

SESSION 2026

CAPES
CONCOURS EXTERNE ET TROISIÈME CONCOURS
ET CAFEP ET CORRESPONDANTS

SECTION : PHYSIQUE-CHIMIE

ÉPREUVE ÉCRITE DISCIPLINAIRE
PARTIE A COMPOSITION DE PHYSIQUE
PARTIE B COMPOSITION DE CHIMIE

L'épreuve vise à évaluer les compétences disciplinaires et la capacité à mettre en œuvre une démarche scientifique accordant une part à l'activité de modélisation. L'épreuve comporte deux parties d'égale importance, l'une à dominante physique, l'autre à dominante chimie. Les candidats rendent deux copies séparées pour chacune des deux parties de l'épreuve.

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.

Le candidat rendra deux copies séparées pour chacune des deux parties de l'épreuve

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.

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 externe du CAPES de l'enseignement public :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Concours externe du CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Troisième concours du CAPES de l'enseignement public :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Troisième concours CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

Partie A : composition de physique

La physique au service des œuvres d'art

I.	Étude du dispositif expérimental	4
A.	Le tube accélérateur	4
B.	Guidage du faisceau jusqu'à l'objet étudié	6
C.	Système de détection des rayons X	8
D.	Système de détection de l'ionoluminescence	11
II.	Étude de deux méthodes d'analyse par faisceau d'ions	14
A.	La méthode RBS	14
1.	Expérience du Rutherford	15
2.	Les spectres RBS	17
B.	La méthode PIXE	19
1.	Principe de la méthode PIXE	20
2.	Loi de Moseley	20

Données pour l'ensemble de la partie A

- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- conversion d'unités pour la température : $T \text{ (K)} = \theta \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$
- conversion d'unités pour la pression : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- conversion d'unités pour l'énergie : $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- indice optique de l'air : $n_0 = 1,00$
- masse d'un proton : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- masse d'un neutron : $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- masse de l'électron : $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- masse d'une particule alpha (noyau d'hélium) : $m_\alpha = 6,645 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- permittivité diélectrique du vide : $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
- extrait de la classification périodique :

1 H hydrogen 1,0	2 He helium 4.0026 ± 0.0001				
3 Li lithium 6.94 ± 0.06	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001		14 C carbon 12.011 ± 0.002	15 N nitrogen 14,0	16 O oxygen 15.999 ± 0.001
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002		17 Si silicon 28.085 ± 0.001	18 P phosphorus 30.974 ± 0.001	19 S sulfur 32.06 ± 0.02
19 K potassium 39,1	20 Ca calcium 40.078 ± 0.004	8 Fe iron 55.845 ± 0.002	26 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	34 Ar argon 39.95 ± 0.16	
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.01		47 Ag silver 107.87 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01	51 Sb antimony 121.76 ± 0.01
55 Cs caesium 132.91 ± 0.01	56 Ba barium 137.33 ± 0.01		79 Au gold 196.97 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 1.1	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]		111 Rg roentgenium [282]	114 Fl flerovium [290]	115 Mc moscovium [290]
				116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]
					118 Og oganesson [294]

Le sous-sol du musée du Louvre, à Paris, abrite un appareil beaucoup plus moderne que les œuvres d'art exposées au-dessus : un accélérateur de particules. C'est l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire (AGLAE). Il produit des faisceaux de protons et de particules alpha pour analyser de façon non invasive les objets d'art et d'archéologie. Il a par exemple permis de montrer que le fourreau du sabre des empereurs offert à Napoléon I^{er} par le gouvernement français était en or massif, et non en argent doré.

Ce sujet propose d'étudier dans une première partie certains éléments du dispositif expérimental AGLAE, puis dans une seconde partie les phénomènes physiques sur lesquels reposent deux techniques d'analyse par faisceau d'ions appelées RBS (Rutherford Backscattering Spectrosopy) et PIXE (Proton-Induced X-ray Emission).

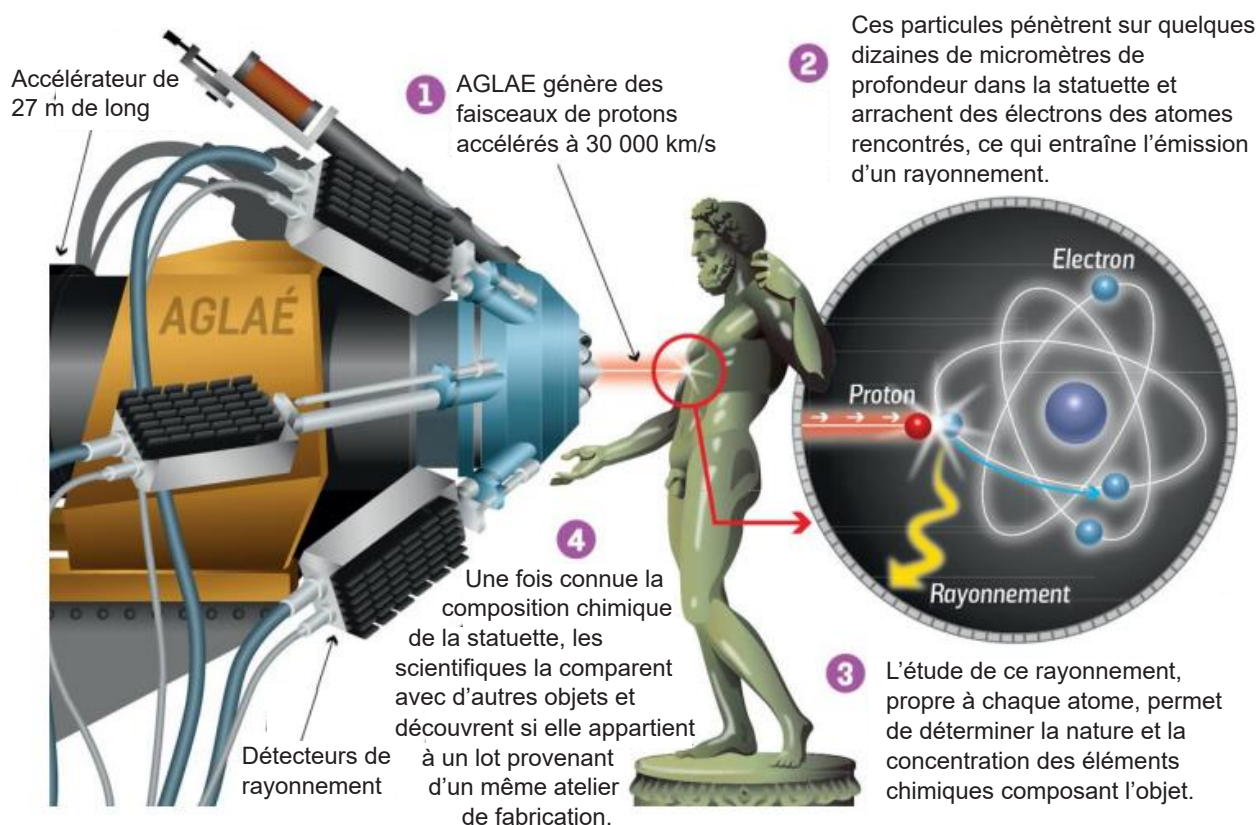


Figure 1 : Procédé d'analyse d'une statuette en bronze avec l'accélérateur AGLAE

Source : Quentin Lemasson, AGLAE – C2RMF, Palais du Louvre, Paris

I. Étude du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'une source d'anions, d'un tube accélérateur, d'une ligne de faisceau (ensemble d'appareils de guidage du faisceau de particules disposés le long de sa trajectoire), d'un collimateur définissant la taille du faisceau arrivant sur l'échantillon à analyser, d'un échantillon ou cible, d'un dispositif de comptage des particules (protons ou particules alpha) et de détecteurs de rayonnements émis par l'échantillon.

Cette première partie portera sur quatre éléments du dispositif expérimental : le tube accélérateur, le dispositif de guidage du faisceau, et deux types de détecteurs.

A. Le tube accélérateur

AGLAE est muni d'une source pouvant produire différents types d'anions, dont des anions d'hydrogène H^- , qui possèdent, à leur entrée dans le tube accélérateur, une énergie cinétique $E_{c,entrée}$ égale à 30 keV.

L'entrée et la sortie du tube accélérateur sont au potentiel nul, et une électrode centrale (notée HT sur la figure 2) portée au potentiel V_E se trouve au centre du tube accélérateur. Arrivés au niveau de cette électrode centrale, les anions deviennent des protons en perdant des électrons par collision avec les molécules d'un gaz appelé gaz épilucheur (noté GE sur la figure 2). Le nouvel état de charge des ions leur permet de subir une nouvelle accélération au moyen de la même électrode centrale, les amenant, en sortie du tube accélérateur, à la vitesse $v_{H^+_{sortie}} = 3,0 \cdot 10^4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ nécessaire pour réaliser l'analyse de l'échantillon, comme mentionné sur la figure 1.

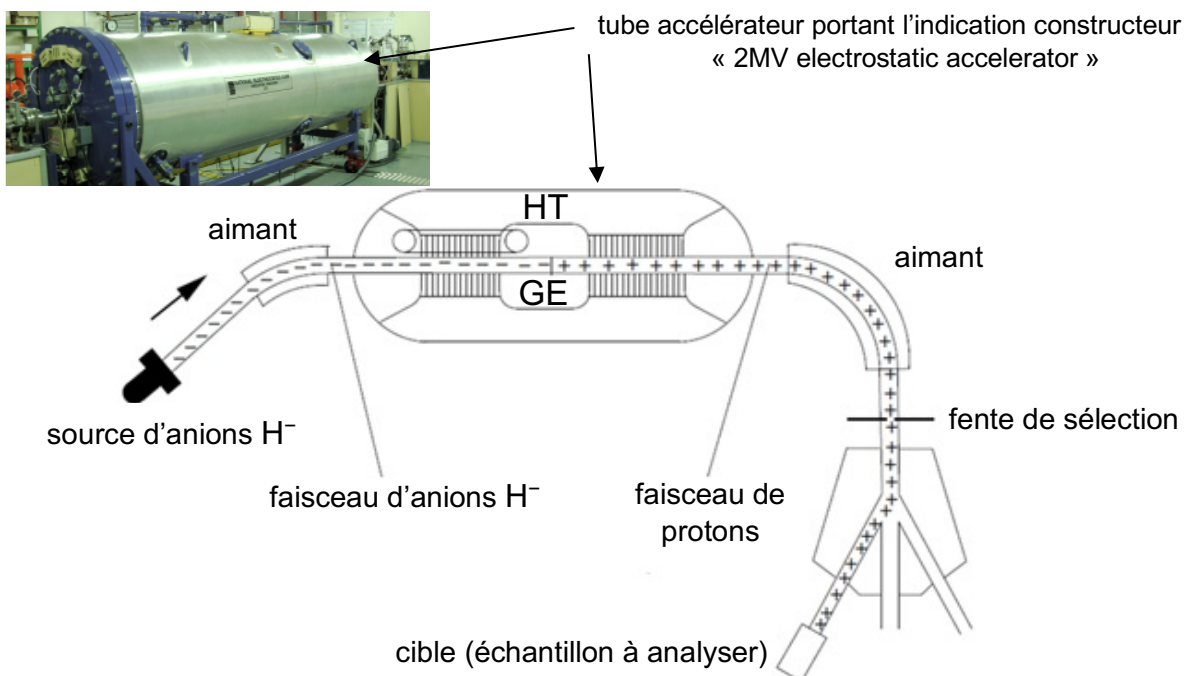


Figure 2 : Photo et schéma de principe avec le tube accélérateur (HT : électrode centrale haute-tension au potentiel V_E , GE : gaz épilucheur)

Source : *Electrostatic accelerators*, F. Hinterberger, Helmholtz-Institut für Strahlen-und Kernphysik, University of Bonn, Germany

Q1. Donner la composition (nombre de neutrons, de protons et d'électrons) de l'anion d'hydrogène H^- , et calculer sa masse en négligeant le défaut de masse. Le résultat sera donné avec 3 chiffres significatifs.

Q2. Déterminer la vitesse $v_{H^-_{entrée}}$ des anions d'hydrogène H^- à leur entrée dans le tube accélérateur. Comparer cette valeur avec la vitesse $v_{H^+_{sortie}}$ des protons à la sortie du tube accélérateur.

On modélise la première moitié du tube accélérateur (de l'entrée à l'électrode centrale) par un condensateur plan constitué de deux armatures planes percées d'un trou, orthogonales à la direction du faisceau d'ions (notée Ox), distantes de D et portées aux potentiels électrostatiques $V_0 = 0$ et V_E .

La dimension caractéristique des armatures est très supérieure à la distance D et au diamètre des deux trous permettant le passage du faisceau (le schéma de la figure 3 n'est pas à l'échelle). On suppose que la vitesse des anions d'hydrogène H^- à leur entrée dans ce condensateur en O est dirigée suivant (Ox) .

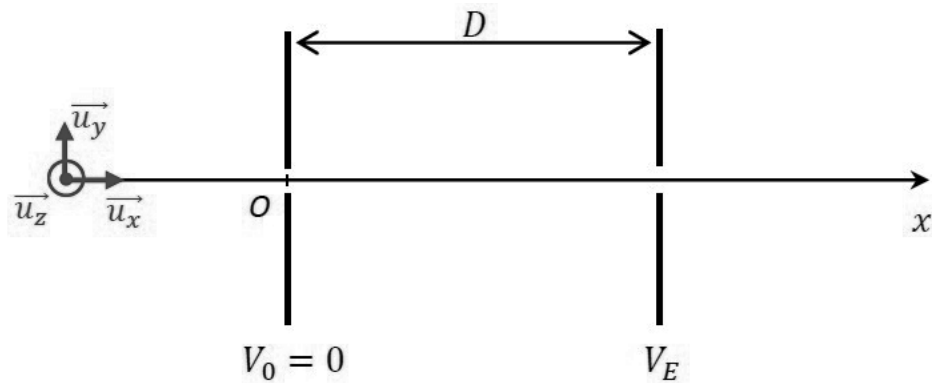


Figure 3 : Modélisation de la première moitié du tube accélérateur par un condensateur plan

L'expression du champ électrique \vec{E} entre les armatures du condensateur représenté sur la figure 3 est :

$$\vec{E} = -\frac{V_E}{D}\vec{u}_x$$

Q3. Donner l'expression de la force $\vec{F}_{él}$ subie par un anion d'hydrogène H^- présent entre les armatures du condensateur qui modélise la première moitié du tube accélérateur, en fonction de e , V_E , D et \vec{u}_x .

Q4. Appliquer, dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, le principe fondamental de la dynamique à un anion H^- entrant au point O pendant son mouvement dans la première moitié du tube accélérateur sur la figure 3.

Déterminer la nature de sa trajectoire dans la première moitié du tube accélérateur modélisé par le condensateur représenté sur la figure 3.

Justifier que l'électrode centrale du tube accélérateur doit être portée à un potentiel V_E positif pour que cet anion soit accéléré au cours de son passage dans la première partie du tube accélérateur.

Q5. Énoncer et appliquer un théorème énergétique pour montrer que l'expression de la variation d'énergie cinétique ΔE_c d'un anion d'hydrogène H^- , exprimée dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, entre son entrée dans le tube accélérateur et l'instant où il atteint l'électrode centrale est :

$$\Delta E_c = e \cdot V_E$$

Q6. En déduire qu'en sortie du tube accélérateur, un proton H^+ (issu d'un anion H^- émis par la source) possède l'énergie cinétique, exprimée dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen :

$$E_{c,sortie} = E_{c,entrée} + 2 \cdot e \cdot V_E$$

Q7. Calculer la valeur du potentiel de l'électrode centrale V_E permettant de produire en sortie du tube accélérateur, à partir des anions d'hydrogène H^- émis par la source, les protons nécessaires à l'analyse élémentaire d'une statuette en bronze, « accélérés à 30 000 km/s » comme mentionné sur la figure 1.

Comparer la valeur obtenue avec l'indication du constructeur du tube accélérateur présente sur la figure 2.

B. Guidage du faisceau jusqu'à l'objet étudié

À la sortie du tube accélérateur, un ensemble d'aimants permet de courber le faisceau de particules chargées pour le diriger vers l'échantillon. Le poids des particules est négligé, et le vide est réalisé dans l'ensemble des tubes dans lesquels se déplacent les particules.

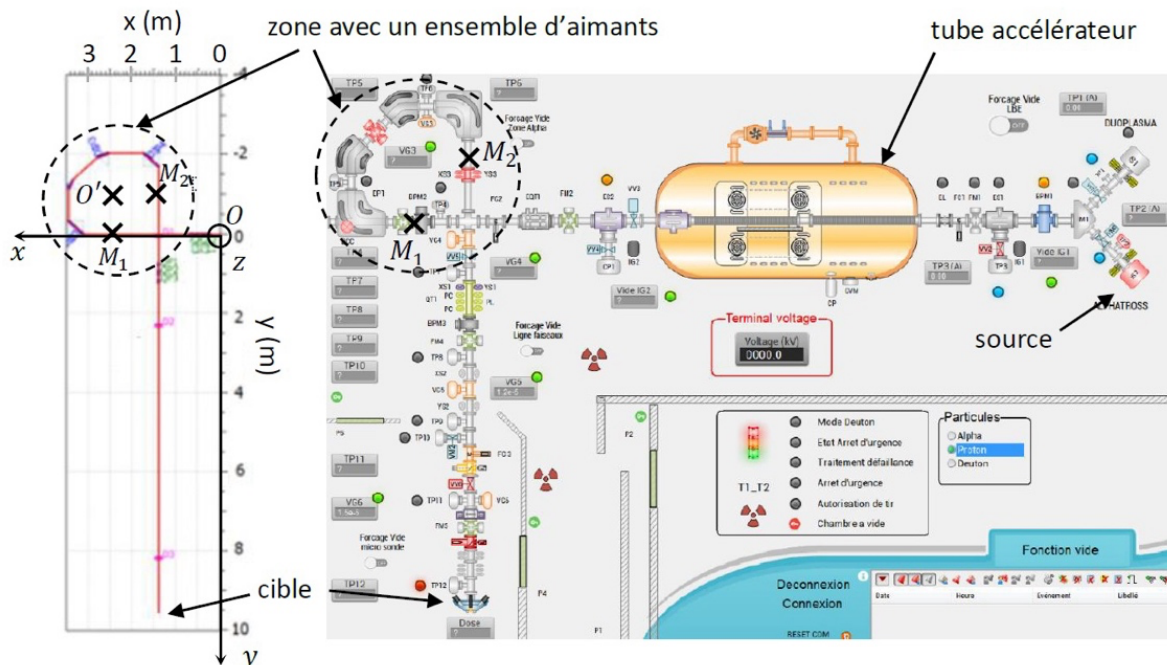


Figure 4 : Écran de contrôle de l'accélérateur AGLAE (à droite), représentation de la trajectoire du faisceau entre la sortie du tube accélérateur et la cible (à gauche)

Source : *Présentation aux Journée des accélérateurs de Roscoff 2017*, A.-S. CHAUCHAT, V. FARJON, D. FASSE, D. GIRARD, B. HENRIQUES, D. JOUSSE, Thales Communications & Security, A. SETTY, PBA, Q. LEMASSON, B. MOIGNARD, C. PACHECO, L. PICHON, C2RMF

Q8. Donner l'expression de la force de Lorentz magnétique \vec{F}_{Lm} subie par un proton de charge électrique e se déplaçant à la vitesse \vec{v} dans une zone où règne uniquement un champ magnétique \vec{B} .

Q9. Exprimer, dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, la puissance de la force explicitée à la question Q8, exercée sur un proton se déplaçant à la vitesse \vec{v} dans une zone où règne un champ magnétique \vec{B} . Donner, en justifiant, la valeur de cette puissance.

Q10. Démontrer, en appliquant le théorème de la puissance cinétique dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, que la norme de la vitesse v d'un proton se déplaçant dans une zone où règne uniquement un champ magnétique \vec{B} est constante.

Pour les questions Q11 à Q13, on considère un proton qui, à l'issue du tube accélérateur, possède une vitesse $v\vec{u}_x$ lors de son passage à l'origine O du repère cartésien (Ox, Oy, Oz) représenté sur la figure 4, avec $v = \|\vec{v}\| = 3,0 \cdot 10^4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Entre les points M_1 et M_2 , on assimile la trajectoire du proton étudié à une portion de cercle de centre O' et on repère sa position $M(t)$ par ses coordonnées (r, θ) dans la base polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ représentée sur la figure 5. L'angle θ est l'angle orienté $(\vec{u}_x, \vec{O'M})$.

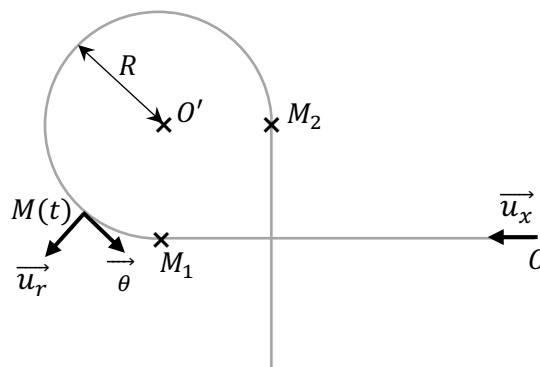


Figure 5 : Modélisation de la trajectoire du proton entre les points M_1 et M_2 après sa sortie du tube accélérateur.

Q11. Estimer, en utilisant la figure 4, la valeur en mètres du rayon R de la trajectoire du proton entre les points M_1 et M_2 .

Q12. Exprimer, dans le repère centré en O' , associé à la base polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$, les vecteurs position $\vec{O'M}$, vitesse $\vec{v}(M)$ et accélération $\vec{a}(M)$ du proton, modélisé par le point M entre les points M_1 et M_2 .

On exprimera ces trois vecteurs en fonction de $R, \theta, \dot{\theta}, \vec{u}_r$ et \vec{u}_θ , puis en fonction de la norme de la vitesse $v = \|\vec{v}\|, R, \vec{u}_r$ et \vec{u}_θ , et on précisera le signe de $\dot{\theta}$.

Q13. Déterminer les caractéristiques du champ magnétique \vec{B} (direction, sens et norme) à imposer dans la portion de ligne de faisceau située entre les points M_1 et M_2 permettant d'obtenir entre ces deux points la trajectoire supposée circulaire de centre O' représentée sur les figures 4 et 5.

Pour cette question, le barème tiendra particulièrement compte de la clarté des explications de la démarche suivie, ainsi que de la rigueur de la rédaction.

C. Système de détection des rayons X

Après avoir été accélérées et déviées dans le vide, les particules traversent une fine membrane, avant de frapper l'œuvre d'art à analyser, placée dans l'air quelques millimètres en aval. L'interaction du faisceau de protons avec l'œuvre d'art génère différents produits (rayonnements et particules), qui sont captés par plusieurs détecteurs spécifiques, comme indiqué sur la figure 6.

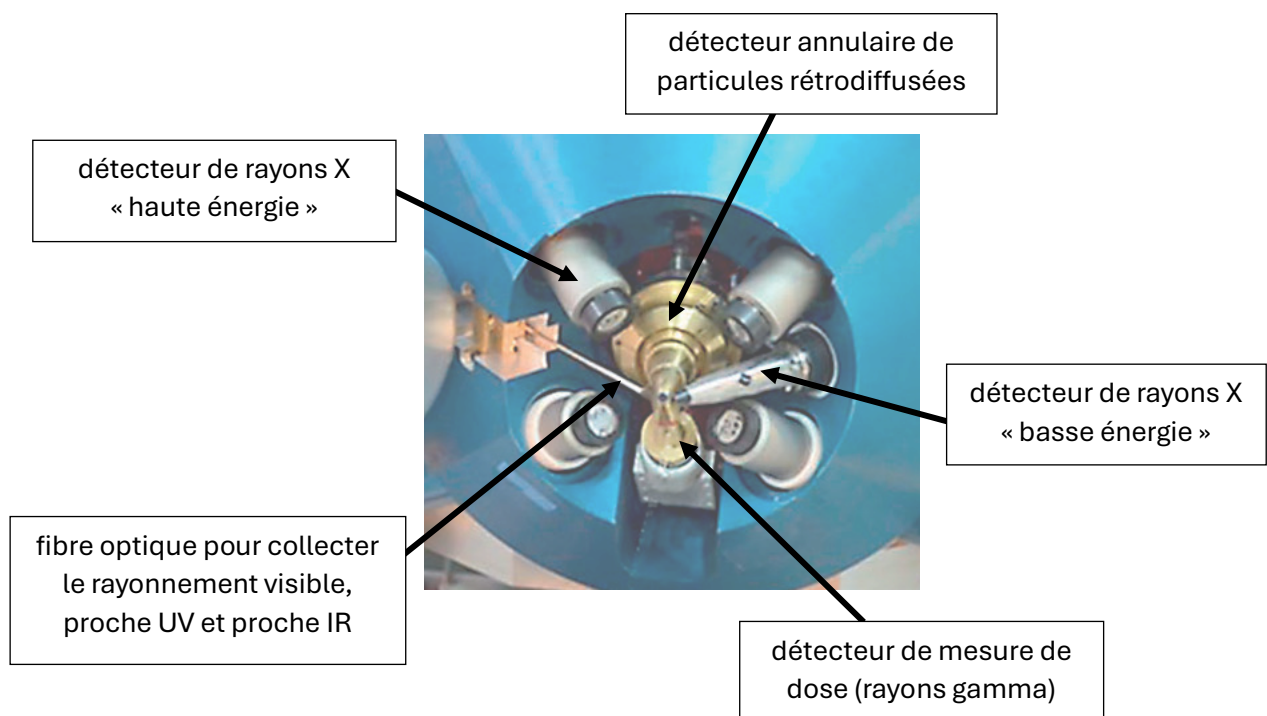


Figure 6 : Extrémité de la ligne de faisceau du dispositif expérimental d'AGLAE

Source : *From AGLAE to new AGLAE*, Claire Pacheco, Quentin Lemasson, Brice Moignard, Laurent Pichon, Marie Radepont et Didier Gourier, *Technè 43* | 2016

Q14. Classer les différents types d'ondes électromagnétiques cités sur la figure 6 par énergie croissante.

Q15. Pour détecter les rayons X produits par l'interaction entre le faisceau et la cible, le dispositif expérimental est équipé de détecteurs en silicium. Ce matériau appartient à la famille des matériaux semi-conducteurs, qui génèrent un courant électrique lorsqu'ils reçoivent des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde adéquates.

Attribuer chacun des diagrammes énergétiques ①, ②, ③ de la figure 7 ci-dessous, à un type de matériau parmi :

isolant - conducteur - semi-conducteur

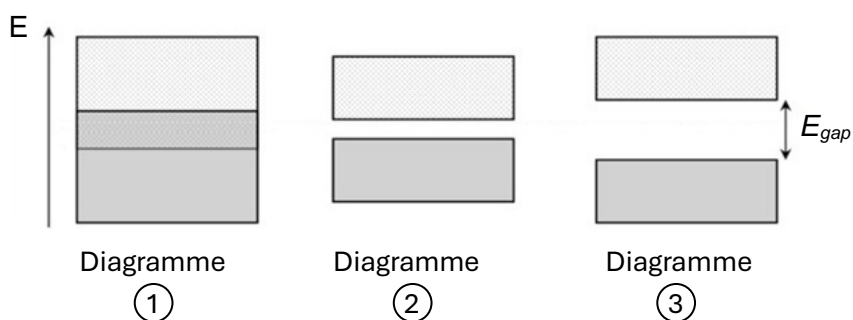


Figure 7 : Diagrammes énergétiques de 3 types de matériaux : en bas de chaque diagramme figure la bande de valence, en haut la bande de conduction. Les niveaux occupés sont représentés en gris foncé.

Q16. Expliquer en quoi le fait d'abaisser la température des détecteurs au silicium permet de limiter le bruit lors des mesures.

Pour être maintenu à basse température, le détecteur au silicium du dispositif AGLAE est fixé sur le « doigt froid » d'un cryostat dont l'extrémité est plongée dans de l'azote liquide, comme le montre la figure 8. Le diazote, aspiré par une pompe (non représentée sur la figure 8), entre à l'état liquide dans le cryostat et ressort à l'état gazeux. On suppose que la pression du diazote reste proche de 1,0 bar dans l'ensemble vase Dewar + cryostat.

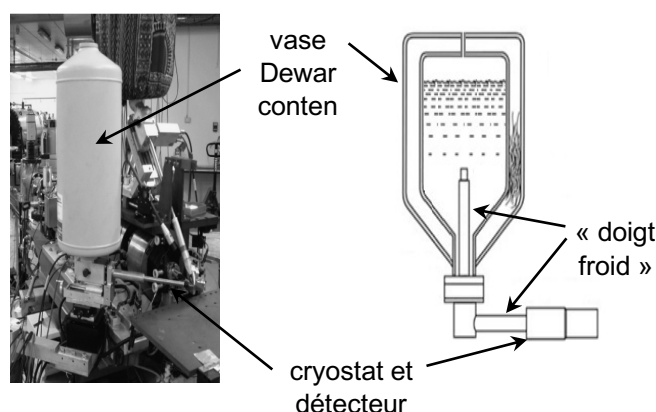


Figure 8 : Cryostat du dispositif AGLAE (à gauche) et schéma de principe d'un cryostat (à droite)

Source : *Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre*, Jean-Claude Dran *, Joseph Salomon, Thomas Calligaro, Philippe Walter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004) 7–15

Q17. Nommer les deux points identifiés (point n°1 et point n°2) sur la figure 9. Associer chaque lettre de la figure 9 (A,B,C) à l'état physique correspondant.

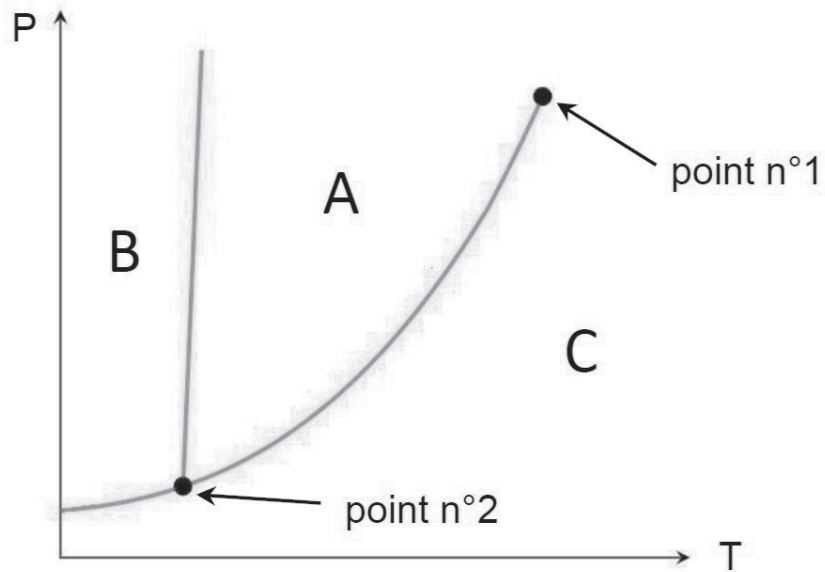


Figure 9 : Allure du diagramme (P,T), ou diagramme des phases, du diazote

Q18. Donner le ou les état(s) physique(s) du diazote pour les points D, E et F représentés sur la figure 10.

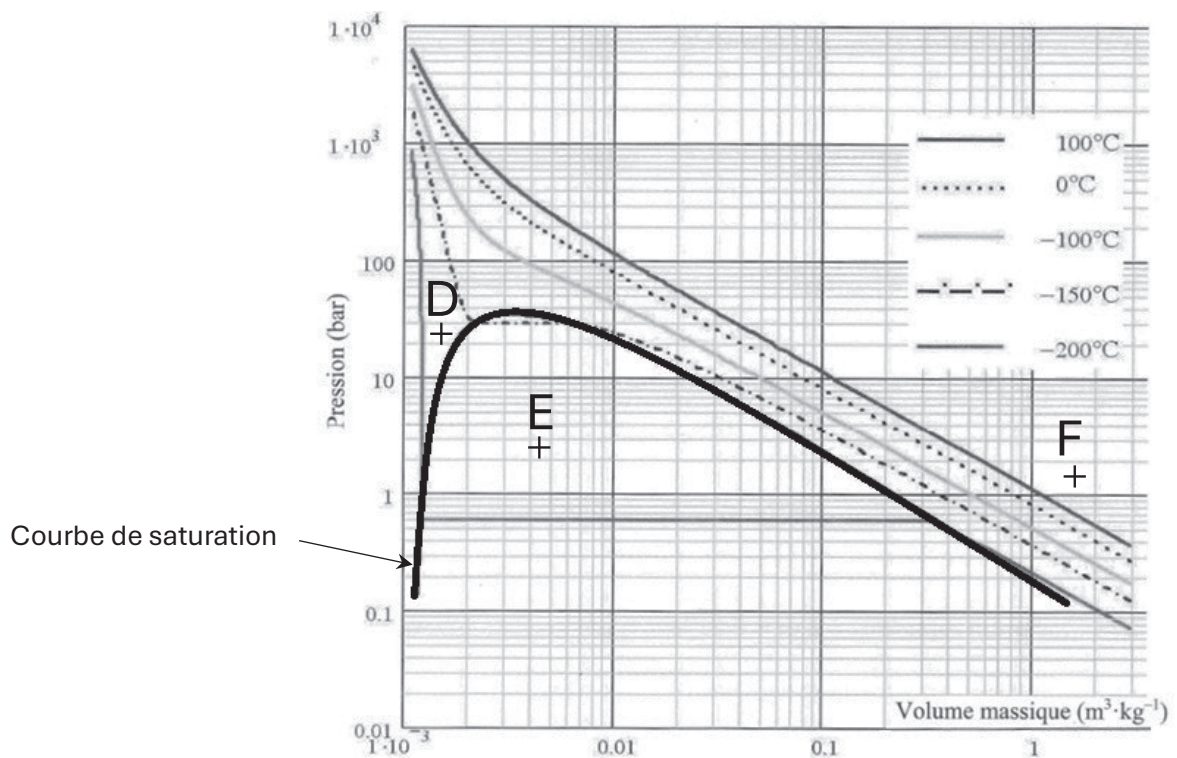


Figure 10 : Diagramme de Clapeyron du diazote, avec la courbe de saturation (ou courbe ébullition-rosée) et cinq isothermes (axes des abscisses et des ordonnées en échelle logarithmique)

Q19. Énoncer l'équation d'état des gaz parfaits en précisant la signification et l'unité de chaque terme.

Q20. Exploiter l'équation des gaz parfaits écrite à la question Q19 pour déterminer le volume massique du diazote à la température 0 °C et sous la pression de 1 bar, en faisant l'hypothèse que le diazote se comporte comme un gaz parfait dans de telles conditions.

Commenter la validité de cette hypothèse en comparant la valeur obtenue avec celle lue sur le diagramme de Clapeyron du diazote représenté sur la figure 10.

Q21. D'après le théorème des moments, la fraction massique en vapeur x_v d'un système constitué d'un corps pur à l'équilibre liquide-vapeur est donnée par :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

Avec : v = volume massique du système diphasé

v_l = volume massique de la phase liquide

v_v = volume massique de la phase vapeur

Sur le dispositif AGLAE, le vase Dewar est régulièrement rempli pour compenser les pertes liées à l'utilisation du cryostat. Après chaque remplissage, le vase Dewar, de volume $V = 60$ L, contient une masse $m = 7500$ g de diazote. Déterminer les masses m_l et m_v des phases liquide et vapeur du diazote juste après un remplissage.

Pour cette question, le barème tiendra particulièrement compte de la clarté des explications de la démarche suivie, ainsi que de la rigueur de la rédaction.

D. Système de détection de l'ionoluminescence

Lorsqu'un échantillon solide est irradié avec des particules chargées, le phénomène IBIL (Ion Beam Induced Luminescence, en français « ionoluminescence ») entraîne l'émission de lumière. Sur AGLAE, la lumière produite par IBIL est collectée par fibre optique. Celle-ci est choisie en fonction du domaine spectral d'intérêt (UV-visible ou visible-proche IR) et transporte le signal jusqu'au spectrophotomètre.

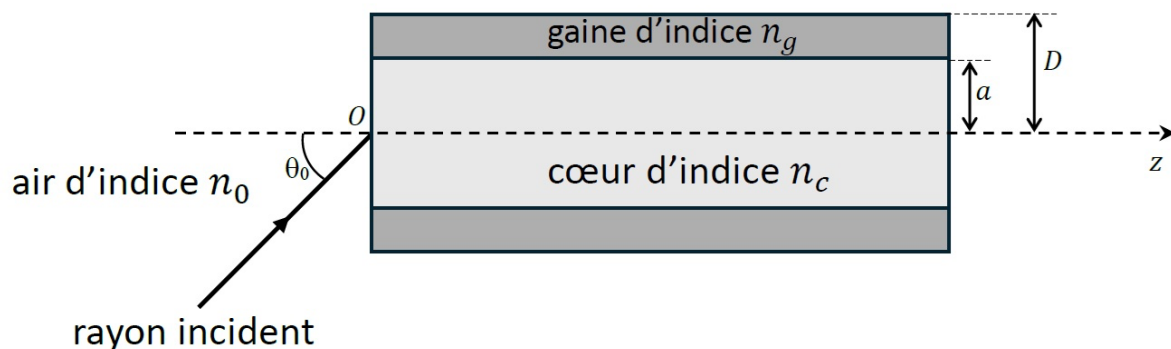


Figure 11 : Vue en coupe d'une fibre optique à saut d'indice, le rayon incident, dans l'air d'indice n_0 tel que $n_0 < n_c$ et $n_0 < n_g$, forme un angle θ_0 avec l'axe Oz de la fibre

Q22. Nommer le phénomène physique qui permet le guidage de la lumière dans la fibre.

Donner, en la justifiant avec une loi de Snell-Descartes, la condition sur les indices de la gaine n_g et du cœur n_c à satisfaire pour que ce phénomène puisse avoir lieu dans la fibre optique.

Q23. La condition sur les indices de la gaine n_g et du cœur n_c étant supposée remplie, représenter sur un schéma la propagation du rayon lumineux incident tracé sur la figure 11 (incliné d'un angle θ_0 par rapport à l'axe de la fibre), en faisant apparaître au moins deux réflexions sur l'interface cœur/gaine, et en respectant les notations suivantes :

- l'angle de réfraction à l'interface air/cœur sera noté r
- l'angle d'incidence à l'interface cœur/gaine sera noté i

Q24. Montrer que ce rayon peut être guidé dans le cœur si θ_0 , l'angle d'incidence du rayon à l'entrée de la fibre, reste inférieur à une valeur $\theta_{0 \max}$ telle que :

$$\sin \theta_{0 \max} = \frac{n_c}{n_0} \sqrt{1 - \left(\frac{n_g}{n_c}\right)^2}$$

avec n_0 l'indice de l'air (milieu de propagation avant l'entrée dans la fibre).

Pour cette question, le barème tiendra particulièrement compte de la clarté des explications de la démarche suivie, ainsi que de la rigueur de la rédaction.

Q25. Déterminer $\theta_{0 \max}$ pour la fibre « SMF28 » qui est la fibre optique la plus utilisée dans le domaine des télécommunications optiques haut-débit, dont les caractéristiques sont :

- rayon intérieur de la fibre : $a = 4,5 \mu\text{m}$
- rayon extérieur de la fibre : $D = 62,5 \mu\text{m}$
- indice optique du matériau constitutif du cœur de la fibre : $n_c = 1,460$
- indice optique du matériau constitutif de la gaine : $n_g = 1,455$

(indices optiques donnés pour la longueur d'onde dans le vide $\lambda = 1310 \text{ nm}$)

Lorsque les conditions établies aux questions Q22 et Q24 sont remplies, la lumière entrant dans la fibre a la possibilité de se propager selon plusieurs trajectoires en dents de scie, appelées « modes de propagation », chacun de ces modes donnant lieu à un temps de parcours différent pour la même longueur de fibre optique. L'existence de plusieurs modes de propagation dans la fibre optique provoque une perte d'informations en sortie, puisque le signal de sortie après recombinaison n'est plus identique au signal initial.

Les questions Q26 à Q31 s'intéressent par une approche ondulatoire à ce phénomène de multi-trajets appelé dispersion intermodale.

Q26. On associe à tout rayon lumineux dirigé selon un vecteur \vec{u}_θ , incliné d'un angle θ par rapport à l'axe (Oz) du dispositif de guidage, une onde électromagnétique transverse plane de la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_0 \cos(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{u}_y \quad (\text{avec } \vec{k} = k \vec{u}_\theta)$$

Donner la direction de polarisation et la direction de propagation de l'onde plane écrite ci-dessus, ainsi que le nom des grandeurs ω et \vec{k} .

Pour simplifier les calculs, on modélise le dispositif de guidage par un guide d'ondes plan, limité par deux miroirs plans, infinis suivant la direction y , séparés d'une distance $2a$. L'indice du matériau présent entre les deux miroirs est n_c .

On considère un rayon de lumière contenu dans le plan (xOz) , faisant, juste après son entrée dans le guide d'ondes, un angle α avec l'axe (Oz) , comme représenté sur la figure 12 (à gauche). Il se réfléchit sur le miroir supérieur puis poursuit sa propagation avec un angle $-\alpha$ par rapport à l'axe (Oz) , comme représenté sur la figure 12 (à gauche), jusqu'au miroir inférieur, où il est à nouveau réfléchi. La propagation se poursuit ainsi avec des réflexions successives sur les deux miroirs.

En chaque point de l'espace entre les deux miroirs plans, deux ondes de directions différentes se superposent : une onde qui se propage en formant un angle α avec la direction de propagation (Oz) , et une onde se propageant avec un angle $-\alpha$ avec la direction (Oz) .

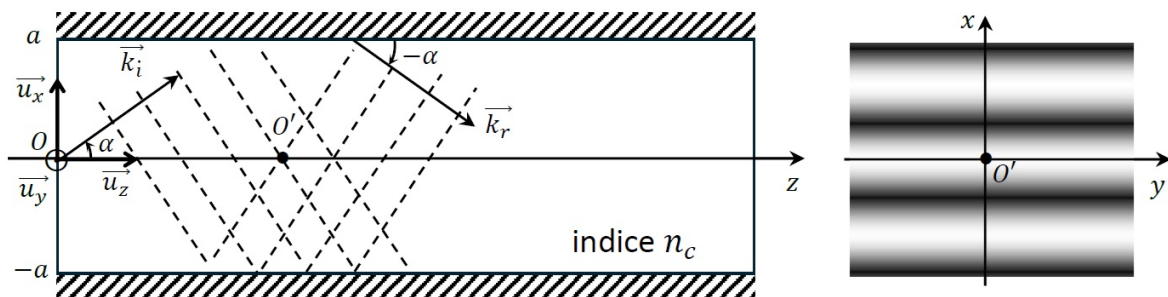


Figure 12 : Guide d'ondes plan

À gauche : Modélisation de la propagation dans un guide d'ondes plan limité par 2 miroirs plans infinis, les traits pointillés représentent les plans d'onde, et les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r sont les vecteurs d'onde, respectivement pour l'onde incidente sur le miroir supérieur et pour l'onde réfléchie.

À droite : profil d'intensité lumineuse dans un plan $(xO'y)$, avec O' un point de (Oz) .

Q27. Nommer le phénomène ondulatoire qui se produit dans le guide d'ondes lorsque les ondes s'additionnent, produisant le profil d'intensité représenté sur la figure 12 (à droite), et rappeler les conditions que doivent satisfaire les ondes mises en jeu dans ce phénomène.

On admet qu'en un point M du guide d'ondes, le déphasage entre l'onde caractérisée par l'angle $+\alpha$ et celle caractérisée par l'angle $-\alpha$ vaut :

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_c \cdot x \cdot \sin \alpha$$

Q28. Justifier, en prenant appui sur la formule du déphasage entre les deux ondes de directions différentes, que les franges lumineuses du profil d'intensité observé dans un plan $(xO'y)$ du guide d'ondes sont rectilignes dans la direction (Oy) , comme le montre la figure 12 (à droite).

Q29. Montrer que l'expression de l'interfrange observée sur le profil d'intensité lumineuse est donnée par :

$$i = \frac{\lambda_0}{2n_c \cdot \sin \alpha}$$

Q30. Dans le modèle du guide d'onde plan infini limité par deux conducteurs parfaits, les conditions aux limites imposent une intensité nulle sur les miroirs, ce qui permet un guidage de la lumière sans pertes, l'énergie lumineuse restant confinée dans le cœur du guide d'ondes.

Traduire cette condition de guidage sans pertes par une relation entre l'interfrange i et la distance $2a$ entre les deux miroirs, puis en déduire une relation de quantification de l'angle α , que l'on donnera en fonction de a , λ_0 , n_c , et un entier positif m , appelé « ordre du mode de propagation ».

Q31. Vérifier que la fibre SMF28 (SMF pour « single mode fiber ») dont les caractéristiques sont données à la question Q25 est bien, comme son nom l'indique, monomode dans le proche IR, et permet ainsi un transport optimal de l'information jusqu'au spectrophotomètre.

Après avoir étudié, dans une première partie, différents aspects du dispositif expérimental, ce problème s'intéresse dans une seconde partie aux principes physiques sur lesquels reposent deux méthodes d'analyse exploitées par le grand instrument AGLAE.

II. Étude de deux méthodes d'analyse par faisceau d'ions

Le terme « analyse par faisceau d'ion », ou Ion Beam Analysis (IBA), regroupe les méthodes d'analyse basées sur les interactions d'un faisceau d'ions avec un échantillon cible. Elles présentent plusieurs avantages pour l'étude d'œuvres d'art : en plus d'être non destructives, elles permettent une analyse des détails de l'œuvre car le faisceau de particules incidentes est fin et guidé avec précision.

A. La méthode RBS

RBS signifie Rutherford Backscattering Spectrometry, en français « Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ». La méthode RBS porte le nom du physicien néo-zélandais Ernest Rutherford et constitue une application de l'expérience qui lui permit de démontrer en 1903 l'existence du noyau atomique.

1. Expérience du Rutherford

Rutherford a utilisé une source radioactive constituée d'atomes de radium, qui envoyait des particules alpha (noyaux d'hélium) d'énergie cinétique initiale $E_{c,i} = 5,3 \text{ MeV}$ sur une mince feuille d'or. À l'instant initial, la particule alpha est suffisamment éloignée du noyau d'or pour négliger l'interaction entre ces deux particules.

Bien que la plupart des particules alpha aient traversé la feuille d'or sans aucune déviation, Rutherford et ses collaborateurs ont détecté des particules alpha sous des angles de diffusion θ égaux ou supérieurs à $\frac{\pi}{2}$, certaines étant même rétrodiffusées (θ proche de π).

L'atome d'or est supposé immobile dans le référentiel du laboratoire tout au long de l'expérience.

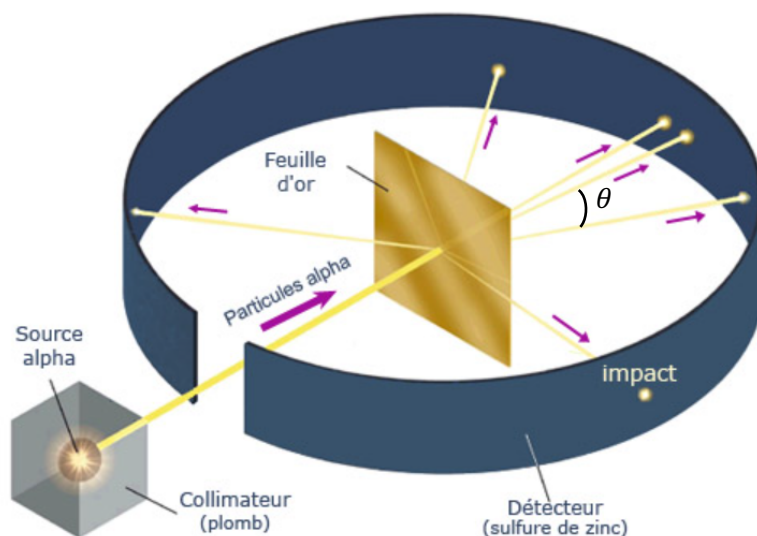


Figure 13 : Dispositif expérimental de l'expérience de Rutherford

Source : *La radioactivité.com*

Q32. Écrire l'équation de la désintégration alpha de l'isotope 226 du radium, qui produit les particules alpha (de notation symbolique ${}^4_2\text{He}$) dans l'expérience réalisée par Rutherford.

Dans les questions Q33 à Q37, on s'intéresse, dans l'expérience de Rutherford, à l'interaction entre une particule alpha et un noyau d'or que l'on supposera d'origine purement coulombienne. La figure 14 présente un schéma de cette situation.

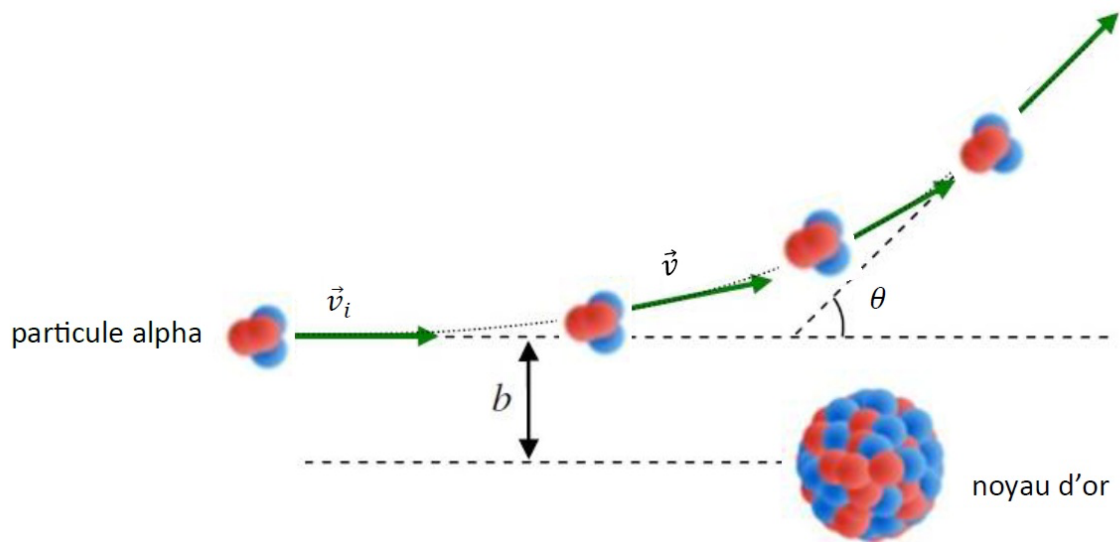


Figure 14 : Particule alpha envoyée depuis l'infini dans la direction d'un noyau d'or (\vec{v}_i : vitesse initiale de la particule alpha ; θ : angle de diffusion ; b : paramètre d'impact)

Q33. Donner l'expression de la force $\vec{F}_{Au/\alpha}$ qui modélise l'action du noyau d'or sur la particule alpha, en fonction de la charge élémentaire e , de la distance entre le noyau d'or et la particule alpha notée $d_{Au,\alpha}$ et d'un vecteur unitaire dans la direction des deux noyaux et dirigé du noyau d'or vers la particule alpha, noté $\vec{u}_{Au,\alpha}$. Représenter sur un schéma, sans souci d'échelle, la particule alpha, le noyau d'or et la force $\vec{F}_{Au/\alpha}$. Préciser, en justifiant, si l'interaction entre ces deux particules est de nature attractive ou répulsive.

Q34. Donner la relation entre la force $\vec{F}_{Au/\alpha}$ et l'énergie potentielle électrostatique de la particule alpha, notée $E_{p,\text{él}}$, puis l'exploiter pour montrer que l'énergie potentielle électrostatique de la particule alpha $E_{p,\text{él}}$, choisie nulle lorsque celle-ci est située à une distance r infinie du noyau d'or, est donnée par :

$$E_{p,\text{él}} = \frac{79e^2}{2\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

Q35. En déduire l'expression de l'énergie mécanique $E_{m,\alpha}$ de la particule alpha, en fonction, notamment, de la norme de sa vitesse v et de la distance r qui la sépare du noyau d'or.

Q36. Montrer que l'énergie mécanique $E_{m,\alpha}$ de la particule alpha est une constante du mouvement. Donner son expression en fonction de $E_{c,i}$, son énergie cinétique initiale (lorsqu'elle est située à très grande distance, supposée infinie, du noyau d'or).

Q37. On s'intéresse dans cette question à une particule alpha qui se dirige depuis l'infini, où elle possédait l'énergie cinétique $E_{c,i}$, vers le noyau d'or avec un paramètre d'impact nul ($b = 0$, voir figure 14). Quelle est la valeur de la vitesse de la particule alpha lorsqu'elle se trouve à la distance minimale d'approche, c'est à dire au plus près du noyau d'or ?

Montrer que cette distance minimale d'approche du noyau d'or par la particule alpha, notée a_0 , est donnée par la relation :

$$a_0 = \frac{79 e^2}{2\pi \varepsilon_0 E_{c,i}}$$

Faire l'application numérique pour déterminer la valeur de a_0 .

Commenter le résultat obtenu en le comparant à la valeur du rayon du noyau de l'atome d'or qui vaut $r_{Au} = 7,56 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

2. Les spectres RBS

La méthode RBS consiste à compter le nombre d'ions projectiles qui rebondissent vers l'arrière lorsqu'ils sont repoussés par les noyaux cibles de l'échantillon. Des détecteurs capables de compter les projectiles diffusés et de mesurer leur énergie E sont disposés à un angle de diffusion θ fixe, choisi généralement dans la gamme $150\text{-}170^\circ$ par rapport à la direction du faisceau.

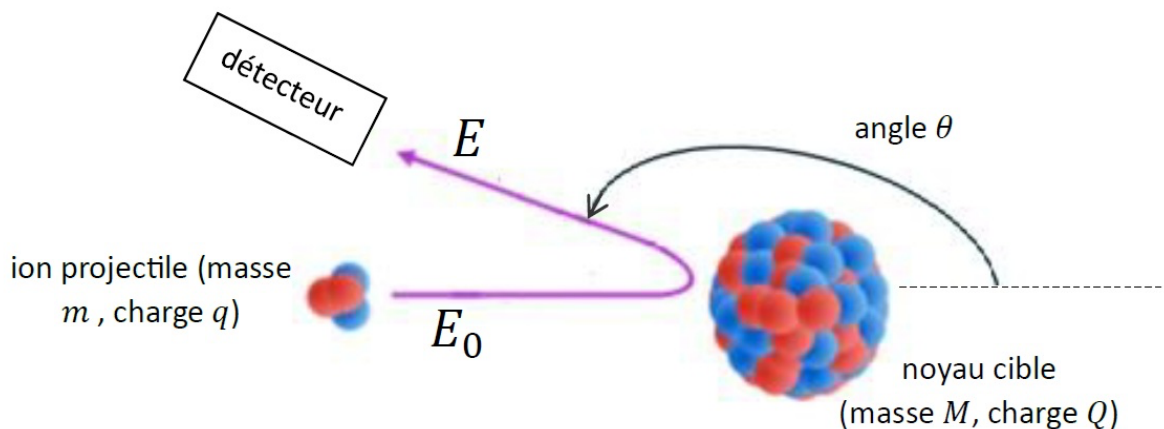


Figure 15 : Modélisation d'une expérience RBS

(E_0 : énergie de l'ion projectile incident ; E : énergie de l'ion projectile après diffusion ;
 θ : angle de diffusion)

Pour un angle de diffusion θ donné, l'énergie des ions diffusés E est caractéristique de la masse M du noyau cible. Plus le noyau cible est lourd, plus cette énergie E est élevée par rapport à l'énergie E_0 de l'ion projectile incident, de masse m :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{[(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{0,5} + m \cos \theta]^2}{(M + m)^2}$$

Lors d'une expérience RBS, un détecteur recueille les ions diffusés, mesure leur énergie et les compte. Le résultat est un spectre des énergies qui s'interprète en considérant les éléments suivants :

- Cible ultra mince : le spectre est composé de pics caractéristiques des éléments chimiques présents.
- Cible en film mince : les pics se transforment en plateaux du fait de la perte d'énergie de l'ion incident dans le trajet aller et de celle de l'ion diffusé dans le trajet retour dans la cible.
- Cible épaisse : le spectre présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front situé à l'énergie caractéristique de chaque élément et une hauteur en proportion de leur concentration atomique.

La figure 16 montre les allures des spectres obtenus pour ces trois types de cibles.

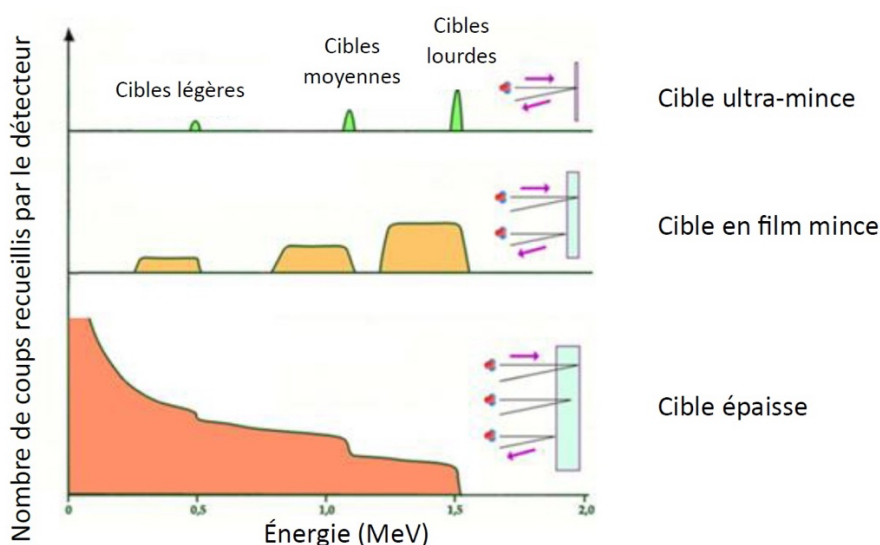


Figure 16 : Allure des spectres RBS en fonction du type de cible

Source : *La radioactivité.com*

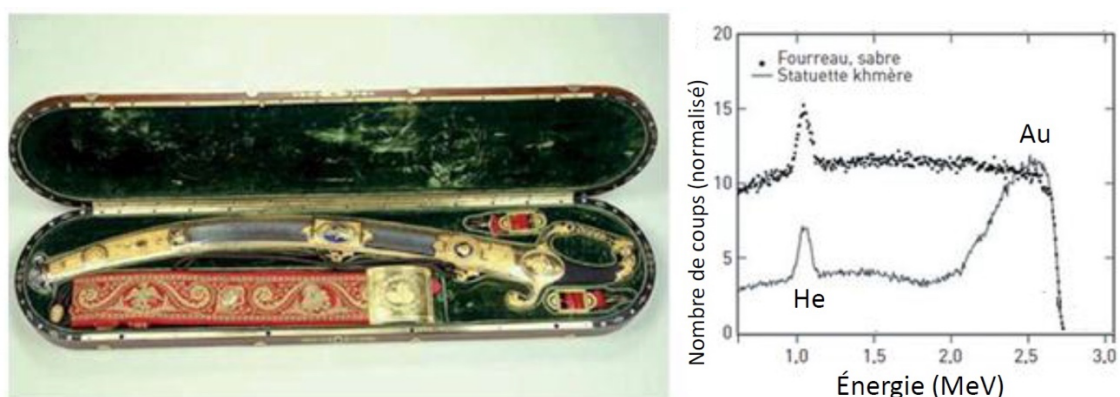


Figure 17 : Analyse du sabre de Napoléon I^{er} par la méthode RBS

À gauche : Sabre des empereurs et son fourreau ayant appartenu à Napoléon I^{er}
 À droite : Spectres RBS du fourreau du sabre des empereurs et d'une statuette khmère (le pic He présent sur les deux spectres ne provient pas d'atomes présents dans les échantillons, mais d'un jet d'hélium gazeux servant à améliorer la qualité des mesures en supprimant les collisions des ions avec les noyaux d'oxygène et d'azote de l'air)

Source : *Ion beam microanalysis T. Calligaro, J.-C. Dran and J. Salomon*

Q38. Justifier l'affirmation énoncée en introduction de ce problème : « le fourreau du sabre des empereurs offert à Napoléon I^{er} par le gouvernement français était en or massif, et non en argent doré ». Formuler une hypothèse sur la composition de la statuette khmère.

Q39. Justifier l'ordre des éléments chimiques et l'allure du pic et des plateaux observés sur le spectre RBS du vitrail de la cathédrale Saint-Denis (figure 18).

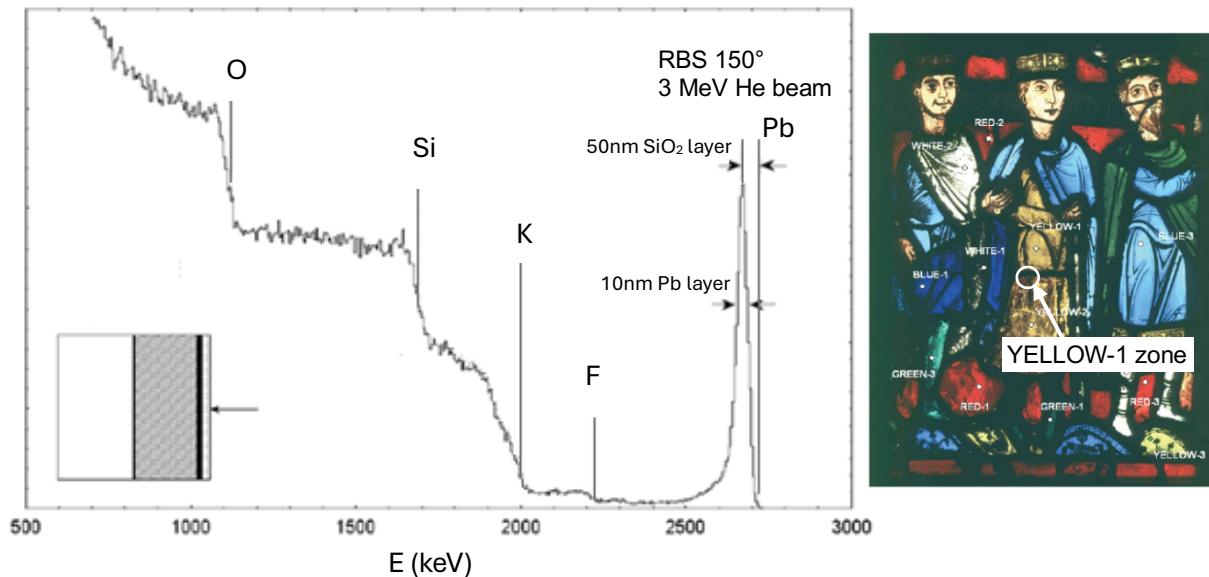


Figure 18 : Analyse RBS d'un vitrail

À gauche : Spectre RBS de la zone YELLOW-1 d'un vitrail de la cathédrale Saint-Denis (Paris), obtenu par irradiation d'un faisceau de particules alpha

À droite : Photographie du vitrail montrant la zone analysée

Source : Calligaro, X-RAY SPECTROMETRY X-Ray Spectrom. 2008; 37: 169–177

Q40. Mesurer sur le spectre RBS du vitrail de la cathédrale Saint-Denis (figure 18) l'énergie des particules alpha diffusées par les atomes de potassium, puis calculer l'énergie des particules alpha du faisceau incident utilisé dans cette expérience RBS. Vérifier la cohérence avec valeur « 3 MeV He beam » mentionnée sur la figure 18.

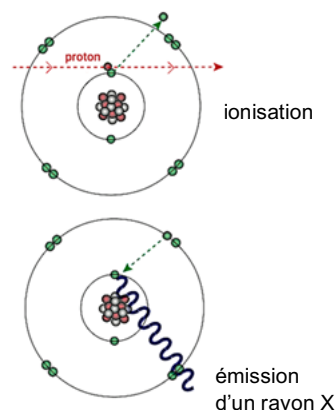
B. La méthode PIXE

PIXE signifie Particle Induced X-ray Emission, en français « émission de rayons X induite par des particules chargées ». Il s'agit de la principale méthode utilisée pour mesurer la composition du matériau de surface d'un échantillon en éléments chimiques dans le domaine des arts et de l'archéologie.

1. Principe de la méthode PIXE

Le principe physique de la méthode PIXE est un processus en deux étapes :

- 1ère étape : l'ionisation en couche profonde de l'atome-cible par le proton incident ;
- 2ème étape : le remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron d'une couche plus externe et l'émission d'un rayon X caractéristique de l'atome.



Un spectre PIXE complet est généralement assez compliqué. Toutefois, certaines raies ont des énergies très proches (par exemple les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) et apparaissent donc comme une seule raie sur les spectres. De plus, certaines transitions ont une faible intensité. En résumé, lors d'une analyse PIXE, les éléments légers et moyens sont détectés seulement par les deux raies $K\alpha$ et $K\beta$. Les transitions permises par les règles de sélection sont représentées sur la figure 19.

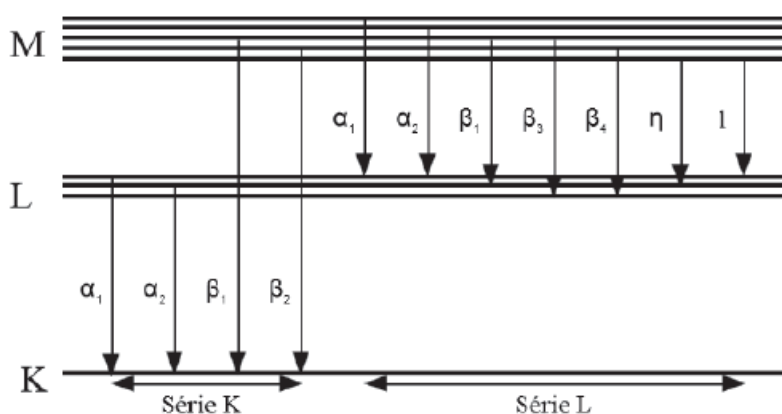


Figure 19 : Transitions électroniques autorisées et nomenclature des raies spectrales (seuls certains niveaux électroniques sont représentés pour raison de lisibilité).

Q41. Les lettres majuscules K, L, M sur la gauche de la figure 19 correspondent au nombre quantique principal n :

$$n = 1 \text{ pour K } ; n = 2 \text{ pour L } ; n = 3 \text{ pour M}$$

Citer trois autres nombres quantiques avec leur symbole, et indiquer les valeurs qu'ils peuvent prendre si le nombre quantique principal n est fixé.

2. Loi de Moseley

En mesurant, dans le laboratoire d'Ernest Rutherford, les longueurs d'ondes dans l'air (assimilées à celles dans le vide) associées aux raies K du spectre de chaque élément,

le physicien britannique Henry Moseley a établi en 1914 une relation entre la longueur d'onde des rayons X émis et le numéro atomique de l'élément. Cette relation est utilisée dans l'exploitation des spectres PIXE.

Q42. Énoncer la relation de Planck-Einstein, en préciser la signification et l'unité de chaque terme.

Q43. Montrer que les résultats expérimentaux de Moseley présentés sur la figure 20 peuvent être modélisés par une relation de la forme :

$$E = C_1(Z - \sigma)^2$$

Avec E = énergie d'un rayonnement X de la raie $K\alpha$

Z = numéro atomique de l'atome cible

C_1 et σ = deux constantes dont on donnera la valeur et l'unité dans le système international

Cette relation est connue sous le nom de « Loi de Moseley ».

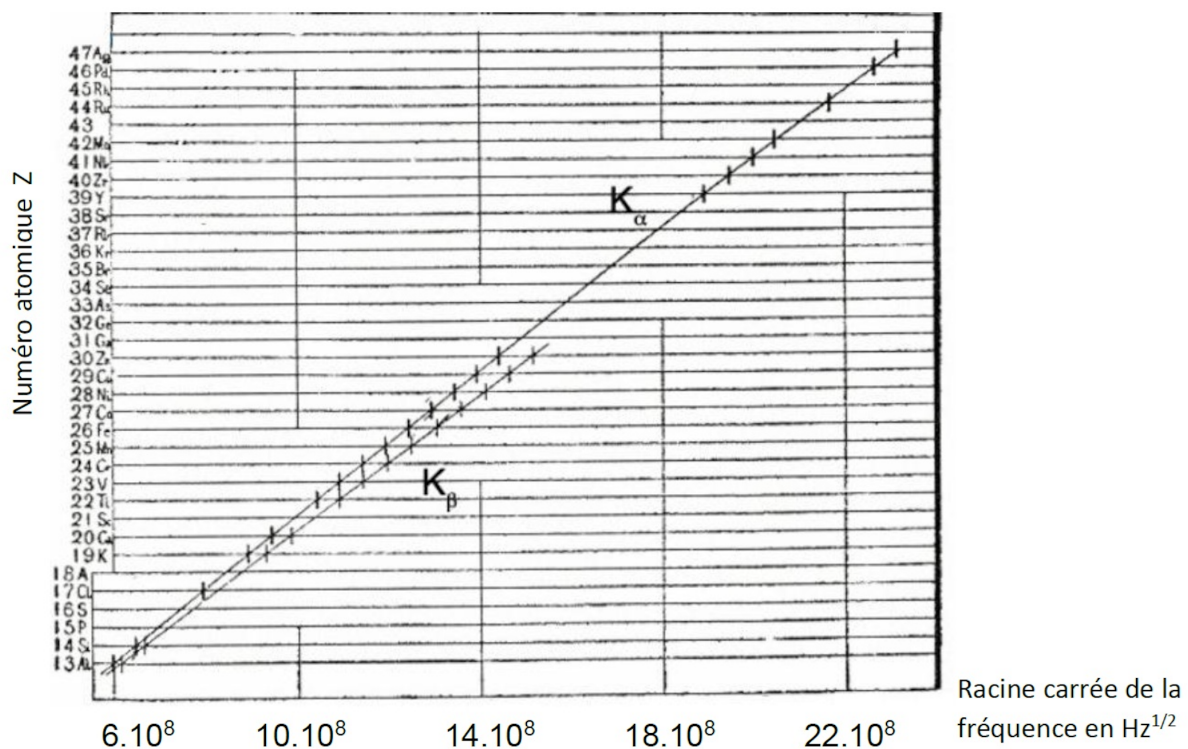


Figure 20 : Extrait de l'article original de Moseley présentant sa loi

Source : Moseley Henry G. J., *The High-Frequency Spectra of the Elements, Part II, Phil. Mag.* 27

Q44. Exploiter la loi de Moseley afin de déterminer quel est l'élément présent dans le pigment rouge analysé, qui est à l'origine de la raie $K\alpha$ identifiée sur le spectre de la figure 21.

Si les valeurs numériques de C_1 et σ n'ont pas été déterminées à la question Q43, on prendra :

$$C_1 = 1,66 \cdot 10^{-18} \text{ USI} \quad \text{et} \quad \sigma = 1,0 \text{ USI}$$

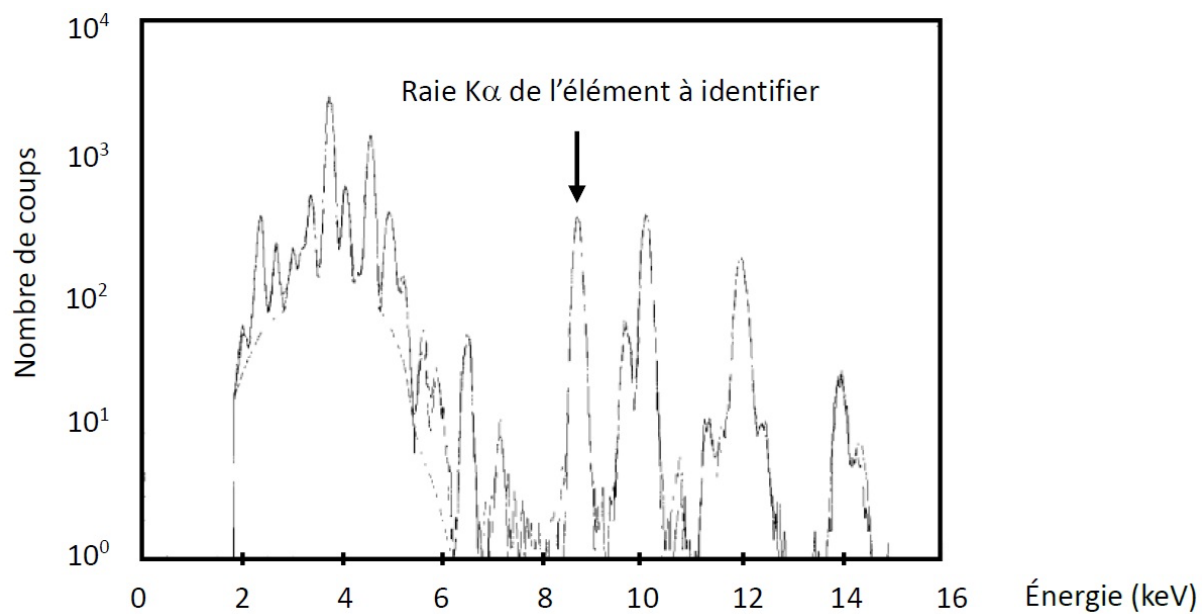


Figure 21 : Spectre PIXE d'un pigment rouge sur un faux « primitif italien »

Source : *PIXE at the Louvre Museum Article in Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, April 1990*

Partie B : composition de chimie

Du nettoyage d'une toile à la restauration des pigments : quand la chimie se met au service de l'art

La **chimie** joue un rôle essentiel dans la **restauration des œuvres d'art**. Le nettoyage d'une peinture, par exemple, nécessite une connaissance fine des interactions entre les **liants**, les **verniss**, les **pigments** et les **solvants** utilisés pour éliminer les impuretés sans altérer la couche picturale. Les restaurateurs s'appuient également sur des analyses chimiques poussées (spectroscopie, chromatographie, fluorescence X entre autres) pour identifier la nature des pigments, leurs produits d'altération et les vernis oxydés. La chimie intervient également dans la **stabilisation** et la **reconstitution** des pigments : certains pigments anciens, fragilisés par la lumière ou la pollution peuvent être obtenus naturellement ou créés grâce à des synthèses modernes. Enfin, la compréhension des phénomènes d'oxydation ou d'hydrolyse des pigments permet de prévenir la dégradation future des œuvres. Ainsi, la restauration des peintures constitue un domaine où la chimie se met au service du patrimoine, en conciliant rigueur scientifique et respect de l'intégrité artistique.

Table des matières

Partie n°1 : Obtention d'un gel nettoyant

1.1 : Choix du tensioactif

1.2 : Contrôle de la qualité d'une solution d'acide citrique

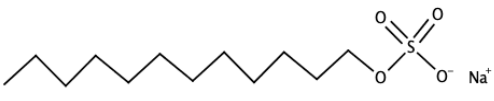
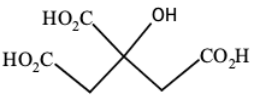

Partie n°2 : Étude des pigments

2.1 : Étude d'un pigment d'origine végétale

2.2 : Étude d'un pigment d'origine minérale

Données

Données physico-chimiques (pour les parties 1.1 et 1.2)

Nom	Représentation topologique	Formule brute	Masse molaire (g · mol ⁻¹)
Dodécylsulfate de sodium (SDS)		NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288
Acide citrique		C ₆ H ₈ O ₇	192
Ion citrate			

pKa de l'acide citrique sur une échelle généralisée (T = 298K)

pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pKa ₄
3,1	4,8	6,4	14,4

Produit ionique de l'eau (T = 298K) : K_e = 10⁻¹⁴

Potentiels d'oxydo-réduction standard (T = 298K et pH = 0)

Couple	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) / Cr ³⁺ (aq)	anthraquinone/anthracène
E°/ESH (V)	1,33	0,95

Électronégativités (échelle de Pauling)

Atome	H	C	O	S
χ	2,20	2,55	3,44	2,58

Enthalpies standard de formation (T = 298K)

	O ₂ (g)	Cd(g)	Cd ²⁺ (aq)	CdO(s)	CdCl ₂ (s)	CdSO ₄ (s)	CdS(s)
ΔfH _i ⁰ (kJ · mol ⁻¹)	0,0	111,8	-75,9	-258,4	-391,5	-933,3	-161,9

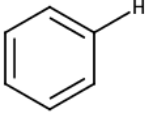
Entropies molaires standard (T = 298K)

	O ₂ (g)	CdSO ₄ (s)	CdS(s)
S _{m,i} ⁰ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	205,2	123,0	64,9

Rayons ioniques (pm)

Cd ²⁺	S ²⁻
95	184

Déplacements chimiques en RMN ¹H

Type d'hydrogène	Déplacement chimique (ppm)
RCH ₂ OH (Hydrogènes adjacents à des atomes électro-négatifs)	3,3 – 5,0
	6,0 – 9,5

Notations et formules sur les incertitudes

La précision d'une mesure x est notée a_x .

Incertitude-type avec une évaluation de type B :

Pour une mesure x donnée avec l'intervalle $2 \times a_x$, l'incertitude u_x de type B associée à la mesure x est :

$$u_x = \frac{a_x}{\sqrt{3}}$$

Formules de propagation des incertitudes :

Pour une grandeur X donnée par la relation $X = \alpha Y$, l'incertitude u_X de X est liée à l'incertitude u_Y de Y selon la relation :

$$u_X = |\alpha| u_Y$$

Pour une grandeur X donnée par la relation $X = \frac{Y \times Z}{W}$, l'incertitude relative $\frac{u_X}{X}$ de X est liée aux incertitudes relatives de Y , Z et W selon la relation :

$$\frac{u_X}{X} = \sqrt{\left(\frac{u_Y}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u_Z}{Z}\right)^2 + \left(\frac{u_W}{W}\right)^2}$$

z-score :

Le z-score z correspond à l'écart entre le résultat d'une mesure x et la valeur de référence $x_{\text{réf}}$, ramené à l'incertitude-type liée à x :

$$z = \frac{|x - x_{\text{réf}}|}{u_x}$$

On considère que si $z \leq 3$ alors x et $x_{\text{réf}}$ sont compatibles.



Méthanol

Fiche toxicologique synthétique n° 5 - Edition Février 2018

Pour plus d'information se référer à la fiche toxicologique complète.

Formule Chimique	Nom	Numéro CAS	Numéro CE	Numéro Index	Synonymes
CH ₄ O	Méthanol	67-56-1	200-659-6	603-001-00-X	Alcool méthylique



MÉTHANOL

Danger

- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H331 - Toxique par inhalation
- H311 - Toxique par contact cutané
- H301 - Toxique en cas d'ingestion
- H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
200-659-6

Propriétés physiques

Nom Substance	N° CAS	Etat Physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Point d'éclair
Méthanol	67-56-1	Liquide	-97,8°C	64,5°C	3,8 kPa à 0 °C 12,3 kPa à 20 °C 34,4 kPa à 40 °C	12°C en coupelle fermée

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,33 mg/m³.

Partie n°1 – Obtention d'un gel nettoyant

Première étape cruciale dans le processus de restauration d'une toile, le nettoyage doit être finement maîtrisé. Le gel utilisé doit en effet éliminer les impuretés présentes sur la toile sans pour autant réagir avec les pigments présents dans la couche picturale. Il ne doit pas pénétrer dans ses pores, et doit être éliminé facilement et sans laisser de trace.

Parmi les multiples contraintes techniques qui constituent le cahier des charges d'un gel, on choisit pour la suite de se limiter aux éléments suivants :

- le tensioactif sera choisi de sorte que sa concentration micellaire critique (définie dans le **document 1** ci-après) permette une utilisation de celui-ci à la concentration la plus limitée possible, évitant ainsi le gonflement des couches inférieures présentes sur la toile ;
- le pH du milieu sera compris entre 4,5 et 8,5.

1.1 – Choix du tensioactif

Le tensioactif étudié pour la suite est le dodécylsulfate de sodium (noté SDS).

Q1. Donner les caractéristiques structurales d'un tensioactif. En s'appuyant sur la formule topologique fournie dans les données en début d'énoncé, montrer que le dodécylsulfate de sodium (SDS) fait partie de cette catégorie d'espèces chimiques.

La concentration micellaire critique (cmc) d'un tensioactif dans un liquide est la concentration maximale de tensioactif libre au-delà de laquelle les molécules de tensioactif s'autoassemblent en micelles :

- en dessous de la cmc, les molécules de tensioactif sont libres et se partagent entre le volume et la surface du solvant. En solution aqueuse, les molécules de tensioactif situées à la surface du solvant orientent leur partie hydrophobe vers l'air ;
- au-dessus de la cmc, les molécules de tensioactif s'auto-associent sous forme de micelles dont le cœur en phase aqueuse est constitué des parties hydrophobes tandis que les parties polaires sont orientées vers le solvant. Dans ce cas, la concentration de tensioactifs libres en solution est égale à la cmc.

Document 1 : définition de la concentration micellaire critique (cmc)

Q2. Schématiser et légendier le contenu d'une solution aqueuse de SDS de concentration $C < cmc$. Schématiser de même le contenu d'une solution aqueuse de SDS de concentration $C > cmc$.

La détermination de la cmc du SDS est réalisée à partir de mesures conductimétriques. Les solutions testées sont préparées dans un premier temps à partir d'une masse m_i de SDS. Le volume des solutions est ensuite ajusté à $V = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée.

Les masses utilisées sont regroupées dans le tableau suivant :

Solutions	1	2	3	4	5
m_i (g)	1,4	1,2	0,87	0,58	0,29

On relève la conductivité de chaque solution.

Dans un deuxième temps, un volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de la solution 5 est prélevé puis versé dans un bécher. La conductivité du milieu est relevée après ajout supplémentaire d'un volume V_i d'eau, avec des valeurs de volume V_i suivants :

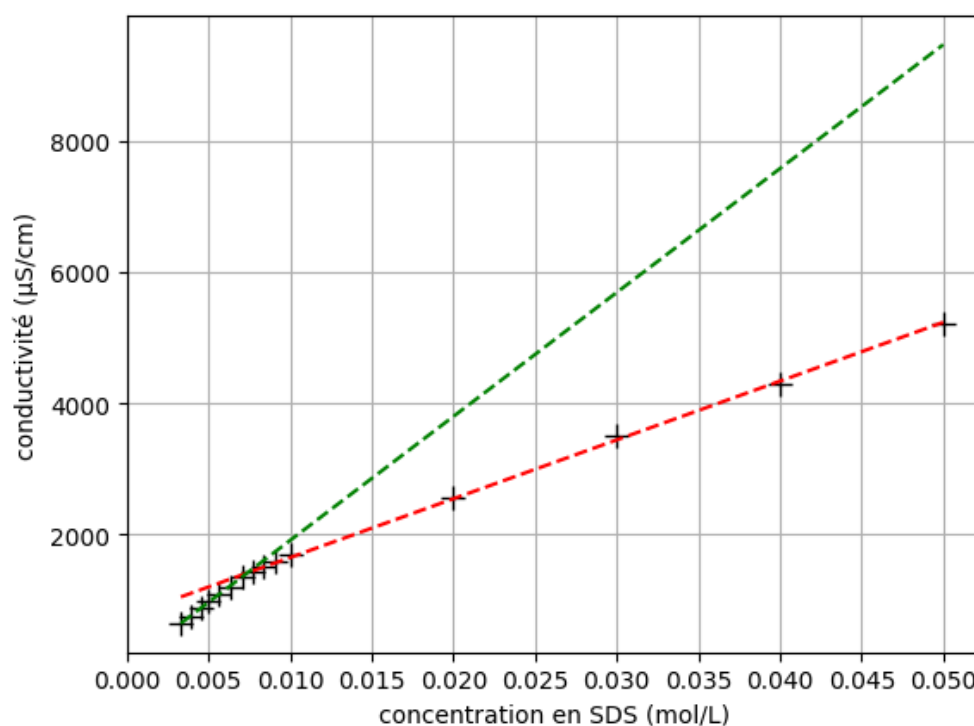
Solutions	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V_i (mL)	+2,5	+5	+7,5	+10	+15	+20	+25	+30	+40	+50

Q3. Nommer les éléments de verrerie à utiliser pour prélever les volumes V , V_0 ainsi que pour l'ensemble des ajouts cités dans le protocole de préparation des solutions.

Q4. Exprimer puis calculer la concentration en quantité de matière C_1 de la solution 1. Donner l'expression littérale des concentrations en quantité de matière C_i des solutions 6 à 15 en fonction notamment des volumes V , V_0 et V_i .

Q5. Expliquer qualitativement en quoi la réalisation de la mesure de conductivité permet d'avoir accès à la cmc du SDS. Préciser les modalités d'étalonnage d'un conductimètre et déterminer si l'étalonnage du conductimètre est nécessaire dans ce cas, en justifiant la réponse.

Les résultats obtenus à la température de 25°C sont récapitulés dans le graphique suivant (document 2).



Les droites en pointillés sont les résultats des modélisations affines du nuage de points (C_i ; σ). La droite en pointillés rouge correspond à des volumes ajoutés V_i petits ; la droite en pointillés verts correspond à des volumes ajoutés V_i grands.

Document 2 : évolution de la conductivité σ des solutions de SDS en fonction de la concentration en quantité de matière C_i

Q6. Montrer que la conductivité σ d'une solution aqueuse de SDS (Na^+ ; RSO_4^-) est une fonction affine de la concentration C pour $C < \text{cmc}$, puis pour $C > \text{cmc}$. Expliquer qualitativement l'allure de la courbe obtenue.

Q7. Montrer que l'intersection des portions de droite correspond à une concentration C égale à la cmc. Déterminer alors la valeur de la cmc du SDS.

Q8. La présence de tensioactif rend difficile la réalisation de solutions de concentration aussi précise que pour un soluté classique. Préciser la nature de la difficulté expérimentale rencontrée.

La valeur de la cmc peut être très différente d'un tensioactif à un autre. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de valeurs obtenues à 25°C :

Tensioactif	CBDB	Tween20	PEG40S
cmc ($\times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,5	0,05	0,08

Document 3 : valeur de la cmc de quelques tensioactifs

Q9. Conclure sur le choix du tensioactif à utiliser pour composer le gel de nettoyage d'une toile. Justifier la réponse.

1.2 – Contrôle de la qualité d'une solution d'acide citrique

L'ajustement de l'acidité du gel nettoyant est obtenu par ajout d'acide citrique. En effet, sous sa forme basique d'ion citrate, ce dernier présente les avantages suivants :

- il se lie aux ions métalliques comme les ions calcium et magnésium, naturellement présents dans l'eau, surtout si celle-ci est dure, les empêchant d'interférer avec le processus de nettoyage ;
- il peut également agir comme un tensioactif, facilitant le nettoyage.

Q10. En s'appuyant sur la formule topologique donnée en début d'énoncé, localiser les groupes fonctionnels présents dans la molécule d'acide citrique. Dénombrer, en justifiant, les sites acides en solution aqueuse.

Pour la suite, l'acide citrique sera noté AH_3 .

Q11. Tracer le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de l'acide citrique en fonction du pH du milieu. Établir la valeur du pH au-delà de laquelle l'ion citrate est à une concentration en quantité de matière dix fois supérieure à celle des autres formes acido-basiques.

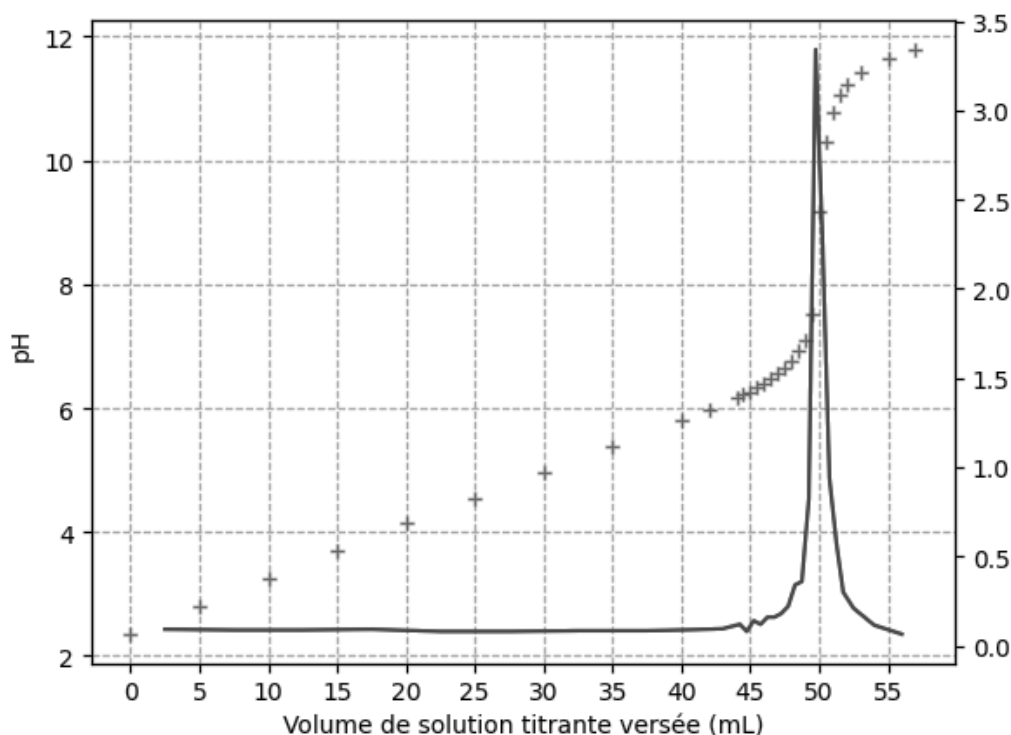
Le contrôle de la qualité d'une solution d'acide citrique est réalisé, afin de savoir si cette dernière peut être ou non utilisée dans la préparation du gel.

Pour cela, le titrage d'un volume $V_1 = 20,0$ mL de la solution d'acide citrique est réalisé par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{OH}^-$) de concentration $C_b = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La pipette jaugée utilisée a une précision $a_{\text{pipette}} = 0,03$ mL. Celle de la burette graduée est $a_{\text{burette}} = 0,05$ mL. Un suivi pH-métrique est mis en œuvre.

Q12. Écrire les équations des réactions modélisant les transformations attendues au cours du titrage. Donner l'expression puis calculer les valeurs numériques des constantes d'équilibre associées à chacune d'entre elles.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le graphique suivant (document 4). La température est de 25°C .



Document 4 : suivi pH-métrique du titrage de la solution d'acide citrique

Q13. Nommer la courbe en trait continu et préciser son intérêt.

Q14. Justifier le nombre de sauts de pH.

Q15. Le volume $V_{2,\text{éq}} = 49$ mL est relevé. Déterminer la concentration en quantité de matière d'acide citrique de la solution titrée, notée C_a .

Q16. Estimer l'incertitude-type associée à cette concentration.

Q17. La solution d'acide citrique recommandée pour la préparation du gel est de concentration en quantité de matière égale à $8,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'aide d'un calcul de z-score, déterminer si la solution d'acide citrique titrée peut être utilisée pour une telle préparation.

Partie n°2 – Étude des pigments

La couleur a toujours fait partie des recherches artistiques, que celles-ci soient guidées par la volonté de reproduire le monde qui nous entoure ou celle d'exprimer des pensées.

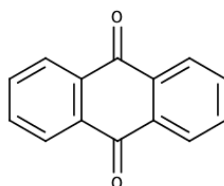
Les pigments employés sont historiquement naturels, d'origine minérale, végétale ou animale. Pour pallier le vieillissement de certaines de ces substances, et l'affadissement des couleurs qui en résulte, des synthèses de plus en plus élaborées ont été mises en œuvre. Dès la fin du XVIII^e siècle et en particulier au XIX^e, des avancées majeures en chimie ont permis la réalisation de nouveaux pigments, et ont par conséquent réduit le coût des matières d'œuvre.

On se propose pour la suite d'étudier plus précisément deux pigments :

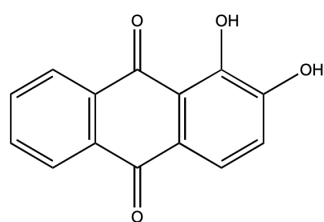
- un pigment d'origine végétale, la laque de garance ;
- un pigment d'origine minérale, le jaune de cadmium.

2.1 – Étude d'un pigment d'origine végétale

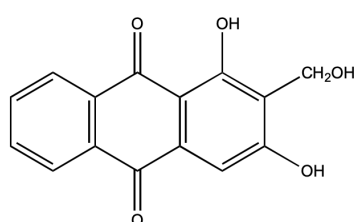
La laque de garance est un pigment rouge principalement constitué d'alizarine, un colorant historiquement extrait de la garance (*Rubia Tinctorum*), une plante tinctoriale appartenant à la famille des *Rubiaceae*. Les racines de garance contiennent en effet des colorants appelés « anthraquinoniques », dont les structures sont toutes dérivées du noyau anthracène-9,10-dione ou anthraquinone :



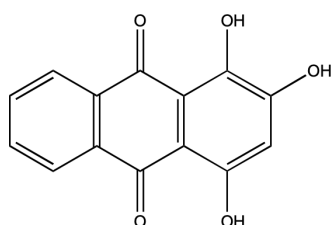
Anthraquinone



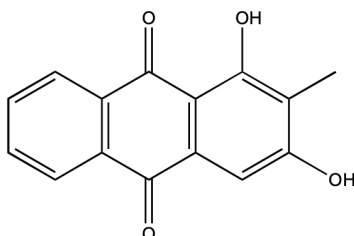
Alizarine



Lucidine



Purpurine



Rubiadine

Document 5 : structures de l'anthraquinone et des principaux colorants anthraquinoniques présents dans les racines de garance¹

¹ Guillaume Cuoco. Etude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l'impression des indiennes en Provence. Université d'Avignon, 2009. Français. NNT : 2009AVIG0232 . tel-00672533

Après la Révolution française, les cultivateurs se sont lancés dans la culture de la garance puis l'ont développée pendant près d'un siècle. Durant cette période, la production française a représenté jusqu'à 65% de la production mondiale avec pour client l'armée française et ses fantassins en pantalons "rouge garance". Cette culture a décliné à partir de 1868 puis disparu suite à la mise au point de la synthèse de l'alizarine, le principal colorant de la garance, par les deux chimistes allemands Graebe et Liebermann.

On s'intéresse dans un premier temps à l'extraction de l'alizarine par chauffage à reflux et à sa caractérisation par spectroscopie UV-visible et RMN ^1H .

Le protocole d'extraction est donné dans le document ci-dessous :



- Broyer finement les racines de garance.
- Introduire les copeaux dans un ballon monocol de 250 mL et ajouter 100 mL de mélange $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ (rapport volumique 8 / 2).
- Porter à reflux ($75\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 1 heure.

Document 6 : protocole d'extraction des colorants des racines de garance

Q18. Réaliser le schéma légendé du montage expérimental permettant l'extraction des colorants des racines de la garance.

Q19. Justifier l'étape de broyage réalisée sur les racines. Donner la composition volumique des 100 mL de mélange introduit dans le ballon. En s'appuyant sur les données de sécurité fournies en début d'énoncé, préciser les équipements de protection individuels nécessaires à la manipulation.

Q20. Les colorants anthraquinones sont fortement solubles dans le méthanol. Justifier cette affirmation en précisant les interactions intermoléculaires présentes.

Un extrait des résultats de l'extraction est donné dans le tableau ci-dessous :

Composés	%
Lucidine	36,2
Alizarine	7,6
Purpurine	0,5
Rubiadine	traces

Document 7 : pourcentages (en masse) relatifs en anthraquinones pour les extraits obtenus après chauffage à reflux (d'après [1])

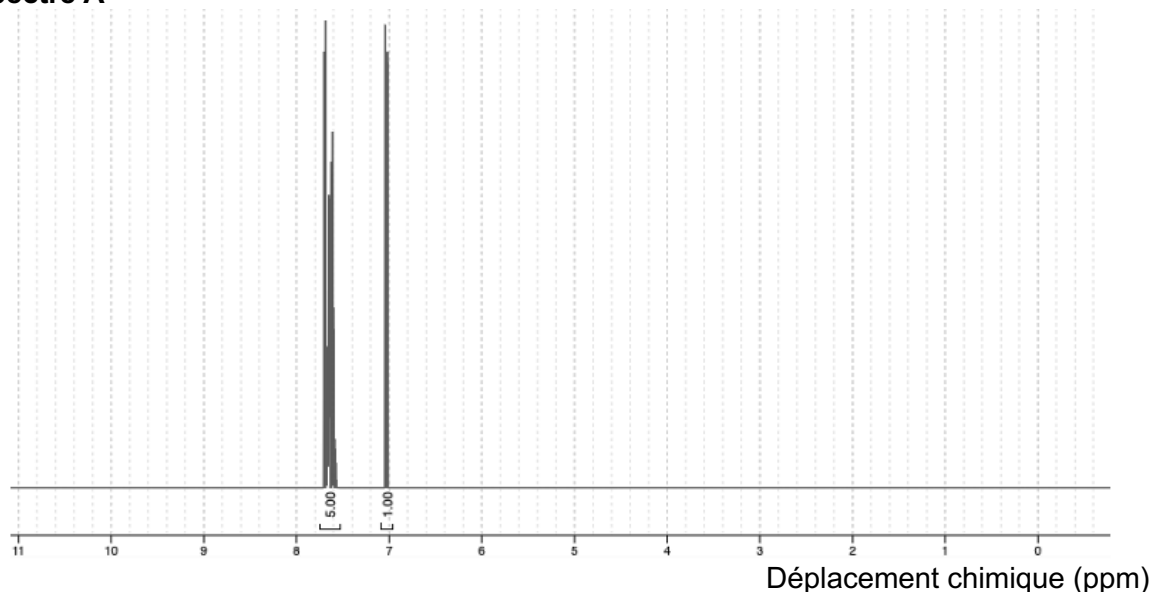
Les deux composés principaux, la lucidine et l'alizarine, sont caractérisés par analyse spectrophotométrique UV-Visible et par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H).

Les spectres UV-Visible de l'alizarine et de la lucidine présentent principalement des bandes d'absorption maximale aux longueurs d'onde suivantes : 203, 245, 280 et 414 nm pour la lucidine, 199, 248 et 428 nm pour l'alizarine.

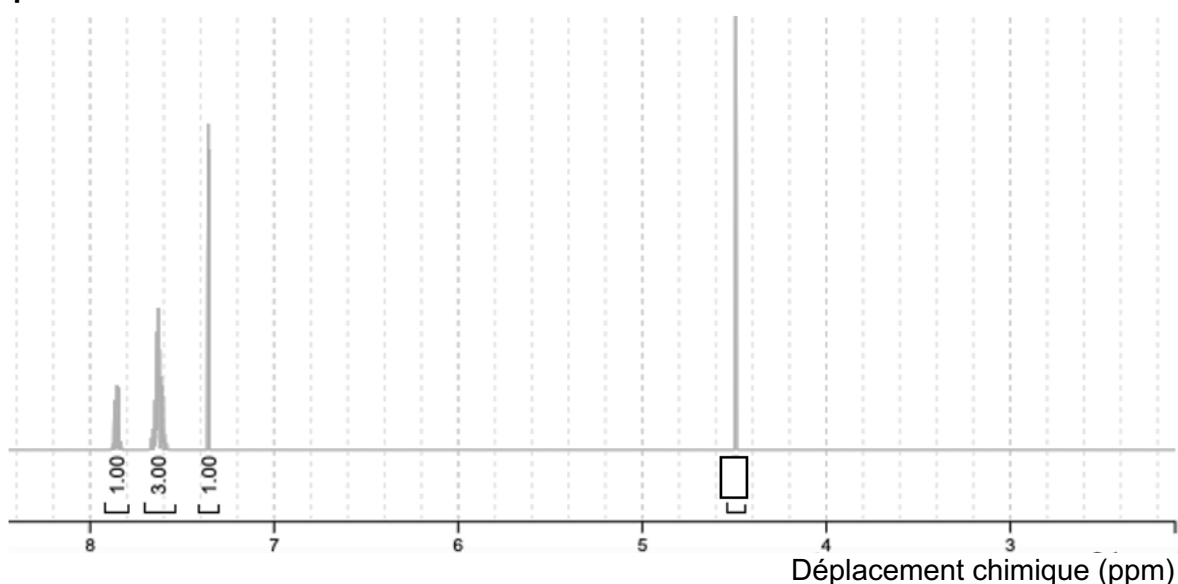
Q21. Expliquer comment la spectroscopie UV-Visible permet, *a priori*, de faire une analyse qualitative des colorants présents ainsi qu'une quantification de ceux-ci. Préciser si cette méthode est adéquate pour l'analyse du produit d'extraction.

Les spectres RMN ^1H simulés de l'alizarine et de la lucidine sont reproduits ci-dessous. Les valeurs notées sous les signaux correspondent à leur intégration et les signaux des atomes d'hydrogène des groupements $-\text{OH}$ ne sont pas visibles.

Spectre A



Spectre B



Document 8 : spectres simulés² RMN ^1H de l'alizarine et de la lucidine

Q22. Attribuer les spectres A et B à l'alizarine et à la lucidine. Justifier la réponse en précisant l'attribution du signal observé vers 4,4 ppm pour le spectre B aux noyaux d'hydrogène concernés dans la structure choisie.

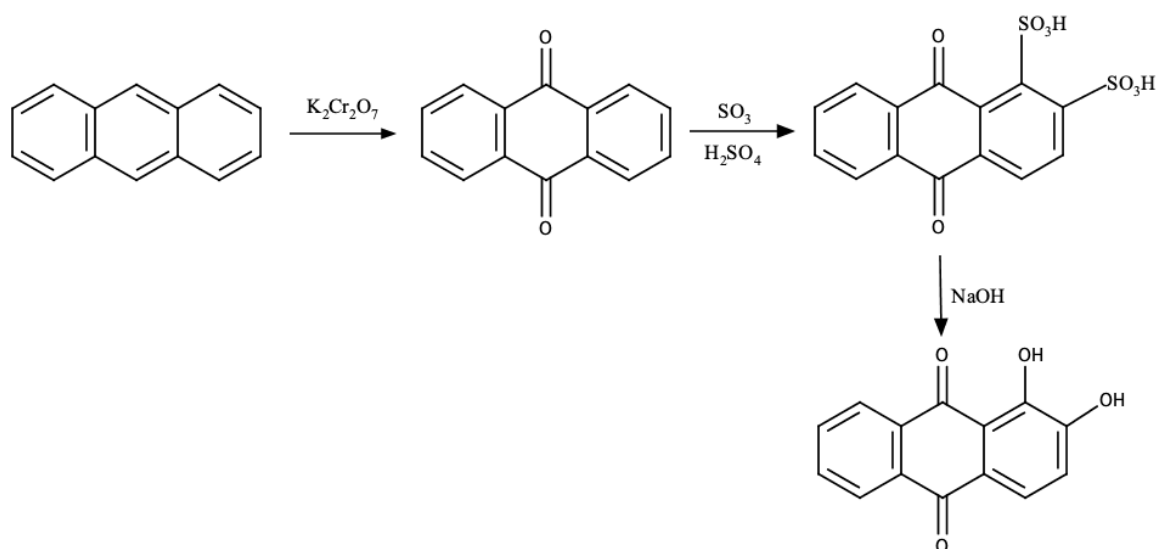
² <https://app.nmrium.com/predict>

Q23. Donner l'intégration et justifier la multiplicité du signal observé vers 4,4 ppm dans le spectre B.

Q24. Commenter l'utilisation de la RMN ^1H comme analyse qualitative et quantitative du mélange obtenu à la suite de l'extraction décrite dans le document 6.

La synthèse de l'alizarine, brevetée en 1868, a été une étape majeure de l'histoire de la chimie organique et de l'industrie des colorants. Le schéma de synthèse est reproduit dans le document ci-dessous.

L'**anthracène** est oxydé (par exemple à l'aide de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou d'acide nitrique HNO_3) pour donner l'**anthraquinone** (étape 1). L'anthraquinone est traitée à chaud par de l'acide sulfurique fumant (étape 2). La **fusion alcaline** (chauffage avec de la soude fondue NaOH) permet l'obtention de l'alizarine désirée (étape 3).



Document 9 : schéma de synthèse de l'alizarine.

Q25. En s'appuyant sur les données fournies en début d'énoncé, écrire les demi-équations électroniques des couples impliqués dans la transformation décrite à l'étape 1, puis donner l'équation de la réaction modélisant la transformation d'oxydo-réduction correspondante.

Q26. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre associée à l'équation précédente. Commenter le résultat obtenu.

L'étape 2 met en jeu une réaction appelée substitution électrophile aromatique : le trioxyde de soufre SO_3 est un bon électrophile capable de s'additionner au noyau benzénique.

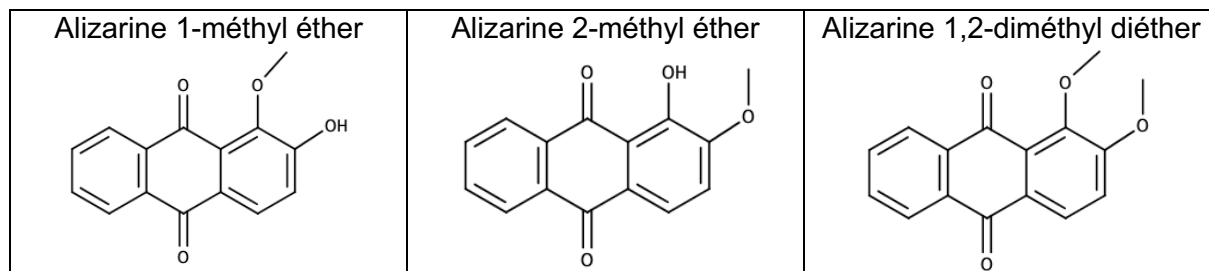
Q27. Donner la représentation de Lewis de l'acide sulfurique H_2SO_4 utilisé dans l'étape 2. Préciser, en justifiant, la géométrie autour de l'atome de soufre dans le trioxyde de soufre SO_3 et dans l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Q28. Définir la notion d'électrophile et justifier la réactivité électrophile du trioxyde de soufre SO_3 .

Q29. Compléter le mécanisme fourni en **annexe à rendre avec la copie** en ajoutant les lacunes électroniques et les doublets d'électrons non liants ainsi que les flèches de déplacement électronique. Représenter également les formules mésomères les plus probables M_1 et M_2 manquantes.

L'obtention finale de l'alizarine lors de l'étape 3 n'est pas étudiée dans la suite.

La présence de composés dérivés de l'alizarine (mono- et diméthylés) est également relevée dans les extraits de garance. Leurs structures sont données ci-dessous :



L'alizarine est un diacide dont les pK_a associés valent 5,25 et 11,50.

Q30. La première acidité de l'alizarine est plus forte que celle du phénol (C_6H_5-OH), dont le pK_a associé est de 10. Proposer une interprétation.

Q31. Proposer une suite de réactions (en précisant les réactifs) permettant l'obtention des composés monométhylés à partir de l'alizarine.

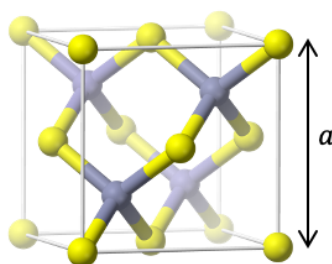
Q32. En simplifiant l'écriture du substrat en $R-OH$, écrire le mécanisme correspondant à la formation de l'alizarine 1-méthyl éther.

Q33. Justifier que le composé diméthylé puisse être obtenu dans le milieu réactionnel, dans certaines conditions à préciser.

2.2 – Étude d'un pigment d'origine minérale

Le jaune de cadmium, de structure chimique CdS (sulfure de cadmium), est un pigment jaune clair très prisé par de nombreux artistes. Vincent Van Gogh (1853 – 1890), en particulier, l'a beaucoup utilisé.

Une des structures cristallographiques du sulfure de cadmium $CdS(s)$ est nommée « zinc-blende » : les ions Cd^{2+} forment une structure cubique à faces centrées (cfc) et les ions S^{2-} occupent régulièrement quatre des huit sites interstitiels tétraédriques (document 10)



Document 10 : structure cristalline « zinc-blende » de $CdS(s)$; les ions Cd^{2+} sont en jaune et les ions S^{2-} sont en gris.

Q34. Les ions Cd^{2+} et S^{2-} sont supposés tangents. Exprimer le paramètre de maille a en fonction des rayons ioniques $R(Cd^{2+})$ et $R(S^{2-})$ puis retrouver la valeur numérique $a = 644$ pm.

Q35. Préciser le nombre d'ions Cd^{2+} (noté N_+) et le nombre d'ions S^{2-} (noté N_-) dans la maille. Commenter le résultat obtenu.

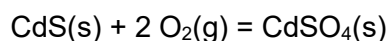
Q36. Définir puis calculer la compacité du cristal, notée Ω . Commenter la valeur obtenue.

Des prélèvements d'échantillons de pigment examinés au microscope ont permis d'observer de petites taches blanches. Ces dernières sont particulièrement visibles par comparaison avec la partie peinte de la toile découverte en enlevant le cadre : ces taches blanches sont apparues progressivement et sont la conséquence d'un processus d'altération du pigment original. Ce processus semble aggravé par l'exposition à l'air ou à l'humidité.

Des analyses supplémentaires réalisées par spectroscopie d'absorption des rayons X ont donné les résultats suivants :

- le soufre contenu dans la partie jaune est un sulfure (CdS) ;
- le soufre contenu dans la partie blanche est un sulfate (CdSO₄).

La transformation de CdS(s) jaune en CdSO₄(s) blanc est modélisée par la réaction d'équation suivante :



Q37. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2\text{(g)})$. Justifier également le signe de l'enthalpie standard de formation du cadmium gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{Cd(g)})$.

Q38. En s'appuyant sur les autres données thermodynamiques fournies en début d'énoncé, exprimer puis calculer l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$ associée à la réaction de dégradation du jaune de cadmium en sulfate de cadmium.

Q39. Nommer et donner la loi explicitant le lien entre la température, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ de la réaction étudiée.

Q40. Discuter qualitativement de l'influence de la température sur le rendement du processus de dégradation, d'un point de vue thermodynamique et cinétique.

Q41. En s'appuyant sur les autres données thermodynamiques fournies en début d'énoncé, exprimer puis calculer à $T = 298 \text{ K}$ l'enthalpie libre de réaction standard $\Delta_r G^\circ$ associée à la réaction de dégradation du jaune de cadmium. Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(T = 298\text{K})$ correspondante.

Q42. Exprimer puis calculer la pression partielle $P_{\text{O}_2, \infty}$ en dioxygène atteinte à l'équilibre pour $T = 298\text{K}$. En déduire, en justifiant, le sens d'évolution spontanée du système à pression atmosphérique.

Q43. Conclure sur les conditions optimales de conservation des toiles peintes avec le jaune de cadmium.

----- FIN de la PARTIE B-----

----- FIN de l'ÉNONCÉ -----

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Annexe à rendre avec la copie

Mécanisme de la réaction de substitution électrophile aromatique

