

SESSION 2015

SECOND CONCOURS
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

CHIMIE - PHYSIQUE

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

1 Les modèles primitifs de l'atome

1.1 Le modèle de Rutherford

En 1911, Rutherford a décrit l'atome d'hydrogène selon un modèle dit planétaire : l'électron, de masse m , est en mouvement circulaire autour du noyau, à la distance r . Le noyau est réduit à un proton. La force électrostatique subie par l'électron est radiale, attractive, de valeur :

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}.$$

On négligera la force gravitationnelle devant cette force électrostatique.

- 1.1.1 Faire un schéma de la situation.
- 1.1.2 Démontrer que le mouvement de l'électron est uniforme.
- 1.1.3 Établir l'expression de sa vitesse v en fonction de ϵ_0 , e , r et m .
- 1.1.4 En déduire son énergie cinétique E_c .
- 1.1.5 L'énergie potentielle de l'électron est :

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Exprimer son énergie mécanique, notée E_m , en fonction de ϵ_0 , e et r .

- 1.1.6 Que vaut la limite de son énergie mécanique quand r tend vers l'infini. Commenter.
- 1.1.7 Le modèle de RUTHERFORD est-il satisfaisant ? Pourquoi ?

1.2 Le modèle de Bohr

Se penchant sur l'interprétation du spectre de raies de l'hydrogène, le physicien danois Niels BOHR corrige en 1913 le modèle planétaire proposé par RUTHERFORD. BOHR formule l'hypothèse que l'électron ne peut se déplacer que sur certains cercles de rayon r_n . Ces rayons sont tels que le produit $m \times v_n \times r_n$, appelé moment cinétique de l'électron vérifie la loi :

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

où n est un nombre entier ($n \geq 1$), h est la constante de PLANCK, v_n , la vitesse de l'électron sur le cercle de rayon r_n .

1.2.1 Si le modèle planétaire de RUTHERFORD était valide, comment devrait être le spectre d'émission de l'hydrogène ?

1.2.2 Pourquoi parle-t-on de « quantification du moment cinétique » à propos de la théorie de BOHR ?

1.2.3 Déterminer l'expression de r_n en fonction des constantes ϵ_0 , h , m , e et n .

1.2.4 Exprimer r_n en fonction de r_1 . Calculer r_1 .

1.2.5 Montrer que E_n , l'énergie mécanique de l'électron sur le cercle de rayon r_n peut se mettre sous la forme :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

où l'on précisera l'expression de E_0 en fonction des constantes ϵ_0 , h , m , et e .

1.2.6 Calculer E_1 , E_2 et E_3 en électronvolts (eV). Représenter ces trois niveaux sur un diagramme d'énergie.

1.3 Pour aller plus loin...

À la suite des premiers travaux de Bohr, le modèle fut appliqué à l'étude des hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ...). On note Z , le numéro atomique de l'hydrogénoïde étudié, c'est-à-dire le nombre de protons présents dans son noyau.

1.3.1 Quelle est la particularité d'un ion hydrogénoïde ?

1.3.2 Exprimer la force électrostatique f et l'énergie potentielle E_p de l'électron de l'hydrogénoïde.

1.3.3 Comparer les valeurs des niveaux d'énergie d'un hydrogénoïde de numéro atomique Z à celles des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

1.3.4 À l'aide d'un diagramme d'énergie (en eV), représenter les trois niveaux d'énergie pour l'hydrogénoïde He^+ ($Z = 2$). Comparer à l'atome d'hydrogène. Commenter.

1.4 LASER et rétine

Cette partie porte sur l'étude d'un laser à ions d'argon et ses conséquences sur la rétine de l'œil en cas d'exposition. Le laser à ions d'argon émet dans le vert à une longueur d'onde $\lambda = 514,5$ nm avec une puissance de $P = 0,50$ W. L'angle de divergence du faisceau est de $\Omega = 5,2$ mrad. À sa sortie, le faisceau a un diamètre de $D = 200$ μm . On considèrera l'approximation aux petits angles tels qu'on pourra écrire $\tan \alpha \approx \alpha$.

1.4.1 Citer deux caractéristiques d'un laser.

1.4.2 Quelle est la variation d'énergie correspondant à l'émission de la raie verte du laser ?

1.4.3 À l'aide du diagramme des niveaux d'énergie fourni, indiquer la transition correspondante.

1.4.4 Le faisceau est-il détectable par un observateur placé latéralement à l'axe du faisceau ?

1.4.5 Quel est le diamètre D' du faisceau à la distance $d = 50$ cm ?

1.4.6 Accidentellement, l'œil d'un expérimentateur se trouve dans l'axe du faisceau à 50 cm de la source. Ce faisceau entre-t-il entièrement dans la pupille? Justifier.

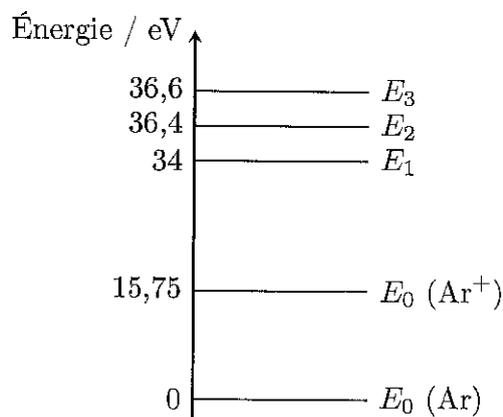
1.4.7 L'œil peut être modélisé par une lentille mince de distance focale $f = 17$ mm. Calculer le diamètre D'' de la tache lumineuse sur la rétine.

1.4.8 Évaluer l'intensité lumineuse de cette tache.

1.4.9 Par comparaison, l'intensité de la lumière solaire est de $\mathcal{I}_S = 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Commenter.

Données :

- Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Masse de l'électron : $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$
- Constante de PLANCK : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- Célérité de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Diagramme simplifié des niveaux d'énergie du laser à ions Argon



2 Autour de l'azote

2.1 La famille de l'azote

Dans la colonne du tableau périodique des éléments comprenant l'azote (N), on trouve également le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb).

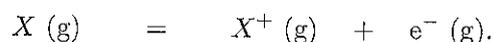
2.1.1 Les trois atomes, azote, phosphore, arsenic présentent-ils une couche de valence isoélectronique?

2.1.2 Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces éléments en imposant une charge formelle égale à +1 pour N, P ou As?

2.1.3 Pour quelle raison les composés du phosphore et de l'arsenic peuvent-ils conduire à des composés possédant 5 ou 6 liaisons covalentes (AsCl_5 ou PCl_6^- par exemple).

2.1.4 Justifier l'évolution observée pour les rayons atomiques et pour l'énergie de première ionisation de l'azote, du phosphore et de l'arsenic.

On rappelle que l'énergie de première ionisation est l'enthalpie standard de la réaction :



Données :

Élément	N	P	As
Z	7	15	33
Rayon atomique / pm	88	128	139
E_{I_1} / eV	14,5	11	9,8

2.2 Dérivés oxydés de l'azote

2.2.1 Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des dérivés oxygénés de l'azote : NO_3^- , NO_2 et HNO_2 .

2.2.2 Écrire la formule de LEWIS des deux oxydes d'azote : NO et N_2O .

2.2.3 Écrire la demi-équation de transfert électronique et la relation de NERNST correspondante pour le couple oxydant-réducteur $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})$.

En présence d'eau, le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrate NO_3^- et en ions nitrite NO_2^- suivant la réaction :



2.2.4 Équilibrer l'équation-bilan de cette réaction de dismutation.

2.2.5 Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction de la pression partielle p_{NO_2} en bar du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse. Calculer la valeur de K à 298 K à partir des données.

Cette réaction est à l'origine de la formation de certaines pluies acides.

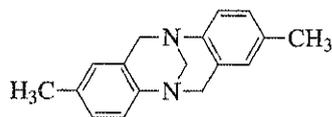
2.2.6 Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de pH égal à 4,0, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de NO_2 dans l'eau. Déterminer la pression partielle p_{NO_2} en bar du dioxyde d'azote.

Données à 298 K : Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0

$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2(\text{g})) = 0,83 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}$.

2.3 Racémisation de la base de Tröger

Le méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) et la 4-méthylaniline ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) réagissent selon une stœchiométrie 3/2 en présence d'un catalyseur acide pour donner une diamine tertiaire, la base de TRÖGER :



Cette diamine (la première amine tertiaire chirale synthétisée en 1944 par INGOLD) peut être résolue en ses deux énantiomères. Stables en milieu neutre, les énantiomères se racémisent en présence d'acide.

2.3.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de la base de TRÖGER.

2.3.2 Combien la base de TRÖGER possède-t-elle de centres stéréogènes (atomes asymétriques) ? Combien possède-t-elle de stéréoisomères ?

2.3.3 Expliquer l'origine de l'énantiométrie de cette diamine.

2.3.4 Comment peut évoluer la base de TRÖGER protonée ?

2.3.5 Expliquer la racémisation de la base de TRÖGER en milieu acide.

2.3.6 Proposer un mécanisme pour la formation de la base de TRÖGER à partir du méthanal et de la 4-méthylaniline en présence du catalyseur acide.

* * *