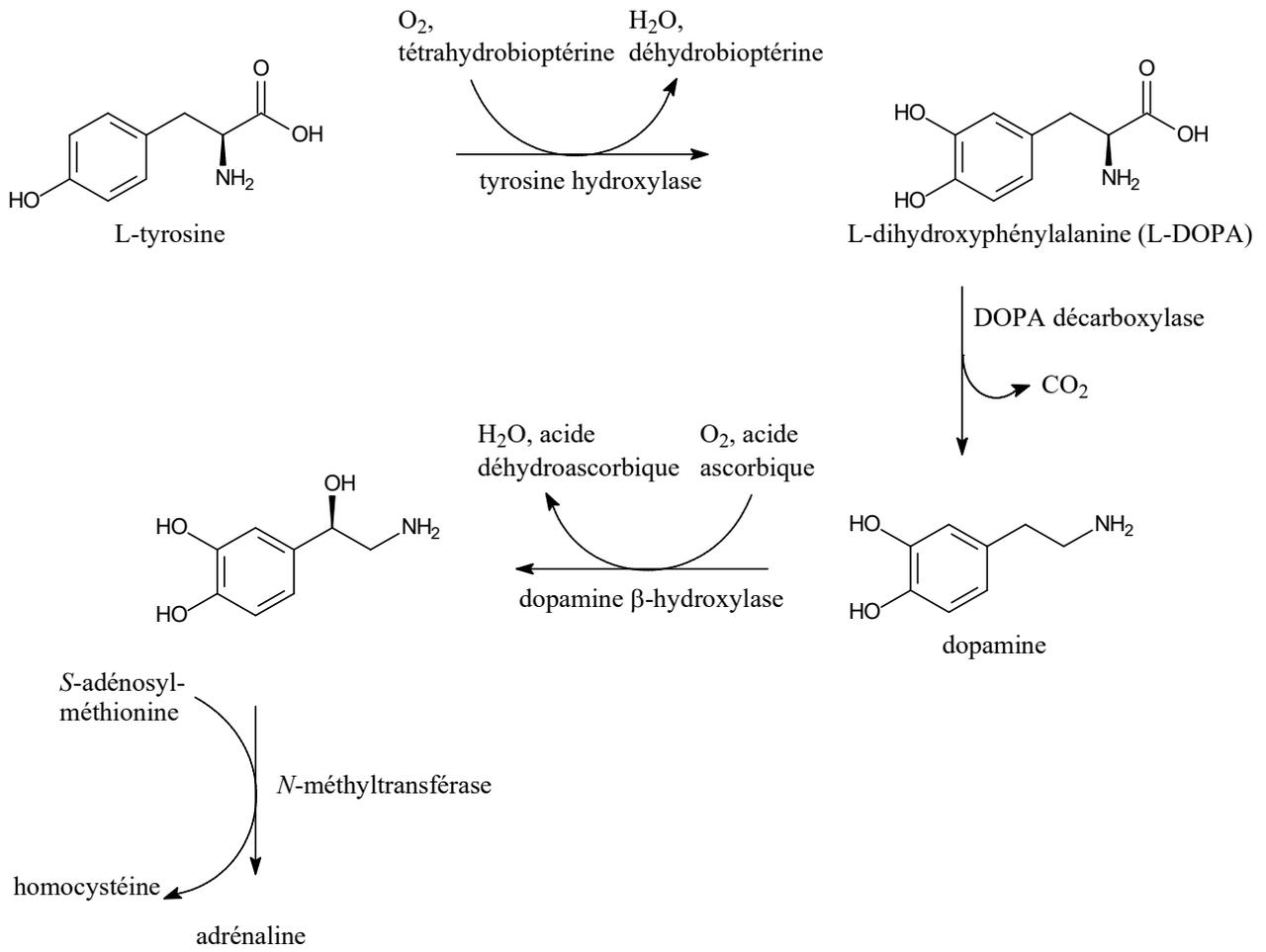


Figure 6 – Biosynthèse de l'adrénaline

Quatrième partie – La réalisation d’un ordinateur quantique

L’intelligence artificielle (IA) a souvent été mise en scène au cinéma, que ce soit de façon négative (*Terminator*) ou pour aider les personnages principaux (*IronMan*). Vu leurs capacités, il paraît légitime de penser que ces IA s’appuient sur des ordinateurs quantiques. Dans un ordinateur quantique, le « bit » est remplacé par un bit quantique, ou qubit, ce qui permet non seulement d’accélérer les calculs, mais surtout de réaliser des opérations beaucoup plus complexes au cours de chaque calcul. Le principe de fonctionnement d’un qubit est qu’il dispose de deux états quantiques, que l’on peut noter par exemple $|0\rangle$ et $|1\rangle$, et qu’il est placé dans une superposition connue de ces deux états : $|\Psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$, avec a et b les caractéristiques de cet état. Si l’information est codée sur plusieurs qubits, il est possible de leur faire passer une « porte quantique » permettant de réaliser une opération calculatoire complexe. Il ne s’agit pas de stocker de l’information sur des longues durées mais de pouvoir les utiliser pour obtenir des résultats de modélisation très rapidement.

Dans cette partie (adaptée de M. Atzori et R. Sessoli, *Journal of the American Chemical Society*, 11339-11352, 2019), on étudie des candidats possibles pour un qubit chimique avec pour objectifs :

- un système chimique à deux niveaux identifiables ;
- un temps de vie d’au moins 1 microseconde.

On rappelle que le spin total d’une entité chimique est égal à la somme des valeurs des nombres quantiques magnétiques de spin des électrons.

54. Expliquer pourquoi le système doit être de spin électronique total $S = 1/2$ pour respecter les critères susmentionnés.

55. Établir, en nommant les règles utilisées, la structure électronique du cuivre dans son état fondamental, puis celle du cation cuivre (II). Montrer que le cation cuivre (II) peut respecter la condition mentionnée à la question précédente.

Un cation isolé étant fondamentalement inutilisable pour réaliser un qubit, on s’intéresse à présent à des complexes neutres du cation cuivre (II). On représente sur la figure 7 trois complexes du cation cuivre (II), candidats au stockage qubit.

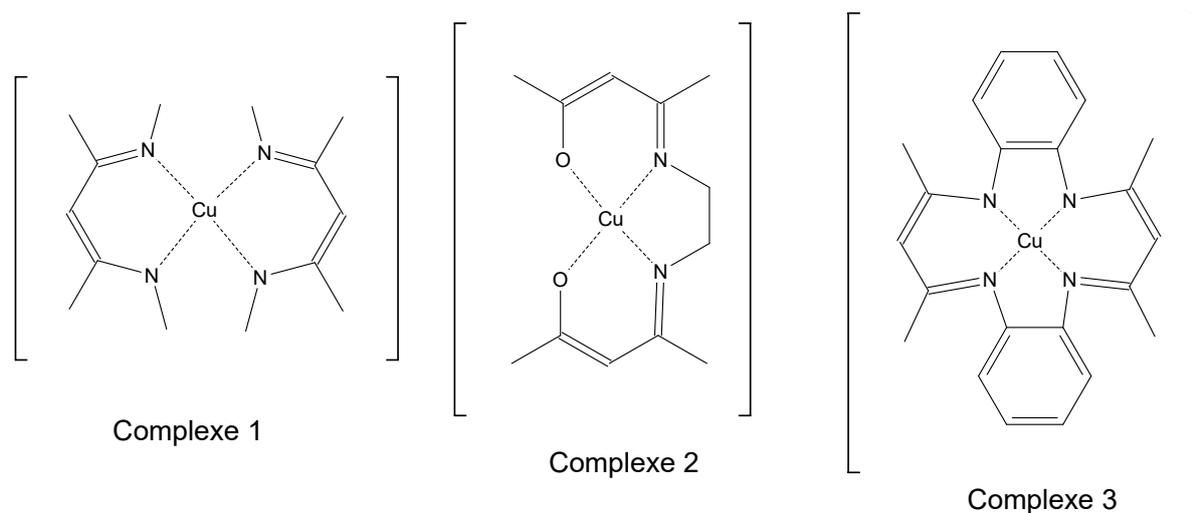


Figure 7 – Structures de trois complexes candidats qubit

Pour étudier ces complexes et essayer de déterminer celui qui conviendrait le mieux à l’objectif posé de fabriquer des qubits, on étudie certaines de leurs propriétés. Il est possible, pour commencer, d’introduire un paramètre de structure τ en fonction des différents angles de la structure autour du

cation permettant de quantifier le caractère « plan carré » ou « tétraédrique » d'une structure à quatre voisins. Ce paramètre évolue, théoriquement, entre 0 (structure plan carrée, le centre métallique et les 4 voisins étant dans le même plan) à 1 (structure tétraédrique). On donne, respectivement, pour les complexes 1, 2 et 3 :

$$\tau_1 = 0,62 ; \tau_2 = 0,066 \text{ et } \tau_3 = 0,053$$

56. Proposer les géométries simples ou géométries limites par lesquelles il est possible de modéliser chacun de ces trois complexes. Préciser la nature des interactions permettant de justifier qu'il est possible d'avoir d'autres structures que le tétraèdre dans le cas d'un complexe du cation cuivre tétracoordiné.

57. Définir la notion de ligand polydente et rappeler, en justifiant, l'intérêt d'utiliser ce type de ligand.

On donne dans le tableau 2 les distances $d(\text{Cu} - \text{N})$ entre les atomes de cuivre et d'azote dans les trois complexes.

Complexe	1	2	3
$d(\text{Cu} - \text{N})$ en nm	0,1955	0,1924	0,1930

Tableau 2 – Distances interatomiques dans les complexes étudiés

58. Proposer, en utilisant les données sur la structure, les distances interatomiques et la structure des ligands, un classement des trois complexes selon leur rigidité relative, de la plus faible à la plus forte. Justifier le choix d'éliminer de la liste des candidats qubits le complexe 1.

On donne sur la figure 8 le diagramme d'énergie des orbitales d du cation cuivre (II), qui ont subi une levée de dégénérescence dans le complexe 2. On admet que les diagrammes des complexes 2 et 3 sont quasi-identiques. Par ailleurs, pour l'orbitale de plus haute énergie, il est possible de différencier les deux états de spin (indiqués sur la figure comme « up » et « down ») lorsque celle-ci n'est occupée que par un seul électron.

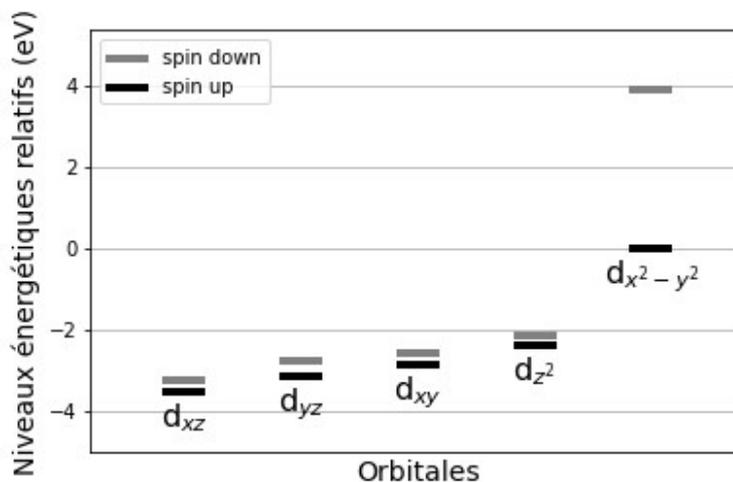


Figure 8 – Diagrammes des énergies relatives des orbitales d du cuivre dans le complexe 2. L'orbitale la plus énergétique de spin up est prise en référence d'énergie nulle.

59. En reproduisant et complétant sur la copie le diagramme d'orbitales donné pour le complexe 2, justifier que le cation cuivre (II) dans cet environnement reste un candidat. On admettra que seuls les électrons des orbitales d du cation cuivre (II) peuplent ces orbitales.

60. Expliquer pourquoi les écarts énergétiques entre les orbitales selon l'orientation de spin permettent à ces complexes d'être des qubits judicieux.

Une propriété importante pour un qubit est la capacité à conserver, pendant une durée suffisamment longue (appelée temps de cohérence), l'information initiale, encodée selon l'état de spin. Ce temps peut être estimé à partir d'un temps de relaxation du complexe, noté t_1 . L'information initiale peut être encodée à l'aide d'un phonon. La relaxation (et donc la perte de cohérence) est due à trois contributions :

- une désexcitation directe, c'est-à-dire l'émission par le complexe d'un phonon identique à celui ayant servi à encoder l'information ;
- une désexcitation de type Raman ;
- une désexcitation due à la déformation de la structure du complexe (relaxation locale par déformations et vibrations).

Les deux dernières voies de désexcitation correspondent à un transfert d'énergie vers d'autres modes que celui ayant servi à encoder l'information. À chaque voie de désexcitation est associée une cinétique qui lui est propre. On étudie dans ce qui suit comment, en changeant la température, il est possible de sélectionner la voie de désexcitation et de retarder la perte de cohérence.

On utilise un modèle de Debye pour analyser les données de temps de relaxation t_1 en fonction de la température T . Le temps de relaxation peut être décrit comme la somme des trois contributions :

$$\frac{1}{t_1}(T) = \frac{1}{t_1}\Big|_{\text{direct}} + \frac{1}{t_1}\Big|_{\text{Raman}} + \frac{1}{t_1}\Big|_{\text{locale}} \quad (16)$$

On admettra la relation suivante, chaque terme de la somme décrivant respectivement ceux de la relation précédente :

$$\frac{1}{t_1}(T) = A_d \times T + A_R \times \left(\frac{T}{\theta}\right)^9 \times J_8\left(\frac{\theta}{T}\right) + A_l \times \frac{e^{\Delta_l/T}}{(e^{\Delta_l/T} - 1)^2} \quad (17)$$

avec :

- A_d un paramètre modélisant les effets directs ;
- A_R un paramètre modélisant les effets Raman et θ une température caractéristique (température de Debye) ;
- $J_8(x)$ une fonction correspondant à une intégrale de transport qui ne sera pas abordée dans le cadre de cette étude ;
- A_l et Δ_l des paramètres modélisant la relaxation locale du complexe.

On donne les paramètres pour les complexes 2 et 3 dans le tableau 3 :

	A_d ($s^{-1} \cdot K^{-1}$)	A_R ($10^5 s^{-1}$)	θ (K)	A_l ($10^7 s^{-1}$)	Δ_l (cm^{-1})
Complexe 2	14	7	63	0,6	213
Complexe 3	18	3	81	1,1	328

Tableau 3 – Paramètres de relaxation des complexes

Dans ce qui suit, on admet qu'il est possible, en spectroscopie infrarouge lointain (méthode FTIR), de sonder des vibrations de grande ampleur mettant en jeu des mouvements collectifs, et des vibrations intermoléculaires. Les résultats de calculs de chimie quantique donnent, pour les complexes 2 et 3, les spectres infrarouges lointains présentés sur la figure 9 page suivante.

61. Préciser le lien qui peut être fait entre les spectres des complexes 2 et 3 d'infrarouge lointain et certains paramètres donnés dans le tableau 3.

62. Proposer une explication permettant de justifier que la valeur de Δ_l soit plus élevée pour le complexe 3 que pour le complexe 2. Conclure qu'il est préférable de sélectionner le complexe 3.

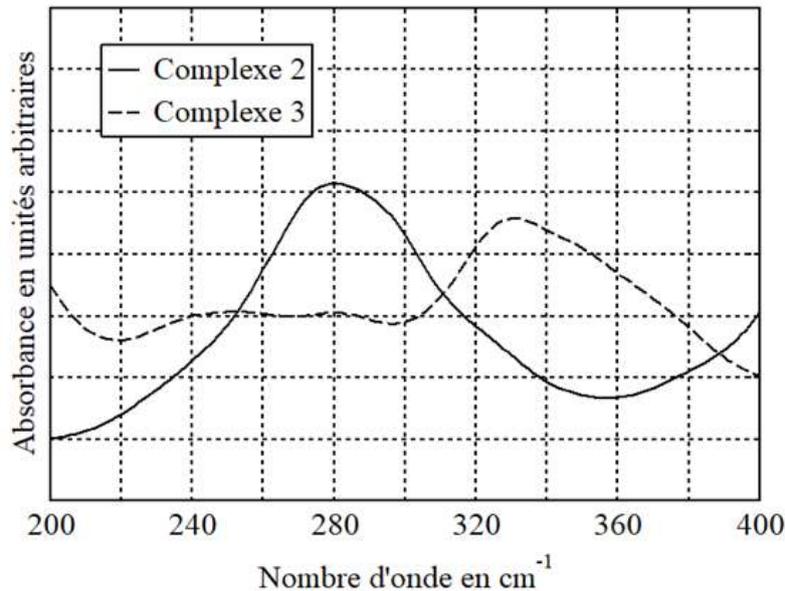


Figure 9 – Spectres IR lointains en absorption des complexes 2 et 3 prédits par des calculs de chimie quantique.

On donne sur la figure 10 les résultats expérimentaux de relaxation pour le seul complexe 3 ainsi que les contributions de chaque terme modélisant cette relaxation telle qu’obtenu à partir de la relation (17).

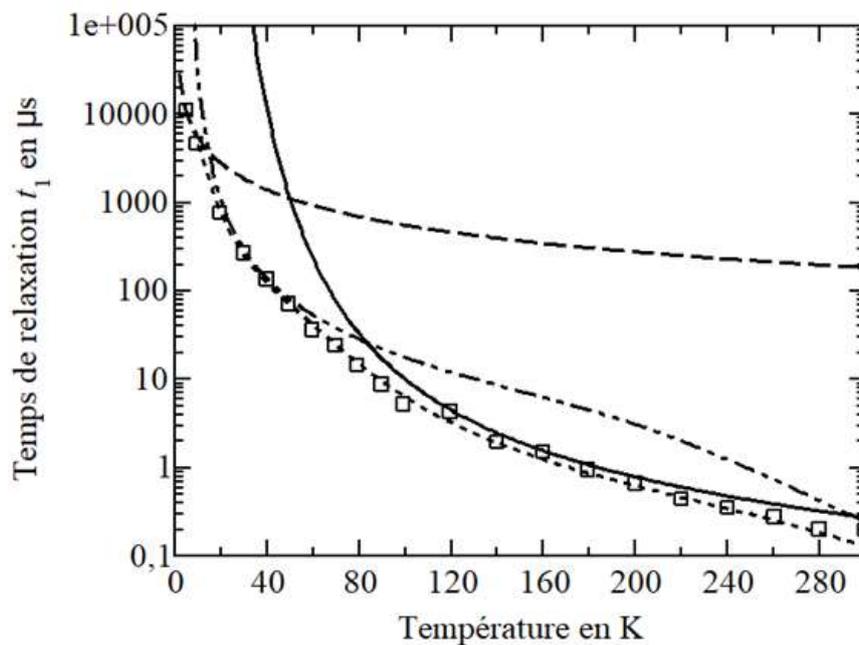


Figure 10 – Temps de relaxation t_1 en fonction de la température.

Les symboles \square représentent les expériences, les pointillés ---- le modèle, les tirets --- la contribution « directe », les tirets-pointillés -.- la contribution « Raman », et le trait plein les « modes locaux ».

63. Estimer la température maximale d’utilisation de ce complexe comme qubit pour qu’il obéisse aux caractéristiques spécifiées en introduction de cette partie. Préciser, dans cette condition, la nature de la relaxation principale qui sera mise en jeu dans l’utilisation du complexe 3 comme qubit.

FIN DE L’ÉNONCÉ

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

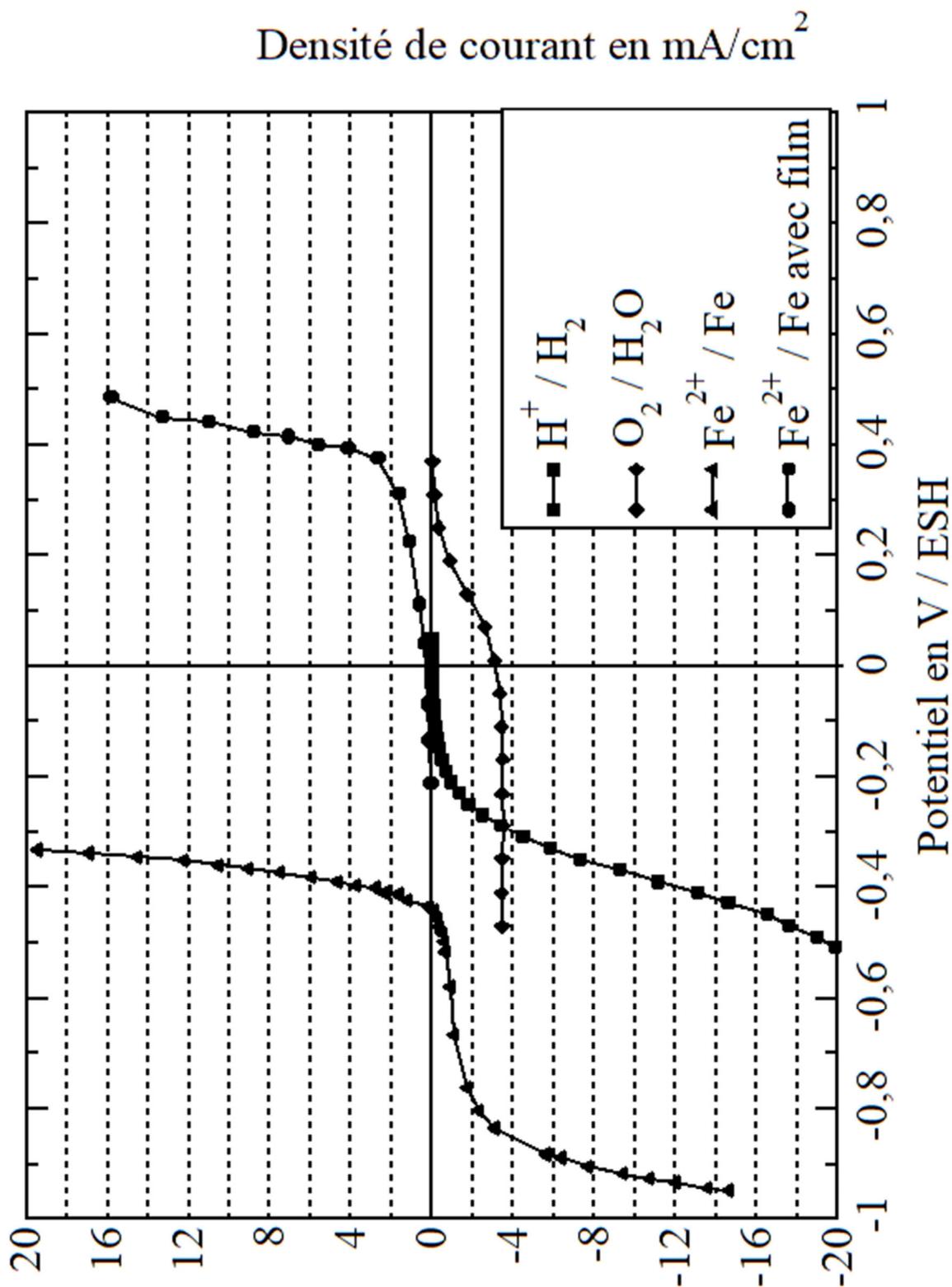


Figure 2 – Courbes courant - potentiel pour divers systèmes.
 Le potentiel est indiqué par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).
 « Fe avec film » désigne du fer recouvert d'un film de polyaniline.

