Devoir surveillé de Sciences Physiques n°4 du 14-12-2024

— Durée : 4 heures —

Calculatrice interdite

Problème nº 1 – Les coraux marins

Banque PT 2019

Le carbonate de calcium $CaCO_{3s}$ est composé majeur des coraux marins. Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents. . . Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calciummagnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A. Abondance et propriétés de l'élément calcium

- 1. Citer et nommer les deux règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique. Le numéro atomique du calcium est Z=20.
- 2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion Ca^{2+} .

Dans un cristallisoir rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphtaleïne, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristallisoir rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux. On précise les caractéristiques de la phénolphtaleïne :

- zone de virage pH = 8 à pH = 10
- coloration forme acide: incolore
- coloration forme basique : rose
- 3. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale? Justifier votre réponse.
- 4. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale. On fera attention à écrire l'équation globale de la réaction en tenant compte de la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale. Un précipité apparaît.

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_{α} , de paramètre de maille a.

- 5. Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.
- 6. Indiquer la coordinence et établir le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_{α} . Écrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium R_{Ca} .
- 7. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_{α} . Justifier leur nombre par maille conventionnelle.
- 8. Calculer le rayon de chaque type de site interstitiel en fonction de $R_{\sf Ca}$. On donne $\sqrt{2} \simeq 1, 4$ et $\sqrt{3/2} \simeq 1, 2$. Paramètre de maille $a = 560\,{\rm pm}$ pour la structure ${\sf Ca}_{\alpha}$. Rayons métalliques : $R_{\sf Ca} \simeq 200\,{\rm pm}$ et $R_{\sf Mg} \simeq 150\,{\rm pm}$.
 - 9. Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium?

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m=12,0\,\mathrm{kg}$. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25% en masse) et des composés minéraux (25% en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $\mathsf{Ca_3}(\mathsf{PO_4})_{2_s}$ est l'unique composé minéral dans les os. On donne les masses molaires atomiques en $\mathsf{g} \cdot \mathsf{mol}^{-1}$: $\mathsf{Ca} = 40, \, \mathsf{P} = 31$ et $\mathsf{O} = 16$.

- 10. En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.
- 11. Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20% de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1 110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium?

B. Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3s}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) CaO_s et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_{2s}$. La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :

$$\mathsf{CaCO}_{3s} \rightleftarrows \mathsf{CaO}_s + \mathsf{CO}_{2qaz}$$

- 12. Expliquer que la pression d'équilibre est fixée lorsque la température de la réaction est fixée. En déduire les conditions pour qu'il y ait rupture d'équilibre.
- 13. Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H^{\circ}$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^{\circ}$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K.

Enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires S_m° standard à $1\,000\,\mathrm{K}$

| Composé | $\Delta_f H^{\circ} \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | S_m° en $\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------------|--|---|
| CaO_s | -600 | 105 |
| $CaCO_{3s}$ | -1100 | 225 |
| CO_{2gaz} | -350 | 270 |
| O_{2gaz} | 0 | 205 |

- 14. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.
- 15. Si le carbonate de calcium solide est introduit à $300\,\mathrm{K}$ dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement autoentretenue à $1\,000\,\mathrm{K}$?

À $1\,100\,\mathrm{K}$, on introduit $n=0,10\,\mathrm{mol}$ de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V. Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :

$$CaCO_{3s} \rightleftharpoons CaO_s + CO_{2qaz}$$
 $K^{\circ} = 0, 20$

- 16. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.
- 17. Dans un récipient indéformable de volume $10,0\,\mathrm{L}$, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de $1\,100\,\mathrm{K}$, on introduit $0,10\,\mathrm{mol}$ de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur? On prendra $\frac{1}{RT} \simeq 1,1 \times 10^{-4}\,\mathrm{J}^{-1} \cdot \mathrm{mol}$.
- 18. On réitère l'expérience avec un récipient de volume $V=100,0\,\mathrm{L}$. Quelle est la composition du système à l'équilibre? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur? On prendra $RT\simeq 9,1\times 10^3\,\mathrm{J\cdot mol}^{-1}$.
 - 19. Donner l'allure de la courbe de variation de pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

C. Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes. Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $CaCO_{3s}$ et un volume $V_0 = 100 \,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0, 10 \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$. L'équation de la réaction s'écrit :

$$CaCO_{3s} + 2H^{+}_{aq} \rightleftharpoons CO_{2qaz} + H_{2}O_{liq} + Ca^{2+}_{aq}$$

On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

20. Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique?

Première méthode

Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V=1,0\,\mathrm{L}$ à la température de 25 °C. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

- **21.** Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque instant t en fonction de p_{CO_2} .
- 22. Établir la relation entre l'avancement x et n_{CO_2} . Effectuer l'application numérique à $t=100\,\mathrm{s}$ afin de compléter le tableau de valeurs suivant. On prendra $\frac{1}{RT}\simeq 4\times 10^{-4}\,\mathrm{J}^{-1}\cdot\mathrm{mol}$.

Deuxième méthode

Dans une deuxième expérience, on mesure le pH de la solution afin de déterminer $[\mathsf{H}^+]_{aq}$ en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

23. Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[H^+]$ à tout instant? Établir la relation entre n_{H^+} et l'avancement x. Effectuer l'application numérique à t = 10, 0 s afin de compléter le tableau suivant :

24. Les deux méthodes sont-elles cohérentes?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus, on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à H^+ . On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k \left[\mathsf{H}^+ \right]^\alpha$$

où α est l'ordre de la réaction.

- 25. Définir la vitesse de réaction par rapport à [H⁺].
- **26.** Établir la relation entre $[\mathsf{H}^+]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0. Établir la relation suivante :

$$x = kV_0t$$

27. Établir la relation entre [H⁺] et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1. Établir la relation suivante :

$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

28. Établir la relation entre [H⁺] et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2. Établir la relation suivante :

$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

On effectue trois régressions linéaires grâce aux résultats expérimentaux ¹. On obtient les résultats qui sont rassemblés dans le tableau suivant :

| Type de régression | Équation | Coefficient \mathbb{R}^2 |
|----------------------------------|---|----------------------------|
| x = f(t) | $y = 3 \times 10^{-5} x - 3 \times 10^{-4}$ | 0,9607 |
| ln(1 - 200x) = f(t) | y = -0,0089x - 0,0322 | 0,9923 |
| $\frac{1}{0,01-2x} - 100 = f(t)$ | y = 1,4318x - 4,2973 | 0,9976 |

- 29. À l'aide des données précédentes, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.
 - 30. Que pensez-vous quant à la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan?

Problème nº 2 – Microscopie photothermique

Agrégation interne 2011

La microscopie photothermique est une technique de microscopie très récente (2003) qui permet d'étudier des objets d'une taille très inférieure aux longueurs d'onde de l'optique traditionnelle. Elle trouve des applications dans la détection de molécules biologiques. Son principe est décrit ici à travers la détection et la localisation de nanoparticules d'or dans un gel. On chauffe une nanosphère d'or plongée dans un gel à l'aide d'un laser. L'évolution de la température de la nanosphère entraîne une variation de la température du gel environnant qui provoque une variation de l'indice optique de réfraction du gel situé autour de la nanosphère. Cette variation d'indice est mise à profit dans un interféromètre. L'intensité lumineuse en sortie de l'interféromètre est alors reliée à l'écart de phase créé entre un trajet lumineux qui passe par la zone où l'indice a varié (c'est-à-dire dans l'environnement de la nanoparticule d'or) et un second trajet lumineux de référence. Le problème proposé, ici, est restreint à l'étude du profil de température autour de la nanosphère d'or chauffée.

Si l'on note $U = U(r, \theta, \varphi)$ une fonction scalaire des trois coordonnées sphériques (r, θ, φ) , on rappelle l'expression du gradient et du laplacien de U:

$$\overrightarrow{grad} U = \frac{\partial U}{\partial r} \vec{e_r} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{e_\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi} \vec{e_\varphi}$$

$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rU)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}$$

On considère une sphère d'or, de rayon $a=10\,\mathrm{nm}$, immobilisée dans un gel constitué très majoritairement d'eau, et chauffée par un faisceau laser. Le milieu 'gel) entourant la sphère est considéré comme homogène, infini et initialement à la température T_0 . On note λ et λ_m les conductivités thermiques de l'or et du milieu, exprimées en $\mathbf{W}\cdot\mathbf{m}^{-1}\cdot\mathbf{K}^{-1}$. On note C et C_m les capacités thermiques volumiques de l'or et du milieu, exprimées en $\mathbf{J}\cdot\mathbf{m}^{-3}\cdot\mathbf{K}^{-1}$. On supposera que, dans le domaine de température exploré, ces grandeurs sont indépendantes de la température. T est la température dans la nanosphère d'or alors T_m est la température dans le gel. On note $P_{abs}(t)$ la puissance totale (exprimée en \mathbf{W}) absorbée par la sphère à l'instant t, et $p_{abs}(t)$ la puissance à ce même instant par unité de volume (exprimée en $\mathbf{W}\cdot\mathbf{m}^{-3}$). Dans tout le problème, $p_{abs}(t)$ est supposée identique en tout point de la sphère. Les transferts thermiques par conduction sont décrits par le vecteur densité de flux thermique \vec{j} , défini tel que le flux thermique $\mathrm{d}\phi$ à travers une surface élémentaire orientée $\mathrm{d}\vec{S}$ est donné par : $\mathrm{d}\phi = \vec{j}\cdot\mathrm{d}\vec{S}$.

A. Équation de la chaleur

Cette équation est encore appelée : équation de diffusion thermique.

1. Établir l'équation générale de conservation de l'énergie dans le gel :

$$\operatorname{div} \vec{j}_m + C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = 0$$

- 2. Après avoir rappelé la forme générale de la loi de FOURIER de la conduction thermique, établir l'équation de diffusion thermique dans le gel.
 - 3. Montrer que l'équation de diffusion thermique dans la nanosphère d'or est donnée par :

$$C\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + p_{abs}(t)$$

^{1.} La régression linéaire est d'autant plus satisfaisante que le coefficient R^2 est proche de 1.

B. Régime permanent dans le cas d'une puissance constante

On suppose dans cette partie que la puissance absorbée par la sphère est constante au cours du temps. En conséquence, on notera dans la suite $P_{abs}(t) = P_0$ et $p_{abs}(t) = p_0$, p_0 et p_0 étant des constantes réelles positives. On se place en régime permanent, c'est-à-dire que les températures de la sphère et du gel ne dépendent pas du temps. On désire établir l'expression de la température en tout point de l'espace.

- 4. Montrer, à l'aide d'un argument simple, que les températures T_m en un point du milieu et T en un point de la sphère ne dépendent que de r, distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.
 - **5.** En déduire les deux équations différentielles vérifiées par $T_m(r)$ et T(r).
- **6.** Afin de résoudre ces équations, on propose d'effectuer les changements de variable $u_m = rT_m$ et u = rT. Déterminer les équation différentielles vérifiées par $u_m(r)$ et u(r).
 - 7. En déduire l'expression de la température $T_m(r)$ dans le gel :

$$T_m(r) = T_0 + \frac{a}{r}(T(a) - T_0)$$

où T_0 est la température du gel lorsque $r \gg a$ et T(a) est la température à la surface de la sphère, supposée continue au passage de la surface de la nanosphère.

- **8.** Déterminer T(r) en fonction de r, a, T(a) et p_0 .
- 9. En régime permanent, le vecteur densité de flux thermique \vec{j} est également continu au passage de la surface de la nanosphère. Donner une justification physique de cette continuité. En déduire, à partir des expressions de $T_m(r)$ et de T(r), l'expression de T(a) en fonction de T_0 , a, λ_m et p_0 .
 - 10. Donner l'expression de la température T(r) dans la sphère en fonction de T_0 , P_0 , r, a, λ_m , λ .
- 11. Les conductivités thermiques de l'or et du milieu sont respectivement $\lambda = 390 \,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$ et $\lambda_m = 0,6 \,\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$. En déduire que la température dans la sphère est pratiquement homogène, et égale à sa température de surface $(T(r) \simeq T(a))$.

C. Chauffage sinusoïdal de la sphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{abs}(t) = P_0 \left[1 + \cos \Omega t \right]$$

où P_0 est une constante positive. On note T(r,t) la température en un point de la sphère et $T_m(r,t)$ la température en un point du milieu, où r est la distance entre le point considéré et le centre de la sphère.

Estimation de la température de surface de la sphère

On cherche dans cette partie à estimer la température de surface de la sphère T(a,t). Comme dans la partie précédente, on suppose qu'à chaque instant la température est continue au passage de l'interface gel-or : $T(a,t) = T_m(a,t)$.

12. Établir l'équation suivante, à partir d'un bilan énergétique sur la sphère :

$$P_{abs}(t) = -4\pi a^2 \lambda \left. \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right|_{r=a^-} + 4\pi C \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\int_0^a r^2 T(r,t) \mathrm{d}r \right]$$

13. À partir de l'équation précédente, on cherche à établir une équation différentielle sur $\delta T(a,t) = T(a,t) - T_0$. Montrer que :

$$4\pi C \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\int_0^a r^2 T(r,t) \mathrm{d}r \right] = \frac{4}{3}\pi a^3 C \frac{\mathrm{d}\delta T(a,t)}{\mathrm{d}t}$$

14. En utilisant la continuité du flux thermique à travers la surface de la sphère, établir une relation entre la dérivée spatiale de T(r,t) en $r=a^-$ et la dérivée spatiale de $T_m(r,t)$ en $r=a^+$. En supposant que la variation spatiale de $T_m(r,t)$ est identique à celle du régime permanent lorsque P_{abs} est constante, exprimer la dérivée spatiale de T(r,t) en $r=a^-$ en fonction de $\delta T(a,t)$ et de a.

15. En déduire que $\delta T(a,t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{P_{abs}(t)}{4\pi\lambda_m a} = \delta T(a, t) + \tau \frac{\mathrm{d}\delta T(a, t)}{\mathrm{d}t}$$

où au est une constante homogène à un temps dont on donnera l'expression en fonction des données du problème.

- **16.** Calculer τ pour $a=10\,\mathrm{nm}$ avec les valeurs numériques suivantes $C=2,5\times10^6\,\mathrm{J\cdot m^{-3}}$ et $\lambda_m=0,6\,\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$.
- 17. Dans toute la suite, les fréquences de chauffage $\Omega/2\pi$ sont telles que $\Omega/2\pi \ll 1$ MHz. En déduire que la température de surface T(a,t) de la sphère vérifie, avec une excellente précision, la relation :

$$\delta T(a,t) = T(a,t) - T_0 = \frac{P_0}{4\pi\lambda_m a} (1 + \cos\Omega t)$$

18. Donner l'expression de l'élévation moyenne (moyenne temporelle) $\overline{\delta T}(a)$ de la température de la surface de la sphère. Faire l'application numérique, en utilisant la relation $P_0 = \sigma_{abs}I_0$, avec $\sigma_{abs} = 5 \times 10^{-12}\,\mathrm{cm}^2$ et $I_0 = 75\,\mathrm{kW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$, ainsi que $\lambda_m = 0,6\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$.

Température du gel autour de la sphère

- 19. Écrire l'équation de diffusion thermique dans le gel entourant la sphère en posant $D_m = \lambda_m/C_m$. Comment s'appelle la grandeur physique D_m ? Quelle est son unité?
- **20.** On pose $\delta T_m(r,t) = T_m(r,t) T_0$. On effectue le changement de variable $u_m(r,t) = r\delta T_m(r,t)$. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par $u_m(r,t)$.
 - 21. Vérifier que cette équation admet comme solution :

$$\tilde{u}_m(r,t) = U \left[1 + \exp{-\frac{r-a}{r_{th}}} \cos{\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right)} \right]$$

où U est une constante et r_{th} est une longueur qui caractérise la profondeur de pénétration de l'onde thermique, dont on donnera l'expression en fonction de D_m et de Ω .

- **22.** Calculer r_{th} à partir des valeurs $\lambda_m = 0.6 \,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1},\, C_m = 4.2 \times 10^6 \,\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ et $\Omega/2\pi = 700 \,\mathrm{kHz}$. Comparer r_{th} au rayon a de la nanosphère. Conclusion?
- **23.** Établir l'expression de la température $T_m(r,t)$ dans le gel autour de la sphère en fonction de T_0 , r, Ωt , P_0 , λ_m , a et r_{th} . On admettra que les solutions de l'équation de diffusion thermique sont de la forme $T_m(r,t) = T_0 + \tilde{u}_m(r,t)/r$, où $\tilde{u}_m(r,t)$ est donné par l'équation de la question **21.**
- **24.** Calculer, en fonction des données du problème, l'élévation moyenne $\overline{\delta T}_m = \langle T_m(r,t) T_0 \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon $r_{th} \gg a$ autour de la nanoparticule (moyenne effectuée sur le temps puis sur le volume de la sphère de rayon r_{th}). L'exprimer en fonction de a, r_{th} , et $\overline{\delta T}(a)$, élévation moyenne de la température de la surface de la sphère.
- 25. Évaluer numériquement $\overline{\delta T}_m$. Ces nanosphères d'or chauffées ont été proposées comme sondes destinées à observer le mouvement d'assemblages moléculaires en milieu cellulaire vivant. Pensez-vous que l'augmentation de température due au chauffage des sphères puisse nuire à ces expériences, à la lumière de la valeur numérique de $\overline{\delta T}_m$?