

Devoir surveillé n° 1*14 septembre 2024**durée 2h**L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé*

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale à l'enseignant se trouvant dans la salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.

Ce sujet est composé de deux exercices qui doivent chacun être traité.
Essayez de partager votre temps de manière équilibrée.

I- Chimie

Aide aux calculs : $10^{0,6} = 3,98$; $\frac{1}{4592,296} = 16,03 \cdot 10^{-9}$; $16 \cdot \frac{8}{3} = 42,67$.

I-1 La préparation du pastis landais

A la fois moelleux et parfumé, le pastis landais est une pâtisserie traditionnelle née au XIX^e siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé (figure 1). En patois gascon, "pastis" signifie "gâteau" (cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée!).



Dans sa recette moderne, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :

- 4 g d'amidon;
- m_d g de diphosphate disodique $Na_2H_2P_2O_7$ (ou dihydrogénodiphosphate de sodium);
- m_b g de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

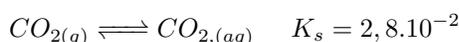
Le tableau ci-dessous donne les noms des ions utiles dans cette partie.

Ions	$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom des ions	dihydrogénéodiphosphate	monohydrogénéodiphosphate	diphosphate	hydrogénéocarbonate	carbonate

Données à 25°C :

Couples acido-basique	$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$	$HP_2O_7^{3-}/P_2O_7^{4-}$	$CO_{2,(aq)}/HCO_3^-$	HCO_3^-/CO_3^{2-}
pK_a	$pK_{a1} = 6,7$	$pK_{a2} = 9,3$	$pK_{a3} = 6,3$	$pK_{a4} = 10,3$

Equilibre de solubilité du CO_2 dans l'eau et sa constante d'équilibre :



On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénéocarbonate et l'ion dihydrogénéodiphosphate :



Données : masse molaire du dihydrogénéodiphosphate de sodium $M_d = 222 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
masse molaire de l'hydrogénéocarbonate de sodium : $M_b = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q1. En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de K_{a1} , K_{a3} et de K_s , la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

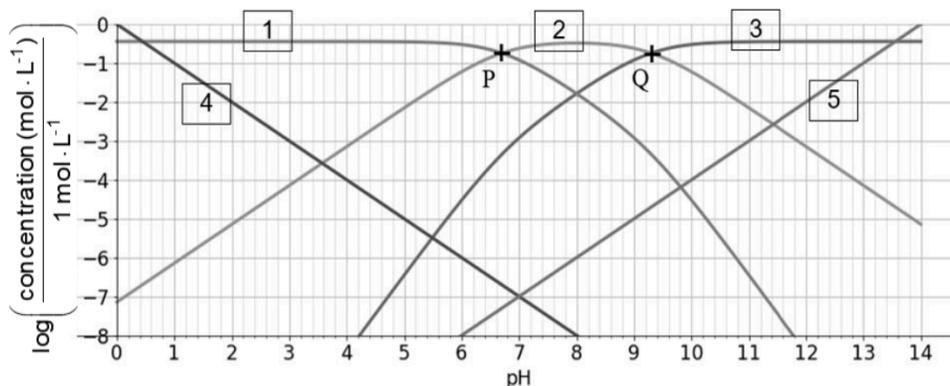
Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de CO_2 . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure "aérienne" et dilatée : c'est la levée.

Q2. On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_d de $Na_2H_2P_2O_7$ et m_b de $NaHCO_3$ contenues dans le sachet pour assurer la stoechiométrie de la réaction (1). On donnera le résultat avec un chiffre significatif.

Q3. Quel volume de CO_2 un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait? On donnera le résultat avec deux chiffres significatifs.

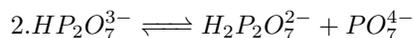
Il est aussi bien connu que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénéodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé ci-dessous représente le logarithme décimal des concentration des espèces H_3O^+ , HO^- , $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$ en fonction du pH , dans une solution de concentration totale C_p en espèce phosphorées. La valeur numérique de C_p a été choisie pour correspondre à la situation de la question **Q5**.



- Q4.a) Pour chaque numéro de courbe de la figure ci-dessus, attribuer l'espèce correspondante.
 b) Déterminer C_p par lecture sur le diagramme.
 c) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q .

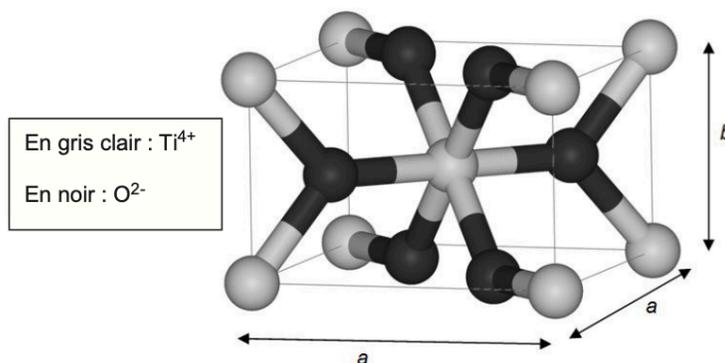
Q5. On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture de la figure ci-dessus, le pH final obtenu, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :



I-2 Les filtres solaires inorganiques

Des pigments à structure nano-particulaire, tels que le dioxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de zinc ZnO , sont utilisés comme filtre inorganiques anti-UV dans les crèmes solaires. Le dioxyde de titane existe sous trois forme cristallographiques : l'anatase, la brookite et le rutile, de masses volumiques respectives $3880 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $4120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $4260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

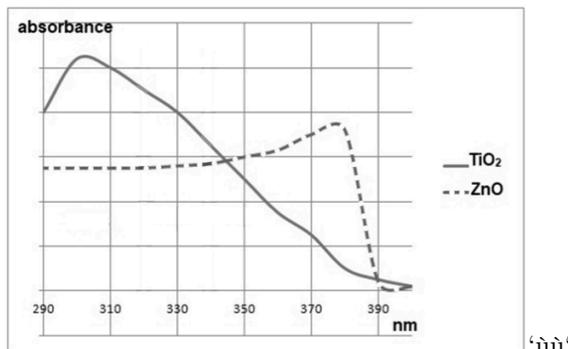
On fait l'analyse cristallographique d'un échantillon de dioxyde de titane entrant dans la composition d'une crème solaire. Une expérience de diffraction de rayon X a permis de déterminer que la structure cristalline correspond à la maille parallélépipédique représentée en figure ci-dessous, avec pour paramètres de maille $a = 459 \text{ pm}$ et $b = 296 \text{ pm}$.



- Q6. Combien de motifs TiO_2 la maille représentée contient-elle ,
 Q7. Identifier la forme cristallographique de cet échantillon parmi les trois formes proposées. On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Q8. La figure ci-dessous donne les courbes d'absorbance de TiO_2 et de ZnO en fonction de la longueur d'onde pour des tailles de particules de l'ordre de 100 nm.

Expliquer les formulations combinées en TiO_2 et ZnO des crèmes solaires.



Données : masse molaire du dioxyde de titane : $M = 80 \text{ g. mol}^{-1}$.

I-3 Des anti-oxydants dans les crèmes solaires

Données :

Masses molaires : $M(I_2) = 254 \text{ g. mol}^{-1}$; $M(Na_2S_2O_3) = 135 \text{ g. mol}^{-1}$; $M(C_6H_8O_6) = 176 \text{ g. mol}^{-1}$.

Couple d'oxydoréduction	$C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
Potentiel standard E° en (V)	0,13	0,54	0,08

Un anti-oxydant est une substance réductrice qui défend les cellules contre les molécules instables nommées radicaux libres générées par l'action des rayonnements UV.

La vitamine *E* ou (α -tocophérol ; de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$) et la vitamine *C* (ou acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$) sont de puissants antioxydants : en neutralisant les radicaux libres, ces molécules contribuent à protéger la peau du vieillissement prématuré et à lutter efficacement contre l'apparition de mélanomes.

On propose d'étudier le titrage iodométrique de l'acide ascorbique contenu dans une poudre (*p*) intervenant comme matière première dans la fabrication d'une crème solaire.

Pour ce faire, on prépare les trois solutions ci-dessous :

- une solution (*a*) obtenue par dissolution de 500 mg de (*p*) dans 100 mL d'eau ;
- une solution (*i*) obtenue par dissolution de 1,250 g de cristaux de diiode dans 100 mL d'eau ;
- une solution (*t*) obtenue par dissolution de 1,500 g de cristaux de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans 100 mL d'eau.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de solution (*a*). On note n_a la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume $V_i = 30,0 \text{ mL}$ de solution (*i*).

L'erlenmeyer est bouché, le mélange est agité puis laissé au repos pendant 15 min.

On dose ensuite le diiode en excès par la solution (*t*). Le volume obtenu à l'équivalence est égal à $V_t = 19,4 \text{ mL}$.

Q9. Donner les expressions et calculer les concentrations en quantité de matière C_i et C_t des solutions (*i*) et (*t*) en diiode et en ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Q10. Ecrire l'équation bilan de la réaction (supposée totale) se produisant dans l'erlenmeyer avant l'étape de dosage, puis écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

Q11. Exprimer n_a en fonction de C_i , V_i , C_t et de V_t .

Q12. Déterminer l'expression et calculer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.

II- Physique

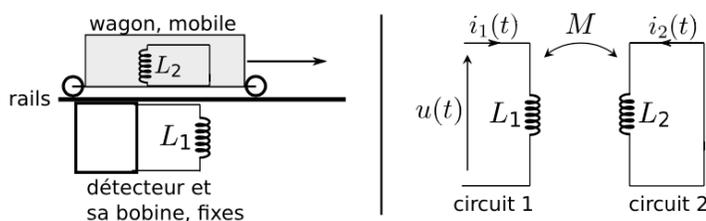
On donne : $10^{-1,25} \approx 0,056$

II-1 Détecteur de wagons

Dans les attractions qui utilisent des wagons, il est parfois nécessaire de détecter le passage d'un wagon à un endroit donné. Ceci peut se faire à l'aide d'un capteur inductif, que nous étudions dans cette partie. Sauf pour la toute dernière, les sous-parties de ce problème peuvent être traitées indépendamment.

A- Conséquences du passage d'un objet métallique

Le détecteur comporte une bobine d'inductance L_1 placée sur le bâti d'un manège et proche du lieu de passage des wagons. On note $u(t)$ la tension à ses bornes : voir figure ci-dessous. Lorsqu'un wagon passe à proximité, la bobine L_1 du détecteur devient magnétiquement couplée aux éléments métalliques du wagon. Ces derniers sont décrits comme une inductance L_2 , fermée sur elle-même et de résistance électrique négligeable. On note M le coefficient de couplage entre L_1 et L_2 .



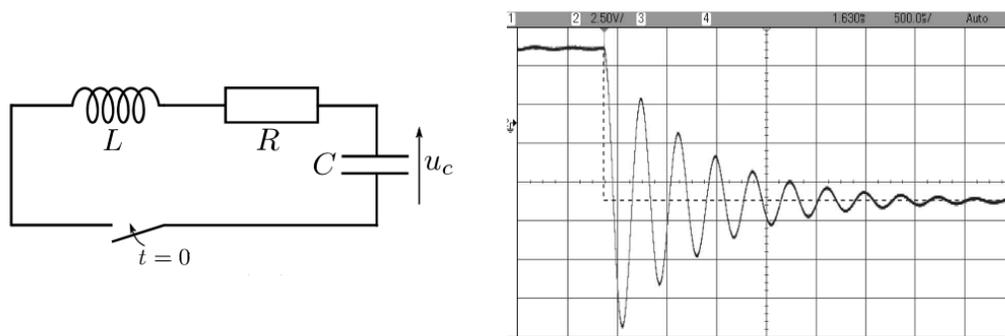
1. En étudiant le circuit 2, montrer que $i_2(t) = -\frac{M}{L_2} \cdot i_1(t) + C$ où C est une constante.

2. En étudiant le circuit 1, montrer que la relation entre $u(t)$ et $i_1(t)$ se met sous la forme $u = L \frac{di_1}{dt}$. Ceci montre que le circuit 1 est équivalent à une bobine d'inductance L , non couplée magnétiquement avec un autre circuit. On donnera l'expression de L en fonction de L_1 , L_2 et M .

Ce qui précède montre que le passage du wagon modifie l'inductance équivalente à la bobine du circuit 1, qui passe de L_1 à L . Il faut donc un moyen de mesurer un changement de valeur d'inductance.

B- Etude d'un circuit RLC

On étudie le circuit RLC série représenté ci-dessous. Pour $t < 0$ le circuit est ouvert et le condensateur est chargé à la tension $U_0 > 0$. A $t = 0$ l'interrupteur est fermé. On étudie l'évolution de la tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur.



3. Démontrer que $u_c(t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\ddot{u}_c + \frac{\omega_0}{Q} \dot{u}_c + \omega_0^2 u_c = 0$$

On donnera les expressions de ω_0 et Q en fonction de R , L et C .

4. On se place dans le régime qui est suivi sur le relevé de la figure précédente. Qu'est-ce que ceci implique sur la valeur de Q ?

Toujours à l'aide de la même figure, estimer approximativement sans calculs la valeur de Q .

5. Toujours dans le même cas, établir l'expression de la solution de l'équation (1). On l'exprimera en fonction de ω_0 et Q , du temps et de deux constantes d'intégration A et B qu'on ne cherchera pas à déterminer pour l'instant.

6. Justifier soigneusement pourquoi $u_c(0^+) = U_0$ et $i(0^+) = 0$, où i est l'intensité du courant dans le circuit et où la date 0^+ signifie "juste après la fermeture de l'interrupteur".

7. En déduire les expressions des constantes d'intégration A et B .

8. Montrer que si Q est grand devant 1, alors on peut approximer la pseudo-période des oscillations par $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$.

Ce qui précède montre que le circuit RLC oscille naturellement à une fréquence qui fait intervenir l'inductance L . Le relevé de la figure précédente montre que cette fréquence vaut $f_0 = 2660$ Hz. Si l'inductance L est modifiée par le passage d'un wagon, alors la fréquence d'oscillation change. Il reste donc à obtenir un moyen de détecter un changement de fréquence.

C- Etude d'un multiplieur

On dispose du signal produit par le circuit RLC précédent. On néglige l'amortissement des oscillations (en réalité, on modifie le circuit pour annuler cet amortissement, d'une façon non étudiée ici), ce qui revient à considérer que le signal produit aux bornes de u_c est de la forme :

$$e_1(t) = U_0 \cos(2\pi(f_0 + \Delta f).t)$$

Ci-dessus f_0 est la fréquence d'oscillation du circuit en l'absence de wagon, et $f_0 + \Delta f$ est ce que devient cette fréquence en présence d'un wagon.

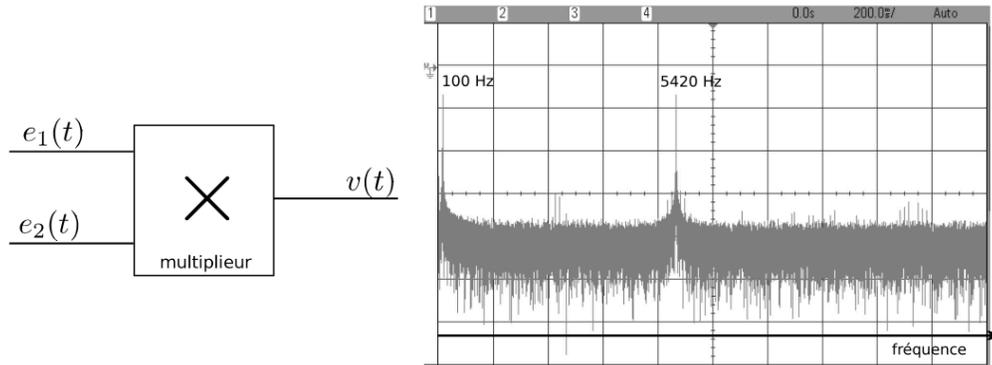
Ce signal est envoyé à l'entrée d'un multiplieur. Sur la seconde entrée du multiplieur est envoyé un signal de référence :

$$e_2(t) = U'_0 \cos(2\pi f_0.t + \varphi_0)$$

dont la fréquence est fixe, indépendamment du passage ou non d'un wagon. Le multiplieur produit à sa sortie le signal :

$$v(t) = K.e_1(t).e_2(t)$$

avec $K > 0$ une constante.



9. Le spectre du signal $v(t)$ comporte deux composantes, l'une de fréquence f_1 et l'autre de fréquence f_2 . En écrivant $v(t)$ d'une autre manière, établir l'expression de f_1 et de f_2 en fonction de f_0 et de Δf .

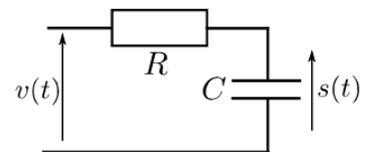
10. Donner également les expressions des amplitudes de chacune des deux composantes du spectre.

11. La figure ci-dessus est un enregistrement du spectre en amplitude de $v(t)$. En déduire les valeurs de Δf et de f_0 dans ce cas-ci.

D- Filtre passe-bas

L'avant dernière étape est de réaliser un filtre passe-bas qui ne laisse passer que la composante basse fréquence du signal $v(t)$. On considère ainsi le circuit de la figure ci-contre. On note $s(t)$ sa sortie.

On note $\underline{v}(t)$ et $\underline{s}(t)$ les grandeurs complexes associées à $v(t)$ et $s(t)$.



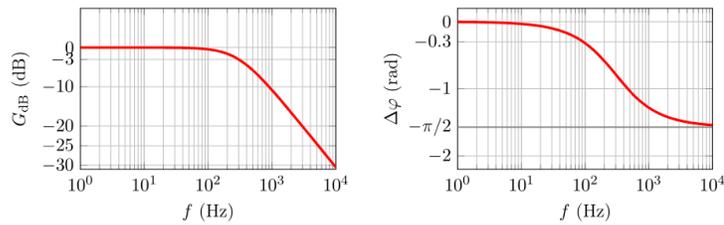
12. Par une étude asymptotique du circuit, montrer qu'il s'agit bien d'un filtre passe-bas.

13. Etablir l'expression de la fonction de transfert $\underline{H} = \frac{\underline{s}}{\underline{v}}$ de ce circuit, en fonction de R et de C (et de la pulsation ω du signal d'entrée).

14. Etablir l'expression de $|\underline{H}|$, ainsi que l'expression du déphasage $\Delta\varphi$ induit par ce filtre, en fonction de R , C et ω .

15. Démontrer, en partant de l'expression de \underline{H} ou de $|\underline{H}|$, que l'asymptote haute fréquence dans le diagramme de Bode en amplitude a pour pente -20 dB/décade.

On donne dans la figure suivante le diagramme de Bode du filtre :



16. A l'aide de la figure ci-dessus, estimer la valeur de la fréquence de coupure de ce filtre.

On considère en entrée du filtre le signal :

$$e(t) = E_0 \cos(2\pi \cdot f \cdot t)$$

avec $E_0 = 1 \text{ V}$ et $f = 100 \text{ Hz}$. Pour les deux questions qui suivent, on ne raisonne pas à partir des expressions théoriques de $|H|$ ou de $\arg(H)$, mais en utilisant le diagramme de Bode.

17. Donner l'expression du signal de sortie qui correspond à $e(t)$ en entrée. On donnera les valeurs numériques de l'amplitude et de la phase à l'origine de ce signal de sortie.

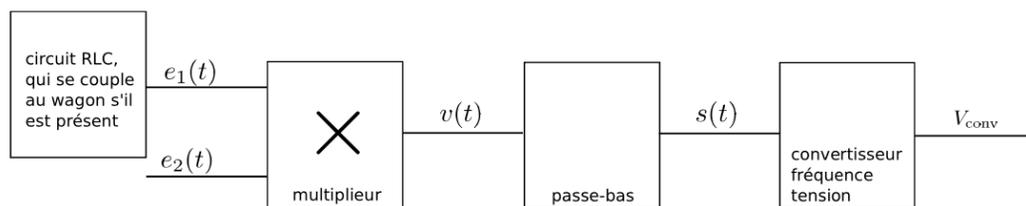
18. Même question, avec cette fois une fréquence $f = 5 \text{ kHz}$ pour le signal d'entrée (et toujours $E_0 = 1 \text{ V}$).

E- Chaîne complète

Si on résume : le passage d'un wagon modifie l'expression de l'inductance L du circuit RLC, qui devient $L = L_1 - \frac{M^2}{L_2}$. Sa fréquence d'oscillation passe alors de $f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 \cdot C}}$ à $f_0 + \Delta f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$.

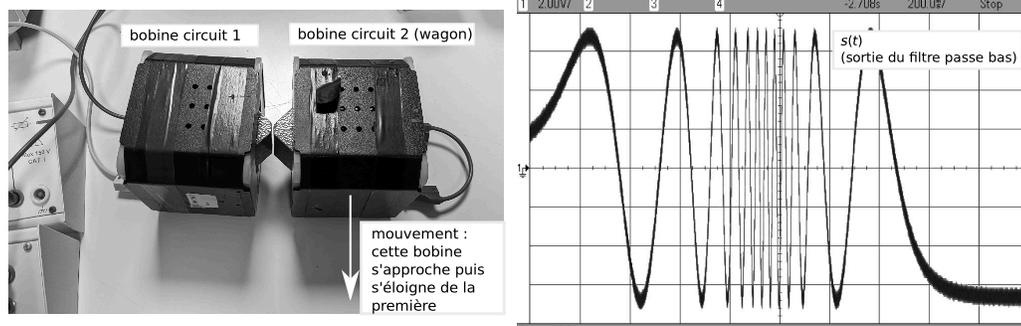
19. Montrer que si $M \ll \sqrt{L_1 L_2}$, alors $\Delta f = f_0 \times \frac{M^2}{2L_1 L_2}$

Le signal de fréquence $f_0 + \Delta f$, précédemment noté $e_1(t)$, est envoyé dans le multiplieur. La sortie $v(t)$ du multiplieur est envoyé dans le filtre passe-bas (figure ci-dessous). Le signal $e_2(t)$ est le signal de référence de fréquence f_0 .



20. Indiquer alors l'expression du signal $s(t)$ observé en sortie du filtre passe-bas, en supposant que celui-ci coupe entièrement tout signal de fréquence supérieure ou égale à f_0 . On notera son amplitude S_0 sans chercher à la déterminer.

L'écart Δf varie lors du passage du wagon. Pour simuler ceci, nous remplaçons le wagon par une bobine, que l'on fait passer devant la bobine du circuit 1 (figure ci-dessous). Il en résulte le signal $s(t)$ enregistré sur la figure de droite.



Le convertisseur fréquence-tension délivre une tension V_{conv} dont la valeur est proportionnelle à la fréquence du signal envoyé sur son entrée. On note α la constante de proportionnalité.

21. Donner l'expression de cette tension en fonction, entre autre, de M .

22. Conclure en traçant l'allure de $V_{conv}(t)$ lors du passage d'un wagon, sachant qu'un tel passage a pour conséquence de faire augmenter puis diminuer M .