

SESSION 2025

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

A

Tournez la page S.V.P.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590

Partie à dominante chimie

Le papier est un matériau d'usage courant dont la production se compte en centaines de millions de tonnes par an, d'après l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture. De papiers issus de l'industrie du textile (lin, coton, ...) fabriqués depuis l'antiquité, la production s'est progressivement concentrée sur la transformation du bois, avec des procédés tels que le procédé Kraft étudié dans la partie 1 de ce sujet. La pâte à papier issue du procédé Kraft possédant une couleur marron, il est nécessaire de la blanchir afin de rendre le papier utilisable pour l'écriture : cet aspect est traité dans la partie 2 du sujet, à travers l'étude du dioxyde de chlore ClO_2 qui est couramment utilisé à cette fin dans l'industrie papetière. Différents traitements peuvent alors être appliqués aux fibres de papier obtenues, afin d'améliorer certaines de leur propriétés. La partie 3 s'intéresse ainsi à l'utilisation de dicétènes pour conférer des propriétés hydrophobes au papier. Enfin, la partie 4 étudie la synthèse d'un polymère ayant des propriétés d'azurant optique, ce qui permet de limiter le vieillissement du papier.

1 Procédé Kraft

1.1 Composition du bois et objectifs du procédé Kraft

Le bois est un matériau composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Dans la fabrication de la pâte à papier, on cherche à conserver la cellulose et à se débarrasser des chaînes latérales de l'hémicellulose, et surtout de la lignine, qui est responsable notamment du jaunissement du papier lorsqu'il vieillit. En effet, la lignine, dont une structure typique est donnée Figure 1, comporte de nombreux motifs phénols qui sont oxydables à l'air.

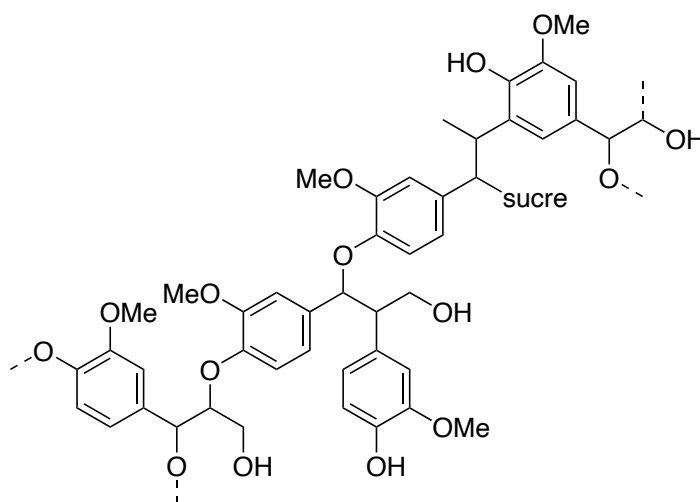


Figure 1 – Structure générique d'une lignine

L'objectif du procédé Kraft est de dépolymériser la lignine afin de la rendre hydrosoluble et de produire ainsi une pâte à papier riche en cellulose et appauvrie en lignine. Pour ce faire, le procédé met en contact une solution appelée *liqueur blanche*, très concentrée en hydroxyde de sodium NaOH et en sulfure de sodium Na_2S (sous forme d'un mélange d'ions HS^- et S^{2-}), avec des copeaux de bois préalablement humidifiés, dans une étape appelée *digestion*. Il se déroule alors la transformation générique présentée Figure 2.

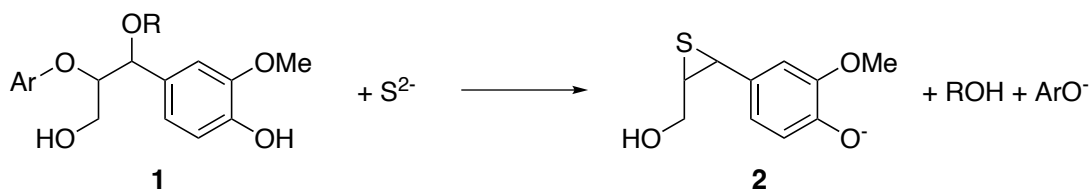


Figure 2 – Réaction générique de dépolymérisation de la lignine

- Q1** Proposer un mécanisme pour la transformation présentée Figure 2 entre la lignine **1** et les ions sulfure S^{2-} .
Q2 Expliquer alors pourquoi les espèces formées sont solubles dans le milieu.

Le milieu contient à ce stade une pulpe de bois composée principalement de cellulose, qui est relativement inerte dans ces conditions. Cette pulpe est filtrée, lavée, puis utilisée dans la suite du processus de fabrication du papier (voir partie 2). Cette pulpe contient encore quelques résidus de lignine, responsables de la couleur marron typique du papier Kraft.

Le liquide obtenu lors de la filtration, composé des restes d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium, ainsi que des composés de dégradation de la lignine et des sucres solubles, est appelé *liqueur noire*.

1.2 Recyclage et aspects énergétiques du procédé Kraft

Le succès du procédé Kraft est dû en partie à la mise en place d'une chaudière alimentée par la combustion de la liqueur noire formée à l'issue du procédé de dépolymérisation de la lignine. Les composés organiques solubles sont concentrés, puis brûlés, ce qui permet de fournir l'énergie nécessaire au fonctionnement du procédé dans son ensemble (chauffage des bains de bois, actionnement des pompes et agitateurs, ...) et même de libérer de l'énergie qui peut être utilisée dans d'autres phases du traitement de la pâte à papier.

Un schéma général simplifié du procédé Kraft est présenté dans la Figure 3.

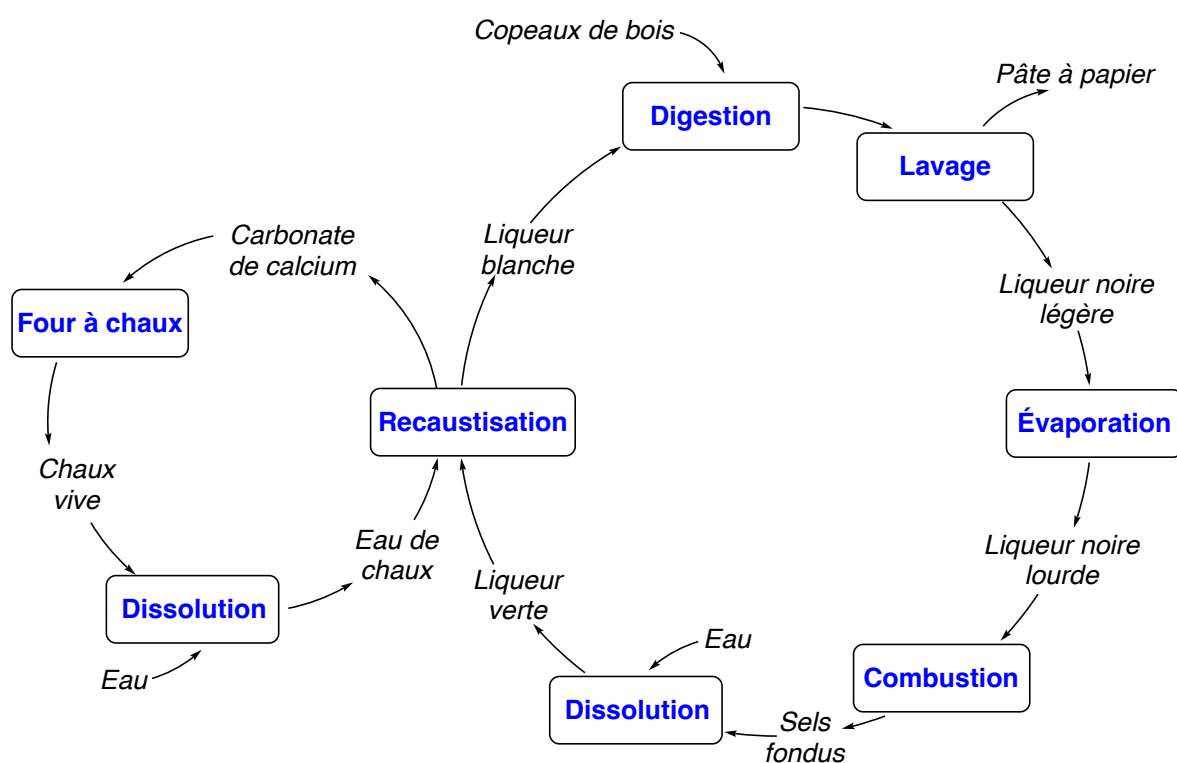
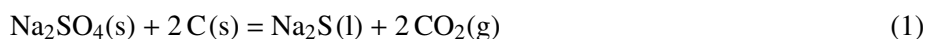


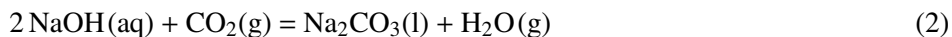
Figure 3 – Schéma général simplifié du procédé Kraft

Afin de limiter la production de déchets et l'import de matières premières, le procédé Kraft travaille en circuit « fermé » pour les espèces inorganiques utilisées dans la liqueur blanche.

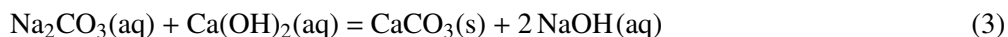
La phase de combustion de la liqueur noire lourde (concentrée à au moins 65 % en masse de matière sèche) produit l'énergie nécessaire à tout le processus. Elle conduit aussi à la formation de sulfate de sodium Na_2SO_4 , par oxydation du soufre présent dans le milieu (libre ou associé aux produits de dégradation de la lignine). Lors de cette phase de chauffe, un défaut de dioxygène dans le mélange permet de réaliser une réduction par le carbone issu des produits de dégradation de la lignine. Cette réduction est modélisée par la réaction (1) :



Le sulfure de sodium est récupéré à l'état de sel fondu. En parallèle, l'émission de dioxyde de carbone CO_2 dans le milieu conduit à la formation de carbonate de sodium Na_2CO_3 selon l'équation de réaction (2) :



Le carbonate de sodium en mélange avec le sulfure de sodium est obtenu sous la forme d'un mélange de sels fondus en sortie de chaudière. Ce mélange est alors hydraté pour former une solution appelée *liqueur verte*. Cette liqueur verte est ensuite traitée par de l'eau de chaux lors d'un procédé appelé *recaustisation*, pour reformer la liqueur blanche. Cette transformation est modélisée par l'équation (3).



Afin de régénérer l'eau de chaux, le carbonate de calcium qui a précipité lors de la réaction (3) est extrait de la liqueur blanche, puis calciné dans un four à chaux avant d'être réhydraté, selon les réactions (4) et (5).



Q3 Déterminer, parmi les réactions (3), (4) et (5), celle(s) qui nécessite(nt) un apport d'énergie extérieur.

On s'intéresse maintenant à la transformation (4) se déroulant dans le four à chaux. Ce four, fonctionnant à pression atmosphérique, permet de réaliser la calcination du carbonate de calcium solide en oxyde de calcium solide (chaux vive), en libérant du dioxyde de carbone (à la pression atmosphérique).

Q4 En détaillant le raisonnement et les approximations éventuellement utilisées, déterminer la température minimale de fonctionnement du procédé pour que la transformation (4) soit thermodynamiquement favorisée.

En réalité, la transformation est souvent menée autour de $T_{\text{four}} = 1000^\circ\text{C}$.

Q5 Proposer une explication à un tel choix.

L'oxyde de calcium CaO obtenu possède une structure cristalline de type halite (type NaCl), dans laquelle les anions occupent le sommet et les centres de faces d'une maille cubique de paramètre $a_{\text{CaO}} = 481 \text{ pm}$ et les cations tous les sites interstitiels octaédriques.

Q6 Déterminer la densité de l'oxyde de calcium.

2 Blanchiment du papier

2.1 Le chlore au service du blanchiment

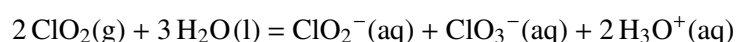
Différentes espèces sont utilisées pour blanchir le papier à l'issue du procédé Kraft décrit dans la partie précédente. Elles ont en commun d'avoir un pouvoir oxydant assez fort, ce qui permet d'oxyder les restes de lignines, notamment via leurs motifs phénoliques.

Parmi ces espèces, on peut citer le dichlore gazeux Cl_2 , l'ion hypochlorite ClO^- , le dioxyde de chlore ClO_2 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et l'ozone O_3 .

Q7 Représenter une structure de Lewis pour chacune des espèces précédentes.

Q8 Indiquer le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces chlorées.

En solution aqueuse, le dioxyde de chlore ClO_2 gazeux peut se dissoudre, sous la forme d'ions chlorite ClO_2^- et chlorate ClO_3^- selon la réaction suivante :



Q9 À partir des données fournies, déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette transformation à 25 °C.

Q10 Montrer que la solubilité du dioxyde de chlore gazeux augmente lorsque le pH augmente. Calculer sa valeur (en g L^{-1}) à pH = 0 et pH = 2, pour une pression de ClO_2 gazeux égale à 1,00 bar.

En réalité, la cinétique de la transformation précédente est relativement lente à température ambiante. Il est donc possible d'obtenir des solutions aqueuses de ClO_2 , ce qui permet de réaliser le traitement oxydant des résidus de lignine présents dans la pâte à papier.

2.2 ClO_2 : étude spectroscopique

L'étude par spectroscopie d'absorption UV-visible et par spectroscopie Raman du dioxyde de chlore ClO_2 a été proposée comme sujet de travaux pratiques par S. C. Sutton *et coll.* dans un article du *Journal of Chemical Education* (94, 4, 2017, pp. 515–520).

Dans un premier temps, les étudiants sont invités à synthétiser du dioxyde de chlore à l'aide du montage présenté à la Figure 4. Le protocole est décrit ci-après :

« A setup similar to the one in Figure 4 was first constructed. Glass tubing was hand cut prior to the lab and can be seen at locations **1**, **2**, and **3**. The 100 mL addition funnel at location **4** was filled with an aqueous solution containing 1.579 g of sodium persulfate dissolved in 50 mL of deionized water. The 250 mL three-necked round-bottom flask at location **5** contained an aqueous solution of 1.786 g of sodium chlorite dissolved in 50 mL of deionized water. The sodium persulfate solution dripped into the sodium chlorite solution at a rate of approximately 80 drops per minute. This reaction produced ClO_2 gas. The gas was bubbled out of the round-bottom flask with gaseous N_2 , which flowed through a rubber tube into the glass tube (or syringe, location **1**) inserted into the sodium persulfate/sodium chlorite solution. The ClO_2 gas flowed from location **5** through a drying tube containing a small amount of Ascarite at location **3**. Ascarite, a sodium hydroxide coated silica gel, reacted with Cl_2 gas that may have been produced during the reaction. Although the use of Ascarite is not necessary, it is highly suggested to produce a clear UV-vis absorption spectrum. The gas flowed through the Ascarite into the Schlenk flask (**6**) containing 50 mL of deionized water. The Schlenk flask was placed inside a container filled with ice. Any excess gas was trapped inside the bubbler filled with oil (**7**). This also prevented atmospheric gases from entering into the Schlenk flask. »

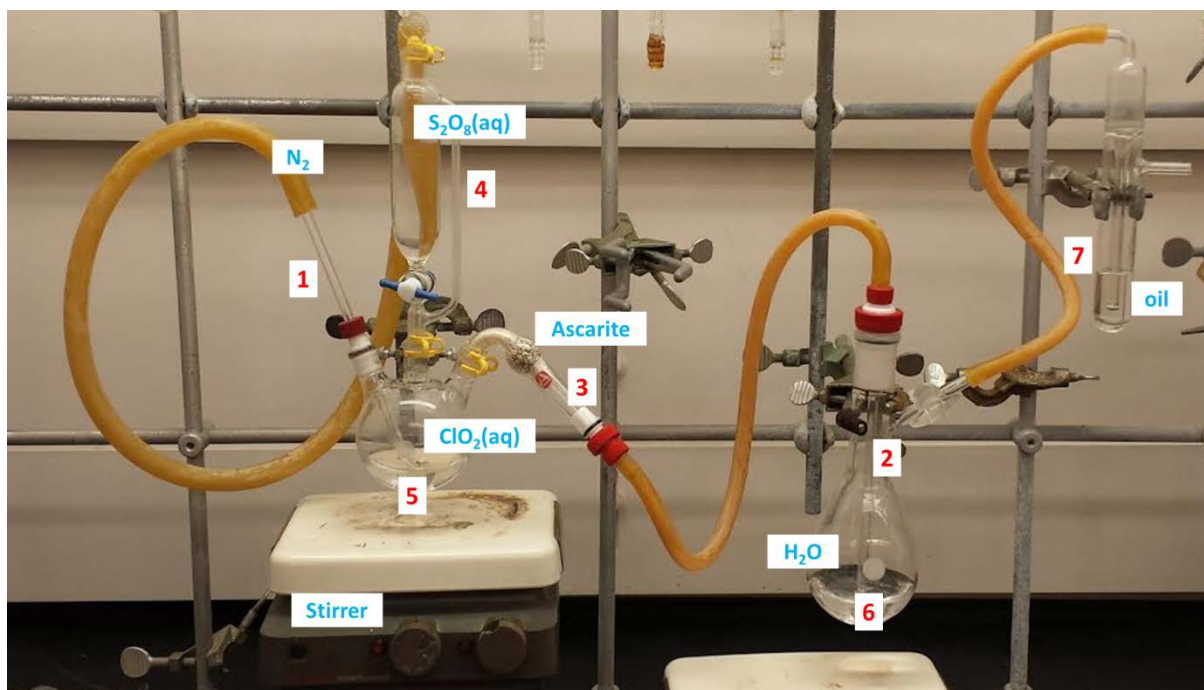


Figure 4 – Montage utilisé pour la synthèse du dioxyde de chlore ClO_2 (d'après S. C. Sutton *et coll.*, *J. Chem. Ed.*, 94, 4, 2017, pp. 515–520)

- Q11** La figure Figure 4 est directement tirée de la publication. Identifier deux imprécisions de légendes qui pourraient nuire à la compréhension du protocole.
- Q12** Écrire l'équation de la réaction expliquant la formation du dioxyde de chlore ClO_2 gazeux dans le système. Déterminer la concentration maximale que l'on peut obtenir dans les 50 mL d'eau contenus dans le tube de Schlenk 6.
- Q13** Expliquer, à l'aide d'une équation de réaction, le rôle de l'ascarite.

La solution aqueuse de ClO_2 obtenue est ensuite extraite par de l'éther diéthylique, puis la solution étherée est analysée par spectroscopie UV-visible. Le spectre obtenu est représenté Figure 5.

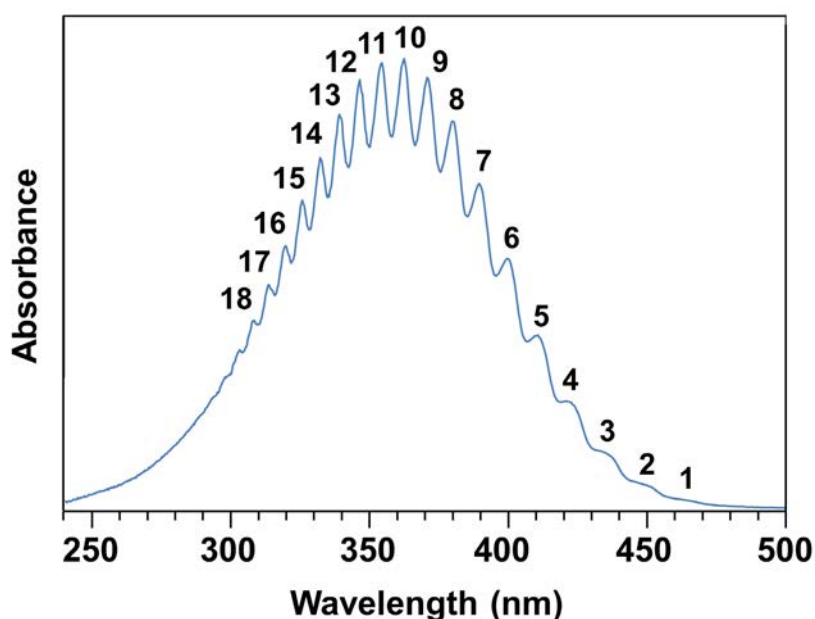


Figure 5 – Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ClO_2 dans l'éther diéthylique (d'après S. C. Sutton *et coll.*, *J. Chem. Ed.*, 94, 4, 2017, pp. 515–520)

Les auteurs proposent à leurs étudiants d'exploiter ce spectre expérimental pour déterminer le nombre d'onde associé à la vibration de l'état électronique excité du dioxyde de chlore.

Q14 À l'aide d'un schéma des niveaux énergétiques pertinents, expliquer en quoi le spectre présenté Figure 5 met en évidence des transitions de deux natures différentes dans la molécule de ClO_2 .

Q15 Proposer alors une estimation du nombre d'onde associé à la vibration de l'état électronique excité du dioxyde de chlore.

2.3 Étude cinétique de l'action de ClO_2

L'action du dioxyde de chlore ClO_2 sur différentes molécules a fait l'objet d'études cinétiques par l'équipe de J. Hoigné. Dans une revue (*Wat. Res.*, Vol. 28, No. 1, pp. 45-55, 1994) de 1994, ils résument les différentes techniques utilisées et résultats obtenus pour une grande diversité de composés.

Les auteurs ont étudié la cinétique d'oxydation de différents phénols (notés P) avec le dioxyde de chlore ClO_2 , selon l'équation de réaction générique suivante :



où η désigne le coefficient stœchiométrique de P.

On note n et m les ordres partiels respectifs par rapport à ClO_2 et P ; k_{tot} la constante de vitesse (constante cinétique) de la réaction ; $[\text{ClO}_2]_0$ et $[\text{P}]_0$ les concentrations initiales respectives en ClO_2 et P.

Les auteurs précisent de plus les conditions suivantes :

« To test for n and m $[\text{ClO}_2]_0$ and $[\text{P}]_0$ were varied over wide ranges. For all kinetic measurements $[\text{P}]_0$ was chosen to be at least five times higher than $[\text{ClO}_2]_0$. $[\text{P}]_0$ therefore remained practically constant during the reaction. »

Dans ces conditions, les auteurs arrivent à la relation suivante :

$$-\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{ClO}_2]^n \quad (6)$$

Q16 À l'aide des informations précédentes, détailler le raisonnement permettant d'établir l'équation (6). Donner l'expression de k_{obs} en fonction des grandeurs pertinentes.

Q17 Établir l'expression de la concentration en ClO_2 au cours du temps, pour l'hypothèse $n = 1$ et pour l'hypothèse $n = 2$, en fonction de k_{obs} , t et $[\text{ClO}_2]_0$.

Afin de déterminer la valeur de n , l'absorbance A de la solution à 358 nm a été enregistrée au cours du temps. On propose ci-après le tracé de $\log A = f(t)$ et $\frac{1}{A} = f(t)$.

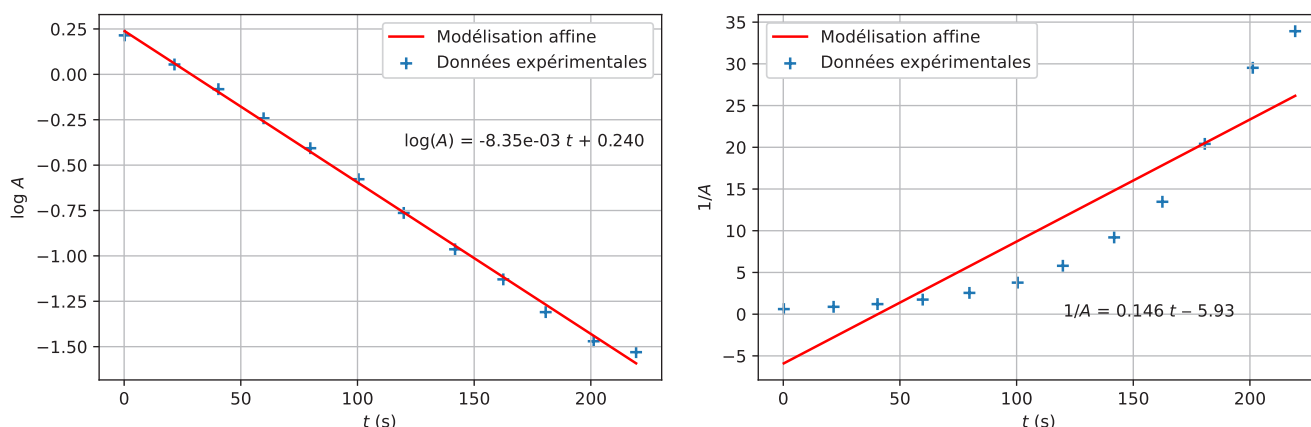


Figure 6 – Évolution temporelle et modélisations affines associées de $\log A$ (à gauche) et $\frac{1}{A}$ (à droite), pour une solution contenant initialement $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de phénol, tamponnée à pH = 5

Q18 À partir des résultats précédents, déterminer l'ordre partiel n et la valeur de k_{obs} pour l'expérience réalisée.

Q19 Proposer une adaptation de l'expérience précédente permettant de déterminer la valeur de m et la constante cinétique k_{tot} . Expliquer comment exploiter les résultats pour déterminer ces deux grandeurs.

Les auteurs ont pu ainsi déterminer la valeur de la constante cinétique k_{tot} pour le phénol, et ce à différents pH. Les résultats sont présentés Figure 7.

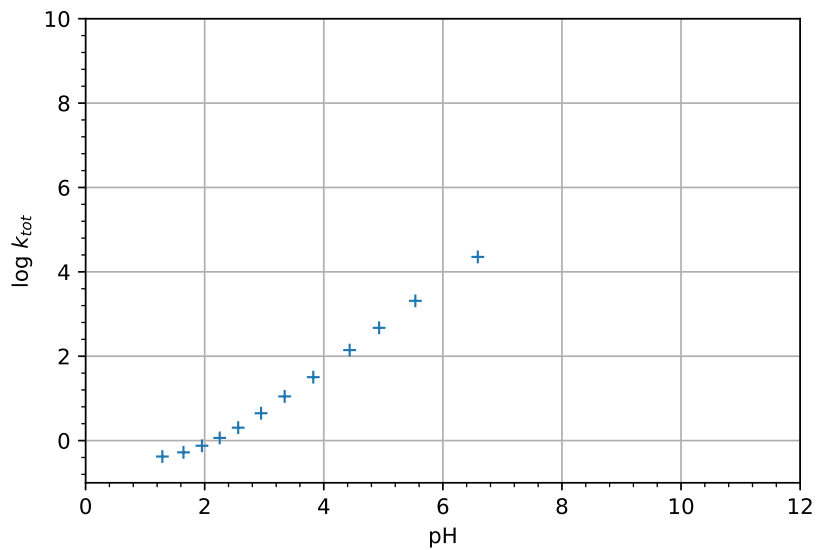


Figure 7 – Effet du pH sur la valeur de $\log k_{tot}$ (k_{tot} en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Afin d’expliquer le comportement observé, les auteurs ont postulé que la constante de vitesse totale k_{tot} prenait la forme mathématique suivante :

$$k_{tot} = (1 - \alpha)k_{AH} + \alpha k_{A^-} \qquad \text{avec :} \quad \alpha = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]}$$

où k_{AH} et k_{A^-} désignent les constantes de vitesse respectives pour la forme acide AH (phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) et la forme basique A^- (ion phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) et α désigne le taux de dissociation de l’acide.

- Q20** Établir l’expression de α en fonction du pH et du pK_a du couple.
- Q21** En supposant que $k_{AH} \ll k_{A^-}$ (facteur de l’ordre de 10^8), montrer que l’expression de $\log k_{tot}$ en fonction du pH explique bien les deux comportements limite observés sur la courbe de la Figure 7.
- Q22** Analyser alors les données expérimentales pour déterminer des valeurs pour k_{AH} et k_{A^-} .
- Q23** Proposer une explication à l’écart entre k_{AH} et k_{A^-} .

L’effet de la température a également été mesuré pour certains composés, dont le 2-méthylphénol (*ortho*-crésol). Les auteurs ont obtenu les constantes de vitesse suivantes à $\text{pH} = 5,0$.

Tableau 1 – Constante de vitesse k_{tot} pour le 2-méthylphénol à différentes températures et à $\text{pH} = 5,0$

Température (°C)	15	24	34
k_{tot} ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$1,0 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$4,3 \times 10^3$

- Q24** Déterminer l’énergie d’activation pour l’oxydation du 2-méthylphénol par le dioxyde de chlore.

3 Résistance à l'eau du papier : le rôle des dicétènes

Afin d'améliorer la résistance à l'eau du papier, on ajoute dans la pâte à papier des adjuvants, comme le dicétène, dont la structure est donnée ci-dessous.

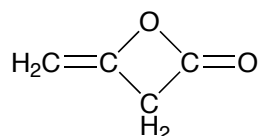


Figure 8 – Structure du dicétène

Cette partie s'intéresse à l'étude orbitale du cétène (précurseur du dicétène) permettant d'expliquer la formation du dicétène, puis à l'étude de dicétènes possédant des chaînes alkyle, utilisés pour modifier les propriétés de mouillage du papier.

3.1 Formation du dicétène : approche orbitale

Le cétène, de formule CH_2CO et dont la structure est donnée ci-dessous, est un précurseur du dicétène. On cherche dans cette sous-partie à établir le diagramme d'orbitales moléculaires du dicétène, à partir des fragments CH_2 et CO , comme présenté Figure 9.

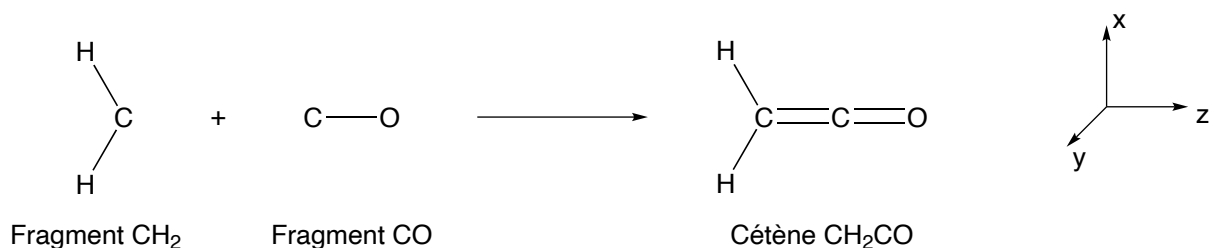


Figure 9 – Orientation des axes pour l'établissement du diagramme d'orbitales moléculaires du cétène CH_2CO à partir des fragments CH_2 et CO

Q25 Proposer deux structures de Lewis pour le monoxyde de carbone CO .

Les énergies des orbitales moléculaires de CO sont données dans le tableau Tableau 2.

Tableau 2 – Énergies des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone CO . Source Orbimol v. 4.2

O.M.	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8
E (eV)	-42,4	-22,1	-16,9	-16,9	-13,1	1,2	1,2	5,4

Q26 En détaillant la démarche, établir le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone CO , en prenant comme convention d'axes celle indiquée Figure 9. On donnera l'allure schématique des orbitales moléculaires Φ_1 à Φ_8 .

Q27 Conclure quant à la structure de Lewis la plus en accord avec le diagramme d'orbitales moléculaires.

Les orbitales du fragment CH_2 sont présentées dans le Tableau 3. Le Tableau 4 recense quatre orbitales moléculaires du cétène CH_2CO , correspondant aux niveaux $\text{HO}-1$, HO (plus haute occupée), BV (plus basse vacante) et $\text{BV}+1$.

Tableau 3 – Énergies et allures des orbitales moléculaires du fragment CH₂. Source Orbimol v. 4.2

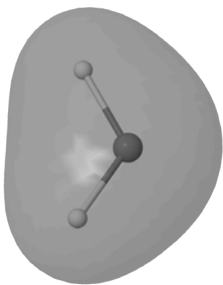
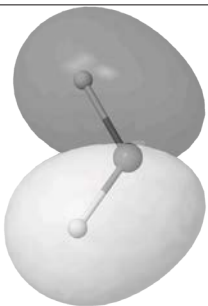
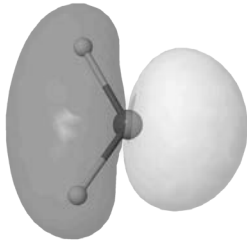
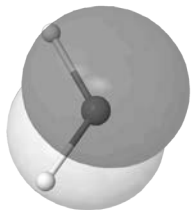
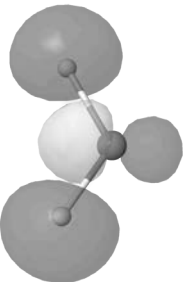
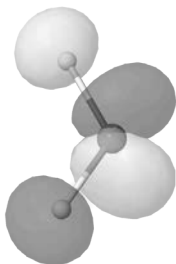
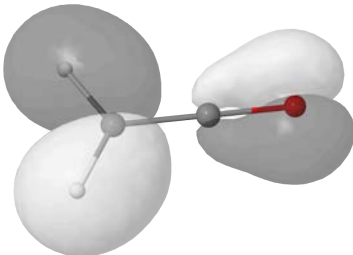
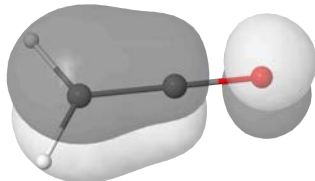
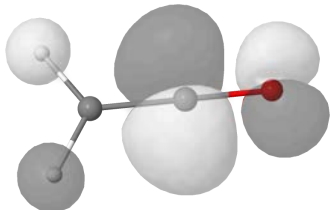
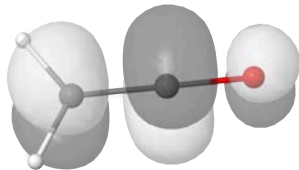
OM	<i>E</i> (eV)	Allure	OM	<i>E</i> (eV)	Allure
Ψ ₁	-27,0		Ψ ₂	-14,4	
Ψ ₃	-11,5		Ψ ₄	-10,3	
Ψ ₅	4,1		Ψ ₆	4,5	

Tableau 4 – Énergies et allures des orbitales moléculaires HO-1, HO, BV et BV+1 du cétène CH₂CO. Source Orbimol v. 4.2

OM	<i>E</i> (eV)	Allure	OM	<i>E</i> (eV)	Allure
HO-1	-13,5		HO	-9,6	
BV	0,3		BV+1	1,2	

Q28 Identifier, parmi les orbitales des fragments CO et CH₂, celles qui interagissent pour former chacune des quatre orbitales du cétène représentées dans le Tableau 4. On précisera si l'interaction entre les orbitales de fragment est liante ou antiliante.

Le dicétène, représenté Figure 8, est obtenu par cycloaddition [2+2] d'une molécule de cétène sur une autre molécule de cétène.

Q29 En analysant l'allure des orbitales moléculaires du cétène présentées dans le Tableau 4, justifier la régiosélectivité de cette cycloaddition.

Q30 Proposer un schéma de l'état de transition de cette cycloaddition, en mettant en évidence les recouvrements orbitaux mis en jeu.

3.2 Dicétènes alkylés et hydrophobicité

Les dicétènes substitués par des chaînes alkyle, dérivées le plus souvent d'acides gras saturés (acide myristique, palmitique, stéarique, ...), sont utilisés de façon courante dans le traitement de la pâte à papier pour rendre la surface du papier hydrophobe. De telles propriétés sont nécessaires pour éviter que l'encre ne s'étale lors de l'écriture, ou pour maintenir une rigidité au papier dans le cas où celui-ci serait en contact de liquides (couverture de magazines, emballages de nourriture en carton, ...)

La synthèse du dicétène dérivé de l'acide stéarique **3** se déroule classiquement selon le schéma présenté Figure 10. L'acide stéarique est transformé dans un premier temps en chlorure de stéaryle **4**, qui réagit ensuite avec la triéthylamine NEt₃ en milieu anhydre pour former le cétène **5**, non isolé, qui se dimérise en **6**.

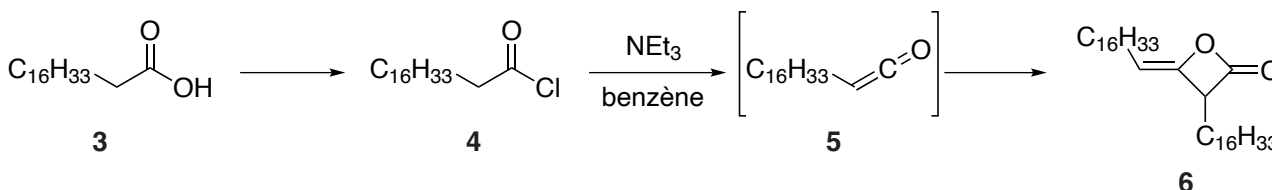


Figure 10 – Voie de synthèse d'un dicétène substitué à partir de l'acide gras associé

Q31 Proposer un réactif pour la première étape de la synthèse.

Q32 Proposer un mécanisme pour la deuxième étape de la synthèse. Quel sous-produit est formé lors de cette étape ? Comment est-il éliminé du milieu réactionnel ?

Q33 Représenter tous les stéréoisomères de configuration du dicétène **6** formé, en précisant les relations d'isomérisie les reliant. On indiquera pour l'un d'entre eux les stéréodescripteurs absolus (R, S, Z, E) associés.

Le dicétène de l'acide stéarique **6** possède une température de fusion voisine de 62 °C. Lors de sa réaction avec la pâte à papier, il est dispersé dans l'eau à un pourcentage massique compris entre 10 et 20 %, en présence d'autres composés qui permettent soit de stabiliser le système (tensioactifs notamment), soit d'apporter d'autres propriétés au papier (kaolin pour la brillance et la glisse lors de l'écriture par exemple). L'ensemble obtenu est porté à une température voisine de 90 °C, et la pâte à papier est mise au contact de cette dispersion.

Q34 Expliquer pourquoi le composé **6** se solubilise mal dans l'eau. Décrire alors la dispersion obtenue, à la température du procédé et expliciter le rôle des tensioactifs.

Lors de la mise en contact avec la pâte à papier, le dicétène **6** réagit avec les groupes hydroxyle restant sur la cellulose **7**, selon la transformation générique décrite Figure 11. Cette transformation est catalysée en milieu légèrement basique, par exemple par les ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻.

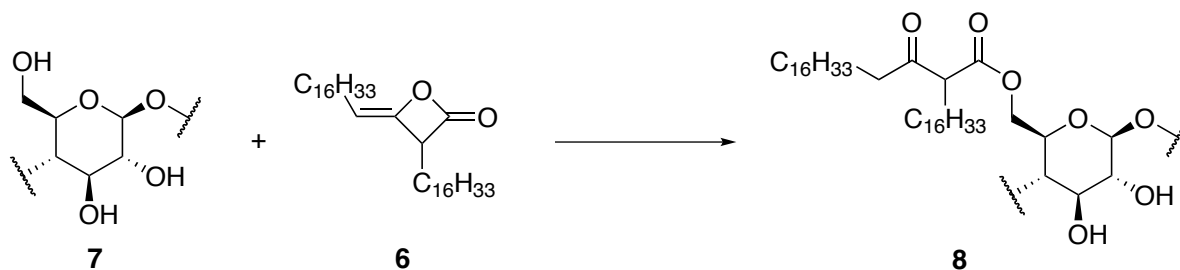


Figure 11 – Réaction du dicétène de l'acide stéarique avec la cellulose

Q35 Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Dans une revue parue en 2008 (Nordic Pulp & Paper Research Journal, vol. 23, no. 2, pp. 202-209), Tom Lindström et Per Tomas Larsson décrivent plus en détail le mécanisme d'action du dicétène **6** sur la cellulose **7**. Ils le décomposent en trois étapes :

- Dispersion des colloïdes à la surface des fibres de cellulose
- Formation d'une mono-couche de dicétène alkylé
- Réaction entre le dicétène alkylé et la cellulose selon le bilan décrit Figure 11

Q36 Sachant que le bain dans lequel les fibres de cellulose ont été formées est basique (*cf* partie 1), expliquer quel type de tensioactifs il peut être utile d'introduire dans la dispersion aqueuse du dicétène.

Q37 Quel est l'intérêt de former une mono-couche de dicétène à la surface des fibres de cellulose ? Quelle(s) interaction(s) est(sont) mise(s) en jeu dans ce processus ?

Q38 Expliquer alors pourquoi la cellulose ainsi traitée possède des propriétés hydrophobes.

Dans tout le processus, la réaction d'hydrolyse du dicétène **6** qui forme une cétone et du dioxyde de carbone est en compétition. Cette transformation est favorisée en milieu basique, d'où la nécessité de préparer initialement la dispersion dans un milieu de pH voisin de 3.

Q39 Proposer une structure pour le produit d'hydrolyse du dicétène **6**.

4 Azurants optiques

Un problème fréquemment rencontré dans le vieillissement du papier est l'apparition d'une couleur jaunâtre, due notamment à l'oxydation des restes de lignine présents dans la pâte à papier sous l'action de la lumière ultraviolette, et ce malgré l'utilisation du procédé Kraft (voir partie 1) et le traitement oxydant de la pâte à papier (voir partie 2).

Afin de limiter cette dégradation, on ajoute dans la pâte à papier des *azurants optiques*, qui absorbent dans l'ultra-violet et fluorescent à la limite UV-visible, ce qui permet d'éviter la dégradation des fibres du papier.

Parmi les composés classiquement utilisés figurent des dérivés de coumarines, comme par exemple la coumarine fonctionnalisée **16** et le polymère dérivé **17** décrits Figure 12, dont les synthèses ont été décrites par G. Zhang et coll. (*Applied Surface Science*, 367, pp. 167–173) en 2016.

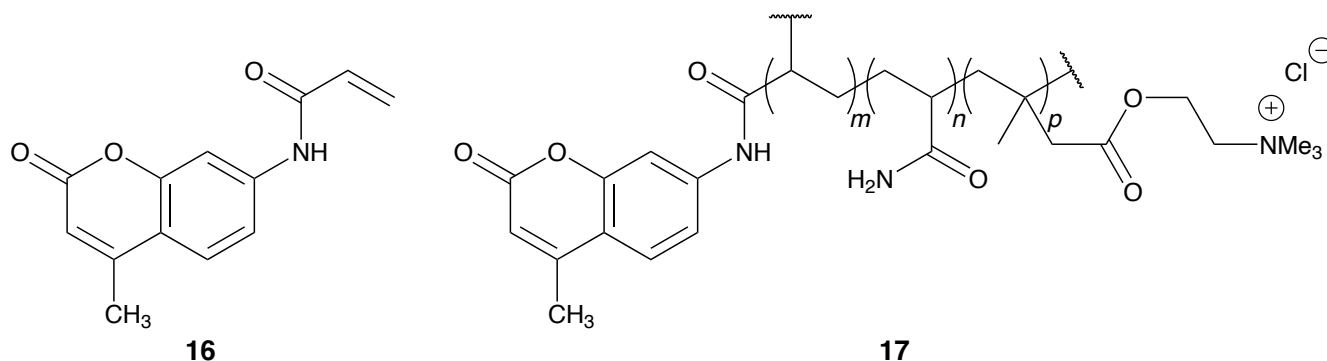


Figure 12 – Structure de la coumarine fonctionnalisée **16** et du polymère dérivé **17**, synthétisés par Zhang et coll.

La synthèse de la coumarine modifiée **16** se fait en deux étapes, selon le schéma présenté Figure 13 :

- Le 3-aminophénol **9** et l'acétoacétate d'éthyle **10** sont mis à réagir en présence de chlorure de zinc ZnCl_2 au reflux de l'éthanol anhydre, sous atmosphère de diazote. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Lorsqu'elle est terminée (typiquement au bout de 14 heures), une solution de HCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ est ajoutée, ce qui conduit à la précipitation de la 7-amino-4-méthylcoumarine **12**. Cette dernière est filtrée, lavée, puis recristallisée dans l'isopropanol. On obtient un rendement de l'ordre 40 %. Le produit obtenu présente les signaux suivants en RMN ^1H dans le chloroforme deutéré : 2,38 ppm (singulet, 3H) ; 4,17 ppm (singulet, 2H) ; 6,05 ppm (singulet, 1H) ; 6,57 ppm (singulet, 1H) ; 6,59 ppm (doublet, 1H) ; 7,38 ppm (doublet, 1H). L'analyse par spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence les bandes suivantes : 3440 cm^{-1} ; 3353 cm^{-1} ; 1692 cm^{-1} ; 1618 cm^{-1} .
- La 7-amino-4-méthylcoumarine **12** est ensuite mise en solution dans le solvant **15** sous atmosphère inerte, en présence de **14**. Le mélange est refroidi entre 0 et 5°C , puis une solution de **13** dans **15** est ajoutée goutte-à-goutte. Le milieu est alors porté au reflux pendant 6 heures, et le produit est récupéré par filtration sous pression réduite. Le rendement pour cette deuxième étape est également voisin de 40 %.

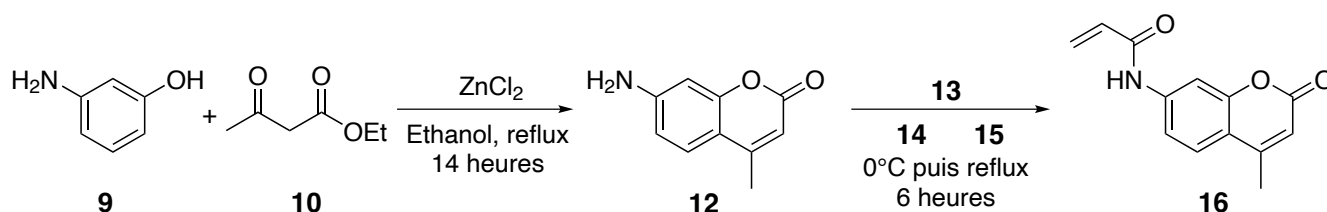


Figure 13 – Voie de synthèse de la coumarine fonctionnalisée **16** réalisée par Zhang et coll.

Q40 Interpréter les données spectroscopiques mesurées pour la 7-amino-4-méthylcoumarine **12**.

La première étape de la voie de synthèse utilise la condensation de Pechmann, qui met en jeu les intermédiaires réactionnels présentés dans la figure Figure 14.

Q41 Proposer un mécanisme expliquant la formation de la 7-amino-4-méthylcoumarine **12** à partir du 3-aminophénol **9** et de l'acétoacétate d'éthyle **10**. Préciser le rôle du chlorure de zinc ZnCl_2 .

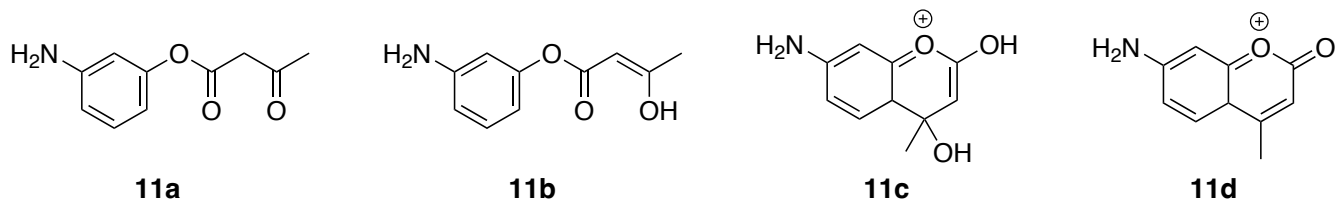


Figure 14 – Intermédiaires réactionnels formés lors de la condensation de Pechmann conduisant à la formation de la 7-amino-4-méthylcoumarine **12**

Q42 Proposer des conditions opératoires (réactifs **13** et **14**, solvant **15**) pour la deuxième étape de la synthèse (formation de **16** à partir de **12**).

La synthèse du copolymère **17** à partir de la coumarine fonctionnalisée **16** et de deux autres monomères est ensuite réalisée à l'aide d'un initiateur composé d'un mélange équimolaire de peroxodisulfate d'ammonium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et d'urée H_2NCONH_2 . Le polymère ainsi obtenu est dissout dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH} = 9 - 10$ qui sert à imprégner une pâte à papier. Cette dernière est ensuite mise en forme pour former des feuilles.

Q43 Donner les structures des deux autres monomères utilisés pour la synthèse du copolymère **17**.

Q44 Au vu de l'utilisation du polymère, proposer une explication au choix de ces deux autres monomères.

Données pour l'ensemble du sujet

Constantes et conversions

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
- Conversion de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- Pression standard : $p^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Concentration standard : $c^{\circ} = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Énergie des orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène

Orbitale	1s(C)	2s(C)	2p(C)	1s(O)	2s(O)	2p(O)
Énergie (eV)	-288,23	-16,59	-11,26	-538,25	-28,72	-13,62

Données thermodynamiques à 25 °C

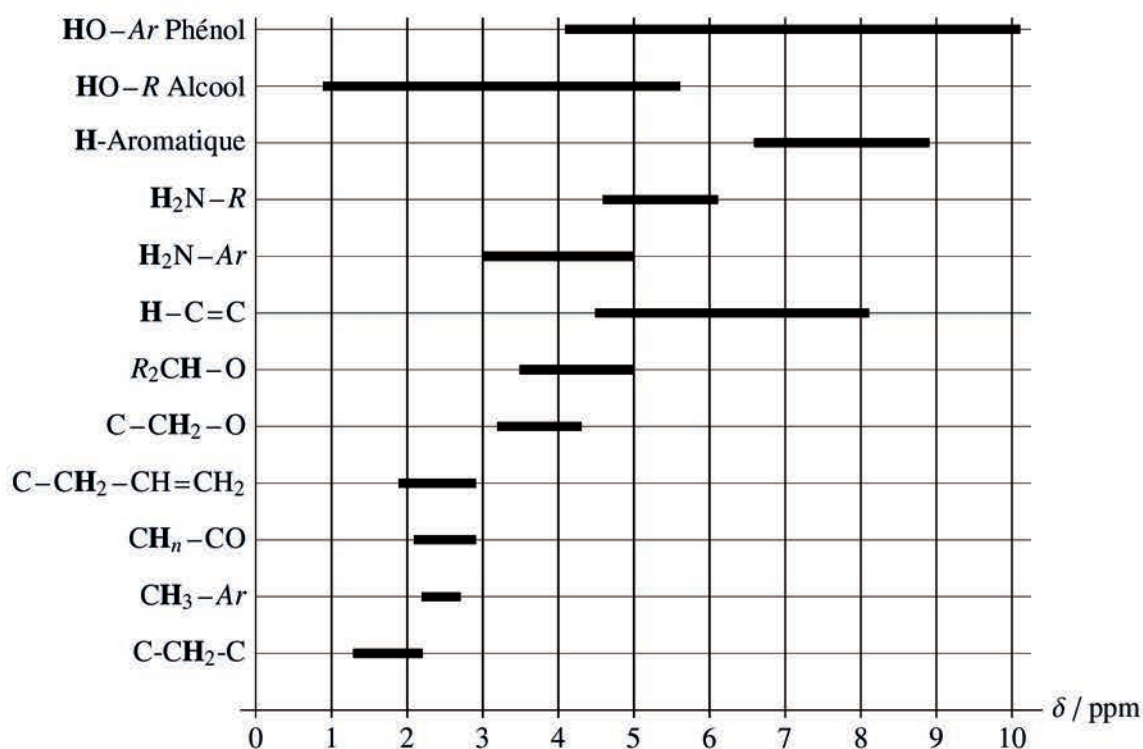
Espèce	NaOH(aq)	Na ₂ CO ₃ (aq)	Ca(OH) ₂ (aq)	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-470,3	-1155,8	-1003,0	-1207,6	-634,9	-393,5	-285,8
$S_m^{\circ} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	48,2	61,1	-74,7	91,7	38,1	213,8	70,0

Constante de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$

Constante d'acidité : $\text{p}K_a(\text{PhOH} / \text{PhO}^-) = 10,0$

Potentiels standard (à pH = 0) : $E^{\circ}(\text{ClO}_2(\text{g}) / \text{ClO}_2^-(\text{aq})) = 1,160 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{ClO}_3^-(\text{aq}) / \text{ClO}_2(\text{g})) = 1,152 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) = 2,010 \text{ V}$

Tables spectroscopiques



Groupe ment	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
Alcools et phénols	O–H libre	3590 - 3650	variable et fine
Alcools et phénols	O–H associé	3200 - 3400	forte et large
Acides carboxyliques	O–H associé	2500 - 3300	forte et très large
Amines primaires	N–H	3410 ; 3500	2 bandes moyennes
Amines secondaires	N–H	3310 - 3500	moyenne
Aromatiques	C–H	3030 - 3080	variable
Alcènes	C–H	3010 - 3100	moyenne (plusieurs bandes possibles)
Alcanes	C–H	2850 - 2960	variable
Aldéhyde	C–H	2700 - 2775	moyenne
Aldéhyde*	C=O	1720 - 1740	forte
Cétone*	C=O	1705 - 1725	forte
Acide carboxylique*	C=O	1700 - 1725	forte
Ester*	C=O	1730 - 1750	forte
Alcène*	C=C	1645 - 1675	moyenne
Aromatique	C=C	1580 - 1600 1450 - 1500	variables, 4 bandes

*Abaissement de 10 à 30 cm⁻¹ en cas de conjugaison

Tableau périodique des éléments

1 IA

1

2

3

4

5

6

7

18 VIIIA

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

Partie à dominante physique

Dynamique de la langue glaciaire flottante du glacier Petermann

Le glacier Petermann est un glacier côtier situé dans le nord-ouest du Groenland (voir *Figure 1*). Il prend sa source au niveau de l'Inlandsis du Groenland qui est un immense glacier continental reposant sur la terre ferme, et se termine par une langue glaciaire de 70 km de long, qui flotte sur l'océan Arctique. On appelle **ligne d'échouage**, la ligne à partir de laquelle le glacier se met à flotter, il n'est alors plus posé sur la terre ferme. La glace est en écoulement le long de cette langue de glace flottante. L'extension de la langue glaciaire est limitée par le **vêlage d'icebergs**, c'est-à-dire la production d'icebergs qui se détachent de la langue flottante au niveau du **front terminal**.

Les frottements de la langue glaciaire flottante, contre les parois du fjord qui la borde, limitent la vitesse de l'écoulement de glace et stabilise la glace de l'Inlandsis. La langue glaciaire flottante du glacier Petermann a été considérée comme stable jusqu'à très récemment : l'apport de glace de l'Inlandsis vers la langue glaciaire était contre-balancé par la fusion de la glace de surface de la langue, par la fusion de la base de la langue au contact de l'océan et par le vêlage d'icebergs à l'extrémité de la langue flottante.

Depuis les années 2010 cependant, des signes de fragilisation de la langue glaciaire ont été enregistrés :

- ★ En 2010 et 2012, le vêlage de deux immenses icebergs a réduit de manière drastique sa longueur.

- ★ Entre 2014 et 2015, le flux du glacier a commencé à s'accélérer de manière significative. Deux grandes fissures se sont ouvertes, ce qui a divisé la plateforme de glace en trois parties différentes.

- ★ Depuis 2017, le glacier est à nouveau actif et sa ligne d'échouage a reculé de façon spectaculaire.

Pour les scientifiques [1], ces événements récents suggèrent une déstabilisation imminente du glacier Petermann, longtemps épargné. Cette déstabilisation semble être corrélée au réchauffement des eaux océaniques (+0,3°C sur les trentes dernières années, aux abords du front terminal du glacier Petermann) qui accentue la fonte de la base de la plateforme flottante et met en péril son fragile équilibre.

La *Figure 2* précise le vocabulaire qui sera utilisé dans ce sujet.

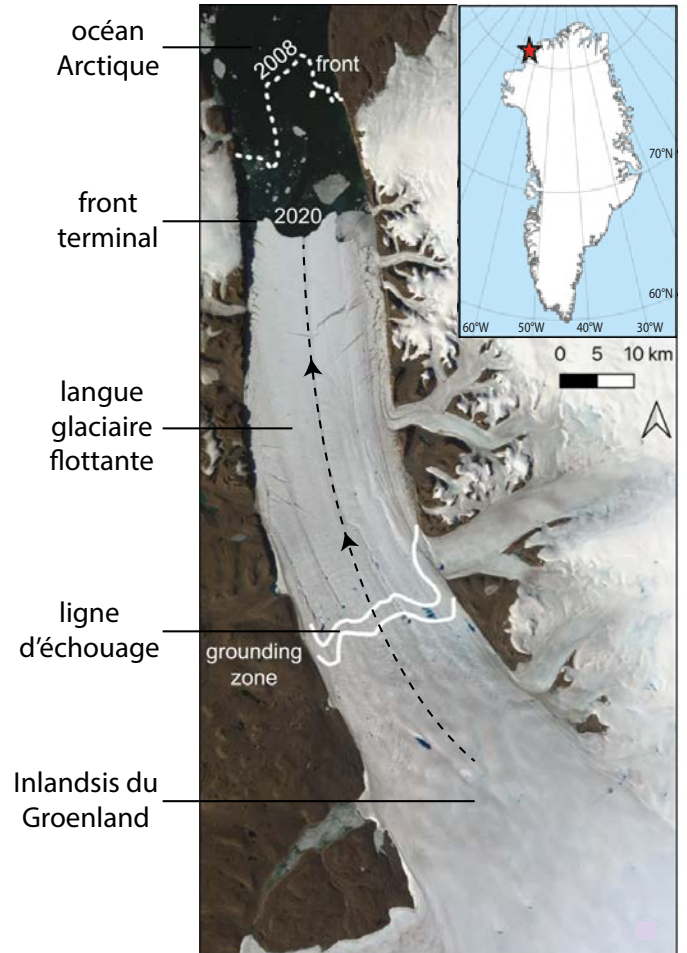


FIGURE 1: Dans l'encart, l'étoile situe le glacier Petermann sur la carte du Groenland ; Image satellite du glacier Petermann : la ligne orientée, en pointillés noirs, indique la direction moyenne de l'écoulement de glace le long de la langue glaciaire [2].

1. R. Millan, J. Mouginot, A. Derkacheva, E. Rignot, P. Milillo, E. Ciraci, L. Dini, A. Bjork. Ongoing grounding line retreat and fracturing initiated at the Petermann Glacier ice shelf, Greenland, after 2016. *The Cryosphere*, 16, 3021-3031, 2022.

2. H. Akesson, M. Morlighem, J. Nilsson, C. Stranne, M. Jakobsson. Petermann ice shelf may not recover after a future breakup. *Nature Communications*, Vol. 13, n° 2519, 2022.

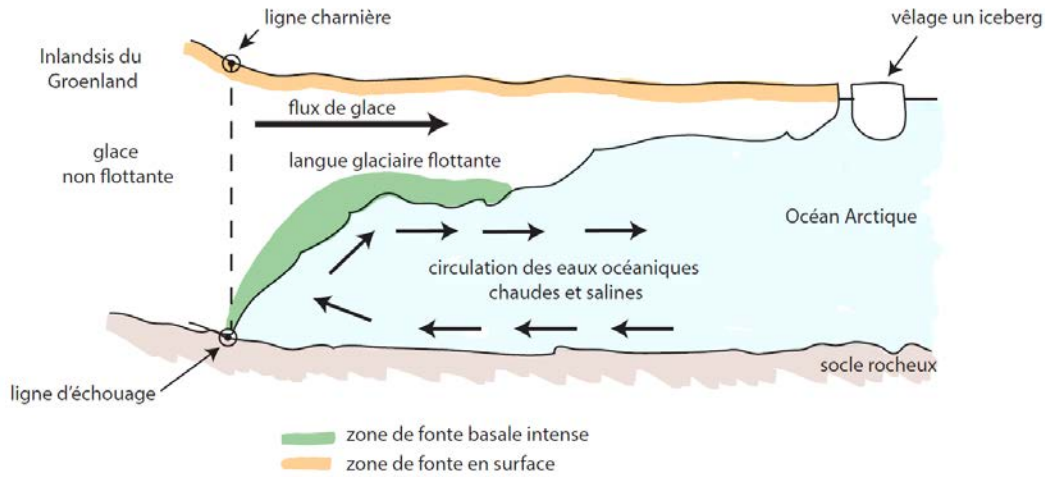


FIGURE 2: Vocabulaire associé à la dynamique de la plateforme glaciaire flottante. Pour des soucis de simplification, on admettra que la ligne charnière (*Hinge Line* en anglais), qui délimite, à la surface du glacier, la zone du glacier reposant sur la terre ferme de la zone flottante qui sera sensible aux mouvements de l'océan, se trouve dans le même plan vertical que la ligne d'échouage (*Grounding Line* en anglais).

Étudier et comprendre la dynamique de la langue glaciaire flottante du glacier Petermann est d'un grand intérêt : sa présence permet la régulation du déversement d'icebergs dans l'océan Arctique, sa disparition pouvant entraîner une augmentation du vèlage d'icebergs et donc une augmentation du niveau des océans.

- Le sujet propose de revenir sur quelques caractéristiques de la langue glaciaire flottante du glacier Petermann :
- Partie 1 : Détermination de la position de la ligne d'échouage par interférométrie,
 - Partie 2 : Bilan de masse de la langue glaciaire flottante et identification de la principale contribution à sa perte de masse,
 - Partie 3 : Dynamique d'un iceberg lors de son vèlage au niveau du front terminal de la langue glaciaire flottante.

Les trois parties sont totalement indépendantes.

PARTIE 1 : DÉTERMINATION DE LA POSITION DE LA LIGNE D'ÉCHOUE PAR INTERFÉROMÉTRIE

Les données du satellite européen ERS-1, noté S sur la Figure 3, ont été utilisées entre 1991 et 1996 pour détecter de faibles mouvements de la surface du glacier Petermann au cours du temps, entre deux survols successifs d'une même zone. Ce satellite envoie une onde électromagnétique, à laquelle est associé un champ électrique en S d'expression $\vec{E}(S, t) = E_0 \cos(2\pi f t) \vec{u}_t$, de fréquence $f = 5,3$ GHz, en direction d'un point M sur le glacier Petermann.

On supposera que l'onde électromagnétique a une célérité $c = 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹ constante dans l'atmosphère dont l'indice optique sera supposé constant et égal à 1. Par souci de simplification, on supposera également que son amplitude reste constamment égale à E_0 .

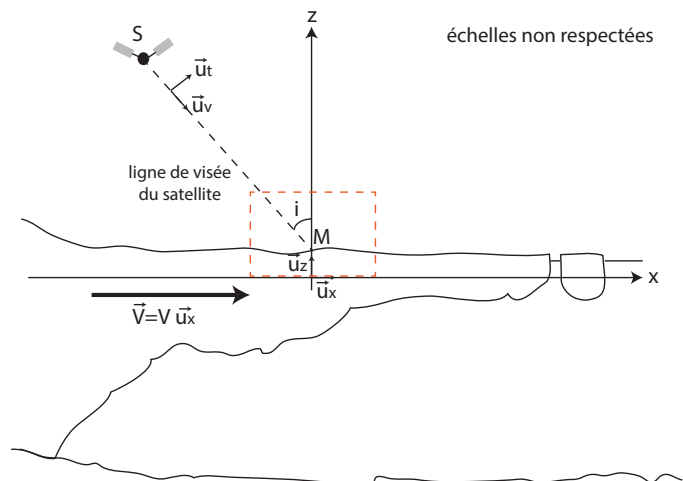


FIGURE 3: Une onde électromagnétique est envoyée par le satellite S en direction d'un point M à la surface du glacier Petermann. La direction SM est appelée ligne de visée du satellite, elle est dirigée par un vecteur unitaire $\vec{u}_t$ et forme un angle $i = 23^\circ$ avec la verticale locale en M .

Phase instantanée de l'onde réfléchiée en direction du satellite

1. Exprimer la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique envoyée par le satellite S en fonction de c et f et faire l'application numérique.
2. Exprimer le retard τ entre l'arrivée de l'onde au point M et son émission en S en fonction de la distance SM et de c . Donner l'expression du champ électrique associé à l'onde incidente en M à l'instant t , noté $\vec{E}(M, t)$, en fonction de E_0 , de t , du retard τ , de f et d'un vecteur unitaire approprié. En déduire son expression en fonction de E_0 , de la

distance SM , de t , de λ , de f et d'un vecteur unitaire approprié.

L'onde émise en S et ayant atteint M est en partie réfléchi en direction du satellite. Lors de la réflexion de l'onde sur le sol, un retard de phase supplémentaire, noté ϕ_d et qui ne dépend que de la nature du sol rencontré, apparaît. L'onde réfléchi est ensuite enregistrée par le satellite.

3. Justifier l'origine de chaque terme apparaissant dans l'expression la phase instantanée au point S , notée $\phi_S(M, t)$, de l'onde réfléchi depuis le point M en direction du satellite S et reçue par celui-ci :

$$\phi_S(M, t) = 2\pi ft - \phi_d - \frac{4\pi}{\lambda} SM$$

La distance SM dans l'axe de visée du satellite peut varier principalement pour deux raisons : d'une part, la plateforme flottante du glacier subit de faibles variations d'altitude, du fait des marées océaniques, lorsqu'elle se met à l'équilibre hydrostatique avec le nouveau niveau de l'océan (Situation a, Figure 4). D'autre part, la plateforme flottante se déplace horizontalement, à la vitesse $\vec{V} = V(x, t)\vec{u}_x$ du fait de l'alimentation en glace provenant de l'Inlandsis (Situation b, Figure 4). Par souci de simplification, on supposera **dans cette partie uniquement** que la vitesse de l'écoulement de glace ne dépend ni de la position le long de la plateforme flottante, ni du temps. On la notera simplement $\vec{V} = V\vec{u}_x$.

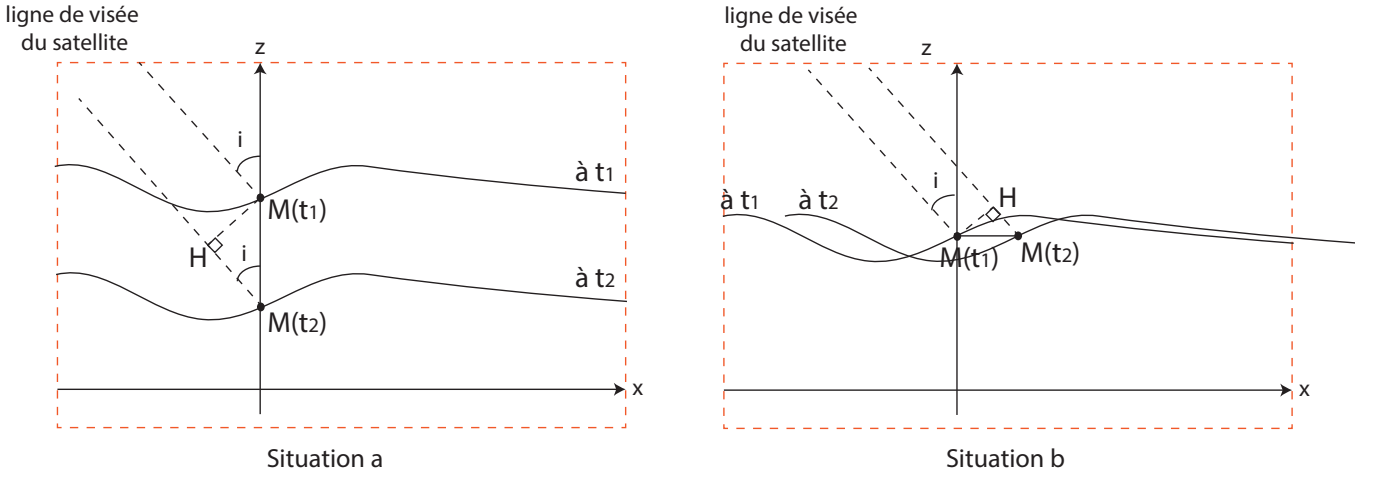


FIGURE 4: Zoom sur la partie encadrée en rouge de la Figure 3. Situation a : déplacement vertical de la surface de la langue glacière flottante du fait des marées océaniques. Situation b : déplacement horizontal de la surface de la langue glacière flottante du fait de l'écoulement du glacier.

Le satellite enregistre, lors de deux survols successifs de la zone, les phases $\phi_S(M, t_1)$ à l'instant t_1 et $\phi_S(M, t_2)$ à l'instant $t_2 > t_1$ de l'onde qui atteint le point M et qui est réfléchi vers le satellite. On suppose qu'il se trouve strictement à la même position notée S lors des deux mesures.

On suppose dans un premier temps que la surface de la langue glacière flottante ne se déplace que verticalement du fait des marées océaniques. On ne prend donc pas en compte ici l'écoulement du glacier (Situation a, Figure 4).

4. Exprimer la différence de phase en S , notée $\phi_{S,2/1}(M) = \phi_S(M, t_2) - \phi_S(M, t_1)$, entre les deux ondes réfléchies vers le satellite S aux instants t_1 et t_2 . On l'exprimera en fonction de t_1 , t_2 , f , λ , de l'angle i et des altitudes $z_1(x)$ et $z_2(x)$ du point M d'abscisse x respectivement aux instants t_1 et t_2 .

On suppose à présent que le sol de la langue glacière flottante ne se déplace qu'horizontalement du fait de l'écoulement de glace venue de l'Inlandsis (Situation b, Figure 4).

5. Exprimer la différence de phase en S , notée $\phi_{S,2/1}(M) = \phi_S(M, t_2) - \phi_S(M, t_1)$, entre les deux ondes réfléchies vers le satellite S aux instants t_1 et t_2 . On l'exprimera en fonction de f , λ , i , t_1 , t_2 et V .

On admettra par la suite que lorsque les deux situations se manifestent ensemble, la différence de phase entre les deux ondes réfléchies, depuis M vers le satellite, entre les instants t_1 et t_2 s'écrit :

$$\phi_{S,2/1}(M) = \phi_S(M, t_2) - \phi_S(M, t_1) = 2\pi f(t_2 - t_1) - \frac{4\pi}{\lambda} \left((z_1(x) - z_2(x)) \cos i + V(t_2 - t_1) \sin i \right).$$

où z_1 et z_2 sont respectivement les altitudes du point M aux instants t_1 et t_2 .

On souhaite ne conserver, dans l'expression de cette différence de phase, que le terme lié au déplacement vertical de la partie flottante dû aux marées océaniques. Pour ce faire, on utilise trois mesures de $\phi_S(M, t)$ réalisées à trois jours d'intervalle, dates notées t_1 , t_2 , t_3 et telles que $t_3 - t_2 = t_2 - t_1$.

6. Exprimer littéralement $\Delta\phi_S(M) = \phi_{S,2/1}(M) - \phi_{S,3/2}(M)$ en fonction de λ , de l'angle i et du déplacement relatif $\Delta Z(x) = 2z_2(x) - z_1(x) - z_3(x)$.

Le satellite ERS-1 a permis de cartographier les mouvements de surface d'une partie du glacier Petermann, avec un angle de visée $i = 23^\circ$. La Figure 5 (b) permet de visualiser les variations spatiales de la quantité $\Delta\phi_S(M)$ pour la zone du glacier Petermann identifiée sur la Figure 5 (a). Dans cette représentation, une zone continue ayant même niveau de gris correspond à une même valeur de $\Delta\phi_S(M)$. Au centre de la figure, on observe des franges : chaque frange correspond à une même valeur de $\Delta\phi_S(M)$. Lorsque l'on passe d'une frange noire (resp. blanche) à la frange noire (resp. blanche) suivante, $\Delta\phi_S(M)$ a varié de $\pm 2\pi$. Sur la Figure 5 (b) est représenté un profil P1, lu depuis A jusqu'au point B. Il est possible d'extraire, en s'appuyant sur la relation établie à la question 6, le déplacement relatif $\Delta Z(x) = 2z_2(x) - z_1(x) - z_3(x)$ mesuré le long du profil P1, de A vers B, à partir de la connaissance de $\Delta\phi_S(M)$ le long du profil : c'est ce qui est proposé en Figure (c).

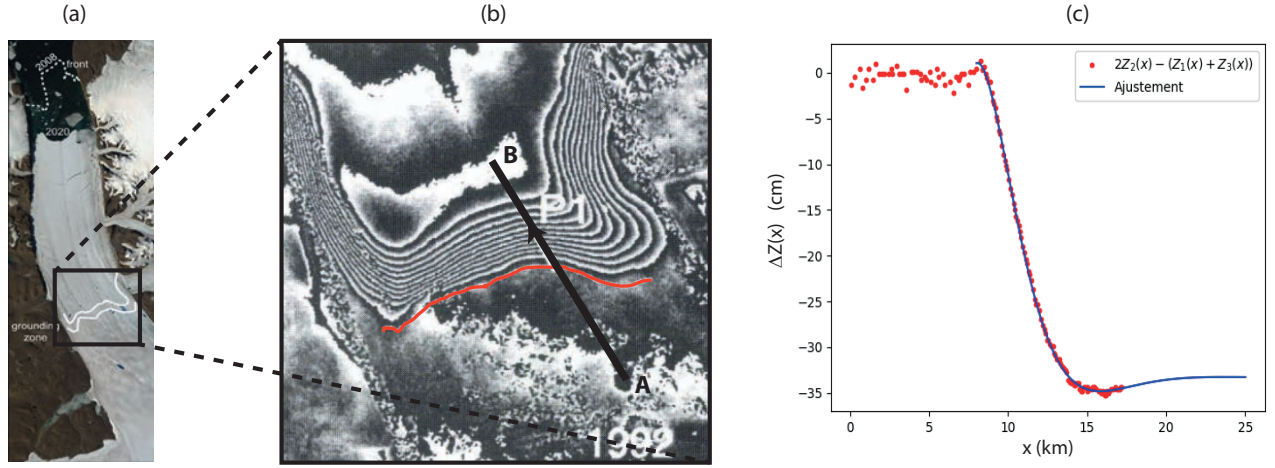


FIGURE 5: (a) Zone du glacier Petermann qui a été analysée. (b) Représentation de $\Delta\phi_S(M)$ pour la zone précisée en (a), la ligne d'échouage du glacier a été mise en valeur en rouge. (c) Déplacement relatif $\Delta Z(x) = 2z_2(x) - z_1(x) - z_3(x)$ en fonction de l'abscisse x lue depuis A vers B le long du profil P1 identifié sur la Figure (b) : les points rouges correspondent aux données expérimentales, la courbe bleue à un ajustement de ces données [3].

7. Interpréter les deux comportements que l'on peut observer sur le profil de la Figure 5(c) (selon que la quantité $\Delta Z(x)$ est nulle ou non) et identifier approximativement l'abscisse de la ligne d'échouage le long du profil P1 (on ne cherchera pas à évaluer l'incertitude-type associée à cette mesure).

Un modèle physique de déformation de la langue glaciaire a été développé pour réaliser un ajustement des données expérimentales proposées sur la Figure 5(c), pour une distance x comptée depuis le point A telle que $x > 8$ km [4]. Il prévoit, pour une valeur particulière de x , l'existence d'un minimum pour le déplacement relatif, noté ΔZ_{min} , et valant $\Delta Z_{min} = -34,8$ cm avec une incertitude-type $u(\Delta Z_{min}) = 1,7$ cm. Il prévoit également une valeur asymptotique $\Delta Z_{lim} = \lim_{x \rightarrow +\infty} 2z_2(x) - (z_1(x) + z_3(x)) = -33,7$ cm avec une incertitude-type $u(\Delta Z_{lim}) = 1,9$ cm.

8. La figure 5(b) est un interférogramme. Citer un autre contexte dans lequel on obtient des représentations similaires et un exemple d'information que l'on peut en extraire.
9. Exploiter directement l'interférogramme de la Figure 5(b) pour proposer une mesure expérimentale de ΔZ_{min} ainsi que son incertitude-type. Comparer la valeur prévue par le modèle à votre mesure expérimentale et conclure.

Le tableau ci-dessous s'appuie sur le modèle AODTM-5 [5] pour proposer des prévisions de la position relative de la surface de l'océan par rapport à celle attendue à l'absence de marées océaniques, aux dates où les acquisitions des images de phase du glacier Petermann ont été prises, pour une zone proche de la partie terminale de la langue glaciaire du glacier Petermann (données issues de [6]) :

3. Figure (b) extraite de E. Rignot, Hinge-line migration of Petermann Gletscher, north Greenland, detected using satellite-radar interferometry, *Journal of Glaciology*, Vol. 44, n°148, 1998. Figure (c) construite à partir des données expérimentales issues de A. E. Hogg, A. Shepherd, N. Gourmelen, M. Engdahl, Grounding line migration from 1992 to 2011 on Petermann Glacier, North-West Greenland, *Journal of Glaciology*, Vol. 62, n°236, 1104-1114, 2016.

4. E. Rignot, Hinge-line migration of Petermann Gletscher, north Greenland, detected using satellite-radar interferometry, *Journal of Glaciology*, Vol. 44, n°148, 1998

5. Modèle de prévision des amplitudes des marées pour l'océan Arctique.

6. A. E. Hogg, A. Shepherd, N. Gourmelen, M. Engdahl, Grounding line migration from 1992 to 2011 on Petermann Glacier, North-West Greenland, *Journal of Glaciology*, Vol. 62, n°236, 1104-1114, 2016.

Numéro de l'image	Date	Prévision de la position relative de la surface de l'océan par le modèle AODTM-5 (en mètre)
1	25 fev 1992 (t_1)	-0.14
2	28 fev 1992 (t_2)	0.07
3	02 mars 1992 (t_3)	0.58

10. En s'appuyant sur les données fournies dans le tableau précédent, prévoir la valeur attendue pour ΔZ_{lim} dans le cadre du modèle AODTM-5 en supposant que la partie terminale de la langue flottante est à l'équilibre hydrostatique avec l'océan sur lequel elle flotte. La comparer à celle issue de l'ajustement des données issues des interférogrammes et conclure.

PARTIE 2 : BILAN DE MASSE DE LA LANGUE GLACIÈRE FLOTTANTE ET IDENTIFICATION DE LA PRINCIPALE CONTRIBUTION À LA PERTE DE MASSE

L'objectif de cette partie est de quantifier l'importance des différentes contributions au bilan de masse de la langue glacière flottante du glacier Petermann. On effectuera ce bilan en s'appuyant sur les données des années 1991-1996 durant lesquelles la structure du glacier était stable.

On considère une tranche de la langue glacière flottante, située entre les abscisses x et $x + dx$ à l'instant t , d'épaisseur dx (selon Ox), de largeur $W = 20,5$ km (selon Oy) supposée constante sur toute la longueur de la langue [7] et de hauteur $h(x, t)$ (selon Oz). On note $dm(x, t)$ sa masse. On suppose que l'écoulement de glace est unidirectionnel et se fait selon l'axe Ox . L'origine de l'axe des abscisses est prise au niveau de la ligne d'échouage de la langue flottante. On suppose que la vitesse de l'écoulement $\vec{V} = V(x, t)\vec{u}_x$ dépend de la position x et du temps t mais est uniforme sur une section de la langue perpendiculaire à la direction de l'écoulement. On notera $D_v(x, t)$ le débit de volume de glace à travers la section de la langue située à l'abscisse x à l'instant t . On suppose enfin que la masse volumique de la glace, notée ρ_i , est uniforme.

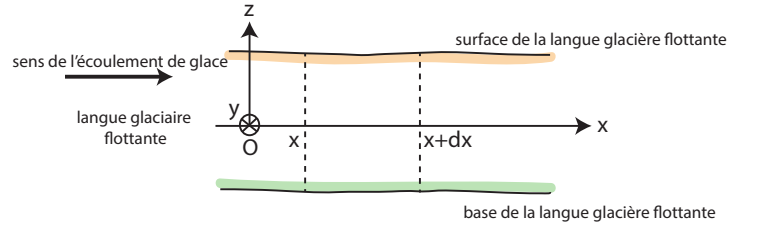


FIGURE 6: Notations.

La masse de la tranche d'épaisseur dx peut varier, entre les instants t et $t + dt$, du fait de quatre contributions principales :

- masse $\delta^2 m_e(x, t)$ entrant à travers la section d'abscisse x pendant la durée dt ,
- masse $\delta^2 m_s(x + dx, t)$ sortant à travers la section d'abscisse $x + dx$, pendant la durée dt ,
- masse de glace $\delta^2 m_t(x, t)$ perdue, pendant la durée dt , du fait de la fonte de glace en surface, au contact de l'atmosphère. On parlera par la suite de **fonte de surface**. L'importance de cette fonte de surface est quantifiée par l'épaisseur de glace fondue en surface par unité de temps, notée $\sigma_t(x, t)$ (en m/an),
- masse de glace $\delta^2 m_b(x, t)$ perdue, pendant la durée dt , du fait de la fonte de la glace sous la plateforme flottante, au contact de l'océan. On parlera par la suite de **fonte basale**. L'importance de la fonte basale est quantifiée par l'épaisseur de glace fondue sous la plateforme par unité de temps, notée $\sigma_b(x, t)$ (en m/an).

11. Donner l'expression littérale des masses $\delta^2 m_t(x, t)$ et $\delta^2 m_b(x, t)$ correspondant respectivement aux termes de fonte de surface et fonte basale, pour la tranche de glacier située entre les abscisses x et $x + dx$ entre les instants t et $t + dt$.

Un bilan de masse, réalisé sur la tranche de langue glacière flottante d'épaisseur dx , de largeur W et de hauteur $h(x, t)$, entre les instants t et $t + dt$ permet d'établir l'équation suivante :

$$W \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial D_v}{\partial x} = -(\sigma_t(x, t) + \sigma_b(x, t))W$$

12. Justifier l'origine de chacun des termes de l'équation précédente en prenant soin d'en donner la signification.

On s'intéresse à la période 1991-1996 pour laquelle l'épaisseur de la langue glacière est restée quasiment constante vis-à-vis du temps. Les termes de fonte de surface et fonte basale ont également peu varié dans le temps. On supposera

7. E. Rignot. North and northeast Greenland ice discharge from satellite radar interferometry. Science, Vol. 276, 9 may 1997.

donc σ_t et σ_b constants vis-à-vis du temps également.

Des mesures effectuées sur cette période ont également révélé que le terme de fonte de surface est uniforme sur toute la langue glacière flottante. D'autre part, il a été montré que le terme de fonte basale est plus important proche de la ligne d'échouage puis diminue fortement jusqu'à 35 km de la ligne d'échouage [8]. On propose d'adopter le modèle suivant : on le suppose constant et égal à $\sigma_{b,0}$ jusqu'à 35 km de la ligne d'échouage, puis nul au-delà.

13. Simplifier l'équation précédente dans le cadre de ces hypothèses, d'abord pour $0 \leq x \leq 35$ km, puis pour $x \geq 35$ km.

Des mesures du débit de volume en fonction de la distance à la ligne d'échouage du glacier ont été réalisées entre janvier 1991 et décembre 1996, période durant laquelle les dimensions de la plateforme flottante ont été stables dans le temps. Les résultats sont présentés dans la Figure 7 [9].

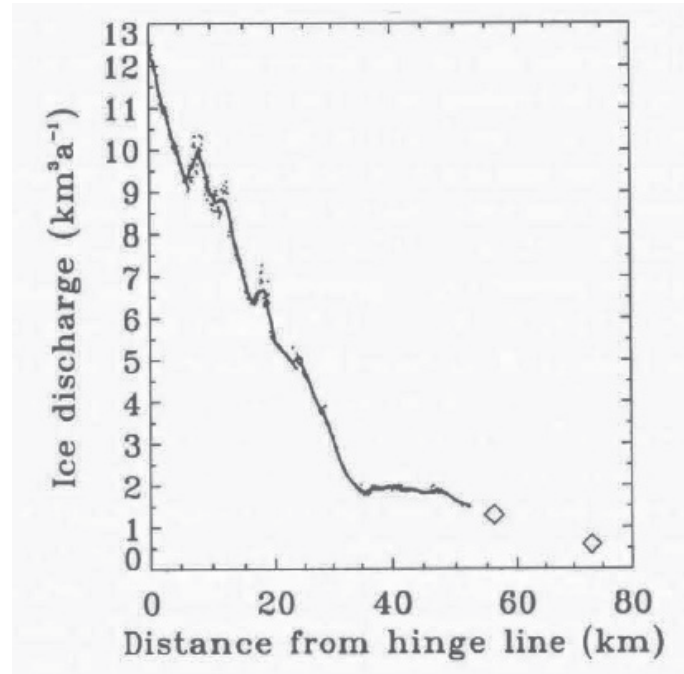


FIGURE 7: Débit de volume (en km^3/an) en fonction de la distance à la ligne d'échouage, le long de la plateforme glacière flottante du glacier Petermann : les points correspondent aux mesures instantanées du débit de volume, la courbe pleine correspond à un débit moyenné sur des segments de 1,5 km le long de la plateforme, les deux losanges indiquent des estimations du débit de volume faites par Higgins, lors d'une étude en 1991, l'un proche du front terminal et l'autre sur le front terminal du glacier. [10]

14. En utilisant les équations simplifiées obtenues à la question précédente et les données de la Figure 7, estimer numériquement les termes σ_t et $\sigma_{b,0}$. On ne cherchera pas à évaluer les incertitudes-type associées à ces mesures.

On fournit pour la question suivante la masse volumique de la glace : $\rho_i = 917 \text{ kg.m}^{-3}$.

15. On s'intéresse à la période s'étendant entre janvier 1991 et décembre 1996 durant laquelle les dimensions de la plateforme flottante sont restées inchangées. Evaluer la masse de glace qui a traversé la section à l'aplomb de la ligne d'échouage pendant cette période, la masse de glace qui a été déversée dans l'océan Arctique sous forme d'icebergs, la masse de glace fondue en surface de la plateforme et la masse de glace fondue à la base de la plateforme.
16. Estimer alors l'importance relative des divers processus limitant l'extension de la plateforme flottante et expliquer en quoi le réchauffement des océans identifié depuis ces trente dernières années peut avoir un impact important sur la stabilisation de la structure de la langue flottante.

PARTIE 3 : DYNAMIQUE D'UN ICEBERG LORS DE SON VÊLAGE AU NIVEAU DU FRONT TERMINAL DE LA LANGUE GLACIÈRE FLOTTANTE

Cette partie s'intéresse au vêlage d'icebergs depuis la partie terminale de la plateforme flottante du glacier, c'est-à-dire à la formation d'un iceberg par détachement d'un bloc de glace au niveau de la partie terminale. Dans toute cette partie, on notera g l'intensité du champ de pesanteur terrestre, supposée constante et égale à $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

8. E. Rignot. Tidal motion, ice velocity and melt rate of Petermann Gletscher, Greenland, measured from radar interferometry. *Journal of Glaciology*, Vol. 42, n°142, 1996.

9. E. Rignot. Tidal motion, ice velocity and melt rate of Petermann Gletscher, Greenland, measured from radar interferometry. *Journal of Glaciology*, Vol. 42, No. 142, 1996.

10. A. K. Higgins, North Greenland Glacier velocities and calf ice production. *Polarforschung*, Vol 60, n° 1, 1991.

Questions préliminaires

On considère un morceau de glace parallélépipédique de hauteur H selon l'axe Oz , d'épaisseur L selon l'axe Ox et de largeur W selon l'axe Oy (voir Figure 8 pour les notations), entièrement immergé dans l'eau. L'eau est assimilée à un fluide homogène et incompressible, de masse volumique ρ_w . On notera $P_0 = P(z = 0)$ la pression à l'interface entre l'eau et l'air atmosphérique.

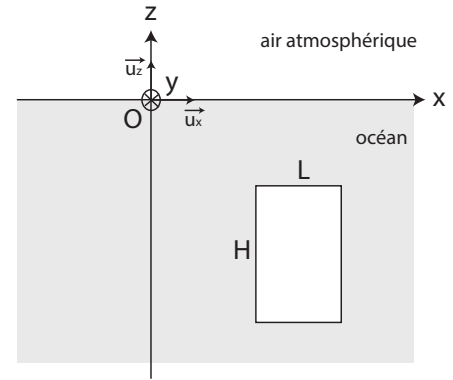


FIGURE 8: Notations.

17. En rappelant l'expression de l'équation locale de la statique des fluides, établir le profil de pression $P(z)$ régnant dans l'eau en fonction de l'altitude z .
18. On considère le morceau de glace immergé, présenté sur la Figure 8. Donner la définition de la poussée d'Archimède, notée $\vec{\Pi}_A$, qui s'exerce sur celui-ci. Expliquer qualitativement son origine et justifier son orientation.

On admet par la suite que la poussée d'Archimède qui s'exerce sur un morceau de glace de forme quelconque, immergé ou partiellement immergé dans l'eau, a pour expression :

$$\vec{\Pi}_A = \rho_w V_{imm} g \vec{u}_z$$

où V_{imm} est le volume du morceau de glace immergé dans l'eau.

Vélage d'un iceberg depuis la partie terminale du glacier

On envisage un scénario suivant lequel un iceberg supposé parallélépipédique, de hauteur H , d'épaisseur $L = \varepsilon H$ (avec $0 < \varepsilon \leq 1$) et de largeur W perpendiculairement au plan Oxz (voir Figure 9 pour les notations), se détache de la partie terminale du glacier suite à la formation d'une fissure verticale. On note ρ_i la masse volumique de l'iceberg supposée uniforme. A $t = 0$, l'iceberg se détache de la langue flottante alors qu'il se trouve au dessus de son niveau de flottaison (voir Figure 9). Il va commencer par s'enfoncer dans l'eau puis se mettre à osciller verticalement. Ces oscillations finiront par s'amortir en un temps suffisamment long pour que l'on néglige en première lecture les forces dissipatives liées à cet amortissement. On supposera donc que l'iceberg est uniquement soumis à son poids et à la poussée d'Archimède exercée par l'eau dans cette partie.

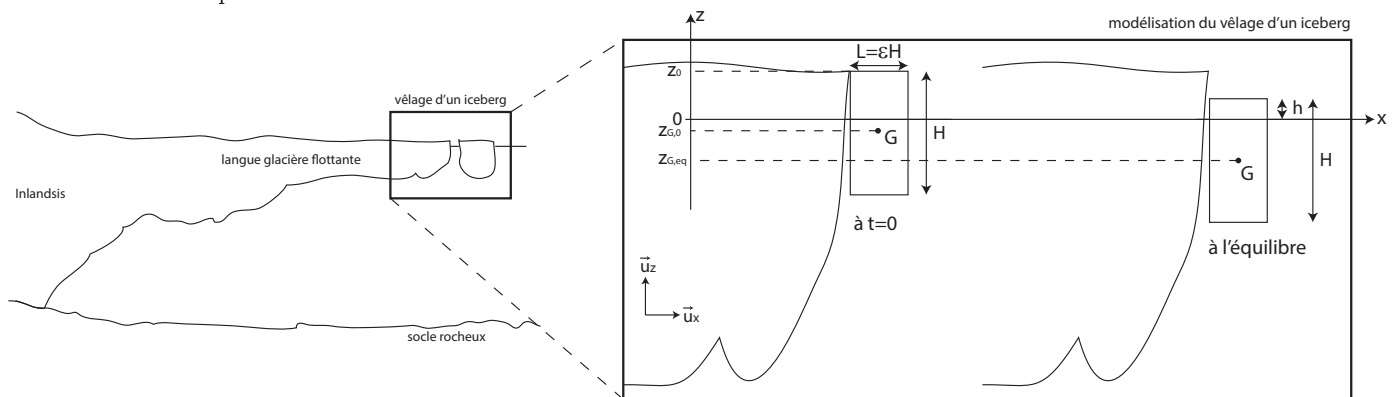


FIGURE 9: Notations.

19. Proposer, par analyse dimensionnelle, une expression de la pulsation d'oscillation de l'iceberg, notée ω_0 .

Ces oscillations finissent, en un temps long, par s'amortir (ce qui n'a pas été pris en compte dans le modèle précédent). L'iceberg atteint alors sa position d'équilibre.

20. Montrer que la hauteur h de l'iceberg qui surnagera une fois l'équilibre atteint a pour expression :

$$h = \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_w}\right) H$$

Condition de bascule d'un iceberg

On suppose que l'iceberg parallélépipédique détaché se trouve dans la situation d'équilibre décrite précédemment. On note G le centre de masse de l'iceberg et P le centre de masse de la partie immergée. Si l'iceberg est incliné très légèrement de cette position d'équilibre, il est possible, selon la géométrie de l'iceberg, que celui-ci bascule spontanément d'un quart de tour ($\theta = 90^\circ$ sur la Figure 10). On souhaite établir un critère permettant de prévoir si un tel basculement spontané peut avoir lieu.

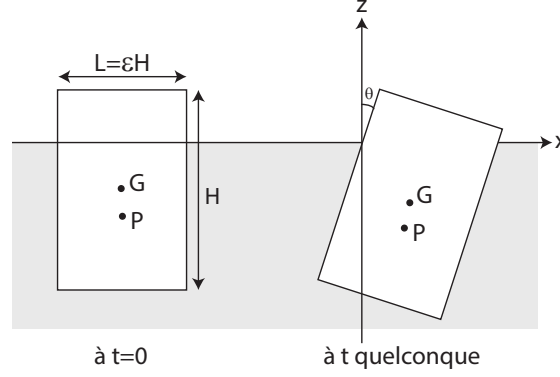


FIGURE 10: Notations.

Première approche : identification de l'origine du basculement

On suppose toujours que l'iceberg n'est soumis qu'à deux uniques forces, son poids et la poussée d'Archimède.

On envisage deux situations, présentées sur la figure 11 ci-dessous, pour deux valeurs de ε différentes : $\varepsilon = 0,2$ pour le cas (a) ou $\varepsilon = 0,8$ pour le cas (b). Dans ces deux situations, on suppose que l'iceberg est initialement à l'équilibre en position verticale. A un instant $t_1 > 0$, celui-ci se retrouve déséquilibré de sorte qu'il est incliné d'un angle θ_0 par rapport à la verticale.

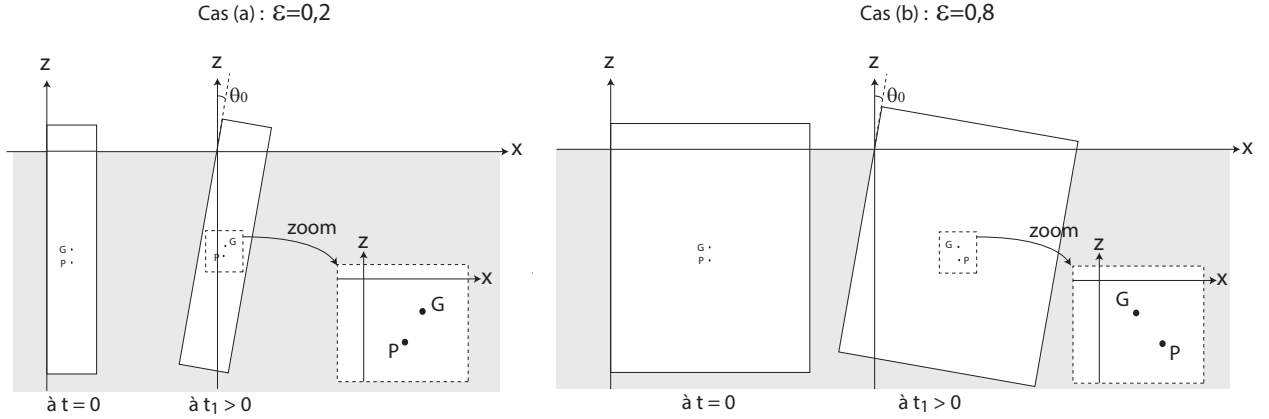


FIGURE 11: La figure représente un iceberg parallélépipédique déséquilibré à l'instant t_1 dans deux situations correspondant à deux valeurs différentes de ε : $\varepsilon = 0,2$ pour le cas (a) à gauche, et $\varepsilon = 0,8$ pour le cas (b) à droite. Les positions respectives du centre de masse G de l'iceberg et du centre de masse P de sa partie immergée ont été représentées en plus gros (zoom) pour plus de clarté.

21. Reproduire schématiquement l'iceberg à l'instant t_1 dans les deux situations envisagées ($\varepsilon = 0,2$ et $\varepsilon = 0,8$) en faisant apparaître le centre de masse G de l'iceberg et le centre de masse P de sa partie immergée. Représenter sur ce schéma les forces extérieures appliquées à l'iceberg et conclure qualitativement sur le mouvement attendu de l'iceberg pour $t > t_1$.

Seconde approche : établissement de la condition de basculement

On peut construire une énergie potentielle $\mathcal{E}_p$ associée à l'iceberg sous la forme :

$$\mathcal{E}_p = \rho_i \varepsilon H^2 W g z_G - \rho_w V_{imm} g z_P + cste$$

22. Identifier les deux termes présents dans l'expression de l'énergie potentielle en les associant à la force adéquate. On justifiera pourquoi il est licite d'associer à ces forces une énergie potentielle et on précisera le lien qui les lie à leur énergie potentielle.

Des développements théoriques, non présentés ici [11], permettent de calculer explicitement, en fonction de θ , l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p$ dans le cas d'un iceberg parallélépipédique. La Figure 12 propose un jeu de courbes représentant l'énergie potentielle en fonction de l'angle d'inclinaison θ , pour différentes valeurs de ε .

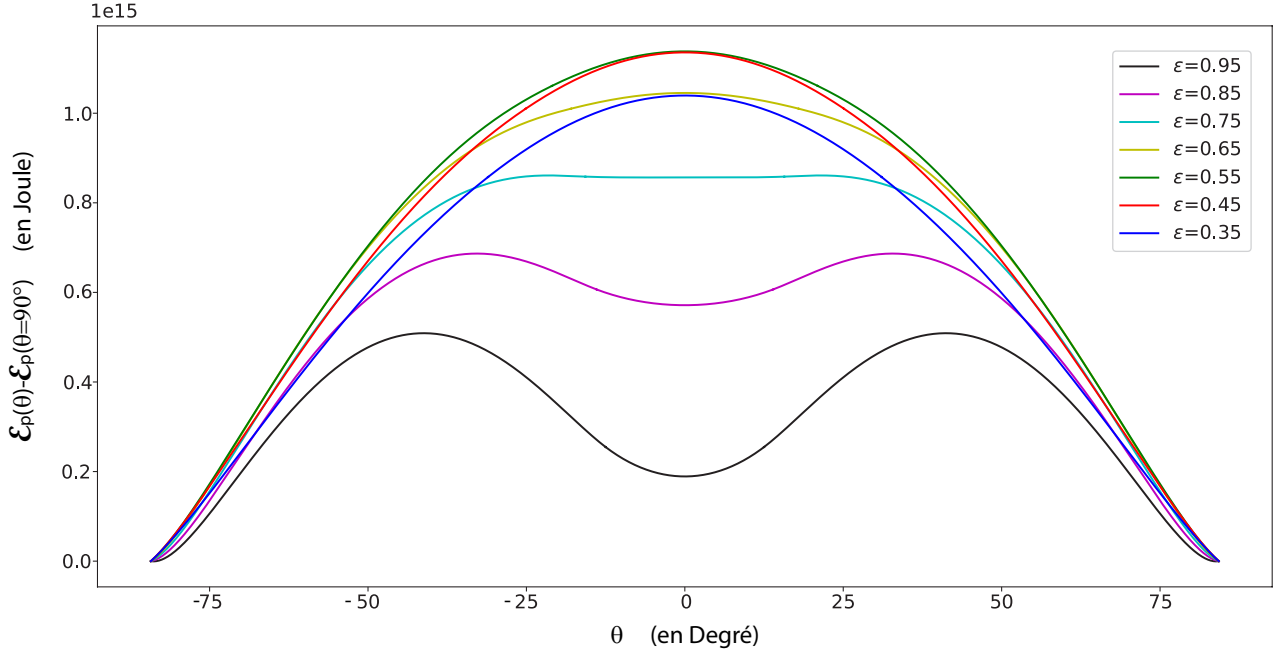


FIGURE 12: Energie potentielle de l'iceberg $\mathcal{E}_p(\theta) - \mathcal{E}_p(\theta = 90^\circ)$ (en J) en fonction de l'angle θ (en Degré).

23. Rappeler comment on peut lire sur un graphe d'énergie potentielle l'existence de positions d'équilibre et le caractère stable ou instable de ces positions.
24. En s'appuyant sur le jeu de courbes d'énergie potentielle proposées sur la Figure 12, préciser à quelle condition, portant sur ε , un iceberg basculera spontanément d'un quart de tour s'il est très légèrement incliné par rapport à sa position initiale. Comparer à vos prévisions énoncées à la question 21.

Simulation numérique de la dynamique de chavirement d'un iceberg lors de son vélage

Pour mieux comprendre la dynamique de chavirement d'un iceberg, l'équipe de E. Stutzmann a réalisé diverses simulations numériques de chavirements d'icebergs [12], en considérant un iceberg parallélépipédique et en faisant varier les conditions initiales lors de son vélage. La Figure 13 s'appuie sur le résultat de l'une de ces simulations.

On donne : $\rho_i = 917 \text{ kg.m}^{-3}$, $\rho_w = 1025 \text{ kg.m}^{-3}$ et $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

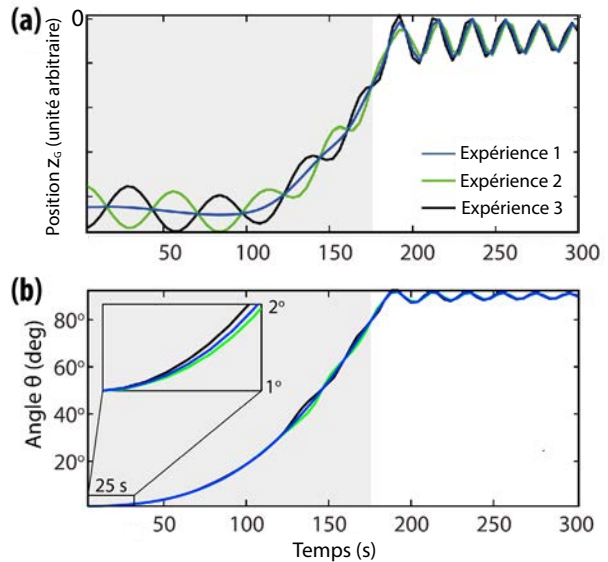


FIGURE 13: (a) Evolution temporelle de l'altitude du centre de masse de l'iceberg pour trois conditions initiales différentes. (b) Evolution temporelle de l'angle θ défini sur la Figure 10 pour trois conditions initiales différentes.

11. J. C. Burton, J. M. Amundson, D. S. Abbot, A. Boghosian, L. M. Cathles, S. Correa-Legisos, K. N. Darnell, N. Guttenberg, D. M. Holland, and D. R. MacAyeal, Laboratory investigations of iceberg capsize dynamics, energy dissipation and tsunamigenesis. *Journal of geophysical Research*. Vol 117, 2012.

12. A. Sergeant, V. A. Yastrebov, A. Mangeney, O. Castelnau, J.-P. Montagner, E. Stutzmann. Numerical Modeling of Iceberg Capsizing Responsible for Glacial Earthquakes. *Journal of Geophysical Research : Earth Surface*, Vol 123 (11), 2018.

25. Expliquer la différence, portant sur les conditions initiales, qu'il y a entre les trois courbes présentées à la Figure 13(a).
Dédurre de ces courbes l'ordre de grandeur des dimensions H et L de l'iceberg parallélépipédique envisagé dans la simulation et justifier son chavirement spontané. On ne cherchera pas à estimer les incertitudes-type associées aux différentes mesures et on n'hésitera pas à indiquer les limites éventuelles de l'approche envisagée.

Application au cas du vèlage d'un iceberg depuis la partie terminale du glacier Petermann

Des mesures de l'épaisseur de la langue flottante du glacier Petermann en fonction de la distance à la ligne d'échouage du glacier ont été réalisées entre janvier 1991 et décembre 1996, période durant laquelle les dimensions de la plateforme flottante ont été stables dans le temps. Ces mesures sont présentées sur la Figure 14.

On envisage le vèlage d'un iceberg parallélépipédique, de hauteur égale à l'épaisseur moyenne de la partie terminale de la langue flottante.

On donne $\rho_i = 917 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_w = 1025 \text{ kg.m}^{-3}$.

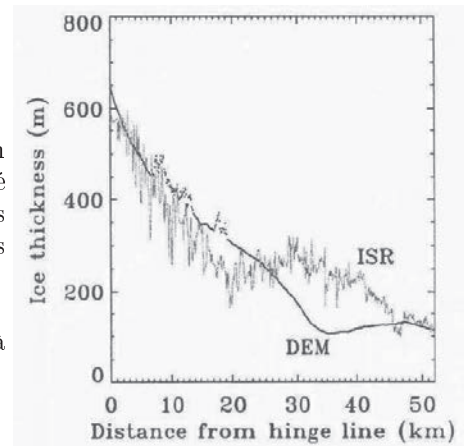


FIGURE 14: Epaisseur de la langue glacière flottante issue de mesures radar le long de la ligne centrale du glacier (ISR) et issue des cartographies KMS (Kort and Matrikelstyrelsen) en faisant l'hypothèse d'un équilibre hydrostatique de la langue glacière [13].

26. Quelle sera la hauteur h de l'iceberg qui surnagera en supposant qu'il ne chavire pas dans un premier temps. On ne cherchera pas à estimer l'incertitude-type associée à ce résultat.
27. Établir une condition numérique portant sur l'épaisseur L de l'iceberg pour qu'il ne chavire pas spontanément après vèlage.

13. E. Rignot. Tidal motion, ice velocity and melt rate of Petermann Gletscher, Greenland, measured from radar interferometry. *Journal of Glaciology*, Vol. 42, No. 142, 1996.