

SESSION 2007

SECOND CONCOURS
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

CHIMIE-PHYSIQUE

Durée : 4 heures

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

Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail.

Aucun échange n'est permis entre les candidats.

L'énoncé comporte 12 pages.

L'épreuve comporte deux parties (Chimie et physique) indépendantes.

Tournez la page S.V.P.

Chimie

1 Aspects physico-chimiques de la formation des cavités souterraines

On se propose dans cette partie de comprendre l'un des mécanismes de formation des gouffres et cavités souterraines dans un massif calcaire. Le calcaire est principalement formé de carbonate de calcium : la calcite $\text{CaCO}_3(\text{s})$. L'un des mécanismes d'érosion des sols et de formation des cavités en milieu calcaire est la dissolution de la calcite par l'eau de pluie. Le calcaire, légèrement soluble dans l'eau pure, l'est beaucoup plus si l'acidité de la solution augmente. D'autre part l'acidité de l'eau dans ce type de milieu naturel dépend largement de la teneur en dioxyde de carbone CO_2 dissous. Pour comprendre le mécanisme de formation des cavités, nous allons étudier les échanges de matière en CO_2 à l'interface eau - atmosphère puis ceux en ions Ca^{2+} et CO_2 à l'interface eau - roche.

Données : $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$

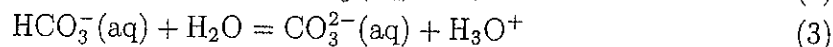
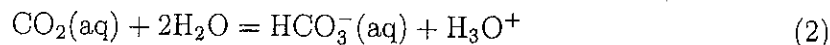
1.1 Échanges de dioxyde de carbone à l'interface eau-atmosphère

On considère l'équation de la réaction chimique (1) entre le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse : $\text{CO}_2(\text{gaz})$ et le dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse $\text{CO}_2(\text{aq})$.



Lorsque le système décrit par la réaction (1) est à l'équilibre, la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$, $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, est reliée à la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{gaz})$, $P_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$, par la relation $[\text{CO}_2(\text{aq})] = k P_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$ où k est une constante : $k = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

1. Actuellement la pression partielle moyenne en $\text{CO}_2(\text{gaz})$ dans l'atmosphère est évaluée à $3 \times 10^{-4} \text{ bar}$.
 - (a) Commenter cette valeur en la comparant à d'autres valeurs pertinentes.
 - (b) Que pensez-vous de son évolution au cours des dernières décennies ?
2. En déduire la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans une solution aqueuse initialement pure en équilibre avec cette atmosphère.
3. Le dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse se comporte comme un "diacide" et met ainsi en jeu les deux réactions chimiques (2) et (3) dont les équations sont les suivantes :



- (a) Donner les schémas de Lewis des molécules suivantes : CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} .
- (b) i. Rappeler la définition d'un acide de Brønsted. Justifier le terme de "diacide" utilisé pour caractériser les propriétés du dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse.
- ii. Comment qualifier l'ion HCO_3^- ?
- (c) Donner, lorsque le système chimique décrit par les réactions (2) et (3) est à l'équilibre, les expressions des constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} relatives aux réactions (2) et (3) en fonction des concentrations à l'équilibre des différentes espèces en solution.
- (d) L'objet de ce paragraphe est de déterminer les valeurs associées à ces deux constantes d'acidité. Pour cela, on effectue le dosage de 10 mL de Na_2CO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie et la courbe $\text{pH} = f(V)$, où V est le volume de la solution d'acide versé, est présentée Figure 1. Sur cette figure, sont également représentées les pourcentages de chacune des espèces carbonées lorsque le pH varie.

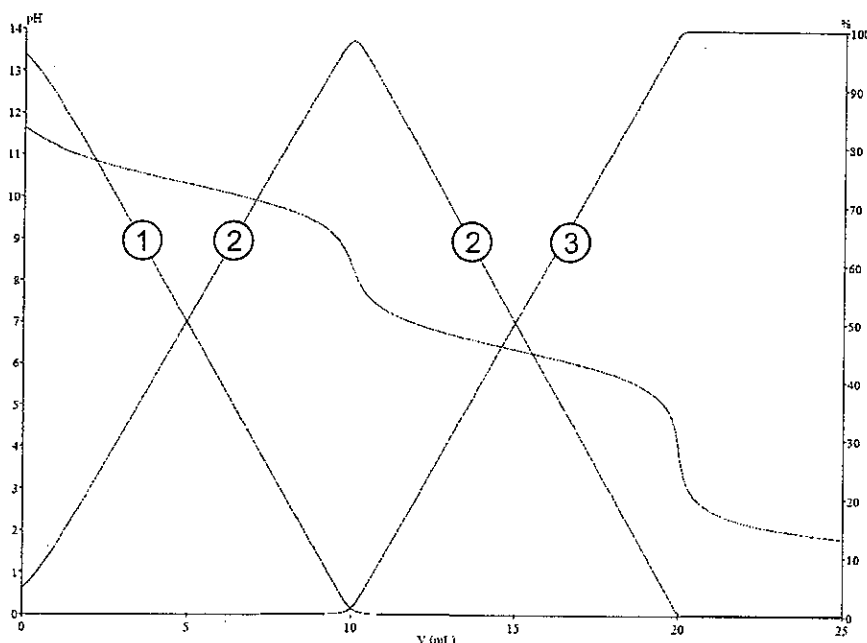


FIG. 1 – Dosage de 10 mL de Na_2CO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- i. Attribuer les courbes aux différentes espèces carbonées.
- ii. Donner les équations bilans associées aux réactions de dosage.
- iii. Déterminer les volumes équivalents V_1 et V_2 en détaillant la méthode utilisée.

- iv. À l'aide de points bien choisis sur le graphe, déterminer les constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} . Justifier la réponse.
- (e) i. Construire le diagramme de prédominance des espèces étudiées : $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ en fonction du pH (On donne $\text{p}K_{A1} = 6,4$ et $\text{p}K_{A2} = 10,3$).
- ii. Une eau initialement pure est en équilibre avec une atmosphère qui contient du dioxyde de carbone à la pression partielle de 3×10^{-4} bar. Déterminer le pH de la solution. En déduire les concentrations à l'équilibre de tous les ions présents dans cette solution.
4. Dans les sols, la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{gaz})$ peut être très supérieure et atteindre 0,1 bar. Ces fortes teneurs résultent de l'activité des plantes, des microorganismes du sol et surtout de la décomposition de la matière organique. Ainsi l'eau qui "percole" dans le sol s'enrichit en $\text{CO}_2(\text{aq})$. La courbe de la Figure 2 donne le pH d'une solution aqueuse initialement pure en équilibre avec une atmosphère contenant du dioxyde de carbone, en fonction de la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{gaz})$: $P_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$.

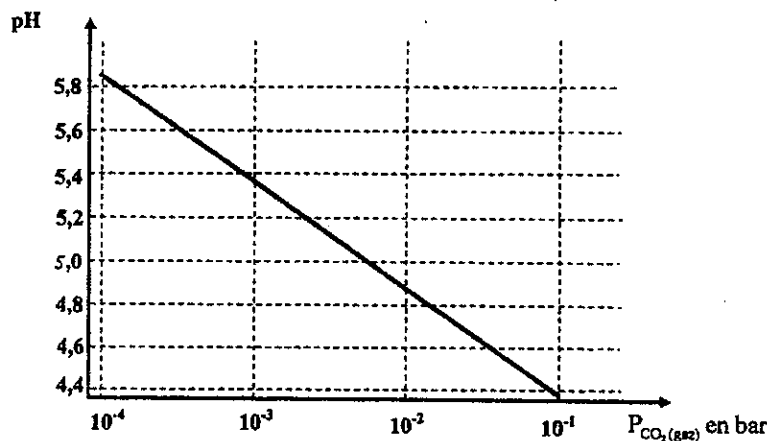
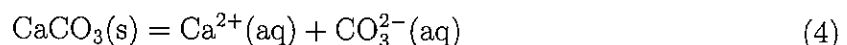


FIG. 2 -

Décrire l'évolution, en fonction de la profondeur, de l'acidité de l'eau qui "percole" dans ce type de sols.

1.2 Dissolution de la roche calcaire

Pour modéliser la dissolution de la roche calcaire essentiellement constituée par de la calcite ou carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, il convient d'ajouter aux trois réactions chimiques précédentes une dernière (4) associée à la dissolution de la calcite :



Les réactions chimiques (1), (2), (3) et (4) forment un "système couplé" complexe qui permet de rendre compte de manière satisfaisante du processus de dissolution des roches

calcaires. Lorsque le système chimique (4) est à l'équilibre, la solution est dite saturée. La solubilité s du carbonate de calcium est la masse maximale que l'on peut dissoudre par litre d'eau ; elle s'exprime en g.L^{-1} .

1.2.1 Dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s})$

On note K_s la constante d'équilibre de la réaction (4) : $\text{p}K_s = -\log(K_s) = 8,3$ à 25°C .

1. Donner l'expression de K_s en fonction des concentrations des espèces étudiées.
2. En déduire la valeur de la solubilité s du carbonate de calcium dans l'eau sans tenir compte des propriétés basiques des ions CO_3^{2-} . Conclure.
3. On tient désormais compte des propriétés basiques des ions carbonates. La solubilité de CaCO_3 dépend du pH. Démontrer la relation suivante :

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} \right) (M(\text{CaCO}_3))^2 \quad (5)$$

4. Étudier et tracer l'évolution de $\text{p}s = -\log(s)$ en fonction du pH. Pour chaque valeur de pH, on ne considèrera que l'espèce soluble prépondérante. La courbe se réduit alors à une succession de segments de droite dont on donnera l'équation.
5. En déduire l'influence de la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{gaz})$ sur la solubilité de la calcite.
6. A l'issue de leur traversée des couches calcaires, le carbonate de calcium et le dioxyde de carbone se sont transformés en une espèce chimique dissoute dans les eaux de ruissellement. Quelle est cette espèce ?
7. En déduire l'équation bilan de la réaction (6) de dissolution du carbonate de calcium. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.
8. Décrire qualitativement un processus de dissolution possible des roches calcaires. On s'aidera des résultats des questions précédentes.

1.2.2 Formations de concrétions

On observe fréquemment dans les cavités et grottes des régions calcaires des concrétions de formes diverses comme les stalactites et les stalagmites. La Figure 3 montre une photo de telles concrétions dans une grotte du massif du Jura.

Les eaux de ruissellement, saturées en carbonate de calcium et très riches en $\text{CO}_2(\text{aq})$ après un trajet "sous pression" dans les fractures du massif calcaire, s'écoulent en goutte à goutte de la voûte d'une cavité et restituent alors au milieu une partie du carbonate de calcium dissous.

A l'aide de la Figure 3, proposer une explication à la formation de telles concrétions.



FIG. 3 – Concrétions (Grottes d'Osselle dans le Doubs)

1.2.3 Évaluation de la durée de formation d'une cavité dans un massif calcaire

On désire, dans cette partie, faire une évaluation de la durée typique nécessaire au développement d'une cavité dans une région calcaire.

On suppose pour cela que dans la région étudiée, le Jura par exemple, la solubilité en CaCO_3 est de l'ordre de 200 mg.L^{-1} , que la pluviosité annuelle est de l'ordre de 1200 mm par m^2 par an et qu'en raison de l'évaporation et de la transpiration des végétaux seulement 70 % des précipitations participent à l'écoulement des eaux.

1. Évaluer pour 1 m^2 de surface au sol la masse maximale de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ que l'on peut dissoudre en une année.
2. Connaissant la masse volumique ρ_c de la calcite : $\rho_c = 2600 \text{ kg.m}^{-3}$, calculer le volume de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dissous par an toujours pour 1 m^2 de surface.
3. En déduire l'épaisseur de roche qui disparaît en une année. Cette grandeur est appelée "ablation" par les géologues, elle s'exprime en mm/an .
4. Évaluer enfin la durée nécessaire à la formation de cavités de l'ordre du mètre en ne prenant en compte que ce processus.
5. Que pensez-vous de cette durée à l'échelle des temps géologiques ?

2 Dosage du calcaire actif d'un sol

On se propose de déterminer le teneur d'un sol en ions calcium Ca^{2+} , constituants du calcaire actif (fraction fine du calcaire total présent dans la terre étudiée). On met en jeu le protocole expérimental suivant. Dans un bécher, contenant un barreau aimanté et placé sur un agitateur magnétique, on verse 2 g de terre fine et $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) de concentration $c_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Après une longue agitation, les ions Ca^{2+} du calcium actif sont précipités sous forme d'oxalate de calcium :



1. Les ions oxalate excédentaires vont être dosés. Pour cela, il faut séparer la solution résiduelle, contenant des ions, de la partie solide. Comment faut-il opérer ? Quel matériel utilisez-vous pour réaliser cette séparation ?
2. La solution obtenue est placée dans un erlenmeyer ; on lui ajoute quelques mL d'un acide concentré. On dose alors les ions oxalate présents par une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $c_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction étant lente à température ambiante, le contenu de l'erlenmeyer est chauffé à 60°C .
 - (a) Pourquoi est-il nécessaire d'acidifier la solution avant le dosage ? Quelle précaution faut-il prendre dans le choix de l'acide utilisé ?
 - (b) Quelle verrerie utilise-t-on pour verser la solution de permanganate de potassium ?
 - (c) Comment observe-t-on l'équivalence ?
3. (a) Écrire l'équation bilan de la réaction qui s'effectue entre les ions oxalate et permanganate. On donne les deux couples en présence : MnO_4^-/Mn^{2+} et $CO_2/C_2O_4^{2-}$
 - (b) On observe l'équivalence pour un volume de solution de permanganate égal à $V_{eq1} = 20 \text{ mL}$.
 - i. Déterminer la quantité d'ions oxalate dosés.
 - ii. En déduire la quantité d'ions calcium présents dans les 2 g de terre analysée.
 - (c) Calculer la teneur du sol en calcaire actif (masse de carbonate de calcium dans 100 g de terre).

Physique

Action mécanique de la lumière

3 Conception de voiles solaires

Une voile solaire ou photovoile est un dispositif de propulsion utilisant la pression de radiation émise par les étoiles pour se déplacer dans l'espace à la manière d'un voilier. La pression de radiation est la pression produite par les photons qui viennent la percuter. A la manière d'un bateau à voile, utilisant la force de l'eau et du vent, un engin spatial à voile solaire peut utiliser la force gravitationnelle et la force de poussée photonique pour naviguer dans l'espace.

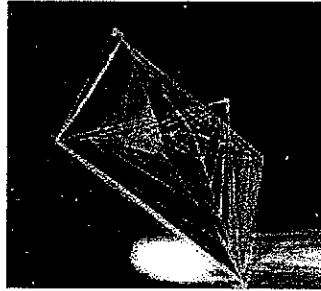


FIG. 4 – Etude d'une voile solaire par la NASA.

3.1 Pression de radiation

Un corps massif animé d'une vitesse \vec{v} par rapport à un référentiel possède dans celui-ci une quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$. Une particule sans masse comme un photon possède une caractéristique p s'exprimant dans la même unité qui se nomme l'impulsion. On rappelle que la lumière peut être décrite comme un flux de photons se propageant à la vitesse de la lumière c ($c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$). L'énergie E et la quantité de mouvement p (ou impulsion) d'un photon sont données par les relations de de Broglie :

$$p = h/\lambda \quad (7)$$

$$E = h\nu \quad (8)$$

où λ et ν désignent respectivement la longueur d'onde et la fréquence du rayonnement et h est la constante de Planck ($h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$).

Dans cette question, on considère un faisceau lumineux éclairant en incidence normale un miroir sur lequel rebondissent parfaitement les photons (choc élastique)(Figure 5). Le miroir modélise la voile solaire ; on considère par conséquent que celui-ci flotte dans le vide. On note \vec{u}_z le vecteur unitaire parallèle à l'axe de propagation de la lumière.

1. (a) On considère un seul photon. Calculer en fonction de h et λ la variation de sa quantité de mouvement $\Delta \vec{p}$ pendant le choc avec le miroir.

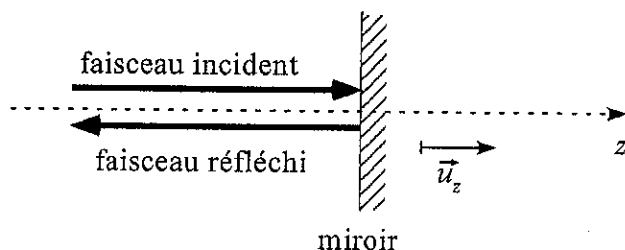


FIG. 5 -

- (b) Que dire de la quantité de mouvement du système {photon + miroir} ? En déduire la variation $\Delta \vec{p}_m$ de la quantité de mouvement du miroir pendant le choc avec le miroir.
- (c) On considère à présent l'ensemble des photons du faisceau lumineux. Soit Φ le nombre de photons émis par seconde par la source. Calculer, à l'aide des questions précédentes, la quantité de mouvement élémentaire $d\vec{p}_m$ transmise au miroir durant dt . En déduire la force \vec{F} exercée par le rayonnement sur le miroir ou force de pression de radiation.
2. (a) Plutôt que de parler en flux de photons, on caractérise fréquemment une source lumineuse par sa puissance P , c'est-à-dire l'énergie émise par cette source lumineuse par unité de temps. Exprimer la puissance P du faisceau incident en fonction de h , λ , c et Φ .
- (b) En déduire l'expression de la force de pression de radiation :

$$\vec{F} = \frac{2P}{c} \vec{u}_z \quad (9)$$

3.2 Usage macroscopique

1. Le soleil émet un rayonnement de longueur d'onde centrée sur 500 nm et de puissance totale $3,9 \times 10^{26}$ W. En déduire la force de pression de radiation F_0 subie par une voile solaire carrée de 500 m de côté située à une distance $R = R_0$ du Soleil ($R_0 = 150 \times 10^6$ km est le rayon de l'orbite terrestre). Calculer F_0 .
2. On suppose que la voile solaire parcourt la distance de la Terre à la Lune en restant toujours face au Soleil, et on néglige l'effet de l'ombre de la Terre ou de la Lune ainsi que leur attraction gravitationnelle sur la voile. Écrire le principe fondamental de la dynamique pour la voile. On introduira la masse m de la voile.
3. Intégrer l'équation précédente et en déduire le temps t mis par la voile pour parcourir la distance Terre-Lune en fonction de F_0 , m et d , où $d = 380 \times 10^3$ km est la distance Terre-Lune.
4. Faire l'application numérique pour une voile de 1 tonne. Conclure.

4 Manipulation de molécules biologiques par pince optique

La technique de pince optique est devenue un outil très efficace pour la manipulation des objets biologiques (virus, protéines, ADN,...) et pour la mesure des forces en biologie (notamment sur les moteurs moléculaires). Ces mesures sont d'habitude effectuées en piégeant des billes de taille micrométrique auxquelles les objets biologiques sont attachés. La pince optique est constituée par un faisceau de lumière laser focalisé en un point C, centre du piège optique ($x=0$) (Figure 6). Ce point de focalisation de la lumière se comporte comme un piège pour des objets de taille allant de quelques microns jusqu'à la dizaine de nanomètres.

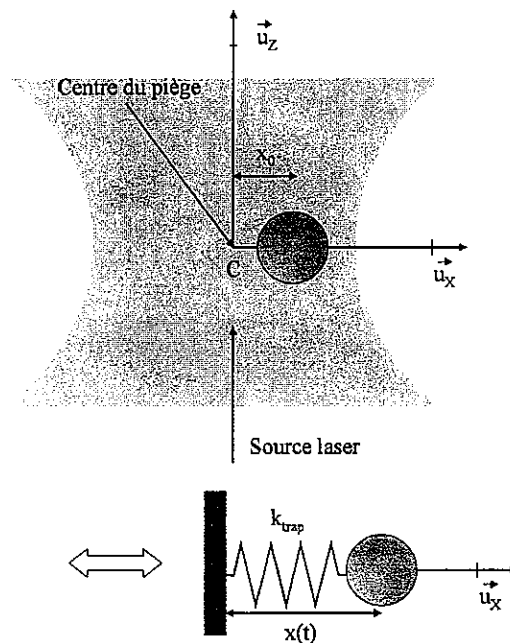


FIG. 6 -

La première partie a pour but de démontrer que la force du piège optique sur une bille peut être schématisée comme celle d'un ressort de constante de raideur k_{trap} dont l'une des extrémités est fixée au centre C du piège ($x = 0$) et l'autre est attachée à la bille. La deuxième partie étudie une expérience d'étirements d'objets biologiques grâce à cette pince optique.

On note \vec{u}_z le vecteur unitaire parallèle à l'axe de propagation de la lumière et \vec{u}_x le vecteur unitaire parallèle à l'axe du ressort dirigé du centre du piège vers la bille.

4.1 Force du piège optique

On se propose d'étudier la dynamique d'une bille de rayon $R = 1 \mu\text{m}$ qui est initialement placée à $x_0 = 0,5 \mu\text{m}$ du centre du piège optique avec une vitesse nulle. On considère ainsi une bille de verre d'indice optique n placée dans un milieu d'indice n_0 éclairée par un faisceau lumineux se propageant selon l'axe z et décentré de x_0 (Figure 7).

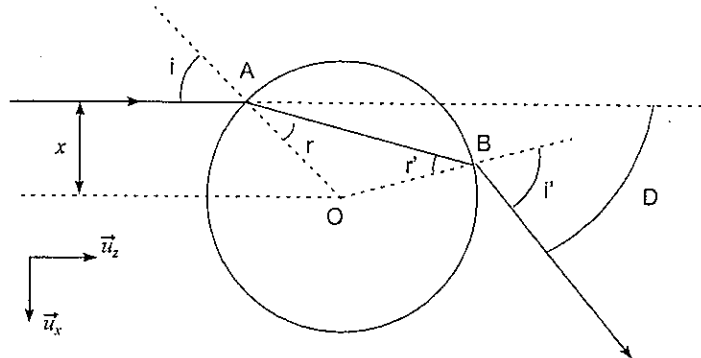


FIG. 7 -

1. On note i et r les angles d'incidence et de réfraction par rapport à la normale à la sphère au point d'impact A. Rappeler les lois de Descartes et en déduire une relation entre i et r .
2. Que dire du triangle OAB? En déduire que $r' = r$ et $i' = i$.
3. Déduire de la question précédente que la déviation du faisceau lumineux est donnée par $D = 2(i - r)$.
4. En vous inspirant de la question 3.1.b., donner l'expression de la variation de quantité de mouvement de la bille suite à la traversée d'un photon. On distinguera les deux composantes Δp_x et Δp_z .
5. En vous inspirant de la question 3.2.b., en déduire qu'un faisceau laser de puissance P attire la bille avec une force

$$\vec{F}_x = -\frac{P}{c} \sin(D) \vec{u}_x$$

6. On se place dans la limite des faibles déviations (x petit). Montrer que la force du piège optique peut se mettre sous la forme $\vec{F}_x = -k_{\text{trap}} x \vec{u}_x$, où k_{trap} est une constante dont on donnera l'expression en fonction de P , c , R et n .

Rappel : pour x petit, $\sin(x) \sim x$.

On prendra pour la suite $k_{\text{trap}} = 10^{-14} \text{ N.m}^{-1}$.

4.2 Expérience d'étirement d'objets biologiques avec une pince optique

On se propose d'étudier la dynamique de cette bille de rayon $R = 1 \mu\text{m}$ et de masse volumique $1,05 \text{ g.mL}^{-1}$ qui est initialement placée à $x_0 = 0,5 \mu\text{m}$ du centre du piège

optique avec une vitesse nulle (Figure 6). La partie 4.1. a démontré que la force du piège optique sur cette bille pouvait être schématisée comme celle d'un ressort de constante de raideur k_{trap} ($k_{\text{trap}} = 10^{-14} \text{ N.m}^{-1}$) dont l'une des extrémités est fixée au centre C du piège ($x = 0$) et l'autre est attachée à la bille.

1. Déterminer la période T_0 des oscillations du ressort. Calculer sa valeur. Sachant que le mouvement de la bille suit une équation horaire de forme : $x(t) = \alpha \cos(\frac{2\pi}{T_0}t + \varphi)$, déterminer α et φ .

On suppose désormais que la bille est plongée dans l'eau de viscosité $\eta = 1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ N.s.m}^{-2}$. La force de friction qui agit sur la bille est donnée par $\vec{F}_v = -\gamma \vec{v}$, où $\gamma = 6\pi\eta R$ d'après la loi de Stokes.

2. Écrire l'équation différentielle vérifiée par le mouvement de la bille selon l'axe x .
3. Déterminer l'équation horaire $x(t)$ de la bille dans le cas où sa masse est nulle.
4. Remplacer l'expression de $x(t)$ trouvée dans la question précédente dans le terme inertiel $F_i = ma_x$ (a_x accélération de la bille selon l'axe x) et dans le terme visqueux, F_v . En comparant ces deux termes, l'approximation de masse nulle faite précédemment est-elle réaliste ?
5. On augmente la taille de la bille, déterminer le rayon de la bille qui correspond à l'égalité des termes inertiel et visqueux.