SESSION 2008

SECOND CONCOURS ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

CHIMIE - PHYSIQUE

Durée: 4 heures

Ce sujet est constitué de trois parties totalement indépendantes qui peuvent être traitées séparément.

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 9 pages.

I. Oxymétrie de pouls

Une personne est dite en hypoxémie lorsque la quantité d'oxygène transportée par son sang est insuffisante. Ceci se produit fréquemment chez les patients hospitalisés en réanimation. Les effets délétères de l'hypoxémie ont été démontrés, notamment sur le système cardiovasculaire. Sa détection précoce est donc primordiale.

Cependant, il est difficile de reconnaître l'hypoxémie à l'œil, et un prélèvement sanguin avec dosage des gaz du sang a longtemps été la seule méthode permettant d'évaluer la quantité d'oxygène dans le sang. Depuis les années 1980, une nouvelle méthode non-invasive est apparue, l'oxymétrie de pouls. Le but de ce problème est d'en comprendre le fonctionnement.

Dans le sang, l'oxygène n'existe pas sous forme libre, mais se combine avec la déoxy-hémoglobine Hb pour former l'oxy-hémoglobine HbO_2 , selon l'équilibre

$$Hb + O_2 \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} HbO_2$$

La technique d'oxymétrie de pouls cherche à déterminer la saturation artérielle en oxygène (SaO_2) , c'est à dire la fraction de l'hémoglobine totale qui est combinée à du dioxygène. Ce rapport est déterminé par spectrophotométrie, en exploitant la différence entre les spectres d'absorption de Hb et HbO_2 .

- Enoncer la loi de Beer-Lambert reliant pour une longueur d'onde λ l'absorbance A(λ) à la concentration c de l'espèce absorbante, à son coefficient d'extinction molaire ε(λ) et aux propriétés de la cuve. Définir chaque terme et en préciser l'unité.
- 2. Dans le cas du sang, les deux espèces Hb et HbO_2 absorbent la lumière, avec des coefficients d'extinction différents ε_A et ε_B . Ré-écrire la loi de Beer Lambert dans le cas d'un mélange de Hb et HbO_2 de concentrations respectives c_A et c_B .
- 3. Exprimer la saturation artérielle en oxygène (SaO₂) en fonction de c_A et c_B .
- 4. Les coefficients d'extinction différents ε_A et ε_B sont connus. Cependant, une mesure unique par spectrophotométrie réalisée sur le mélange Hb/HbO₂ ne permet pas de déterminer la SaO₂. Expliquer pourquoi.

- 5. La solution réside dans la mesure de l'absorbance à deux longueurs d'onde différentes: A_1 à λ_1 =700 nm et A_2 à λ_2 =900 nm. Dans quel domaine spectral se situe chacune de ces longueurs d'onde ?
- 6. Les coefficients d'extinction ε_A et ε_B changent avec la longueur d'onde et sont notés respectivement ε_{A1}, ε_{A2}, ε_{B1} et ε_{B2}. A partir des spectres de Hb et HbO₂ donnés figure 1, déterminer les valeurs approchées de ε_{A1}, ε_{A2}, ε_{B1} et ε_{B2}.
- 7. Montrer que le rapport des absorbances A_1/A_2 ne dépend que des coefficients d'extinction ε_{A1} , ε_{A2} , ε_{B1} et ε_{B2} et de SaO₂.
- 8. Quelle est la valeur prévue pour le rapport des absorbances A_1/A_2 dans les cas suivants: SaO₂=0, SaO₂=0,5, SaO₂=1? Justifier les valeurs trouvées dans les cas SaO₂=0 et SaO₂=1.
- 9. Pratiquement, un appareil de mesure de l'oxymétrie se présente sous la forme de deux petits émetteurs lumineux et d'un photodétecteur, qui sont placés de part et d'autre d'un doigt ou du lobe de l'oreille. Le photodétecteur mesure l'intensité lumineuse transmise à travers le corps. Cependant, aux longueurs d'onde utilisées λ₁ et λ₂, d'autres composés absorbent également, tels que la peau ou les tissus. Pour isoler l'absorption due à Hb et HbO₂ artériels, on tire parti du fait qu'à chaque battement cardiaque, les artères se dilatent momentanément, augmentant ainsi le volume du sang traversé par le rayon lumineux. L'absorption de Hb et HbO₂ est donc oscillante, alors que l'absorption des autres composés est constante. On suppose que l'absorbance totale peut donc s'écrire comme

$$A(\lambda,t) = \frac{1 + \cos(\omega t)}{2} A_{Hb/HbO_2}(\lambda) + A_{statique}(\lambda)$$

où $A_{Hb/HbO2}(\lambda)$ est l'absorbance déterminée à la question 2, $A_{statique}(\lambda)$ l'absorbance de la peau et des tissus, et ω la pulsation cardiaque. Expliquer pourquoi cette technique est appelée "oxymétrie de pouls".

- 10. Dessiner l'allure de l'absorbance au cours du temps à une longueur d'onde donnée; indiquer $A_{statique}(\lambda)$ et $A_{Hb/HbO2}(\lambda)$.
- 11. Donner la valeur du maximum et du minimum de $A(\lambda,t)$ à une longueur d'onde donnée.
- 12. On réalise la mesure de $A(\lambda,t)$ aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Comment peut-on en déduire la SaO₂?
- 13. Un patient est anémié, c'est à dire que sa concentration totale en hémoglobine est anormalement basse. L'oxymètre de pouls donne-t-il une mesure satisfaisante de sa saturation en oxygène ?

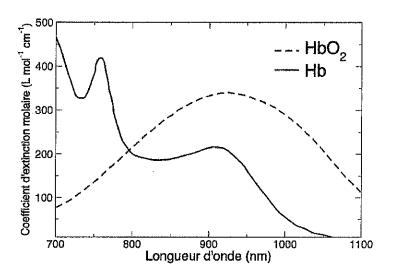


Figure 1. Coefficients d'extinction molaire de Hb et HbO_2 en fonction de la longueur d'onde.

II. Régulation de l'acidité du sang

Le pH du sang humain varie dans un domaine très étroit autour de pH=7,4: si le pH du sang sort de l'intervalle 7 – 7,8, des dommages cellulaires irréversibles sont provoqués. Le sang contient donc un système de tampons particulièrement efficaces, dont le principal composant est le dioxyde de carbone CO₂ et les espèces qui en dérivent. Ce tampon a la particularité d'être en équilibre avec le dioxyde de carbone de l'air expiré grâce aux échanges dans les alvéoles pulmonaires. Le but de ce problème est d'étudier la réponse du milieu sanguin à une perturbation acido-basique.

L'équilibre entre le CO2 présent en phase gazeuse et l'acide carbonique H2CO3 est

$$CO_{2(g)} + H_2O = H_2CO_3$$
 $K_1 = \frac{\frac{C_{H_2CO_3}}{c^0}}{\frac{p_{CO_2}}{p^0}} = 2,25 \cdot 10^{-2}$

où p^0 est la pression standard $p^0 = 1$ bar, c^0 est la concentration standard $c^0 = 1$ mol·L⁻¹, $C_{H_2CO_3}$ est la concentration en acide carbonique en solution et p_{CO_2} est la pression partielle en CO₂ dans l'air expiré.

1. L'acide carbonique est en équilibre acido-basique avec d'autres espèces en solution à travers les couples H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} , dont les constantes d'acidité sont respectivement $K_2 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ et $K_3 = 5.6 \cdot 10^{-11}$. Ecrire les équations bilans de ces deux couples.

- 2. Pour chaque espèce carbonatée H_2CO_3 , HCO_3 , et CO_3 , écrire une structure de Lewis en indiquant tous les doublets non liants. On rappelle les numéros atomiques: $Z_0=8$, $Z_c=6$, $Z_H=1$.
- 3. Chez un sujet sain, la pression partielle en CO₂ p_{CO2} dans l'air expiré est d'environ 53 mbar, et le pH sanguin de 7,4. Calculer la concentration des différentes espèces carbonatées. Indiquer quelle est l'espèce majoritaire.
- 4. A la suite d'un exercice musculaire violent, l'organisme d'un sportif produit de l'acide lactique noté AH à raison de 2·10⁻³ moles par litre de sang. L'acide lactique est l'acide 2-hydroxy-propanoïque. Ecrire la formule développée de l'acide lactique.
- 5. Nommer les deux fonctions chimiques présentes dans l'acide lactique.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide lactique et l'espèce carbonatée prédominante à pH=7,4.
- 7. Le pK_A de l'acide lactique est de 3,9. Justifier que la réaction peut être considérée totale.
- 8. En supposant qu'on empêche les échanges gazeux pulmonaires, et que le sang est donc un système fermé où la concentration totale en espèces carbonatées est constante, calculer la valeur du pH sanguin après l'effort. Commenter.
- 9. En fait, le pouvoir tampon des espèces carbonatées vient du fait qu'à travers la respiration, les échanges gazeux permettent de réguler la concentration en espèces carbonatées dissoutes dans le sang. Ce système tampon est dit ouvert. En cas d'acidification du sang, l'acide H₂CO₃ en excès est donc éliminé par voie respiratoire. Pour une pression partielle p_{CO₂} de 53 mbar, recalculer le pH sanguin du sportif précédent. Commenter.

III. La Tour Eiffel

Ce qui rend la Tour Eiffel immédiatement reconnaissable est sans doute, plus encore que sa hauteur, sa forme élancée si caractéristique. Ce profil particulier a été choisi par Gustave Eiffel afin de supporter l'énorme poids de la construction, mais surtout de résister à la force du vent qui pourrait faire basculer la tour. Le but de ce problème est dans la partie A de retrouver à partir des écrits de Gustave Eiffel une équation approchée décrivant le profil de la tour, et dans la partie B de calculer quelle vitesse de vent la Tour Eiffel peut supporter. Ces parties sont indépendantes, et la partie A est plus ardue que la partie B.

Partie A. Profil de la Tour Eiffel

La figure 2 représente la Tour Eiffel vue de profil. On définit le repère (Ox,Oy) où l'origine O est quelconque, l'axe Ox est orienté verticalement du sommet de la tour vers sa base et l'axe Oy est horizontal. Le sommet de la tour est situé à la hauteur x_5 . On note f(x) le profil de la tour en fonction de la hauteur x.



Figure 2. Profil f(x) de la Tour Eiffel et définition du repère (Ox, Oy).

L'idée novatrice de Gustave Eiffel était de "donner aux montants une courbure telle que les tangentes aux montants, établies depuis des points à la même hauteur, se croisent toujours au point où s'exerce l'effort dû au vent sur la partie de la tour située au-dessus des points considérés".

On s'intéresse d'abord aux forces de pression dues au vent sur la surface latérale de la tour dans le plan (Ox,Oy) représentée figure 2. Pour chaque hauteur x_0 , on considère la surface de la tour $S(x_0)$ située entre le sommet x_S et la hauteur x_0 , (figure 3) et on cherche à déterminer le point $G(x_0)$ où s'exerce la résultante des forces de pression sur cette surface $S(x_0)$. Ce point correspond au centre de gravité de la surface $S(x_0)$.

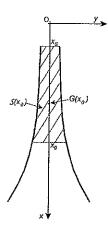


Figure 3. Représentation de la surface latérale $S(x_0)$ et de son centre de gravité $G(x_0)$.

1. On subdivise $S(x_0)$ en une succession de rectangles. Un de ces rectangles est représenté sur la figure 4. La largeur de ce rectangle est infiniment petite et est notée dx. Donner la masse dm(x) de ce rectangle en fonction du profil f(x) et de σ , la masse par unité de surface de $S(x_0)$.

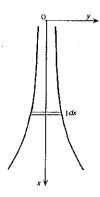


Figure 4. Représentation d'une tranche horizontale dans la surface $S(x_0)$.

- 2. Calculer la masse totale de $S(x_0)$, notée $M(x_0)$, en intégrant les masses dm(x) entre le sommet x_S et la hauteur x_0 .
- 3. Sachant que la hauteur $g(x_0)$ du centre de masse $G(x_0)$ de la surface $S(x_0)$ est donnée par

$$g(x_0) = \frac{1}{M(x_0)} \int_{x_S}^{x_0} x \, dm(x) dx$$
,

montrer à l'aide des questions 1 et 2 que $g(x_0)$ se simplifie pour conduire à

$$g(x_0) = \frac{\int\limits_{x_0}^{x_0} x f(x) dx}{\int\limits_{x_0}^{x_0} f(x) dx}$$

4. On s'intéresse maintenant au point d'intersection des tangentes aux montants à la hauteur x_0 . Ces tangentes sont illustrées sur la figure 5. Etablir l'équation de la tangente T à la courbe f(x) au point de hauteur x_0 en fonction de $f(x_0)$ et de sa dérivée $f(x_0)$.

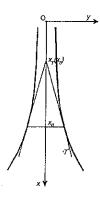


Figure 5. Représentation des tangentes aux montants de la tour à la hauteur x_0 , croisant l'axe vertical Ox à la hauteur $x_1(x_0)$.

- 5. Déterminer la hauteur $x_T(x_0)$ du point d'intersection avec l'axe vertical Ox de la tangente T à la hauteur x_0 .
- 6. L'idée d'Eiffel est que la position du centre de gravité $g(x_0)$ déterminé à la question 3 et la position de l'intersection $x_1(x_0)$ déterminée à la question précédente coïncident. En déduire que le profil f(x) est la solution de l'équation intégro-différentielle

$$f(x_0) \int_{x_0}^{x_0} f(x) dx = f'(x_0) \int_{x_0}^{x_0} (x_0 - x) f(x) dx$$

7. Dans le cas où le sommet de la tour est à l'infini, c'est à dire pour $x_s \to -\infty$, montrer que le profil $f(x)=A e^{ix}$ avec $\gamma>0$ est solution de cette équation. Pour cela, on calculera le terme $\int_{x_s}^{x_0} x f(x) dx$ à l'aide d'une intégration par parties.

Partie B. Vent maximal supporté par la Tour Eiffel.

- On rappelle que la première partie a permis d'établir que le profil de la Tour Eiffel est f(x)=A e^{γx}.
 Numériquement, les valeurs correspondant approximativement au profil de la Tour Eiffel sont A=4,25 et γ=0,0089, données toutes les deux en unités du Système International. Donner les dimensions de A et γ.
- 2. Le volume d'un solide peut être calculé en découpant ce solide en tranches successives selon un axe Ox, en calculant la surface S(x) de chaque tranche, puis en intégrant selon Ox entre 0 et X, où X est la taille du solide selon l'axe Ox: V = \int_0^X S(x) dx. On suppose que la Tour Eiffel est un solide remplissant tout l'espace délimité par le profil f(x), dont la section horizontale est un carré, et dont le sommet est situé à l'abscisse x_S=0 (voir figure 4). Sachant que la hauteur de la tour est de 300 m, calculer le volume total de la tour en intégrant la surface de tranches horizontales.
- 3. En supposant de plus que la tour est un solide homogène, et sachant que sa masse totale est de 7,3 10⁶ kg, calculer sa masse volumique. Comparer à la masse volumique du balsa, un bois très léger utilisé en modélisation, dont la densité est de 0,14. Commenter.
- 4. Eiffel a mis au point sa tour pour résister à une pression du vent de 4 kPa. La pression P du vent peut être reliée de façon approchée à sa vitesse v par l'expression P ≈ 1/2 ρv² οù ρ est la masse volumique de l'air. En supposant que l'air est un gaz parfait, calculer la masse volumique de l'air à 20°C sous une pression de 1 bar.
 - Données: masse molaire de l'oxygène: 16 g·mol^{-1} ; masse molaire de l'azote: 14 g·mol^{-1} ; constante des gaz parfaits $R=8,34151 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- 5. En déduire la vitesse maximale du vent que la Tour Eiffel peut supporter, en km·h⁻¹.
- 6. Lors de la tempête de l'hiver 1999, des rafales de vent ont été enregistrées à 214 km·h⁻¹. Si vous étiez riverains de la Tour Eiffel, devriez-vous craindre de la voir se renverser?