CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

—

SESSION 2026

—

PHYSIQUE-CHIMIE

(Classes de terminale voie générale spécialité physique-chimie)

Durée : 5 heures

—

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire « type collège » est autorisé.

Consignes aux candidats

- Ne pas utiliser d'encre claire
- N'utiliser ni colle, ni agrafe
- Ne joindre aucun brouillon
- Ne pas composer dans la marge
- Numéroter chaque page en bas à droite (numéro de page / nombre total de pages)
- Sur chaque copie, renseigner l'en-tête + l'identification du concours :

Concours / Examen : CGL Epreuve : Physique-chimie Matière : PHCH Session : 2026

Tournez la page S.V.P.

Phénomènes physiques et chimiques en plongée dans le milieu marin

Ce sujet propose de s'intéresser à différents aspects liés à la plongée et l'exploration du milieu marin. Il est constitué de quatre parties totalement indépendantes :

— La partie 1 s'intéresse à la propagation des sons dans le milieu marin, et plus particulièrement à la communication des dauphins.

— La partie 2 s'intéresse à l'immersion d'un plongeur durant son exploration du milieu marin.

— La partie 3 s'intéresse à la vision sous-marine.

— La partie 4 s'intéresse à la physico-chimie des échanges gazeux dans l'organisme durant la plongée.

Le candidat est invité à se référer régulièrement au préambule qui contient un ensemble de données et de formules utiles. Il se trouve au début du sujet : il est important d'en prendre connaissance avant de s'engager dans le sujet. Les différents documents présents dans le sujet contiennent également des données complémentaires nécessaires à la résolution des questions posées.
Les réponses aux questions ne sauraient être de simples affirmations et devront être accompagnées d'une justification.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent être consignées par le candidat sur sa copie ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées.

Contenu du sujet **Page**

I Le son dans le sous-marin **3**

II L'immersion du plongeur **4**

III Voir durant la plongée **6**

IV Les gaz dans l'organisme du plongeur **10**

Annexe **15**

Préambule : Formulaire et données

- $\dfrac{1}{1+\epsilon} \simeq 1-\epsilon$ quand $\epsilon \ll 1$;
- Masse volumique de l'eau de mer $\rho_{\text{mer}} = 1{,}03 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- Célérité du son dans l'eau de mer $c_{\text{mer}} \simeq 1{,}5 \times 10^3\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;
- $1\,\text{eV} = 1{,}6 \times 10^{-19}\,\text{J}$
- $\text{p}K_a(^+\text{HN}(\text{CH}_3)_3/\text{N}(\text{CH}_3)_3) = 10{,}75$
- $\text{p}K_a(\text{phénol/ion phénolate}) = 10$
- Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C : 12,0; O : 16,0; H : 1,0; oxalate de diphényle : 242; air : 29; hémoglobine : $M_{\text{Hb}} = 6{,}4 \times 10^4\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}$
- Célérité de la lumière : $c = 3{,}0 \times 10^8\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1\,\text{bar} = 1 \times 10^5\,\text{Pa}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Sy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

FIGURE 1 – Tableau périodique des éléments.

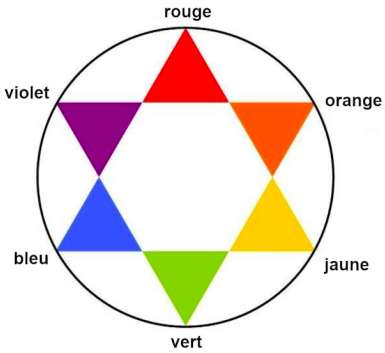


FIGURE 2 – Cercle chromatique.

Données de spectroscopie infrarouge :

Liaison chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H (libre)	3500	intense et fine
O-H (lié)	3300-3500	intense et large
O-H (acide carboxylique)	2800-3500	très large
C-H	3000	peu intense
C=O (ester)	1720-1750	fine et intense
C=O (carbonyle)	1700-1720	fine et intense
C=O (conjugué)	1650-1700	fine et intense
C=C (alcène)	1650	fine et intense
C=C (cycle aromatique)	1500	fine et intense

Tournez la page S.V.P.

I Le son dans le sous-marin

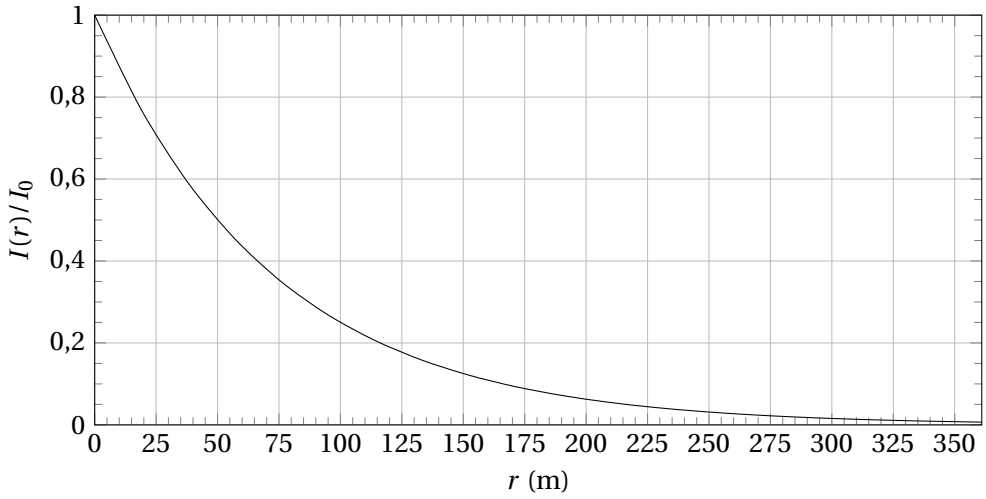
Plusieurs mammifères vivent dans le milieu aquatique. Parmi eux, les dauphins ont la particularité de produire des ondes ultra-sonores appelées clics pour sonder le milieu environnant.
Ces ondes acoustiques entrent en collision avec les objets environnants et l'écho reçu par le dauphin lui permet d'analyser la distance, la texture et la vitesse de l'obstacle.
On considère une onde acoustique émise en un point O. À $t = t_{\text{émis}}$, celui-ci émet un clic qui se propage dans la direction (Ox). L'onde rencontre un obstacle situé à une distance d qui va réfléchir une partie de l'onde reçue. L'émetteur situé en O reçoit l'onde réfléchie à un instant $t = t_{\text{reçu}}$.

Q1. Exprimer la distance d de l'obstacle en fonction de la célérité du son dans l'eau c_{mer}, et de la durée entre l'émission et la réception du clic $\Delta t = t_{\text{reçu}} - t_{\text{émis}}$.

On suppose que l'obstacle est situé en un point M à une distance r de O dans un milieu où l'atténuation est faible. L'intensité $I(r)$ de l'onde acoustique satisfait alors l'équation différentielle d'ordre 1 suivante :

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}r} = -\alpha I(r)$$

avec α le coefficient d'atténuation de l'onde dans le milieu étudié. En notant $I(r = 0) = I_0$ l'intensité de l'onde émise en O, on a dans l'eau de mer :



Q2. Résoudre l'équation différentielle vérifiée par $I(r)$ en utilisant $I_0 = I(r = 0)$ l'intensité acoustique émise au point O.

Q3. Déterminer graphiquement la valeur de α, le coefficient d'atténuation dans l'eau de mer.

Q4. Exprimer l'intensité acoustique réceptionnée par l'émetteur $I_{\text{récep}}$ en fonction de R, I_0, α et d puis en fonction de R, c_{mer}, I_0, α et Δt.

On définit l'impédance acoustique d'un milieu Z_{m} comme :

$$Z_{\text{m}} = \rho_{\text{m}} c_{\text{m}}$$

où Z_{m} est l'impédance du milieu de masse volumique ρ_{m} et où la célérité du son dans le milieu est c_{m}.
À l'interface entre deux milieux, une partie de l'onde incidente qui arrive du milieu 1 est réfléchie. On appelle I_{in} l'intensité acoustique de l'onde incidente au niveau de l'interface, $I_{\text{réf}}$ l'intensité acoustique de l'onde réfléchie au niveau de l'interface, on définit alors R le coefficient de réflexion entre les deux milieux :

$$R = \frac{I_{\text{réf}}}{I_{\text{in}}}$$

où R dépend des impédances acoustiques des deux milieux :

$$R = \frac{(Z_1 - Z_2)^2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

avec Z_1 et Z_2 les impédances des milieux 1 et 2.

On considère toujours un émetteur en O. À $t = t_{\text{émis}}$, celui-ci émet un clic d'intensité I_0 dans la direction (Ox). L'onde rencontre un obstacle situé à une distance d qu'on modélise par un second milieu d'impédance Z_{obs} tandis que le milieu marin possède une impédance Z_{mer}. L'émetteur situé en O reçoit l'onde réfléchie d'intensité $I_{\text{récep}}$ à un instant $t = t_{\text{reçu}}$.

Q5. Calculer la valeur de l'impédance acoustique de la mer Z_{mer}.

Q6. On donne $Z_{\text{roche}} = 10 \times 10^6\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ et $Z_{\text{poisson}} = 1{,}5 \times 10^6\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Sachant que l'émetteur reçoit un signal $I_{\text{récep}} \simeq I_0 \times 10^{-4}$ au bout d'un durée $\Delta t \simeq 67\,\text{ms}$, en **déduire** la nature de l'obstacle.

On considère que l'obstacle qui est initialement à une distance d s'éloigne du dauphin à une vitesse v_0 par rapport au dauphin. Le dauphin et l'obstacle sont considérés comme appartenant à un axe (Ox) fixe.

Q7. Montrer que si le dauphin émet un signal périodique de période T, le signal reçu après réflexion sur un poisson de vitesse v_0 par rapport au dauphin est périodique de période T' qui s'exprime selon :

$$T' = T\left(1 + \frac{2v_0}{c_{\text{mer}}}\right)$$

II L'immersion du plongeur

L'immersion est le moment où le plongeur débute sa descente. On considèrera dans la suite un plongeur muni de son matériel standard :

- une combinaison de plongée ;
- un bouteille d'air comprimé reliée à un détendeur qui permet de fournir l'air nécessaire pour la respiration et le gilet à la pression extérieure ;
- un gilet stabilisateur relié au détendeur ;
- un masque ;
- une paire de palmes ;
- une ceinture de plomb ;
- un ordinateur muni d'un profondimètre électronique.

Pour compenser la flottaison de la combinaison, le plongeur se munit d'une ceinture à laquelle il ajoute des plombs de 1 kg. On considère qu'un plongeur possède un lestage approprié si en surface, sans fournir d'effort, le gilet vide, et les poumons en respiration normale, le niveau d'eau arrive au niveau des yeux.
Pour amorcer l'immersion le plongeur n'a alors qu'à vider ses poumons pour descendre. Lors de la descente le plongeur surveille sa profondeur à l'aide de son profondimètre. Arrivé à la profondeur voulue, celui-ci gonfle son gilet en y injectant un peu d'air de sa bouteille à l'aide du détendeur. Lorsque le plongeur se maintient à la même profondeur, il est dit équilibré.

II.1 Stabilisation du plongeur

On s'intéresse aux aspects mécaniques de l'immersion. On modélise le système {plongeur + équipement + plomb + air } comme ceci :

- une masse $m = m_0 + m_{\text{plomb}}$ avec $m_0 = 75\,\text{kg}$ la masse du plongeur muni de son équipement avec la bouteille remplie d'air comprimé et m_{plomb} la masse de plomb qu'il ajoute à sa ceinture.
- un volume immergé $V_{\text{im}} = V_0 + V_{\text{air}}$ avec $V_0 = 75\,\text{L}$ le volume incompressible du plongeur (lorsque ses poumons et son gilet sont totalement vides) et V_{air} le volume qu'occupe l'air présent dans ses poumons et dans le gilet.

Lorsque le gilet est vide, V_{air} peut varier entre 0 L et 5 L lors de l'inspiration et l'expiration.

Q8. En se plaçant à une pression maximale de 3 bar et une température $T_0 = 293\,\text{K}$, **justifier** que la masse d'air expirée sera négligeable devant m_0 la masse du plongeur et de son équipement.

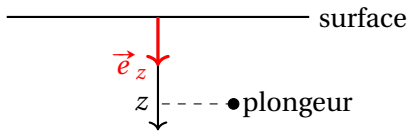
On négligera dans la suite la variation de masse lors de l'expiration.
On donne l'expression de la norme de la poussée d'Archimède qui s'exerce sur un objet de volume immergé V_{im} dans la mer de masse volumique ρ_{mer} :

$$\Pi_A = \rho_{\text{mer}} V_{\text{im}} g$$

Tournez la page S.V.P.

Q9. Le système {plongeur + équipement + plomb + air } souhaite démarrer son immersion, pour cela il vide l'air de son gilet et on prendra $V_{air} = 2\,L$ qui correspond au volume moyen des poumons lors de la respiration. En négligeant le volume de la ceinture de plomb, **exprimer**, en fonction de ρ_{mer}, V_0, V_{air} et m_0, la masse de plomb m_{plomb} dont le plongeur pour que le lestage soit approprié. **Calculer** à 1 kg près.

Le plongeur est ensuite immergé et à une profondeur z :



On suppose que l'eau de mer est un liquide incompressible dont la pression $P(z)$ respecte l'équation locale de la statique des fluides :

$$P(z) = P_{atm} + \rho_{mer} g z$$

On considère toujours le système {plongeur + équipement + plomb + air }. On suppose que la quantité d'air n_{air} contenu dans les poumons et dans le gilet reste à la température $T_0 = 293\,K$, occupe un volume $V_{air}(z)$ et se comporte comme un gaz parfait à la même pression que la pression de l'eau à l'extérieur. On considère n_{air} comme constant en négligeant la respiration du plongeur.

Q10. En utilisant l'équation locale de la statique des fluides, **montrer** que la poussée d'Archimède qui s'exerce sur le système s'exprime comme :

$$\vec{\Pi}_A = -\rho_{mer} g \left(V_0 + \frac{n_{air} R T_0}{P_{atm} + \rho_{mer} g z} \right) \vec{e}_z$$

On pose l'accélération du plongeur $\vec{a} = a_z \vec{e}_z$.

Q11. En appliquant le principe fondamental de la dynamique, **établir** l'expression de l'accélération a_z du plongeur en fonction de g, ρ_{mer}, m_0, m_{plomb}, V_0, n_{air}, R, T_0, P_{atm} et z.

Q12. **Exprimer**, en fonction de z_0, g, ρ_{mer}, m_0, m_{plomb}, V_0, R, T_0 et P_{atm} ,la quantité d'air n_{air} nécessaire pour que le plongeur soit stabilisé à une profondeur z_0. **Calculer** la quantité d'air n_{air} et le volume $V_{air}(z_0)$ nécessaire pour être stabilisé à $z_0 = 20\,m$.

On souhaite à présent étudier la stabilité du plongeur lorsque celui-ci n'est pas exactement à sa profondeur d'équilibre z_0 mais à une profondeur $z = z_0 + \delta z$ avec δz qui peut être positif ou négatif.

Q13. **Déterminer** qualitativement, en justifiant le raisonnement, si les forces exercées sur le plongeur ont tendance à le ramener vers z_0 (équilibre stable) ou à l'en éloigner (équilibre instable) si $\delta z \neq 0$.

Le plongeur à la profondeur $z_0 = 20\,m$ injecte une quantité n_0 d'air suffisante dans son gilet pour entrainer un mouvement de remontée. Pour une question de sécurité la vitesse ascendante de remontée ne doit pas dépasser la valeur $10\,m \cdot min^{-1}$.

Q14. **Expliquer** qualitativement pourquoi le plongeur devra forcément vider l'air de son gilet pour rester en-dessous de cette vitesse de sécurité. On pourra s'appuyer sur le résultat de la question précédente.

Afin d'éviter un accident de décompression, il est recommandé d'effectuer un palier de sécurité de plus de 3 minutes à une profondeur de 3 à 6 m. Un plongeur possédant une bouteille de 12 L contenant initialement de l'air comprimé à une pression de 200 bar peut terminer sa plongée au niveau de la réserve de sa bouteille lorsque celle-ci contient alors de l'air à une pression de 50 bar.

Q15. **Calculer** la masse d'air vidée de la bouteille au cours de la plongée.

Q16. **Montrer** qu'en fin de plongée le plongeur sera forcément entrainé vers la surface. **Proposer** une solution au plongeur.

II.2 Mesure de la profondeur

Pour connaître sa profondeur, un plongeur utilise un profondimètre électronique. On étudie son principe de fonctionnement, basé sur la mesure de la pression $P(z)$ qui dépend de la profondeur z du plongeur.
On présente en FIGURE 3 le fonctionnement d'un transducteur de pression qui utilise une piézorésistance dans un pont de Wheatstone :

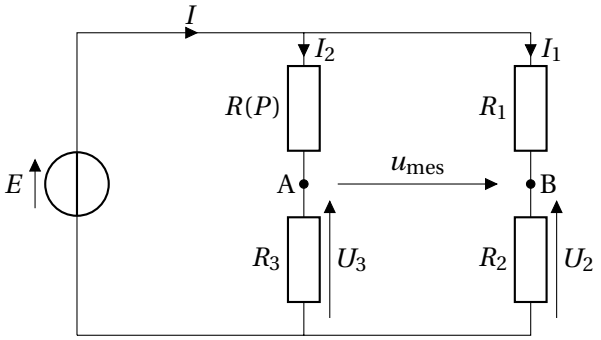


FIGURE 3 – Schéma électrique d'un transducteur de pression.

où R_1, R_2 et R_3 sont des résistances et R représente la piézorésistance dont le comportement peut être modélisé par une résistance $R(P)$ qui dépend de la pression extérieure P :

$$R = R_0\,[1 + k(P - P_0)]$$

où R_0 est la valeur de la piézorésistance lorsque la pression vaut $P = P_0$ et $k = 2{,}5 \times 10^{-7}\,\mathrm{Pa}^{-1}$ le coefficient de piézorésistivité.

Q17. Exprimer U_2 en fonction R_2 et I_1 puis en fonction de E, R_1 et R_2.

Q18. Exprimer par un raisonnement similaire U_3 en fonction de E, R_3 et $R(P)$.

Q19. À partir des deux expressions précédentes, **montrer** que :

$$u_{\mathrm{mes}} = E\left(\frac{R_2}{R_2 + R_1} - \frac{R_3}{R_3 + R(P)}\right)$$

On souhaite que $u_{\mathrm{mes}} = 0$ lorsque le plongeur est à la surface où $P = P_0 = 1\,\mathrm{bar}$.

Q20. Donner une relation entre R_0, R_1, R_2 et R_3.

Q21. On considère que la relation précédente est vérifiée et que $P = P_0 + \Delta P$. En supposant que $k\Delta P \ll 1$, **montrer** que :

$$u_{\mathrm{mes}} \simeq E\frac{R_3 R_0}{(R_3 + R_0)^2}k\Delta P$$

Q22. On définit la sensibilité du transducteur $S = u_{\mathrm{mes}}/\Delta P$. **Déterminer** la relation entre R_3 et R_0 pour que la sensibilité soit maximale.

Q23. Dans ces conditions, pour pouvoir mesurer une variation de pression $\Delta P_{\mathrm{min}} = 0{,}1\,\mathrm{bar}$, **calculer** la valeur de E nécessaire pour lire la variation de tension avec un voltmètre qui affiche les variations de tension avec une incertitude-type de 10 mV.

III Voir durant la plongée

III.1 Luminosité sous-marine

La vision sous-marine est directement impactée par la pénétration de la lumière dans les profondeurs marines, elle-même dépendant fortement de la longueur d'onde. En effet, les molécules d'eau absorbent une certaine partie du rayonnement électromagnétique (FIGURE 4).
L'absorption des molécules d'eau est due à différents phénomènes correspondant à des transitions énergétiques différentes. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Type de transition	Gamme d'énergie
Électronique	> 3,2 eV
Vibrationnelle	de 3,2 eV à 0,25 eV
Rotationnelle	< 0,25 eV

Q24. Calculer l'énergie associée à la bande transmise présente à 500 nm sur le spectre d'absorption de l'eau.

Q25. Sélectionner le type de transition par laquelle l'eau absorbe les rayonnements visibles du spectre.

Tournez la page S.V.P.

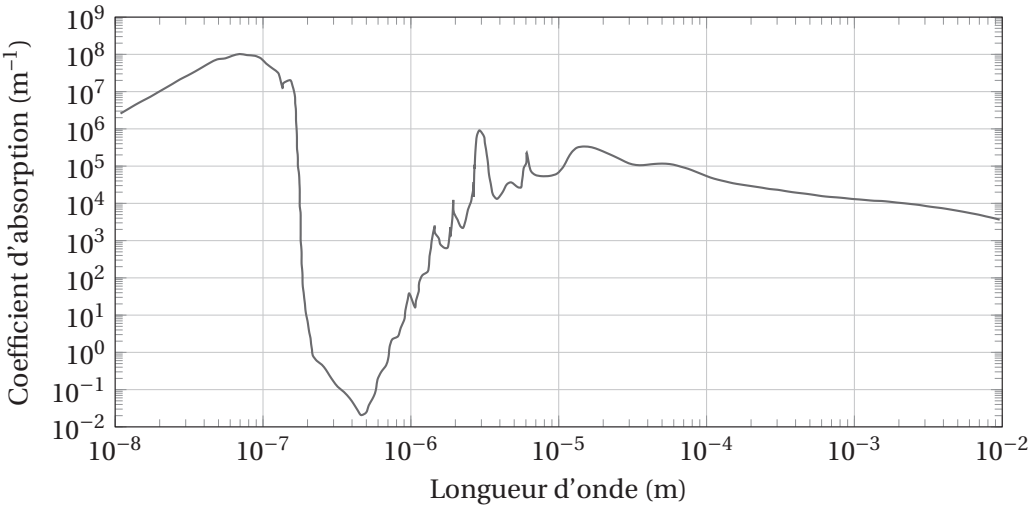


FIGURE 4 – Le spectre d'absorption de l'eau, représentant le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Le coefficient d'absorption correspond au rapport de l'absorbance d'une solution sur la longueur du chemin optique suivi (source : `https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Absorption_spectrum_of_liquid_water.png`).

Q26. À partir du spectre d'absorption de l'eau, **déterminer** les radiations lumineuses qui pénètrent le plus en profondeur l'eau des océans. Justifier.

La lumière pénétrant les profondeurs impacte directement la vie sous-marine notamment végétale. Plusieurs types d'algues existent selon les profondeurs sous-marines. On propose de comparer les algues vertes et rouges dont la composition en pigment est donnée dans le tableau ci-dessous :

Type d'algue	Composition en pigment
Verte	Chlorophylle a et b, carotène
Rouge	Chlorophylle a, carotène, phycoérythrine, phycocyanine

La vie végétale sous-marine est notamment conditionnée par la photosynthèse. La photosynthèse est une étape primordiale de la vie des plantes, qui nécessite l'absorption d'un maximum de lumière par des pigments. Parmi ces pigments on peut citer les chlorophylles, les caroténoïdes (regroupant les carotènes et les xanthophylles), la phycoérythrine et la phycocyanine. Les spectres d'absorption de ces différents pigments sont donnés dans la FIGURE 5.

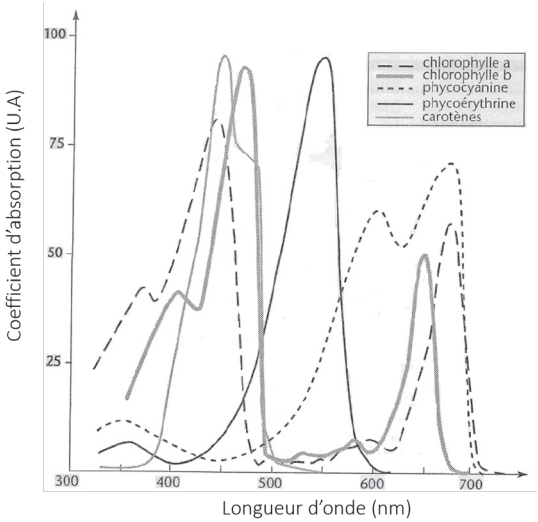


FIGURE 5 – Spectres d'absorbance relative des pigments présents dans les algues sous-marines.

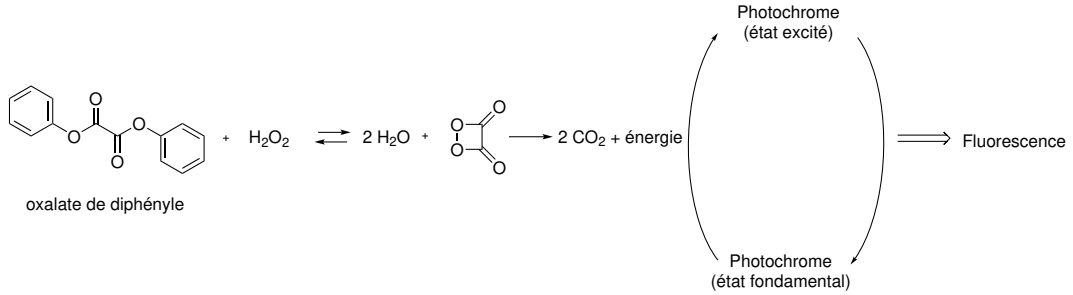
Q27. **Justifier** la couleur des algues vertes.

Q28. À partir des FIGURES 4 et 5, **préciser** le type d'algue dont l'abondance est plus marquée au fond de l'océan.

III.2 S'éclairer au fond de l'océan

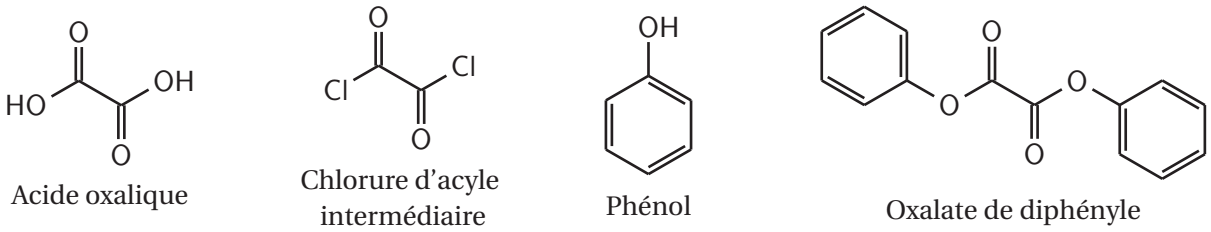
Pour s'éclairer au fond de l'océan, les plongeurs ont recours à des bâtons lumineux pour compenser le manque de luminosité en profondeur mais aussi la perte de certaines couleurs comme vu précédemment. Les bâtons les plus utilisés reposent sur le principe de chimiluminescence qui permet d'avoir une lumière intense sur un temps assez long (jusqu'à plusieurs heures) sans source électrique.
La chimiluminescence repose sur l'émission de lumière par fluorescence d'une molécule, appelée photochrome. Cette molécule passe de son état fondamental à un état excité par absorption d'énergie produite par une réaction chimique (d'où le terme chimi-luminescence). Ce photochrome va alors se désexciter en produisant de la lumière, dont la longueur d'onde varie selon le photochrome utilisé.
La réaction chimique ayant lieu dans les bâtons lumineux repose souvent sur la molécule d'oxalate de diphényle. Le principe de la chimiluminescence est expliqué dans le document 1 ci-après.

Doc. 1 – Principe de la chimiluminescence à partir d'oxalate de diphényle



III.2.1 Synthèse de l'oxalate de diphényle

On donne les formules des molécules intervenant dans la synthèse étudiée dans le document ci-dessous :



Le protocole de la synthèse de l'oxalate de diphényle est donnée dans le document 2 ci-dessous. Elle débute par la formation d'un chlorure d'acyle à partir d'acide oxalique puis une étape d'estérification avec du phénol permet de former la molécule souhaitée.

Doc. 2 – Synthèse de l'oxalate de diphényle
Étape 1 : Formation du chlorure d'acyle intermédiaire.
Dans un environnement parfaitement sec mettre de l'acide oxalique (1,2 g) dans du toluène dans un ballon plongé dans un bain de glace (travailler sous une hotte).
On ajoute par petites quantités du chlorure de thionyle $SOCl_2$ (en excès). Une fois l'ajout terminé, la réaction est maintenue à température ambiante durant une heure. Au cours de la réaction, deux gaz sont produits. On ne détaille pas ici les traitements de la réaction qui ont permis de récupérer le chlorure d'acyle intermédiaire.
Étape 2 : Estérification
On dissout le phénol (3,0 g) et de la triéthylamine $N(CH_3)_3$ (en excès) dans du toluène.
On refroidit cette solution dans un bain de glace puis toujours en milieu sec on ajoute le chlorure d'acyle intermédiaire par petites fractions.
Un précipité se forme immédiatement après l'ajout du chlorure d'acyle, c'est de l'oxalate de diphényle. Il faut chauffer à reflux pendant 30 minutes.
On refroidit la solution dans un bain de glace et on filtre sous vide pour récupérer les cristaux. Les étapes

Tournez la page S.V.P.

de purification de l'oxalate de diphényle ne sont pas précisées ici. On obtient 2,8 g d'oxalate de diphényle.

Q29. Proposer une nomenclature officielle pour l'acide oxalique de départ.

Q30. Le mécanisme de la première étape est proposé en Annexe. **Compléter** le mécanisme directement sur l'annexe à rendre avec la copie en représentant les flèches courbes de chacun des actes élémentaires.

Q31. Déterminer la formule brute du composé **A** formé lors de la quatrième étape de ce mécanisme.

Q32. À l'aide du mécanisme en Annexe, **donner** l'équation-bilan de la première étape de la synthèse. **Identifier** alors les deux gaz formés au cours de cette étape.

Q33. La seconde étape de cette synthèse fait intervenir de la triéthylamine. **Identifier** la principale propriété chimique de ce composé. **Identifier** alors la molécule susceptible de réagir avec ce composé au cours de la seconde étape. **Justifier**.

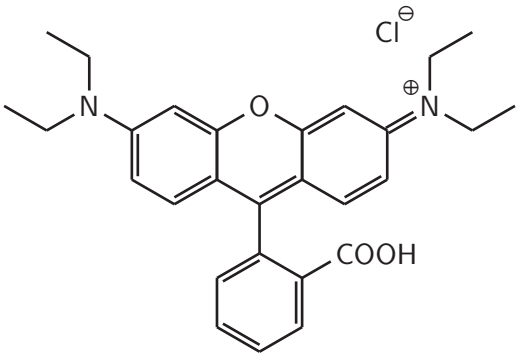
Q34. Proposer une explication quant à l'introduction des réactifs dans un bain de glace lors de l'étape 2 de la synthèse (document 2) alors que la suite de la réaction s'effectue grâce à un montage à reflux.

Q35. Justifier que la formation de l'oxalate de diphényle peut être suivie par spectroscopie infrarouge.

Q36. Déterminer le rendement de la synthèse de l'oxalate de diphényle par cette voie.

III.2.2 Bâton lumineux à base de Rhodamine-B

Un photochrome largement utilisé dans les bâtons lumineux est la Rhodamine-B dont la structure est donnée ci-dessous.



Structure de la Rhodamine-B

La FIGURE 6 ci-après donne les spectre d'absorption et d'émission de la Rhodamine-B dans l'éthanol.

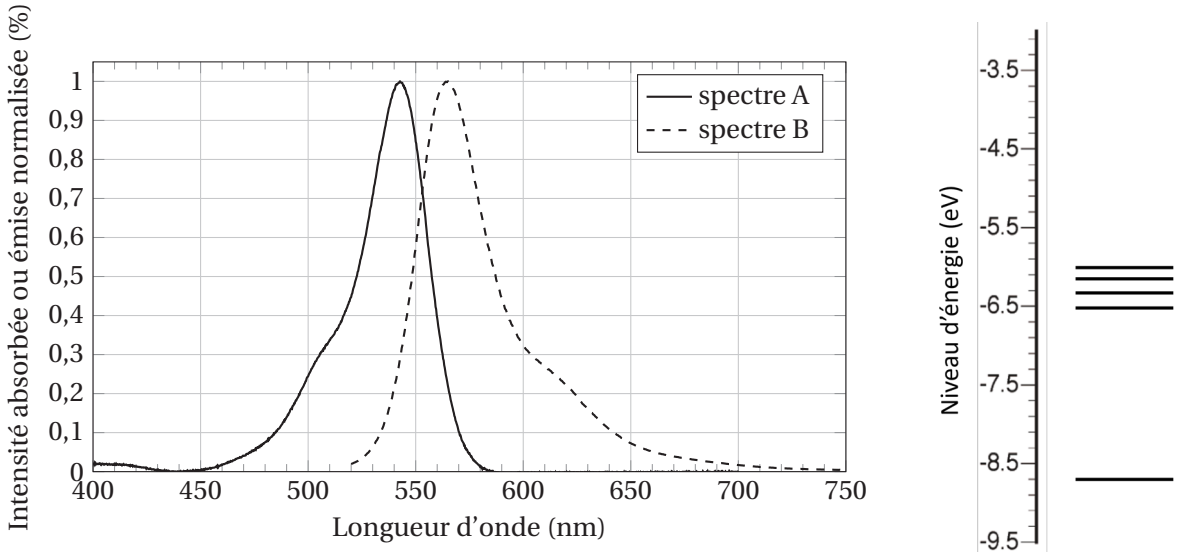


FIGURE 6 – À gauche, spectre d'absorption et d'émission de la Rhodamine-B dans l'éthanol (source : `https://www.photochemcad.com/databases/common-compounds/xanthenes/rhodamine-b`). À droite, schéma des niveau d'énergie de la Rhodamine-B.

D'après **la règle de Kasha,** l'émission d'un photon par désexcitation s'effectue toujours depuis l'état excité le plus bas en énergie.

Q37. En utilisant la règle de Kasha, et sachant que la molécule de Rhodamine-B absorbe un rayonnement de $3{,}8 \times 10^{-19}$ J, **reproduire** et **compléter** le schéma des niveaux d'énergie en faisant apparaître une flèche correspondant au phénomène d'absorption et une au phénomène d'émission d'un photon.

Q38. **Identifier**, parmi les spectres A et B de la FIGURE 6, le spectre d'absorption et celui d'émission. **Justifier**.

Q39. **En déduire** la couleur du bâton lumineux utilisant de la Rhodamine-B comme photochrome.

Le temps de vie de fluorescence de la Rhodamine-B est de 2,9 ns.

Q40. Par analogie avec le temps caractéristique de charge ou décharge d'un condensateur, **interpréter** le terme «temps de vie de fluorescence» de la Rhodamine-B.

Q41. **Proposer** alors une explication quant à la durée d'utilisation de plusieurs heures des bâtons lumineux.

IV Les gaz dans l'organisme du plongeur

Au cours de la plongée, des échanges gazeux ont lieu entre l'air respiré et le sang. Dans toute cette partie, on considèrera seulement les deux gaz très majoritaires de l'air : le diazote et le dioxygène. Pour simplifier, leurs proportions en quantité de matière dans l'air seront prises égales à 80 % pour le diazote, et 20 % pour le dioxygène. Cette composition est supposée identique pour l'air dans la bouteille du plongeur.
Afin de quantifier la concentration d'un gaz noté A dans un mélange gazeux, on définit sa pression partielle P_A : c'est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le même volume. La pression partielle est proportionnelle à la pression totale P, c'est la **loi de Dalton** :

$$P_A = x_A P$$

où x_A est la proportion en quantité de matière du gaz A dans le mélange.

Les gaz respirés passent dans le sang par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires et se dissolvent dans le liquide sanguin au fur et à mesure de la plongée. Au bout d'une durée suffisante, un équilibre s'établit, c'est l'équilibre de saturation.
Lorsque l'équilibre de saturation est établi pour le gaz A, sa pression partielle dans la phase gazeuse P_A et sa concentration en quantité de matière dans la phase liquide C_A sont proportionnelles, c'est la **loi de Henry** :

$$P_A = k_H C_A$$

La constante k_H est appelée constante de Henry. Elle dépend de la nature du gaz, du liquide, et de la température. Ainsi, pour la dissolution des gaz dans le sang à 37 °C :

— dioxygène : $k_{H,O_2} = 1{,}0 \times 10^3\,\text{bar}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

— diazote : $k_{H,N_2} = 1{,}9 \times 10^3\,\text{bar}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

IV.1 Désaturation du diazote lors de la remontée

Tout au long de la plongée, afin que les poumons du plongeur ne soient pas écrasés, la pression de l'air respiré doit rester identique à celle de l'eau. Lors d'une descente en profondeur, la pression de l'eau augmente et donc la pression partielle en diazote dans l'air respiré augmente également : le diazote se dissout progressivement dans le sang et finit par s'accumuler dans les tissus.
Dans l'eau, la pression extérieure évolue de manière affine avec la profondeur : elle augmente de 1,0 bar tous les 10 m.

Q42. En utilisant la loi de Dalton, **calculer** la pression partielle en diazote dans l'air respiré lorsque le plongeur est en surface, puis lorsqu'il est à la profondeur $h = 30$ m.

Les échanges gazeux et les équilibres de dissolution ne sont cependant pas instantanés : leur cinétique dépend de la nature des tissus (muscle, graisse...). Les tables de plongée usuelles sont celles de la Marine Nationale MN90, qui considèrent 12 types de tissus différents. Pour simplifier l'étude, on adopte le modèle historique de Haldane, qui considère 5 tissus.
L'évolution temporelle de la pression partielle en diazote dans le modèle de Haldane est représenté FIGURE 7, pour un plongeur, parti initialement de la surface, et qui descend rapidement jusqu'à la profondeur $h = 30$ m.
Chaque tissu est caractérisé par sa période T, durée nécessaire pour que l'augmentation de pression partielle en diazote soit effectuée à 50%.

Tournez la page S.V.P.

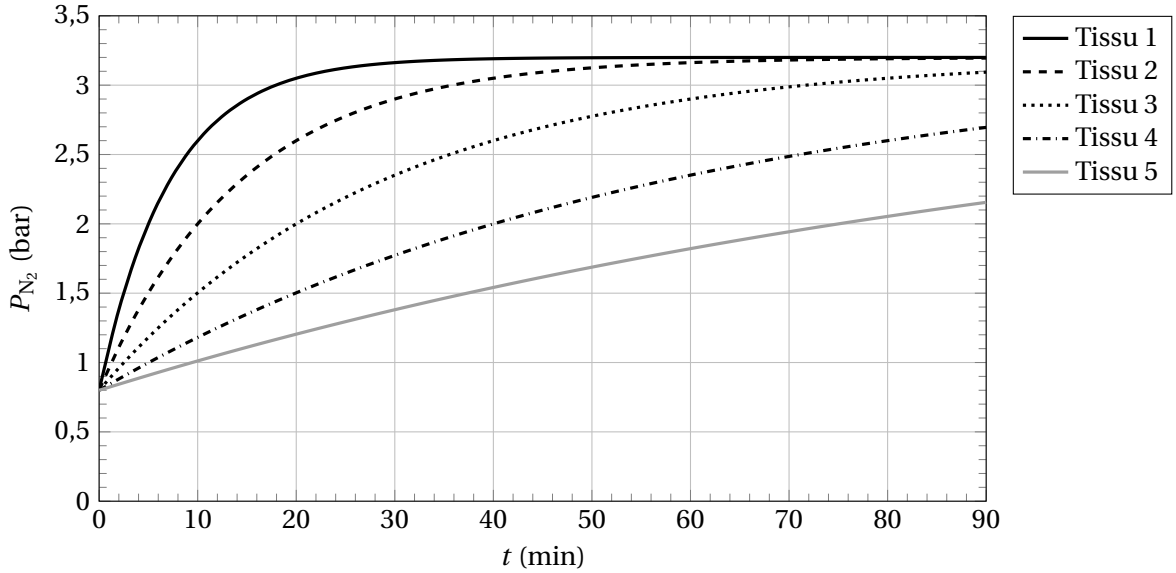


FIGURE 7 – Évolution temporelle de la pression partielle en diazote lors d'une plongée entre la surface et une profondeur $h = 30\,\text{m}$, pour 5 tissus différents.

Q43. Mesurer la période T de chacun des cinq tissus considérés dans le tracé FIGURE 7.

Dans la suite, on considèrera un plongeur qui descend rapidement à la profondeur $h = 30\,\text{m}$, y séjourne 30 min, puis désire remonter en surface.
Lors de sa remontée, sous l'effet de la diminution de pression extérieure, le diazote s'élimine progressivement des tissus, ce qui s'accompagne de la formation de bulles qui remontent le réseau veineux et qui doivent être éliminées par les poumons. La formation de bulles n'entraîne pas nécessairement un accident ou une maladie de "décompression", mais le risque augmente toutefois avec leur nombre et leur rayon.

Q44. Estimer le nombre de bulles de diamètre $d = 8\,\mu\text{m}$ (diamètre moyen des plus petits vaisseaux sanguins) qui seraient formées une fois le plongeur remonté à la surface, à une température de 37 °C sous pression atmosphérique. On considérera pour simplifier seulement le tissu 1, avec un volume sanguin égal à $V_{\text{sang}} = 5\,\text{L}$. **Commenter** le résultat obtenu.

Le risque lié à la décompression est quantifié par un coefficient de sursaturation, noté SC, défini par la relation suivante :

$$\text{SC} = \frac{P_{N_2,0}}{P_{\text{ext}}}$$

— $P_{N_2,0}$: pression partielle en diazote à la profondeur de départ,

— P_{ext} : pression à l'extérieur atteinte après remontée. Pour une remontée en surface (à l'air libre) :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = 1\,\text{bar}$$

pour un arrêt à une profondeur intermédiaire, c'est la pression dans l'eau à cette profondeur.

La décompression reste sans risque tant que SC ne dépasse pas une valeur particulière dite "critique" SC_c (voisine de 2 dans tous les tissus). Dans le cas où $\text{SC} > \text{SC}_c$, le plongeur devra s'arrêter en cours de remontée à une profondeur intermédiaire durant une durée minimale : c'est le palier de décompression.

Q45. Calculer, pour chacun des tissus, la pression extérieure minimale à respecter pour éviter tout accident de décompression lors de la remontée, après 30 min passées à $h = 30\,\text{m}$ de profondeur. Le coefficient de sursaturation critique SC_c sera pris égal à 2,0 pour chacun des tissus pour simplifier.

Q46. Déterminer alors la profondeur à laquelle le plongeur doit s'arrêter pour effectuer un palier de décompression, arrondie au mètre près.

IV.2 Fixation et transport du dioxygène dans le sang par l'hémoglobine

Contrairement au diazote, le dioxygène ne pose pas de problème majeur, car il ne s'accumule pas lors de la plongée : il est transporté par l'hémoglobine, protéine contenue dans les globules rouges du sang, et est consommé

au niveau des organes et des muscles pour la respiration.

Une protéine est un biopolymère, constitué de monomères de chaînes latérales variables. Chaque paire de monomères est associée par une liaison covalente, appelée liaison peptidique, dont la formation est exposée FIGURE 8.

Q47. Nommer la famille de molécules constituant les monomères des protéines, et la famille fonctionnelle correspondant à la liaison peptidique.

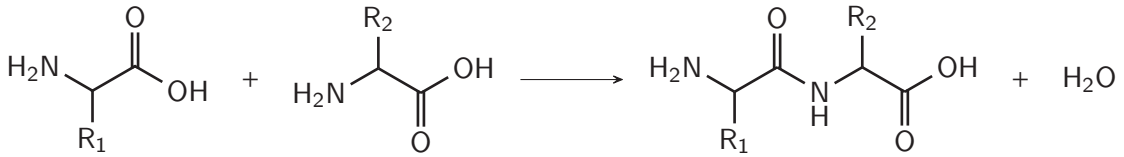


FIGURE 8 – Formation d'une liaison entre deux monomères (R_1 et R_2 désignent des chaînes latérales de nature variable).

La molécule d'hémoglobine non oxygénée possède quatre sites, appelés hèmes, pouvant fixer chacun une molécule de dioxygène grâce à un cation fer et une molécule d'histidine incluse dans la chaine protéique (FIGURE 9).

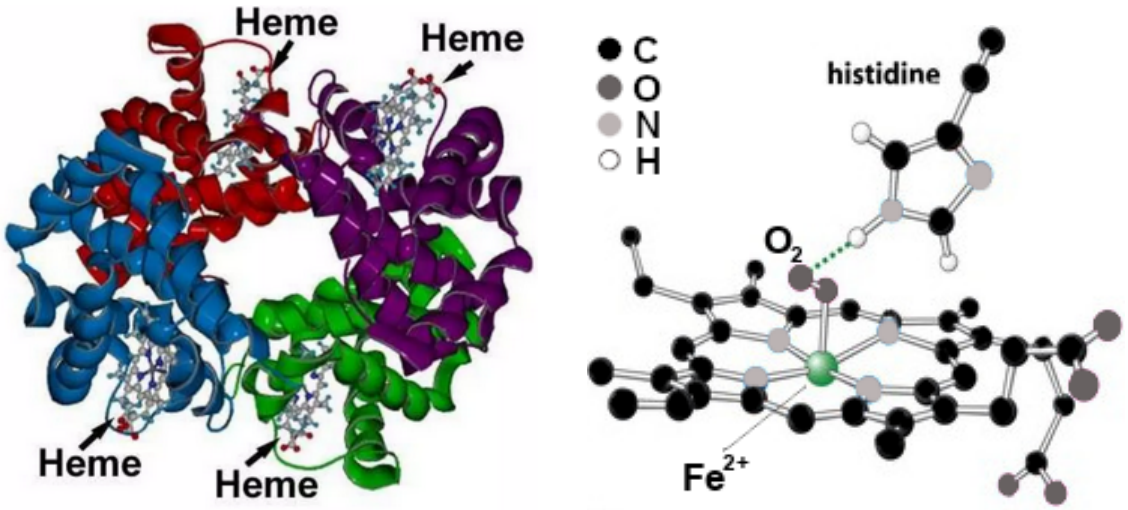
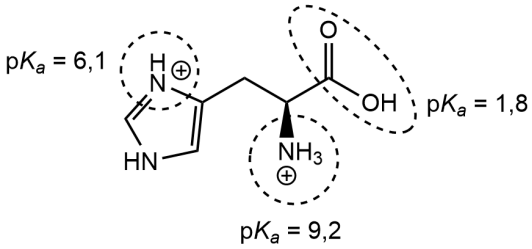


FIGURE 9 – À gauche : structure de l'hémoglobine (Source : `https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heme2.jpg`). À droite : détails d'un hème oxygéné; les atomes C sont figurés en noir, N en gris clair, O en gris foncé, et H en blanc - seuls les atomes d'hydrogène du cycle de l'histidine sont représentés (figure adaptée de *Biochemistry, L. Stryer et al. 6th ed., W.H.Freeman & Co Ltd, 2006)*.

Q48. Représenter le schéma de Lewis d'une molécule de dioxygène.

La structure de l'histidine libre est représentée ci-dessous sous sa forme totalement protonée. L'histidine possède en effet trois groupes avec des propriétés acido-basiques, qui sont entourés et dont la valeur des pK_a des couples correspondants est indiquée. Le pH sanguin est proche de 7,4.



Q49. Dresser le diagramme de prédominance acido-basique de l'histidine libre en solution aqueuse, en représentant les différentes formes rencontrées. **Préciser** quelle serait la forme prédominante de l'histidine si elle était libre dans le sang.

Tournez la page S.V.P.

Q50. Pour un fragment histidine inclus dans la chaîne protéique de l'hémoglobine du sang, **préciser** si son cycle azoté est chargé ou non.

Q51. Nommer l'interaction entre l'histidine et la molécule de dioxygène, représentée en pointillés sur la FIGURE 9.

IV.3 Équilibre de fixation du dioxygène par l'hémoglobine

Le taux de saturation Y de l'hémoglobine est défini comme la proportion de sites ayant fixé du dioxygène. Des mesures, effectuées à 37 °C et à pH = 7,4, ont permis de tracer l'évolution du taux de saturation Y (en %) en fonction de la pression partielle en dioxygène P_{O_2}, reportée FIGURE 10.

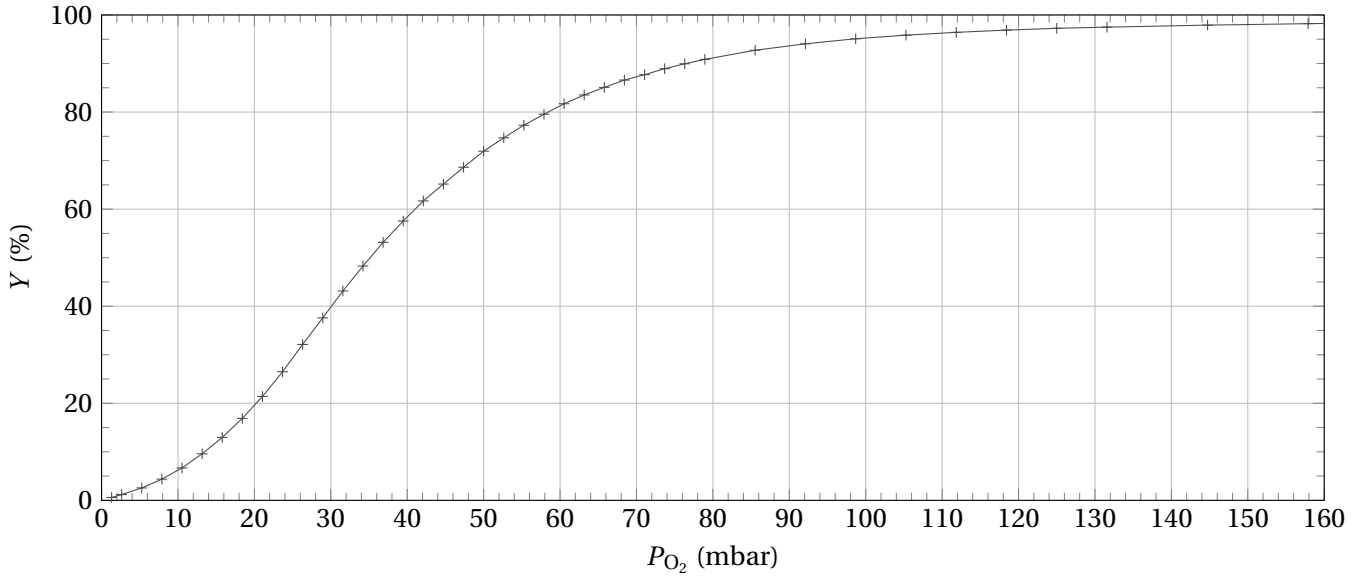


FIGURE 10 – Taux de saturation Y de l'hémoglobine en fonction de la pression partielle en O_2 (données issues de *J. W. Severinghaus Journal of Applied Physiology 1979 46 :3, 599-602*).

La pression partielle en dioxygène au niveau des poumons est en moyenne de 130 mbar, alors que celle au niveau des muscles est de 30 mbar.

Q52. Déterminer la fraction de dioxygène capté au niveau des poumons que l'hémoglobine libère au niveau des muscles, en %.

L'hémoglobine est en moyenne à une concentration en masse dans le sang de $160\,\mathrm{g \cdot L^{-1}}$.

Q53. Calculer la concentration en quantité de matière moyenne en dioxygène fixé à l'hémoglobine du sang au niveau des poumons.

Q54. Calculer la concentration qui serait observée en l'absence d'hémoglobine, c'est-à-dire en tenant compte seulement de sa dissolution dans le sang au niveau des poumons. **Commenter** par rapport à la valeur précédemment obtenue.

La forme particulière de la courbe de saturation de l'hémoglobine FIGURE 10 met en évidence son rôle dans le transport du dioxygène des poumons vers les muscles. Afin de l'interpréter, plusieurs modèles ont été proposés. L'un des premiers a été le modèle de Hill, que l'on étudie dans la suite. On adopte les notations suivantes :

— Hb désigne la forme non oxygénée,

— $Hb(O_2)_n$ désigne la forme partiellement oxygénée avec n le nombre moyen de molécules de dioxygène fixées par molécule d'hémoglobine.

Q55. Préciser dans quel intervalle se situe la valeur de n.

Le modèle de Hill considère un unique équilibre de dissociation de l'hémoglobine oxygénée sous la forme suivante :

$$Hb(O_2)_n(aq) = Hb(aq) + nO_2(aq)$$

La constante thermodynamique de cet équilibre est notée K.
Le taux de saturation Y de l'hémoglobine s'exprime par :

$$Y = \frac{[\mathrm{Hb(O_2)}_n]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{Hb(O_2)}_n]_{\mathrm{eq}} + [\mathrm{Hb}]_{\mathrm{eq}}}$$

Q56. En supposant que l'équilibre de dissociation est établi, **montrer** la relation suivante :

$$\frac{1-Y}{Y} = K\left(\frac{c^\circ}{[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{eq}}}\right)^n \qquad \text{où} \quad c^\circ = 1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Q57. En déduire que la relation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\log\left(\frac{Y}{1-Y}\right) = \mathrm{p}K_D + n\log(P_{\mathrm{O_2}})$$

On exprimera la constante $\mathrm{p}K_D$ en fonction de K, n, c°, et de la constante de Henry du dioxygène $k_{H,\mathrm{O_2}}$.

Le modèle peut être exploité grâce à la représentation graphique de $\log\left(\frac{Y}{1-Y}\right)$ en fonction de $\log(P_{\mathrm{O_2}})$, appelée courbe de Hill.

Q58. Préciser l'allure attendue pour cette courbe dans le modèle de Hill.

Afin de confronter le modèle aux données expérimentales, la FIGURE 11 présente le tracé de la courbe de Hill correspondant aux mesures de saturation de la FIGURE 10 (pour des pressions partielles en dioxygène jusqu'à 100 mbar).

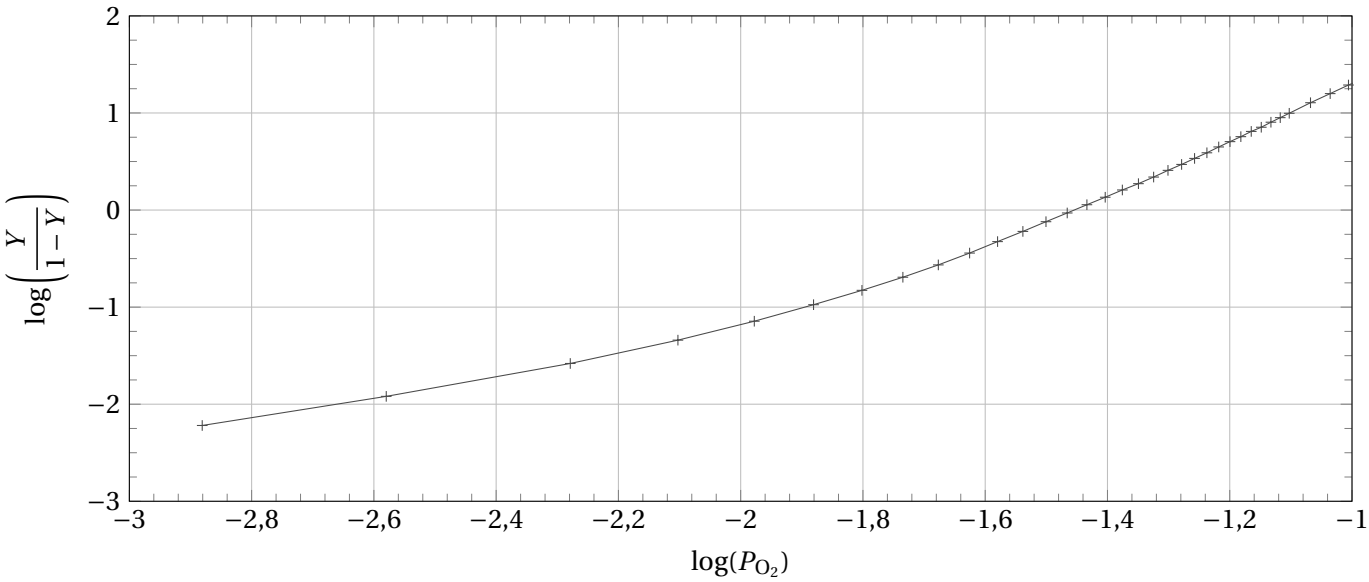


FIGURE 11 – Courbe de Hill pour l'hémoglobine (pour des pressions partielles en dioxygène $P_{\mathrm{O_2}}$ en bar).

La courbe de Hill expérimentale peut être ici approximativement décomposée en deux portions affines, correspondant respectivement aux domaines de basse et haute pression partielle en dioxygène.

Q59. Déterminer graphiquement sur la FIGURE 11 une estimation de la valeur de $\log(P_{O_2})$ délimitant les deux domaines.

Q60. La valeur de n dans le domaine des basses pressions est approximativement de 1. **Déterminer** graphiquement la valeur de $\mathrm{p}K_D$ puis celle de K_D dans ce domaine. On précise que $\mathrm{p}K_D = -\log(K_D)$.

Q61. Déterminer graphiquement la valeur de n dans le domaine des hautes pressions, puis la valeur de K_D.

Q62. Comparer les valeurs de n obtenues aux domaines de basses et hautes pressions et **commenter** en lien avec l'efficacité du transport de dioxygène par l'hémoglobine entre les poumons et les muscles.

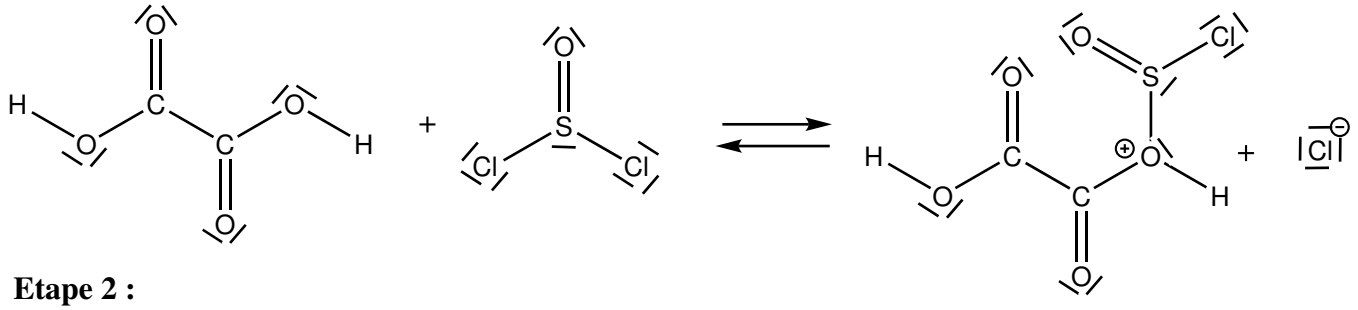
Q63. Calculer la valeur de la constante K pour chacun des deux domaines, et **déterminer** comment évolue l'affinité de l'hémoglobine pour le dioxygène suivant la teneur du milieu en dioxygène.

Q64. Expliquer pourquoi le modèle de Hill, considérant un unique équilibre de fixation du dioxygène, n'est pas totalement suffisant pour rendre compte des observations expérimentales.

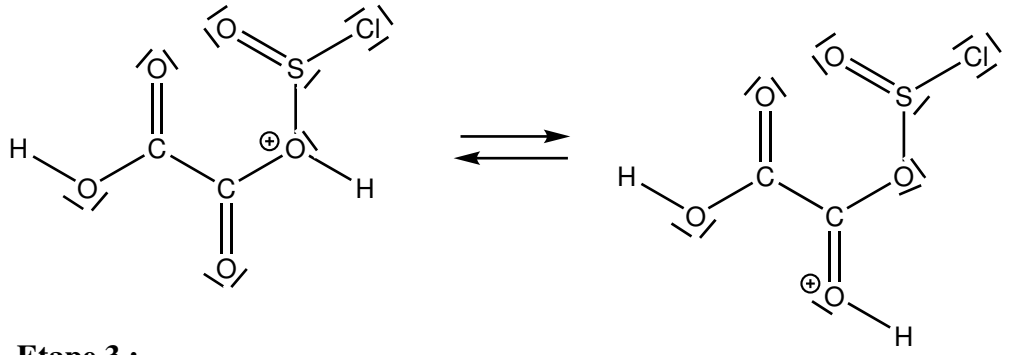
IMPRIMERIE NATIONALE – 26 0416 – D'après documents fournis

Annexe- À RENDRE AVEC LA COPIE

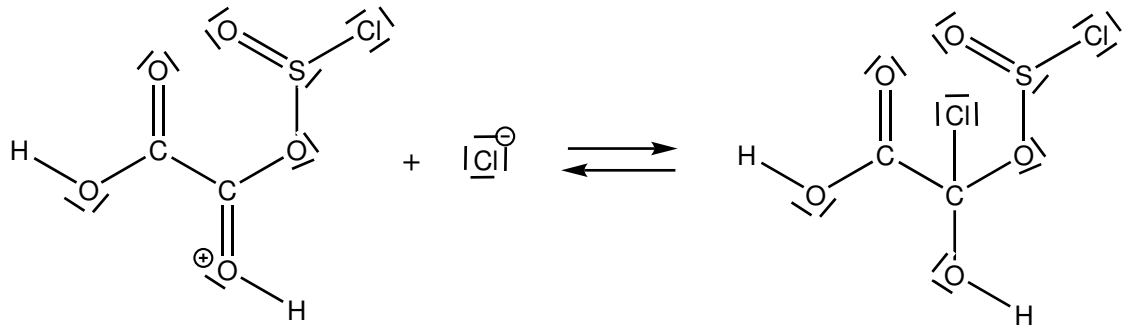
Etape 1 :



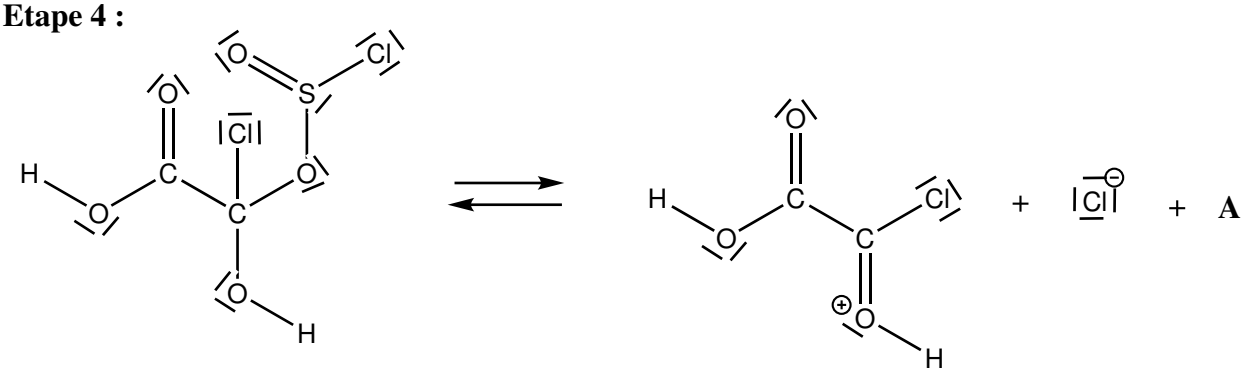
Etape 2 :



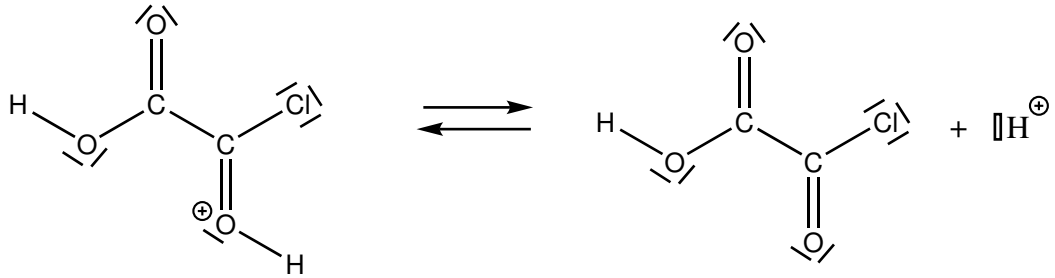
Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :



Ce mécanisme réactionnel a lieu ensuite une seconde fois sur la seconde fonction acide carboxylique.

Modèle CCYC : ©DNE

NOM DE FAMILLE (naissance) **:**
(en majuscules)

PRENOM :
(en majuscules)

N° candidat :

N° d'inscription :

(Les numéros figurent sur la convocation, si besoin demander à un surveillant.)

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Né(e) le : / /

1.2