

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE MP

PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
 - *Ne pas utiliser de correcteur.*
 - *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*
-

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

- Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le candidat ou la candidate.
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ne sont pas comptabilisés.

PROBLÈME 1

Quelques aspects de l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière

Les notations et valeurs numériques des grandeurs utilisées dans ce problème sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Grandeur	Notation	Valeur numérique
Célérité des ondes électromagnétiques dans le vide	c	$3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Charge élémentaire	e	$1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse d'un électron	m_e	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

On note j le nombre complexe de partie imaginaire positive vérifiant $j^2 = -1$. En régime sinusoïdal forcé de pulsation ω , on convient d'associer à toute grandeur sinusoïdale $a(t) = A \cos(\omega t + \varphi_a)$ deux grandeurs complexes :

- la première, notée $\underline{A} = Ae^{j\varphi_a}$, appelée amplitude complexe associée à a ;
- la seconde, notée $\underline{a}(t) = Ae^{j(\omega t + \varphi_a)} = \underline{A}e^{j\omega t}$, appelée grandeur sinusoïdale complexe associée à a .

Dans le cas où la grandeur sinusoïdale est un champ $a(M, t) = A \cos[\omega t + f(M) + \varphi_a]$, dépendant de la date t et de la position \overrightarrow{OM} d'un point M via une fonction f nulle lorsque M est confondu avec O , on note $\underline{a}(M, t) = \underline{A}e^{j[\omega t + f(M)]}$ la grandeur sinusoïdale complexe associée à a . À l'exception de j , les grandeurs complexes sont soulignées.

Les différentes parties de ce problème sont, dans une large mesure, indépendantes les unes des autres. Néanmoins, des notions et notations utiles sont introduites au fil du sujet. Aussi est-il conseillé de lire et de résoudre les parties du problème dans l'ordre de présentation.

Partie I – Généralités sur les ondes électromagnétiques dans le vide

On se place dans le vide, milieu supposé n'avoir ni charge ni courant. On introduit un repère cartésien orthonormé direct $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. Un point M quelconque de l'espace est repéré par ses coordonnées cartésiennes (x, y, z) .

Q1. Citer les quatre équations de Maxwell vérifiées par les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} dans ce milieu.

On rappelle que $\text{rot}(\text{rot } \vec{\sigma}) = \text{grad}(\text{div } \vec{\sigma}) - \Delta \vec{\sigma}$, où $\vec{\sigma}$ est un champ vectoriel et Δ est l'opérateur laplacien vectoriel.

Q2. Obtenir l'équation de d'Alembert vérifiée par le champ électrique \vec{E} . En déduire la relation entre c , ϵ_0 et μ_0 .

On considère une onde électromagnétique solution de l'équation de d'Alembert de type plane progressive monochromatique, de vecteur d'onde k et de pulsation temporelle ω . On suppose qu'elle se propage dans la direction et le sens de \vec{e}_z .

Q3. Montrer que les champs électrique et magnétique de l'onde sont transverses à l'aide de la notation complexe.

On suppose le champ électrique \vec{E} de l'onde polarisé rectilignement selon \vec{e}_x . On note E_0 son amplitude et φ sa phase à l'origine du temps et de l'espace.

Q4. Donner l'expression du champ électrique réel de l'onde en un point M à l'instant de date t , noté $\vec{E}(M, t)$. On fera notamment apparaître E_0 , ω et k .

Q5. Établir la relation entre k et ω , appelée relation de dispersion.

Q6. Obtenir l'expression du champ magnétique réel de l'onde en un point M à l'instant de date t , noté $\vec{B}(M, t)$.

Q7. Exprimer le vecteur de Poynting de l'onde en un point M à l'instant de date t , noté $\vec{\Pi}(M, t)$.

Q8. Exprimer la densité volumique d'énergie électromagnétique en un point M à l'instant de date t , notée $w(M, t)$, en fonction de E_0 , ω , k , ϵ_0 , t et de z .

Q9. On note T la période temporelle de l'onde plane progressive monochromatique. Montrer que les valeurs moyennes temporelles de $\vec{\Pi}$ et de w vérifient $\langle \vec{\Pi} \rangle_T = c \langle w \rangle_T \vec{e}_z = \frac{c\epsilon_0 E_0^2}{2} \vec{e}_z$.

Partie II – Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

On s'intéresse à l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr. Dans ce modèle, le proton est supposé immobile et placé à l'origine O du repère cartésien $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. L'électron est soumis au champ électrique coulombien du proton et on néglige l'effet de son poids. Le moment cinétique \vec{L}_O de l'électron par rapport à O est quantifié : $\|\vec{L}_O\| = n \frac{h}{2\pi}$, où $n \in \mathbb{N}^*$.

Q10. Montrer que \vec{L}_O est constant. En déduire que le mouvement de l'électron est plan.

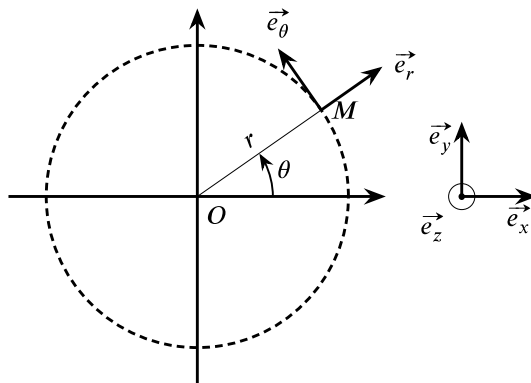


Figure 1 – Repérage d'un point M dans le plan du mouvement de l'électron.

On introduit le vecteur unitaire \vec{e}_z de telle sorte que \vec{L}_O soit de même direction et de même sens que \vec{e}_z . On introduit aussi la base locale cylindrique $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ d'axe (O, \vec{e}_z) . Un point M du plan du mouvement est repéré par ses coordonnées cylindriques $(r, \theta, 0)$ comme indiqué sur la figure 1. On note donc $\vec{L}_O = L_O \vec{e}_z$.

Q11. Exprimer L_O en fonction de m_e , r et de $\frac{d\theta}{dt}$.

On suppose que l'électron est en mouvement circulaire autour du proton.

Q12. Justifier le fait que le mouvement de l'électron est uniforme.

Q13. Obtenir l'expression de la vitesse $v = \|\vec{v}\|$ de l'électron en fonction de e , m_e , ϵ_0 et du rayon R de sa trajectoire.

Q14. En déduire que le rayon de la trajectoire s'écrit $R = n^2 a_0$, où a_0 est le rayon de Bohr que l'on exprimera en fonction de e , m_e , ϵ_0 et de h . Calculer numériquement a_0 .

Q15. Citer la relation numérique entre le joule et l'électronvolt.

Q16. Montrer que l'énergie mécanique de l'électron s'écrit $\mathcal{E}_m = -\frac{E_0}{n^2}$ et donner l'expression de E_0 en fonction de e , m_e , ϵ_0 et de h . Calculer la valeur numérique de E_0 exprimée en joule et en eV.

Q17. Citer la relation entre l'énergie d'un photon E_γ et sa longueur d'onde λ . Calculer, en joule et en eV, l'énergie d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 600$ nm.

Lorsqu'un photon est absorbé par un atome d'hydrogène, cela provoque une transition d'un niveau d'énergie repéré par l'entier n vers un niveau d'énergie repéré par l'entier p .

Q18. Donner, en fonction de E_0 , h , c , n et de p , l'expression des longueurs d'onde $\lambda_{n,p}$ des photons susceptibles d'être absorbés.

Q19. On admet que les transitions associées à des longueurs d'onde dans le visible sont obtenues pour $n = 2$. Donner les valeurs de p et $\lambda_{2,p}$ correspondant effectivement à une longueur d'onde dans le visible.

Q20. Que vaut l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'énergie minimale à fournir pour que l'électron échappe à l'attraction coulombienne du proton ?

Partie III – Pression de radiation

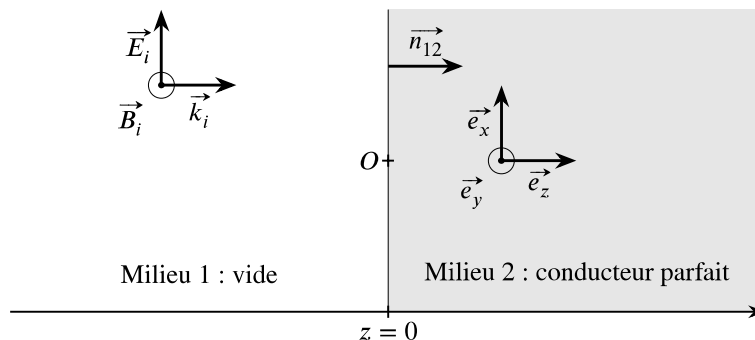


Figure 2 – Onde électromagnétique en incidence normale sur un conducteur parfait.

On considère la situation de la figure 2 où le demi-espace $z < 0$ est le vide et le demi-espace $z > 0$ est un conducteur parfait. Une onde incidente, identique à celle décrite dans les questions **Q4** à **Q6**, est réfléchiée sur la surface du conducteur. On notera respectivement \vec{k}_i , $\vec{E}_i(M, t)$ et $\vec{B}_i(M, t)$ le vecteur d'onde, le champ électrique et le champ magnétique de cette onde incidente en un point M à l'instant de date t . On donne les relations de passage utiles pour le problème. Entre deux milieux 1 et 2, on a :

$$\vec{n}_{12} \wedge (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \vec{n}_{12} \wedge (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = \mu_0 \vec{j}_s,$$

où \vec{n}_{12} est un vecteur unitaire orthogonal à l'interface, dirigé du milieu 1 vers le milieu 2, où les champs \vec{E}_1 et \vec{B}_1 (respectivement \vec{E}_2 et \vec{B}_2) sont les champs totaux dans le milieu 1 (respectivement dans le milieu 2) au voisinage de l'interface et où \vec{j}_s est le vecteur densité de courant de surface. On rappelle que les champs électrique et magnétique sont nuls dans un conducteur parfait.

Q21. Déterminer l'expression du champ électrique réfléchi $\vec{E}_r(M, t)$ en un point M à l'instant de date t . On suppose que l'onde électrique réfléchiée conserve la même polarisation que l'onde incidente.

Q22. Déterminer l'expression du champ magnétique réfléchi $\vec{B}_r(M, t)$ en un point M à l'instant de date t .

Q23. Que vaut le champ magnétique total en $z = 0^-$ (dans le vide au voisinage du conducteur)? En déduire l'expression du vecteur densité de courant de surface $\vec{j}_s(t)$ sur la surface du conducteur, à la date t .

On admet que $\vec{B}(z = 0, t) = \frac{1}{2} [\vec{B}(z = 0^-, t) + \vec{B}(z = 0^+, t)]$. En outre, en présence de courants surfaciques et d'un champ magnétique, la densité surfacique de la force de Laplace s'écrit $\vec{f}_s = \vec{j}_s \wedge \vec{B}$.

Q24. Exprimer la force de Laplace totale \vec{F}_L s'exerçant sur l'aire S de la surface du conducteur en fonction de ϵ_0 , E_0 , S , ω et de t .

Q25. Calculer la valeur moyenne de cette force sur une période temporelle T de l'onde. En déduire que l'on peut lui associer une pression p , dite pression de radiation, dont l'expression est $p = \epsilon_0 E_0^2$.

On appelle intensité I du champ électromagnétique la norme de la valeur moyenne du vecteur de Poynting. On rappelle qu'en vertu de la relation démontrée dans la question **Q9**, on a $I = \frac{c\epsilon_0 E_0^2}{2}$.

Q26. Calculer numériquement la pression de radiation pour la lumière venant du soleil ($I_1 = 1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) et pour celle d'un laser de haute intensité ($I_2 = 1 \text{ GW} \cdot \text{m}^{-2}$).

On veut désormais retrouver l'expression de la pression de radiation en décrivant la lumière de manière corpusculaire, en la modélisant par un ensemble de photons se déplaçant dans un faisceau cylindrique d'axe \vec{e}_z et de section S . On prendra une longueur d'onde λ de 600 nm et on appelle E_γ l'énergie d'un seul photon.

Q27. On note n_γ^* la densité volumique de photons dans le faisceau (on se place dans le cadre d'un modèle simple où cette densité est uniforme). Exprimer n_γ^* en fonction de E_γ , c et de I puis calculer sa valeur numérique dans le cas du laser d'intensité I_2 .

Q28. Exprimer la quantité de mouvement \vec{p}_γ d'un photon en fonction de son énergie E_γ .

Q29. Déterminer l'expression vectorielle de la variation $\Delta \vec{p}_\gamma$ de la quantité de mouvement d'un photon lors d'un rebond sur la surface métallique en fonction de E_γ et de c . On fait l'hypothèse d'un rebond élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie cinétique.

Q30. Exprimer la variation de quantité de mouvement $\Delta \vec{p}_{dt}$ de l'ensemble des photons qui rebondissent sur la surface métallique d'aire S pendant une durée infinitésimale dt en fonction de I , S , dt et de c .

Q31. En déduire la force exercée par les photons sur l'aire S pendant une durée dt et retrouver l'expression de la pression de radiation.

Partie IV – Notion de force pondéromotrice

Le principe de la force pondéromotrice est qu'un électron oscillant dans un champ électrique harmonique uniforme subit en moyenne, sur une période, une force électrique résultante nulle. En revanche, avec un champ non uniforme, la force moyenne résultante n'est pas nulle. C'est ce qu'on appelle la force pondéromotrice. Celle-ci a de nombreuses applications, comme le piégeage ou l'accélération de particules chargées.

On considère un électron libre placé dans un champ électrique oscillant $\vec{E}(t) = \vec{E}_m \cos(\omega t)$ et on s'intéresse à son mouvement. On ne prend en compte que la seule composante électrique de la force de Lorentz. Pour simplifier, on considère un modèle à une dimension : $\vec{E}(x, t) = E_m(x) \cos(\omega t) \vec{e}_x$, le mouvement de l'électron étant lui aussi selon l'axe (Ox). Tout d'abord, on considère $E_m(x) = E_0$ constant.

Q32. Obtenir une valeur numérique limite de E_0 permettant de négliger le poids de l'électron par rapport à la force de Lorentz électrique. On fera intervenir l'accélération de pesanteur g .

Q33. Vérifier que la force moyenne sur une période exercée par le champ électrique sur l'électron est nulle.

En régime sinusoïdal forcé établi, la vitesse de l'électron à la date t est de la forme $v(t) \vec{e}_x = V_m \cos(\omega t + \varphi_v) \vec{e}_x$.

Q34. Exprimer V_m en fonction de e , E_0 , m_e et de ω . Préciser la valeur du déphasage φ_v entre la vitesse et le champ électrique.

On note $x(t) \vec{e}_x = X_m \cos(\omega t + \varphi_x) \vec{e}_x$ le vecteur déplacement de l'électron.

Q35. Exprimer X_m en fonction de e , E_0 , m_e et de ω . Préciser la valeur du déphasage φ_x entre la position et le champ électrique.

On considère désormais un champ non uniforme en adoptant un modèle affine simple : $E_m(x) = E_0 + \alpha x$, où α et E_0 sont deux constantes positives.

Q36. Quelle est l'unité de α ? Dans quel sens est orienté $\overrightarrow{\text{grad}}(E_m^2)$? Donner son expression en fonction de E_0 et de α , en supposant que $|\alpha x| \ll E_0$.

On admet que, à l'échelle d'une période, le mouvement de l'électron autour de $x = 0$ reste le même que celui décrit dans la question **Q35**.

Q37. Représenter le champ électrique et la force subie par l'électron lorsque $x = X_m$ et lorsque $x = -X_m$, en utilisant le fait que la position et le champ électrique sont en phase. Dans quel sens est la résultante de ces deux forces? Que peut-on en déduire quant au sens de la force pondéromotrice?

Q38. Calculer la force pondéromotrice subie par l'électron, définie comme la force moyenne sur une période exercée par le champ électrique sur l'électron. On l'exprimera en fonction de e , m_e , ω , E_0 et de α .

On trouve généralement comme expression de la force pondéromotrice :

$$\vec{f}_p = -\frac{q^2}{4m_e\omega^2} \overrightarrow{\text{grad}}(E_m^2).$$

Q39. Vérifier, sur la situation simple de variation linéaire de l'amplitude du champ décrite ci-dessus et avec le résultat de la question **Q36**, que l'on retrouve bien le résultat de la question précédente.

On trouve sur une page Wikipedia à propos de l'accélération plasma, la phrase suivante : « The Texas Petawatt laser facility at the University of Texas at Austin accelerated electrons to 2 GeV over about 2 cm ». Sa longueur d'onde est $\lambda = 632$ nm.

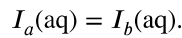
Q40. Avec un modèle simple d'énergie cinétique initiale nulle et de force constante, évaluer la valeur de la force pondéromotrice nécessaire pour obtenir cette accélération.

Q41. On considère que la puissance du laser $P = 1 \text{ PW} = 1 \cdot 10^{15} \text{ W}$ est répartie sur un faisceau de diamètre de 0,1 mm. Estimer le champ moyen E_0 de ce laser et en déduire la valeur de α requise pour produire la force calculée à la question précédente. On pourra utiliser la relation démontrée dans la question **Q9**.

PROBLÈME 2

Étude cinétique et thermodynamique d'une réaction d'isomérisation

On dit que deux espèces chimiques, notées I_a et I_b , sont isomères lorsqu'elles ont la même composition atomique mais des organisations spatiales différentes. Elles participent à une transformation chimique, dite réaction d'isomérisation, modélisée en solution aqueuse par la réaction d'équation :



On note a la concentration initiale en $I_a(\text{aq})$ dans la solution. À la date t , on note $x(t) = [I_b(\text{aq})](t)$, avec $x(0) = 0$.

On s'intéresse d'abord à la cinétique du sens direct, soit $I_a(\text{aq}) \rightarrow I_b(\text{aq})$. On suppose que la réaction est d'ordre un. On note k_1 la constante de vitesse et v_1 la vitesse volumique de réaction dans le sens direct.

Q42. Exprimer v_1 en fonction de k_1 , a et de x .

La réaction dans le sens indirect, soit $I_b(\text{aq}) \rightarrow I_a(\text{aq})$, est également d'ordre un. On note k_2 la constante de vitesse et v_2 la vitesse volumique de réaction dans le sens indirect.

Q43. Exprimer v_2 en fonction de k_2 et de x .

On s'intéresse à la cinétique simultanée des sens direct et indirect.

Q44. Exprimer la vitesse de disparition globale de l'espèce I_a , c'est-à-dire $-\frac{d[I_a]}{dt}$, en fonction des vitesses v_1 et v_2 . En déduire que x vérifie une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps que l'on exprimera en fonction de k_1 , k_2 et de a .

La solution de cette équation différentielle s'écrit, pour $t \geq 0$, $x(t) = x_\infty [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$.

Q45. Exprimer x_∞ en fonction de a , k_1 et de k_2 .

On cherche à suivre expérimentalement la cinétique simultanée des sens direct et indirect par mesure de l'absorbance $A(t)$ de la solution à différentes dates t . À une longueur d'onde λ donnée, chaque isomère absorbe différemment la lumière. Aussi a-t-on :

$$A = \varepsilon_a \ell [I_a(\text{aq})] + \varepsilon_b \ell [I_b(\text{aq})]$$

où ε_a et ε_b sont les coefficients d'absorptivité molaire respectifs de I_a et de I_b pour la longueur d'onde choisie et où ℓ est la largeur de la cuve utilisée pour mesurer l'absorbance. On réalise l'expérience à la température $T = 20^\circ\text{C}$.

Q46. Citer le nom de l'appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution. Expliciter la manière avec laquelle on procède pour choisir la longueur d'onde λ de travail optimale. Définir l'opération dite de « réglage du blanc ». On se limitera à un paragraphe de cinq lignes maximum.

Date de la mesure (min)	0	1	3	5	10	Durée très « longue »
Incertitude-type sur la date (s)		2	2	2	2	
Absorbance de la solution	$A_0 = 0,150$	0,186	0,234	0,263	0,294	$A_\infty = 0,306$
Incertitude-type sur l'absorbance		$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 1 – Mesures et incertitudes-type de l'absorbance et des dates au cours de l'expérience décrite dans le texte.

Les mesures effectuées sont résumées dans le tableau 1. Pour exploiter les mesures, on cherche à réaliser une régression linéaire en représentant les variations, en fonction de t , d'une grandeur $g(A, A_0, A_\infty)$ s'exprimant en fonction de A , A_0 et A_∞ . Les coefficients de la régression linéaire sont obtenus par une simulation de Monte Carlo, en prenant en compte les incertitudes-types sur les dates t et l'absorbance A . La simulation est réalisée à l'aide d'un script Python reproduit dans le script 1. On précise que les fonctions `mean` et `std` de la bibliothèque `numpy` prennent en argument un `ndarray` (un tableau de valeurs) et renvoient respectivement la moyenne et l'écart-type de ce tableau. En outre, la fonction `uniform` du module `random` de `numpy` permet de tirer un nombre aléatoire entre les deux valeurs données en argument avec une probabilité uniforme sur l'intervalle.

```

1 import numpy as np
2 from matplotlib import pyplot as plt
3 from numpy.random import uniform
4 from numpy import polyfit
5
6 # Dates des mesures et incertitudes-type
7 t = [1, 3, 5, 10] # minutes
8 u_t = [2/60, 2/60, 2/60, 2/60] # minutes
9
10 # Absorbances mesurées et incertitudes-type
11 A = [0.186, 0.234, 0.263, 0.294]
12 u_A = [2e-3, 2e-3, 1e-3, 1e-3]
13
14 # Absorbance à t = 0 et au bout d'une durée très « grande »
15 A0 = 0.150
16 Ainfy = 0.306
17
18 N = 1000 # nombre de simulations
19
20 # Initialisation du stockage des coefficients de régression linéaire
21 a_MC = []
22 b_MC = []
23
24 for k in range(N):
25     # Initialisation du stockage des valeurs simulées pour la simulation numérotée k
26     t_MC_k = []
27     A_MC_k = []
28
29     for i in range(len(t)):
30         # Simulation des mesures par tirage aléatoire dans l'intervalle d'incertitude
31         # sqrt est la fonction racine carrée
32         t_MC_k.append(t[i] + uniform(-u_t[i] * np.sqrt(3), u_t[i] * np.sqrt(3)))
33         A_MC_k.append(A[i] + uniform(-u_A[i] * np.sqrt(3), u_A[i] * np.sqrt(3)))
34
35     # Permet de réaliser des opérations sur tous les éléments d'une « liste » (conversion list vers ndarray)
36     A_MC_k = np.array(A_MC_k)
37
38     # Régression linéaire pour la simulation numérotée k
39     # Attention : log est le logarithme népérien ln
40     # La fonction polyfit renvoie un tuple de deux éléments obtenus par régression linéaire
41     # Le premier est le coefficient directeur, le second l'ordonnée à l'origine
42     reg_lin_MC = polyfit(t_MC_k, np.log(1 - ((A_MC_k - A0) / (Ainfy - A0))), 1)
43
44     # On conserve les deux coefficients obtenus pour la régression linéaire
45     a_MC.append(reg_lin_MC[0])
46     b_MC.append(reg_lin_MC[1])
47
48 a = np.mean(a_MC)
49 b = np.mean(b_MC)
50
51 # Aucune explication sur le paramètre ddof n'est attendue et il peut être ignoré
52 u_a = np.std(a_MC, ddof = 1)
53 u_b = np.std(b_MC, ddof = 1)
54
55 print(a, u_a, b, u_b)

```

Q47. En exploitant la ligne 42 du script, donner l'expression de $g(A, A_0, A_\infty)$.

On admet que la relation attendue entre $g(A, A_0, A_\infty)$ et t est de la forme $g(A, A_0, A_\infty) = -(k_1 + k_2)t$.

Q48. Expliquer le principe de la méthode de Monte Carlo utilisée pour déterminer les valeurs des coefficients de la régression linéaire ainsi que leur incertitude. On s'appuiera, en particulier, sur les lignes 32, 33, 42, 48, 49, 52 et 53. On se limitera à un paragraphe de huit lignes maximum.

Lorsque l'on interprète le script, la ligne $-0.256, 0.010, -0.007, 0.032$ s'affiche à l'écran.

Q49. Justifier l'accord entre l'expérience et la relation $g(A, A_0, A_\infty) = -(k_1 + k_2)t$ et donner la valeur calculée de $k_1 + k_2$.

On s'intéresse désormais à l'équilibre chimique associé à la réaction d'isomérisation, modélisée par la réaction d'équation $I_a(aq) = I_b(aq)$. L'équilibre est atteint au bout d'une très grande durée de réaction.

Q50. Citer la relation à l'équilibre chimique entre les concentrations de I_a , de I_b et la constante thermodynamique K° .

À $T = 20^\circ\text{C}$, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ de la réaction d'isomérisation vaut $\Delta_r G^\circ(T) = -3,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q51. Calculer la valeur de $K^\circ(T)$ à la température de l'expérience ($T = 20^\circ\text{C}$). On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'équilibre chimique est un équilibre dynamique : les réactions dans les sens direct et indirect se déroulent simultanément et se compensent.

Q52. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction de k_1 et de k_2 . Calculer numériquement k_1 et k_2 à la température de l'expérience.

FIN