

Samedi 16 Septembre 2023 - quatre heures

CHIME : Bien-être animal (CCINP MP 2019 extrait)

- On donne les potentiels standards des couples redox à 298 K :

Couple redox	produit d'oxydations des glucides /glucides	Cu ²⁺ /Cu ₂ O	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	O ₂ /H ₂ O	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺
E ⁰ en volts	Ordre de grandeur - 0,2	0,04	0,77	1,23	1,51

- Sauf indications contraires, toutes les constantes d'équilibres chimiques en solutions aqueuses sont données à 298 K, température T à laquelle le produit ionique K_p de l'eau vaut 10⁻¹⁴ et la quantité RT·Ln(10)/F de la formule de Nernst vaut 0,06 V
F représente le Faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole de charges élémentaires e.

- Masses molaires en g·mol⁻¹ :

hydrogène M(H) = 1,0	carbone M(C) = 12,0	oxygène M(O) = 16,0
chlore M(Cl) = 35,5	calcium M(Ca) = 40,0	cuivre M(Cu) = 63,5

- La constante des gaz parfaits vaut R = 8,31 J·K⁻¹ mol⁻¹.
- La charge élémentaire vaut e = 1,60·10⁻¹⁹ C.
- Le nombre d'Avogadro vaut N_A = 6,02·10²³ mol⁻¹.

Le lait est une substance très complexe, comportant un grand nombre d'espèces moléculaires différentes. Le principal sucre du lait est le lactose . Sous l'effet d'enzymes, le lactose est transformé en acide lactique. Par rapport au lait de vache, le lait de brebis contient plus de protéines, de lipides, de calcium et magnésium et la même quantité de lactose par litre.

Dosage du lactose par la méthode « officielle »

On utilise la méthode de Bertrand : on oxyde le lactose RCHO du lait par de la « liqueur de Fehling » (solution bleu foncé, assimilée à du sulfate cuivrique CuSO₄ en milieu basique pH ≈ 14) en excès. Il se forme un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu₂O et des produits d'oxydation du lactose. Après élimination des ions cuivriques restants, on oxyde le précipité d'oxyde cuivreux Cu₂O par du sulfate ferrique Fe₂(SO₄)₃. On dose ensuite les ions ferreux Fe²⁺ obtenus par le permanganate de potassium KMnO₄ (solution de couleur violette). Le résumé de ces opérations successives est sur la **figure 9**.

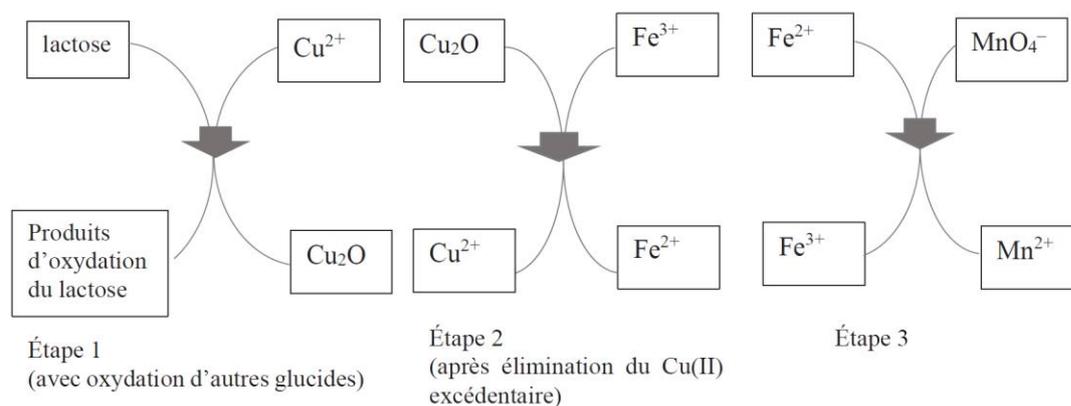


Figure 9 - Les étapes de la méthode de Bertrand

Le protocole est décrit ci-dessous.

Verser dans un erlenmeyer de 200 mL, 40 mL de liqueur de Fehling fraîchement préparée avec 5 mL de lactosérum. Faire bouillir pendant 3 minutes. Laisser refroidir. On doit observer un liquide bleu qui surnage. Verser le liquide bleu et rincer le solide rouge avec de l'eau distillée bouillante. Laisser refroidir puis verser dans l'erlenmeyer une solution de sulfate ferrique acidifiée par de l'acide sulfurique. Agiter. On obtient une solution verte avec dissolution du précipité rouge. La solution obtenue est dosée par du permanganate de potassium de concentration molaire $C = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La fin de réaction est repérée par la goutte de permanganate pour laquelle la solution prend une teinte rose.

Q25. Ecrire les réactions chimiques des étapes 2 et 3. Calculer la constante de l'équilibre de l'étape 3 écrite pour une mole de permanganate MnO_4^- .

Q26. Pourquoi dans le protocole doit-on s'assurer de la présence du liquide bleu surnageant ?
Pourquoi faut-il préparer la solution de permanganate de potassium à la dernière minute ?
Pourquoi faut-il isoler l'oxyde cuivreux et ne pas obtenir le produit sec ?
Pourquoi la fin de réaction est-elle repérée par une couleur rose ?

Les réactions de la première étape ne sont pas « stœchiométriques » par rapport au lactose car il y a plusieurs produits d'oxydation possibles et d'autres glucides. On utilise donc les tables de Bertrand, qui correspondent au protocole cité, construites expérimentalement pour diverses concentrations en lactose. Elles fournissent la masse m^* de lactose dans la prise d'essai à partir de la masse m de cuivre présent dans l'oxyde Cu_2O . La lecture de la table de Bertrand du protocole utilisé indique qu'une quantité de lactose égale à $m^* = 240 \text{ mg}$ dans la prise d'essai correspond à 67 mg de cuivre contenu dans Cu_2O .

Q27. Établir le lien entre la masse de cuivre contenue dans l'oxyde cuivreux et le volume de permanganate versé à l'équivalence. Quelle est la valeur du volume de permanganate versé pour obtenir l'équivalence pour un lait qui contient 48 g de lactose par litre ?

La fraîcheur d'un lait est liée à son acidité exprimée en degrés Dornic, sachant que 1°D correspond à $0,1\text{g}$ d'acide lactique par litre de lait et que plus le lait est frais, moins il est acide.

Le lactose, de masse molaire $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donne par hydrolyse de l'acide lactique AH de masse molaire $90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:



soit avec les formulations moléculaires :



C'est la présence d'acide lactique, de $\text{pK}_A = 3,9$ qui donne une saveur légèrement acide au lait frais. Un lait de brebis est considéré comme frais si son degré Dornic est inférieur ou égal à 18°Dornic .

Q28. Le dosage de 10 mL d'un lait de brebis qui contient 48 g de lactose par litre est réalisé avec une solution de soude de concentration $1/9 = 0,111 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour obtenir le changement de teinte de l'indicateur coloré, on verse $2,1 \text{ mL}$ de la solution titrante. En déduire l'acidité de ce lait en $^\circ\text{Dornic}$. Est-il frais ? Pourquoi appelle-t-on cette solution titrante la soude Dornic ?

Q29. Le lait « tourne » quand son degré Dornic dépasse 18° . Quelle masse de lactose s'est-elle dénaturée par litre de lait quand le degré vaut 21°D . Quel sera le degré Dornic si on laisse le lait (dosé en **Q28**) à l'air libre ?

Bien-être animal. Hygiène et entretien des bergeries

Les locaux doivent être sains donc régulièrement désinfectés. L'entretien des sols peut se faire par l'eau de Javel (et/ou l'eau oxygénée qui peut servir à nettoyer les ongles des sabots pour éviter le piétin qui est une maladie) et on enduit de chaux les murs intérieurs des bergeries.

IV.1 - Fabrication de l'eau de Javel

Q30. Le chlore Cl est caractérisé par $Z = 17$. Donner son nombre d'électrons de valence ; pourquoi Cl est-il stable ? Indiquer les états d'oxydation du chlore dans le dichlore Cl_2 , l'ion chlorure Cl^- , l'ion hypochlorite ClO^- et l'acide hypochloreux HClO .

On donne en **figure 10** (page 15) le diagramme potentiel-pH qui tient compte de ces espèces pour une concentration $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

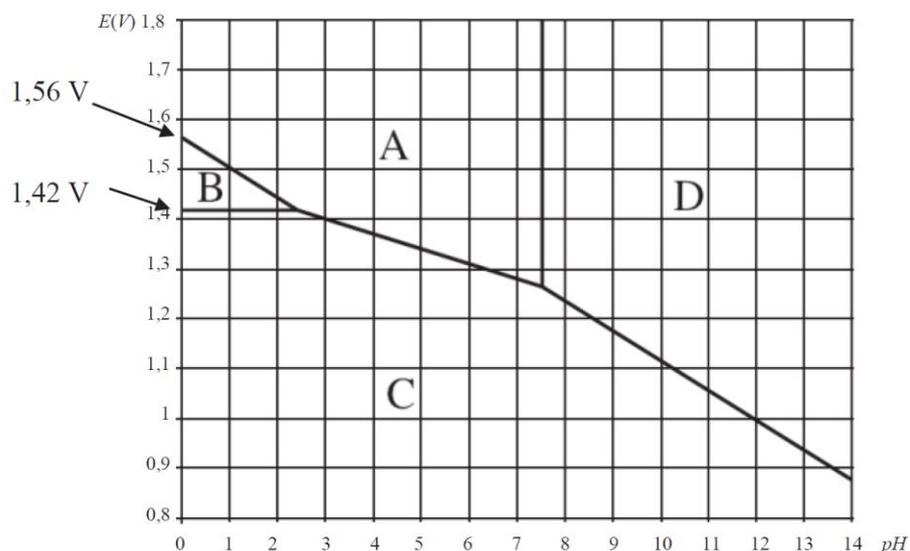


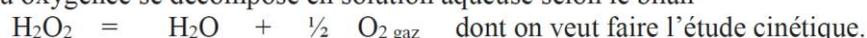
Figure 10 - Diagramme potentiel-pH du chlore pour une concentration 0,1 mol/L

Q31. Indiquer quelles sont les espèces A, B, C et D. À partir de la **figure 10**, déterminer la constante d'acidité du couple HClO/ClO^- ainsi que les potentiels standard E^0 des couples $\text{HClO}/\text{Cl}_{2,\text{aq}}$ et $\text{Cl}_{2,\text{aq}}/\text{Cl}^-$.

Q32. Écrire la réaction de dismutation du dichlore. Déterminer sa constante d'équilibre pour une mole de dichlore. L'eau de Javel est obtenue par action de la soude NaOH sur « l'eau de chlore » (solution aqueuse saturée de dichlore) : on obtient donc une solution aqueuse basique, mélange équimolaire de chlorure de sodium NaCl et d'hypochlorite de sodium NaClO . Écrire la réaction bilan.

IV.2 - Action oxydante de l'eau oxygénée sur les matières organiques

L'eau oxygénée se décompose en solution aqueuse selon le bilan



On effectue sur le mélange réactionnel, de concentration molaire volumique initiale C_0 en H_2O_2 , des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restante à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, de pH tamponné à zéro, de concentration molaire volumique C_1 .

À chaque date t , on prélève $V = 10 \text{ cm}^3$ qui nécessitent un volume $V_1(t)$ de permanganate pour doser l'eau oxygénée du prélèvement.

Les mesures sont indiquées dans le tableau suivant :

Date t en s	0	180	360	540	720	900
V_1 en cm^3	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

Q33. Montrer que la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est proportionnelle à V_1 . Établir le lien entre le volume $V_1(t)$ et le temps dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre un. Conclure.

Q34. Évaluer la constante de vitesse à 298 K et le temps de demi-réaction.

Q35. Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de réaction est multipliée par 5 quand on passe de 298 K à 348 K, quelle grandeur pouvez-vous en déduire ?

PHYSIQUE : Accordeur de guitare (Centrale TSI 2019 extrait)

Les différentes parties sont largement indépendantes.

Nous allons étudier quelques aspects d'un accordeur de guitare. La problématique est la suivante.

- La guitare comporte six cordes : Mi grave, La, Ré, Sol, Si, Mi aigu.
- Les fréquences fondamentales théoriques de vibration de ces cordes, notées f_{ac} sont données dans le tableau 1.

Corde	Fréquence (f_{ac})
Mi grave	82,4 Hz
La	110,0 Hz
Ré	146,8 Hz
Sol	196 Hz
Si	246,9 Hz
Mi aigu	329,6 Hz

Tableau 1 Fréquences fondamentales de vibration des cordes de guitare

- On souhaite accorder une corde *légèrement désaccordée* : on notera f_{co} la fréquence fondamentale de vibration de la corde en question.

Principe de l'accordeur

- Sélection de la corde à accorder (donc f_{ac} est fixée).
- Création d'un signal carré de référence de fréquence f_{ac} avec un oscillateur de type astable.
- Enregistrement du signal $u_e(t)$ provenant de l'excitation de la corde à accorder : signal quelconque, d'amplitude assez faible, de fréquence f_{co} .
- Amplification et filtrage de ce signal.
- Extraction de la fondamentale du signal : obtention d'un signal sinusoïdal de fréquence f_{co} par l'utilisation d'un filtre à fréquence caractéristique réglable par le signal extérieur de référence.
- Mise en forme de ce signal : obtention d'un signal carré de fréquence f_{co} .
- On a donc à disposition deux signaux carrés (signaux logiques) de fréquences respectives f_{ac} et f_{co} . Dans les accordeurs récents le traitement est numérique : les signaux sont envoyés dans un calculateur numérique intégré qui calcule l'écart de fréquence et indique à l'utilisateur quand la corde est accordée, c'est-à-dire quand $f_{co} = f_{ac}$.

Ce principe général est schématisé sur la figure 1.

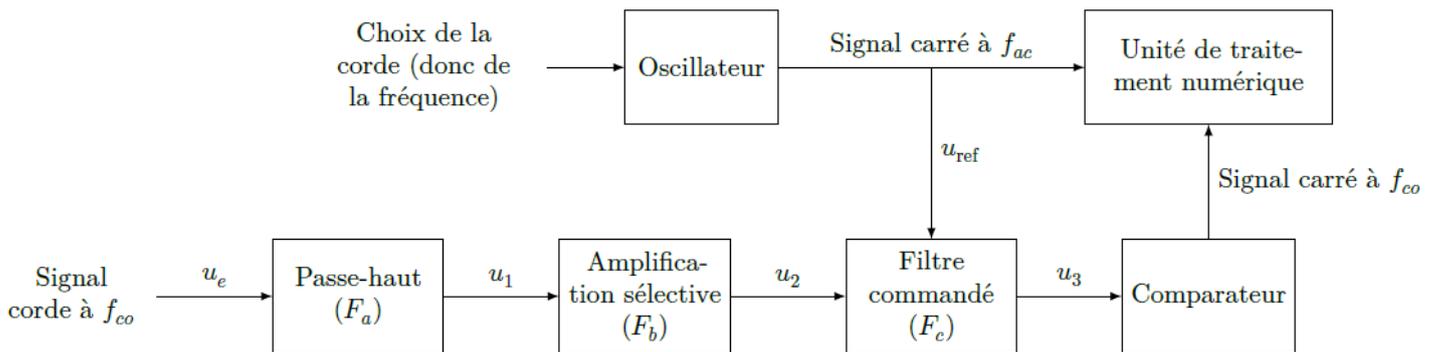


Figure 1 Principe de fonctionnement de l'accordeur de guitare

Ce problème s'intéresse au traitement du signal venant de la corde.

I.A – Le signal

La figure 2 montre un exemple de signal électrique à la sortie du micro d'une guitare électrique.

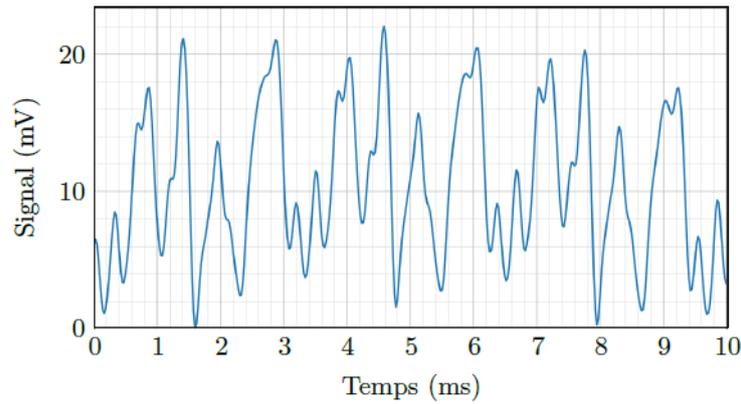


Figure 2 Signal de la guitare

- Q 1. Donner une valeur approchée de la valeur moyenne de ce signal.
- Q 2. Donner une estimation de la valeur de la fréquence de ce signal (on peut supposer qu'en première approximation le signal est périodique).
- Q 3. De quelle corde de guitare s'agit-il ?
- Q 4. L'analyse spectrale de ce signal fera-t-elle apparaître des harmoniques ? Justifier.

I.B – Premier filtre

Avant toute chose, le signal électrique provenant du micro de la guitare est envoyé sur le filtre de la figure 3 (filtre (F_a)).

- Q 5. En supposant l'entrée sinusoïdale, définir et exprimer la fonction de transfert $\underline{H}_1(j\omega)$ de ce filtre en fonction de R_1 , C_1 et de la pulsation ω du signal.
- Q 6. De quel type de filtre s'agit-il ? Faire apparaître une pulsation caractéristique ω_1 en fonction de R_1 et C_1 et préciser sa signification.
- Q 7. Tracer sans calcul l'allure du diagramme de Bode asymptotique relatif au gain.
- Q 8. On a choisi $R_1 = 100 \text{ k}\Omega$ et $C_1 = 100 \text{ nF}$. Calculer la fréquence de coupure f_1 à -3 dB de ce filtre. Au vu de l'allure du signal de la figure 2, quel est le rôle de ce premier filtre ?

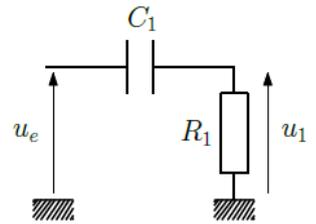


Figure 3 Filtre (F_a)

I.C – Deuxième filtre

Dans cette sous-partie, les signaux sont sinusoïdaux et les amplificateurs linéaires intégrés (ALI) sont supposés idéaux et fonctionnent en régime linéaire.

I.C.1) Préambule

Soit le filtre de la figure 4(a).

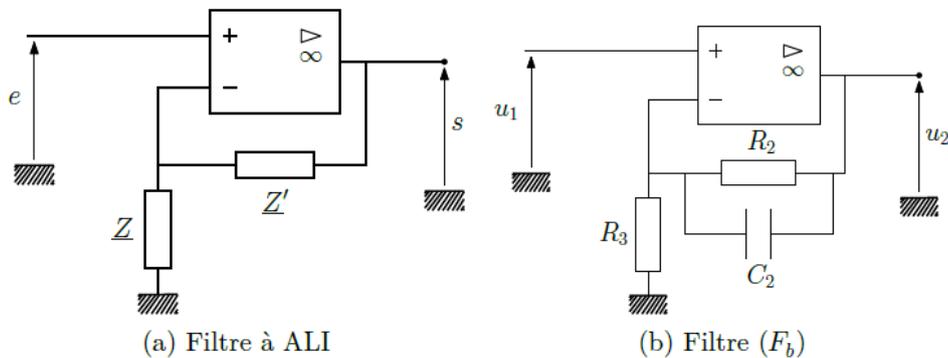


Figure 4 Deux filtres

- Q 9. Exprimer sa fonction de transfert \underline{H} en fonction de \underline{Z} et \underline{Z}' .
- Q 10. Que devient \underline{H} si \underline{Z} et \underline{Z}' sont des résistances ($\underline{Z} = R$, $\underline{Z}' = R'$) ? Quel est, dans ce cas, l'intérêt du montage ?

I.C.2) Amplification (légèrement) sélective

En sortie du filtre de la figure 3 le signal $u_1(t)$ est envoyé sur le filtre de la figure 4(b) (filtre (F_b)).

Q 11. Quelle est l'impédance \underline{Z}_{eq} de la branche constituée par R_2 en parallèle avec C_2 ?

Q 12. Dédurre de la question 9 l'expression de la fonction de transfert \underline{H}_2 de ce filtre en fonction de R_2 , R_3 et C_2 .

Q 13. Mettre \underline{H}_2 sous la forme

$$\underline{H}_2 = 1 + \frac{G_0}{1 + j\omega/\omega_2} \quad \text{Avec } G_0 = \frac{R_2}{R_3} \text{ et } \omega_2 = \frac{1}{R_2 C_2}$$

Q 14. Quelle est la limite de $|\underline{H}_2|$ en basse fréquence ? en haute fréquence ?

Q 15. Calculer numériquement la fréquence caractéristique f_2 correspondant à ω_2 si $R_2 = 680 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 6 \text{ k}\Omega$ et $C_2 = 470 \text{ pF}$ ainsi que son gain G_0 . Expliquer quel est le rôle de ce second filtre.

I.D – Filtrage (très) sélectif commandé

On souhaite maintenant sélectionner la fréquence fondamentale f_{co} du signal u_2 , dont la valeur est à priori voisine de celle de la fréquence fondamentale théorique de vibration de la corde sélectionnée sur l'accordeur (f_{ac}) (on suppose que la corde est légèrement désaccordée). On suppose pour la suite que c'est la corde Mi aigüe que l'on souhaite accorder.

Le principe du filtre (F_c) est que sa fréquence caractéristique soit réglée par le signal de référence de fréquence f_{ac} . Ce type de commande (à capacité commutée) sera précisé dans la sous-partie I.F.

I.D.1) Diagramme de Bode

La figure 5 représente le diagramme de Bode relatif au gain du filtre (F_c) tracé à deux échelles différentes.

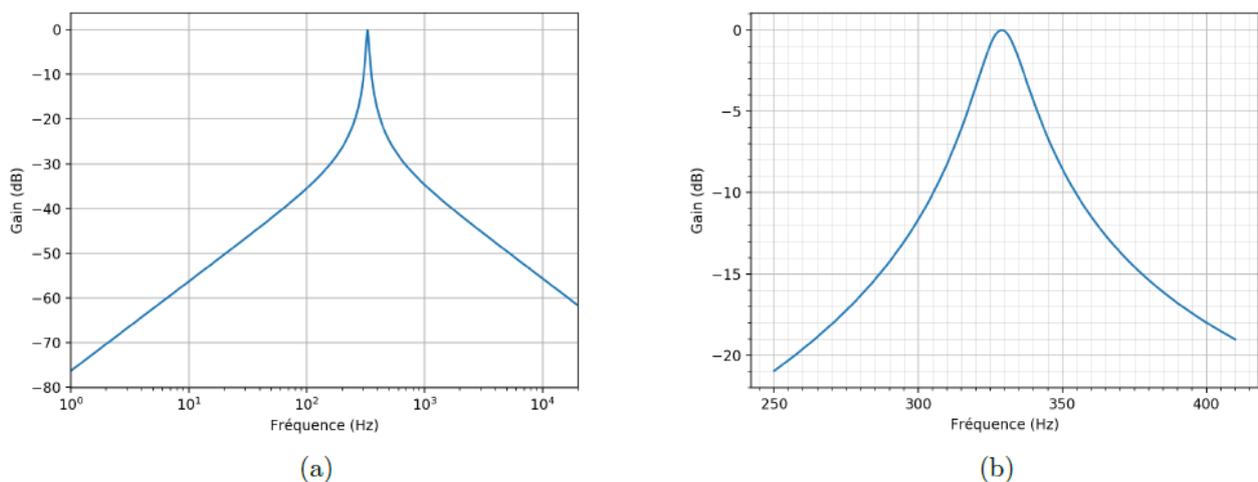


Figure 5 Diagramme de Bode en gain du filtre (F_c)

Q 16. Dire en le justifiant rapidement, de quel type de filtre il s'agit. Quelle est sa fréquence centrale caractéristique ?

Q 17. Donner une estimation de sa bande-passante à -3 dB après l'avoir définie.

Q 18. Si la corde est désaccordée à $f_{co} = 315 \text{ Hz}$, estimer, en le justifiant, de quel facteur est atténuée sa composante spectrale fondamentale en sortie de ce filtre.

I.D.2) Analyse spectrale

La figure 6 correspond au spectre du signal d'entrée u_e représenté sur la figure 2.

Q 19. Justifier qu'il est parfaitement cohérent qu'il s'agisse du spectre du signal de la figure 2.

Q 20. En le justifiant soigneusement, dire quel spectre de la figure 7 correspond à la sortie du premier filtre (F_a).

Q 21. Même question, pour la sortie du filtre (F_b).

Q 22. Tracer l'allure du spectre du signal en sortie du filtre (F_c). Tracer l'allure du signal (temporel) correspondant.

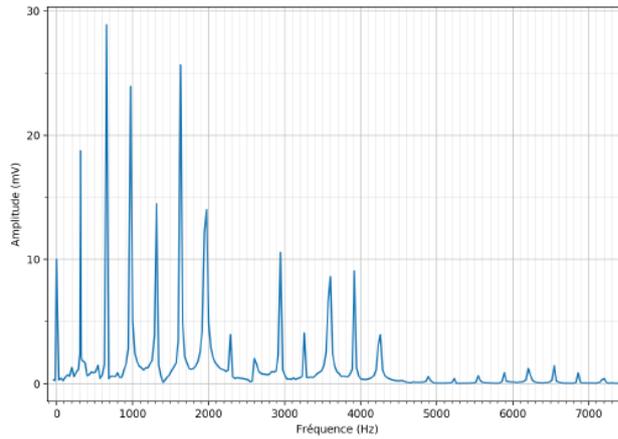
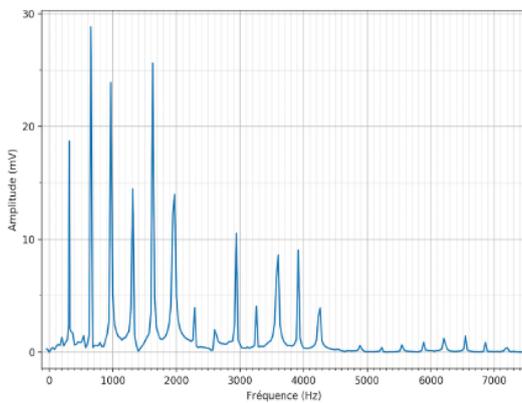
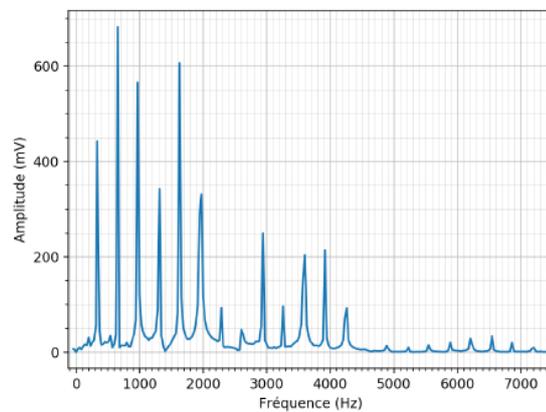


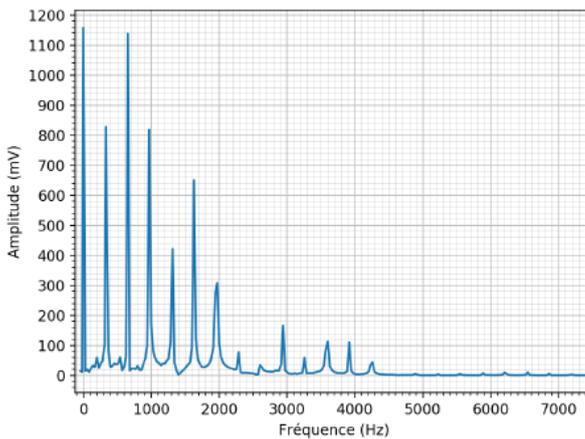
Figure 6 Spectre du signal d'entrée



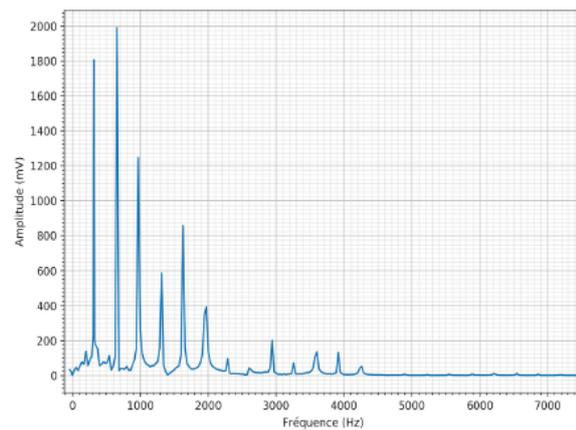
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7 Spectres

I.E – Mise en forme

À la sortie de l'étage précédent, le signal est donc proche d'un signal sinusoïdal de fréquence f_{co} et d'amplitude dépendant de la force avec laquelle on a gratté la corde, mais de l'ordre du volt. Pour effectuer un traitement numérique qui permettra de comparer f_{co} à la fréquence théorique f_{ac} on souhaite fabriquer à partir du signal précédent un signal créneau de fréquence f_{co} . Pour cela, on utilise un comparateur à hystérésis, représenté figure 8.

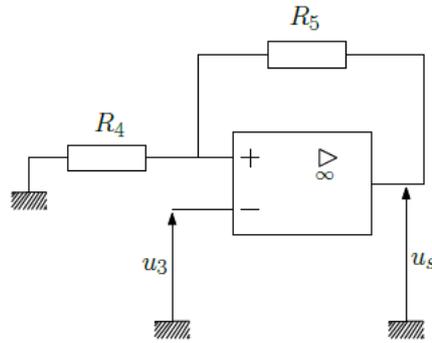


Figure 8 Comparateur à hystérésis

On note U_{sat} la tension de saturation de l'ALI et on suppose que l'ALI est idéal. Le signal u_3 est sinusoïdal alternatif d'amplitude 1 V et de fréquence f_{co} (c'est le signal sortant du filtre sélectif (F_c)).

Q 23. Qu'est ce qui permet d'être certain que l'ALI fonctionne en régime saturé ? Rappeler les propriétés d'un ALI idéal en régime saturé.

Q 24. Exprimer V^+ le potentiel de la borne non inverseuse de l'ALI en fonction de R_4 , R_5 et u_s . En déduire l'expression de $\epsilon = V^+ - V^-$.

Q 25. Comment varie ϵ quand u_3 varie (u_s étant fixé) ?

Supposons que u_3 soit suffisamment faible pour que $\epsilon > 0$.

Q 26. Quelle est la valeur de u_s ? À partir de cette situation, u_3 augmente : exprimer en fonction des données la valeur U_{seuil} de u_3 pour laquelle on observera le basculement de u_s . Quelle est alors la nouvelle expression de ϵ ?

Q 27. À partir de cette nouvelle situation, traiter le cas où u_3 diminue.

Q 28. Représenter finalement le cycle d'hystérésis de ce montage : $u_s = f(u_3)$.

Dans le cadre de l'accordeur de guitare, $R_4 = 1 \text{ k}\Omega$, $R_5 = 10 \text{ k}\Omega$ et $U_{\text{sat}} = 5 \text{ V}$.

Q 29. Tracer sur le document réponse l'allure du signal de sortie $u_s(t)$ correspondant aux deux exemples de signal $u_3(t)$ proposés.

Q 30. Que peut-il se passer si la corde est vraiment trop désaccordée ?

I.F – Retour sur le filtre sélectif commandé

Regardons plus en détails la manière de fabriquer le filtre (F_c) dont la fréquence centrale est commandée par un signal carré externe. On utilise pour cela un filtre à capacité commutée.

I.F.1) Capacité commutée

Soit un condensateur de capacité C aux bornes duquel on applique une tension u_C .

Q 31. Rappeler l'expression de la charge q transférée au condensateur en fonction de C et u_C . On précisera, à l'aide d'un schéma, les conventions utilisées.

On monte maintenant le condensateur de capacité C_k entre deux interrupteurs commandés notés K_A et K_B , comme l'indique la figure 9.

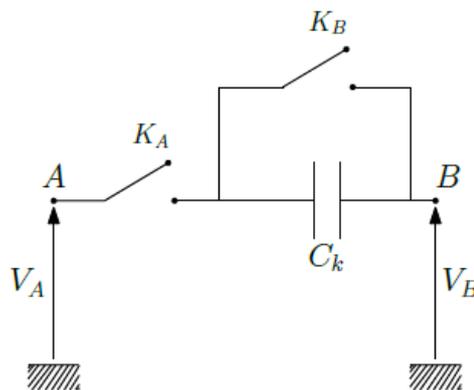


Figure 9 Capacité commutée

On fait les hypothèses suivantes.

- Les interrupteurs sont idéaux (d'impédance infinie quand ils sont ouverts et nulle quand ils sont fermés).
- Ils sont toujours dans des états *complémentaires* : si K_A est ouvert, alors K_B est fermé et inversement.
- Ils sont commandés de manière périodique par un signal extérieur (signal u_{ref} carré périodique de fréquence f_k (période T_k)) de telle sorte que :
 - sur l'intervalle $[0, T_k/2]$: K_A est fermé et K_B ouvert ;
 - sur l'intervalle $[T_k/2, T_k]$: K_A est ouvert et K_B fermé.
- Les condensateurs ont le temps de se charger/décharger sur chaque intervalle de temps.
- La période T_k est faible devant tous les autres temps caractéristiques.

Q 32. Donner les expressions de q_1 et q_2 , les charges portées par l'armature du condensateur reliée directement au point B respectivement sur l'intervalle $[0, T_k/2]$ et $[T_k/2, T_k]$. On précisera les conventions utilisées.

On en déduit $\delta q = q_2 - q_1$ la charge transférée de l'entrée vers la sortie en une période.

Q 33. À quoi est alors égale la charge totale Q transférée de l'entrée vers la sortie en un temps $t \gg T_k$?

Q 34. En déduire l'expression de l'intensité moyenne I_m associée à ce transfert en fonction de V_A , V_B , C_k et f_k .

Q 35. Pourquoi peut-on en conclure que ce dipôle AB se comporte comme une résistance R_k ? Donner l'expression de cette résistance en fonction de f_k et C_k .

La capacité commutée se comporte donc comme une résistance R_k dont la valeur est commandée par un signal extérieur et plus exactement par la fréquence f_k de ce signal.

I.F.2) Filtre à capacité commutée

Q 36. Expliquer qualitativement comment utiliser cette capacité commutée pour créer des filtres dont la fréquence caractéristique est réglée par le signal de référence u_{ref} et, en particulier, un filtre du type recherché pour (F_c).

