

SESSION 2013

Section : **Physique et chimie**
Concours : EXTERNE

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE N° 1

(Coefficient 2 : - Durée : 5 heures)

CULTURE DISCIPLINAIRE

Matériel(s) et document(s) autorisé(s) : calculatrice

(Ce document comporte 17 pages) + une annexe à rendre avec la copie.

Le candidat est invité à répondre aux questions qui lui sont posées en rappelant leur numérotation.

*Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, **il le signale dans sa copie et poursuit sa composition** en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.*

Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.

L'épreuve est constituée de deux problèmes indépendants. Dans le premier problème, trois méthodes d'obtention de l'arôme de framboise font l'objet d'une étude : l'extraction à partir d'un composé naturel, la synthèse chimique et la synthèse biochimique. Dans le second problème, la liquéfaction du diazote est étudiée en vue du stockage et du transport ; le fonctionnement du capteur utilisé pour le contrôle de pureté est également proposé à la réflexion.

Problème 1 : de l'arôme de la framboise

Si plus de 235 molécules volatiles constituent l'arôme naturel de la framboise, une seule permet de retrouver l'odeur caractéristique de ce fruit : la frambinone ou rhéosmine, une cétone dérivée du phénol appelée couramment « cétone framboise ». La frambinone naturelle est présente en très faible concentration dans la framboise, et son extraction est coûteuse. L'utilisation du fruit comme source d'arôme naturel n'est donc pas envisageable à l'échelle industrielle.

La frambinone est utilisée essentiellement comme arôme alimentaire, mais elle représente aussi une cible dans l'industrie cosmétique. Si la voie de synthèse chimique est largement développée actuellement, un procédé d'obtention de la frambinone par la voie biochimique est également mis au point et représente la potentialité d'un développement industriel plus ample, en réponse à la demande croissante d'arômes.

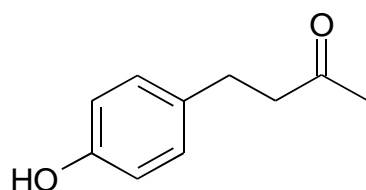


Fig.1 : Structure de la frambinone ou cétone framboise

A. Extraction d'un composé volatil naturel

A.1. Coût de l'extraction

On trouve la frambinone dans le catalogue d'un fournisseur de produits chimiques. La frambinone d'origine naturelle (pureté $\geq 98\%$) est dix à quinze fois plus coûteuse que la frambinone d'origine synthétique (pureté $\geq 98\%$).

A.1.1 Citer une technique d'extraction classique d'huile essentielle végétale. Décrire un montage expérimental permettant sa réalisation en laboratoire.

A.1.2 Proposer une explication à la différence de coût entre la frambinone synthétique et la frambinone naturelle.

A.2. Extraction au dioxyde de carbone supercritique

L'utilisation du dioxyde de carbone supercritique comme solvant d'extraction s'est développée dans les années 1970. Elle est plébiscitée de par le fait que le dioxyde de carbone est facilement accessible, que sa capacité d'extraction peut être modulée en jouant sur la densité du fluide via la température et la pression et enfin parce que la séparation des substances extraites et du fluide se fait aisément et sans résidus par évaporation.

A.2.1 Rappeler en quoi consiste l'état supercritique.

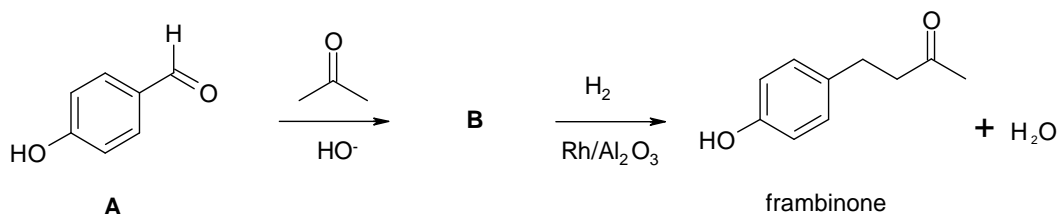
A.2.2 On donne les coordonnées du point critique du CO_2 : ($P_C = 74 \text{ bar}$, $T_C = 304 \text{ K}$). Quel est l'intérêt d'utiliser le CO_2 supercritique comme solvant de cette extraction ?

B. Synthèse chimique

Actuellement, la totalité de la cétone framboise utilisée comme arôme est fabriquée par voie chimique. Le produit ainsi obtenu est un arôme "identique-nature", c'est-à-dire qu'il s'agit d'une molécule obtenue par synthèse chimique, identique chimiquement à une substance présente naturellement dans une matière d'origine végétale ou animale.

B.1 Première synthèse

Une première voie de synthèse de la cétone framboise a été envisagée à partir du phénol.



B.1.1 Les réactifs

B.1.1.1 Citer une méthode d'obtention du phénol utilisée dans l'industrie.

B.1.1.2 Nommer le second réactif selon la nomenclature IUPAC.

B.1.2 La réaction

B.1.2.1 Nommer la réaction mise en jeu pour réaliser l'alkylation du phénol.

B.1.2.2 Préciser l'action du catalyseur acide au niveau moléculaire.

B.1.3 Les catalyseurs acides classiquement utilisés pour cette réaction, H_2SO_4 ou AlCl_3 , conduisent à des mélanges de régio-isomères ainsi qu'à des polymérisations du phénol lui-même.

B.1.3.1 Qualifier l'acidité de l'acide sulfurique et celle du trichlorure d'aluminium.

B.1.3.2 Représenter et nommer les différents régio-isomères possibles de la frambinone.

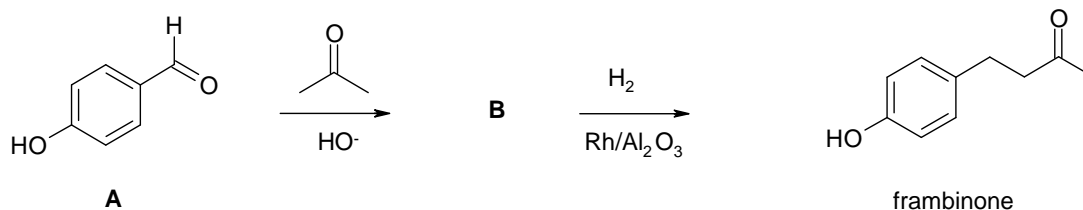
B.1.4 La synthèse de la cétone framboise peut être menée avec une sélectivité satisfaisante en utilisant comme catalyseur acide une argile, la montmorillonite, chargée en cations métalliques, tel l'ion zirconium Zr^{4+} . L'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse après 48h de réaction montre que la frambinone est le seul régio-isomère obtenu, avec un rendement brut de 35 %.

B.1.4.1 En supposant que l'argile agit comme un donneur de protons, proposer un mécanisme pour cette alkylation.

B.1.4.2. Justifier la régio-sélectivité observée pour cette réaction. On détaillera la réponse, en supposant que l'étape cinétiquement déterminante de la réaction est la rupture de l'aromaticité.

B.2 Seconde synthèse

Une autre voie synthétique, partant du 4-hydroxy-benzaldéhyde, un dérivé du phénol facilement accessible, présente de meilleurs rendements.



On donne le protocole suivant pour cette synthèse :

Étape A → B :

On dissout 2,50 g de 4-hydroxy-benzaldéhyde (A) dans 10 mL d'acétone. Après dissolution, on ajoute 10 mL de soude à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$: le milieu réactionnel prend alors une couleur ambre foncé. Après 24h d'agitation à température ambiante, on observe une pâte orangée. Le mélange réactionnel est traité par 50 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} , sous vive agitation. On obtient des cristaux jaunes pâles, filtrés sous vide et lavés à l'eau, puis recristallisés dans l'eau, pour conduire à 2,09 g du produit **B** de pureté satisfaisante.

Étape B → Frambinone

Dans un ballon monocol sont placés 2,0 g de **B** et 100 mg de catalyseur (rhodium supporté sur alumine à 0,5%) dans 8 mL d'éthanol. Un adaptateur de Claisen est connecté au ballon, fermé d'une part avec un septum en caoutchouc et connecté d'autre part à un tube en PVC muni à son autre extrémité d'un tube en verre (cf. Fig. 2). Dans un cristalliseur adjacent, on positionne l'extrémité libre du tube en verre et une éprouvette de 500 mL placée tête en bas après avoir été remplie d'eau.

Sous agitation, on souffle du diazote dans le montage pendant 1 à 2 minutes grâce à une aiguille à travers le septum. Après arrêt de l'agitation, on procède de même avec le dihydrogène pendant 1 à 2 minutes. Puis l'extrémité du tube en verre est placée sous l'éprouvette. Lorsque cette éprouvette est remplie de gaz, l'aiguille est retirée du septum pour faire cesser le flux de dihydrogène. Une agitation rapide est alors lancée dans le ballon.

Lorsque la consommation de dihydrogène a cessé, le mélange est filtré sous vide sur un verre fritté. Le filtrat est évaporé par un léger chauffage. L'huile alors obtenue cristallise spontanément lors du refroidissement. Après recristallisation, on obtient la frambinone avec une pureté satisfaisante.

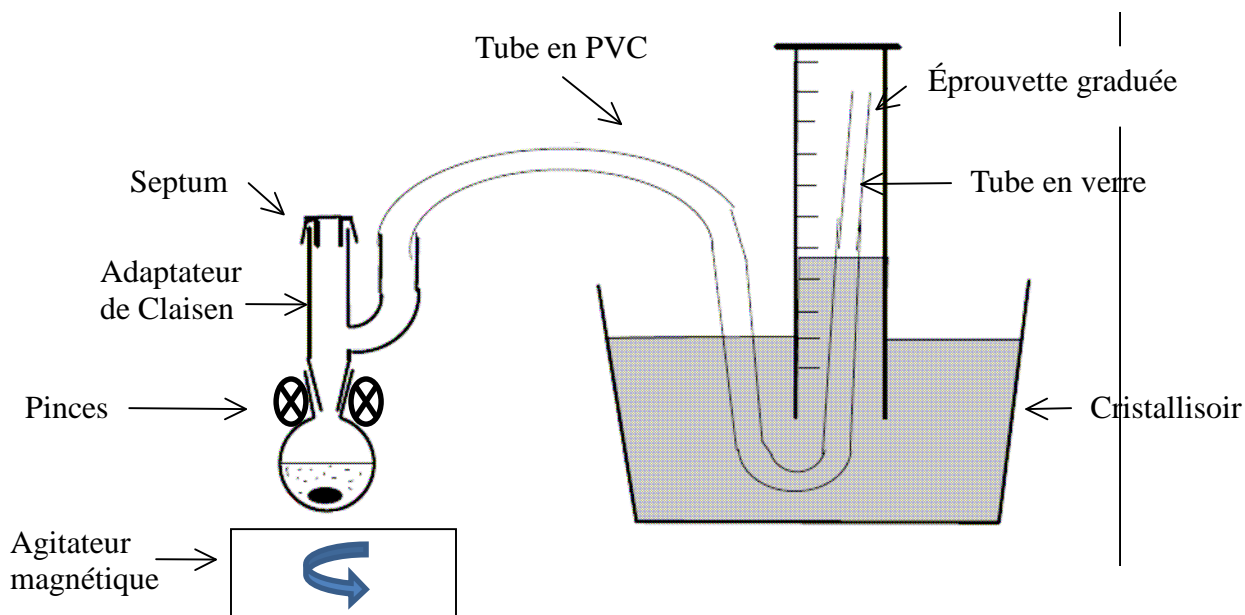


Fig. 2 : Dispositif expérimental pour l'hydrogénation catalytique de B.

B.2.1 Etude de la première réaction $A \rightarrow B$

B.2.1.1 Identifier les fonctions chimiques présentes sur le réactif A.

B.2.1.2 Donner le nom de la réaction effectuée dans l'étape $A \rightarrow B$ et la structure du produit B obtenu.

B.2.1.3 Préciser le mécanisme de la réaction.

B.2.1.4 La couleur ambre foncé est également observée lorsque A est mis seul en présence d'une solution de soude.

a) A quelle espèce A' est-elle due ? Donner la structure de A' et justifier sa formation.

b) D'autres synthèses montrent que la réaction entre le benzaldéhyde ou le 4-méthoxybenzaldéhyde et l'acétone est bien plus rapide qu'entre A et l'acétone. Justifier la faible réactivité de A, à l'aide de la structure du composé A'.

B.2.1.5

a) Quel est le rôle de l'ajout d'acide chlorhydrique ?

b) On veut préparer 100 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} , à partir d'acide chlorhydrique commercial à 30 % en masse, de densité 1,15. On précisera les quantités et la verrerie utilisées, ainsi que les précautions éventuelles à prendre.

Donnée : $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g.mol}^{-1}$

B.2.1.6 Calculer les quantités de matière de réactifs utilisées. Quel est le réactif limitant ? Calculer le rendement de cette première étape.

Données : $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $\mu(\text{acétone}) = 0,787 \text{ g.cm}^{-3}$.

B.2.1.7

- Rappeler le principe d'une recristallisation.
- Proposer une technique non spectroscopique permettant de vérifier la pureté du solide avant et après recristallisation.

B.2.2 Analyse spectroscopique

B.2.2.1 Spectre Infra-Rouge

Quels signaux caractéristiques attend-on sur le spectre d'absorption Infra-Rouge du produit **B** ?

B.2.2.2 Spectre RMN

- Que signifie l'acronyme RMN ? Citer un physicien impliqué dans la naissance de la technique de RMN et l'époque de ses travaux.
- Le spectre RMN du proton mesuré pour **B** à 300 MHz dans CDCl_3 donne :

	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration
1	8,1	Singulet large	1H
2	7,5	Doublet (J=16 Hz)	1H
3	7,4	Doublet (J= 8Hz)	2H
4	6,9	Doublet (J= 8Hz)	2H
5	6,6	Doublet (J=16 Hz)	1H
6	2,4	Singulet	3H

Attribuer les signaux 1 à 6.

- Pourquoi utilise-t-on le chloroforme deutéré CDCl_3 pour réaliser le spectre RMN ?
- Citer une autre application du phénomène physique qui sous-tend la spectroscopie RMN.

B.2.3 Etude de l'hydrogénation catalytique de **B**

Catalyseur

B.2.3.1 Proposer un catalyseur classique pour effectuer l'hydrogénation catalytique d'un alcène.

B.2.3.2 En pratique, la réaction est ici plus rapide et sélective en utilisant du rhodium supporté sur alumine.

- Le numéro atomique du rhodium est $Z = 45$. Donner la configuration électronique fondamentale de cet élément.
- A quel bloc appartient-il ?

c) Le rhodium fait partie des éléments dits de transition. Définir un élément de transition et en citer deux autres.

B.2.3.3 La réaction a lieu à la surface du rhodium solide. Rappeler les étapes d'une catalyse en milieu hétérogène.

Suivi de la réaction $B \rightarrow \text{Frambinone}$

B.2.3.4

a) Expliquer en quoi le dispositif utilisé permet de suivre la consommation de dihydrogène.

b) Calculer le volume de dihydrogène consommé lorsque la réaction est totale. On pourra supposer le gaz parfait à $P = 1,013 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$.

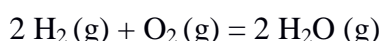
On donne : $R = 8,314 \text{ SI}$.

B.2.4 Caractère explosif du dihydrogène

Le dihydrogène est un gaz assez inflammable et sa combustion par le dioxygène peut dans certaines conditions prendre un caractère explosif.

Une explosion correspond à la détente brusque d'un système du fait d'une réaction chimique rapide ayant entraîné une augmentation de volume ou de pression. On distingue les explosions thermiques, provoquées par une augmentation forte de la vitesse de réaction avec la température et les explosions à ramifications de chaînes, pour lesquelles l'augmentation de la vitesse de réaction est liée à l'augmentation du nombre de propagateurs de chaînes.

On se propose dans cette partie d'étudier la réaction du dihydrogène sur le dioxygène, qui peut connaître les deux types d'explosion :



B.2.4.1 L'explosion thermique peut survenir lorsqu'une réaction chimique exothermique produit plus d'énergie thermique que le système ne peut en évacuer.

On donne les enthalpies standard de formation suivantes :

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	- 241,82

a) Expliquer pourquoi les enthalpies de formation standard du dihydrogène et du dioxygène sont nulles.

b) Montrer que la combustion du dihydrogène est exothermique.

B.2.4.2 La figure 3 donne les limites d'explosions de la réaction. On remarque que la température et la pression jouent un rôle dans la survenue d'une explosion.

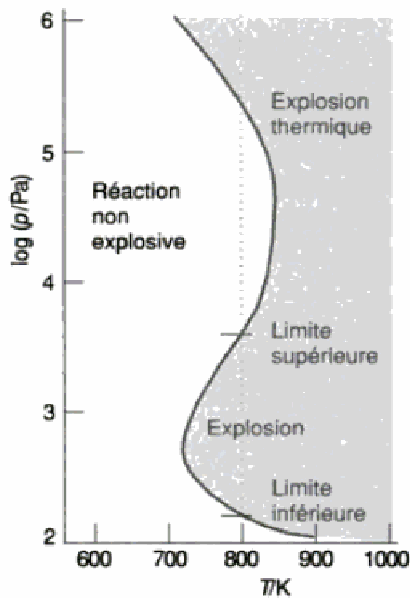


Fig.3 : Limites d'explosion de la réaction entre le dioxygène et le dihydrogène en fonction de p (pression totale) et de T.

- Rappeler la loi d'Arrhénius.
- Expliquer pourquoi la température et la pression peuvent influencer sur la vitesse d'une réaction.
- Justifier à partir de la figure 3 l'attribution au dihydrogène de la phrase de sécurité S16 : « Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle. Ne pas fumer ».

B.2.4.3 Le modèle ci-dessous a été proposé pour décrire le mécanisme réactionnel de la combustion du dihydrogène :

- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}\cdot$ vitesse constante v_I
- $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{HO}\cdot$ constante de vitesse k_b
- $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$ constante de vitesse k'_b
- $\text{H}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ constante de vitesse k_p
- $\text{H}\cdot + \text{paroi} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ constante de vitesse k_t
- $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}^*$ constante de vitesse k'_t , avec M une molécule du milieu

- Qualifier les différentes étapes de cette réaction en chaîne.
- Rappeler les conditions d'utilisation de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ou principe de Bodenstein.
- En supposant que ce principe s'applique aux intermédiaires O et HO·, exprimer la vitesse volumique de formation $\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt}$ de l'espèce H· en fonction des concentrations $[\text{O}_2]$, [M] et $[\text{H}\cdot]$.

On pose: $k_{\text{ram}} = 2 k_b [\text{O}_2]$ et $k_{\text{term}} = k_t + k'_t [\text{O}_2][\text{M}]$.

Montrer que l'on obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} + (k_{term} - k_{ram})[H \cdot] = 2v_1$$

d) Résoudre cette équation et donner l'allure de $[H \cdot](t)$ dans les deux cas suivants :

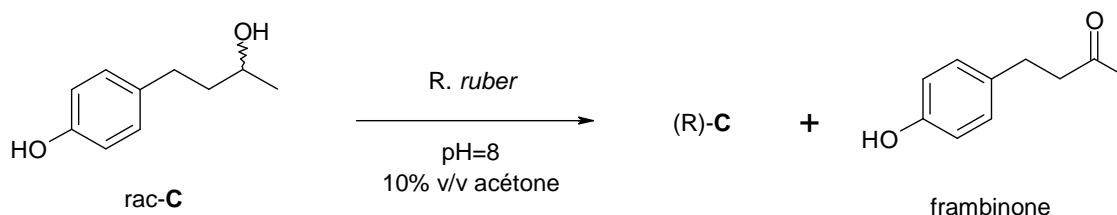
- $k_{term} > k_{ram}$
- $k_{ram} > k_{term}$

e) Quel cas correspond à une explosion ?

C. Synthèse biochimique

Selon la réglementation en vigueur dans la communauté européenne, les substances labélisées « naturelles » peuvent soit être extraites par des procédés physiques à partir de sources naturelles, soit être produites par des enzymes ou micro-organismes à partir de substances naturelles. Le coût des procédés d'extraction et la forte demande pour des arômes « naturels » a fait se développer la recherche dans le domaine des biosynthèses.

Pour la frambinone, une bioconversion a par exemple été envisagée par une équipe de chercheurs allemands à partir du rhododendrol, extractible de certains végétaux, grâce à la bactérie *Rhodococcus ruber* :



C.1 Quel type de réaction est mis en jeu pour la transformation du rhododendrol en frambinone ? Donner un réactif chimique qui permettrait de réaliser la même réaction.

C.2 Aspect stéréochimique

C.2.1 Les auteurs partent du rhododendrol racémique (rac-C) pour leur étude. Rappeler la définition d'un mélange racémique.

C.2.2 Représenter l'énantiomère (R) du rhododendrol ((R)-C) en justifiant la détermination de la configuration absolue.

C.2.3 Le (R)-rhododendrol est un composé d'intérêt pharmaceutique. Or, par extraction, des mélanges d'énantiomères du rhododendrol sont obtenus, de proportions variables selon les sources utilisées.

C.2.3.1 Quel intérêt offre alors cette étape de biosynthèse pour l'obtention du (R)-rhododendrol ?

C.2.3.2 Comment se nomme ce type de procédé permettant de séparer des énantiomères ? Par quoi est-il permis ici ?

C.2.4 Quelle technique expérimentale peut-on mettre en œuvre pour vérifier la stéréochimie du produit C ?

C.2.5 On définit l'excès énantiomérique : $ee = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}$ avec [R] et [S] les concentrations des énantiomères (R) et (S) dans le mélange.

On rapporte ici l'obtention de l'énantiomère (R) avec un excès énantiomérique $ee = 98\%$. Donner le pourcentage d'énantiomère (R) obtenu.

C.3 Milieu tampon.

Les réactions en présence d'enzymes ou d'organismes vivants nécessitent l'utilisation de milieux tamponnés en pH. Ici les auteurs ont choisi un tampon phosphate à $pH = 8$.

C.3.1 Rappeler la définition d'un tampon.

C.3.2 Calculer le pH d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

C.3.3 Proposer une méthode d'obtention du tampon à $pH = 8$.

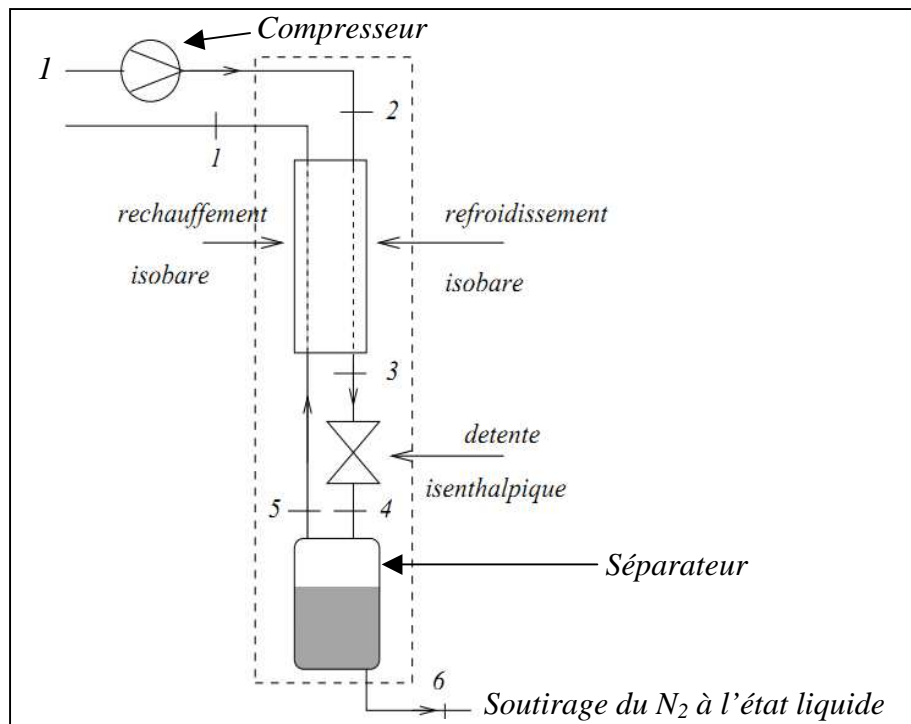
$pK_a (H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,15$; $pK_a (H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$; $pK_a (HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1$

Problème 2 : l'azote liquide

Le problème traite de la liquéfaction du diazote, de son transport par écoulement en tant que liquide et de l'étude électrique de l'oscillateur de Pierce (qui constitue une des parties d'un capteur utilisé pour le contrôle de la pureté du N_2).

A. Liquéfaction du diazote : le procédé Linde-Hampson

La figure ci-dessous représente le schéma de principe du procédé Linde-Hampson utilisé pour produire de l'azote liquide:



On note y : le rapport de la masse d'azote liquide sur la masse d'azote totale comprimée (analogue au titre massique en liquide) que l'on appellera le taux de liquéfaction.

Le diazote est initialement gazeux à la pression P_1 et la température T_1 (état 1).

Il subit dans le compresseur une compression isotherme supposée réversible qui l'amène à l'état 2 (P_2, T_2).

Puis il traverse un échangeur thermique calorifugé où il évolue de manière isobare de l'état 2 à l'état 3 (P_3, T_3) en croisant une autre circulation de diazote gazeux qui évolue de l'état 5 à l'état 1. Le diazote subit ensuite une détente isenthalpique dans le détendeur où il évolue de l'état 3 vers l'état 4 : il est alors diphasé (P_4, T_4, y_4).

A la traversée du séparateur, le liquide est séparé et recueilli quasiment pur dans l'état 6 ($P_6, T_6, y_6 = 1$). La vapeur est récupérée dans l'état 5 ($P_5, T_5, y_5 = 0$) et traverse ensuite l'échangeur thermique (pression constante) où elle évolue de l'état 5 à l'état 1 (en croisant, on le rappelle, l'autre circulation de diazote qui évolue de l'état 2 vers l'état 3).

Données : $P_1 = 1 \text{ bar}$; $T_1 = 290 \text{ K}$; $P_2 = 200 \text{ bars}$; $P_4 = P_5 = P_6 = P_1$; $T_4 = T_5 = T_6$.

Dans cette étude, on néglige les variations d'énergies mécaniques macroscopiques.

La machine fonctionne en régime stationnaire. Toutes les parois du détendeur, du séparateur, de l'échangeur et des circuits intermédiaires sont supposées parfaitement calorifugées.

On donne le diagramme de Clapeyron (pression en ordonnées, volume massique en abscisses) associé à ce procédé :

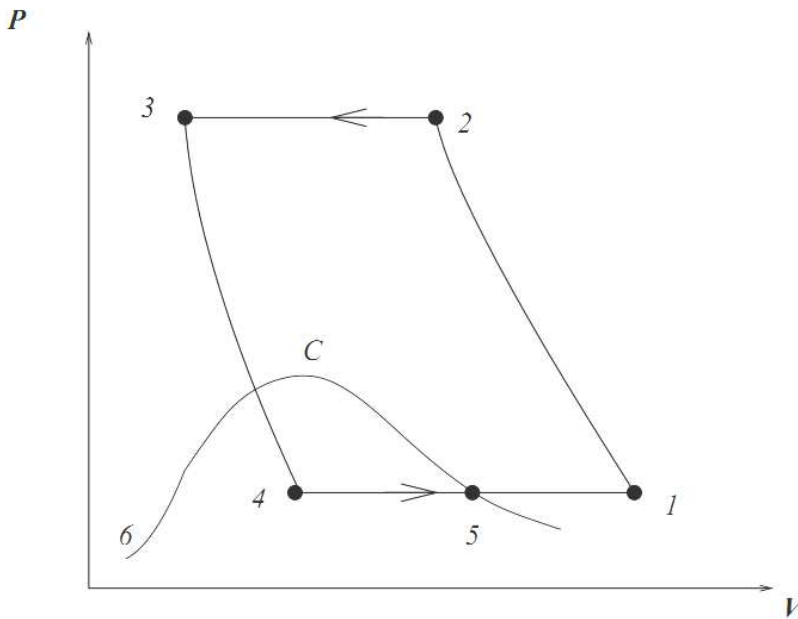


Diagramme de Clapeyron

- 1-2 : compression isotherme
- 2-3 : refroidissement isobare
- 3-4 : détente isenthalpique
- 5-1 : réchauffement isobare du gaz non liquéfié.

L'étude sera réalisée à partir de valeurs thermodynamiques réelles lues sur un diagramme (T,s) du diazote fourni avec le sujet. On peut lire sur ce diagramme un réseau d'isobares, d'isenthalpiques et la courbe d'ébullition et de rosée.

Ce diagramme (fourni en annexe) sera rendu avec la copie.

A.1 Préliminaires

A.1.1 En utilisant le diagramme de Clapeyron (P,v), expliquer précisément pourquoi l'opération de liquéfaction ne peut être réalisée que si la température est inférieure à la température critique.

A.1.2 Comment nomme-t-on le type diagramme (T,s) ?

Une unité de masse de diazote circulant en régime stationnaire dans une canalisation indéformable et adiabatique traverse un élément (E) de la machine (un détendeur par exemple), elle peut échanger du travail (dit travail utile et noté w') et un transfert thermique q (d'un thermostat à la température T). On note T_e , P_e , et v_e la température, la pression et le volume massique du fluide à l'entrée de l'élément (E). Ces grandeurs en sortie seront notées : T_s , P_s et v_s à la sortie.

Soit h_e et h_s , les valeurs de l'enthalpie massique du diazote à l'entrée et à la sortie de l'élément.

A.1.3 En appliquant le premier principe de la thermodynamique à un système que l'on définira avec soin, montrer que $h_s - h_e = w' + q$.

Soit s_e et s_s , les valeurs de l'entropie massique du diazote à l'entrée et à la sortie de l'élément.

A.1.4 En utilisant le second principe de la thermodynamique, proposer une relation liant s_e , s_s , q et T pour un fonctionnement réversible.

Que devient cette relation pour un fonctionnement irréversible ? Justifier.

A.2 Phase 1-2

A.2.1 Placer les points 1 et 2 sur le diagramme (T, s) du diazote et en déduire les enthalpies massiques (en 1 et en 2).

A.2.2 Estimer la variation d'entropie massique lors de la compression isotherme et interpréter le signe.

A.2.3 Le diazote à l'état 1 peut-il être modélisé par un gaz parfait ?

Même question à l'état 2.

Justifier.

A.3 Phase 3-4.

Sachant que le détendeur ne fournit aucun travail (tout comme le séparateur et l'échangeur) à la masse de diazote qui le traverse, expliquer pourquoi cette détente (phase 3-4) est forcément isenthalpique.

A.4 Phase 4-5 et 4-6 dans le séparateur.

A.4.1 Placer les points 5 et 6 sur le diagramme (T, s) du diazote et en déduire les enthalpies massiques (en 5 et en 6).

A.4.2 Le séparateur est un système ouvert avec une entrée et deux sorties.

Proposer une relation entre y_4 , h_4 , h_5 , h_6 , à l'aide d'un bilan sur un système fermé bien choisi.

A.5 Phase 2-3 et 5-1 dans l'échangeur.

A.5.1 L'échangeur est un système ouvert avec un double écoulement. A l'aide d'un bilan sur un système fermé bien choisi, proposer une relation entre y_4 , h_2 , h_3 , h_5 et h_1 .

A.5.2 Montrer que : $y_4 = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_6}$. Réaliser l'application numérique.

A.5.3 Sachant que la compression 1-2 est isotherme, expliquer pourquoi le cycle de Linde ne peut pas conduire à une liquéfaction pour un gaz parfait.

A.6 Placer les points 3 et 4 sur le diagramme (T, s).

B. Transport et écoulement du diazote liquide

Une fois liquéfié, le diazote est stocké à l'état liquide dans un réservoir maintenu à très basse température. A partir de ces grands réservoirs de stockage, les produits sont généralement livrés directement aux clients, au moyen de citernes de transport cryogénique isolées. Pour l'essentiel, le transport s'effectue par route, mais le rail et le bateau sont également utilisés.

Il s'agit dans cet exercice d'étudier la vidange d'un réservoir à azote liquide.

Un réservoir cylindrique fermé (figure 1) maintenu à -196°C de hauteur h_m et de rayon R contient du diazote à l'état liquide, sur une hauteur initiale h_i . Le volume restant est du diazote gazeux assimilable à un gaz parfait à la pression initiale P_1 .

On note P_o la pression qui règne à l'extérieur du réservoir.

Pour réaliser cette vidange, on ouvre une vanne sur la surface latérale qui entraîne une ouverture circulaire au point S de rayon r , située à une distance de h_o du fond du réservoir.

Le liquide est récupéré dans un conteneur cryogénique. L'ensemble garde ainsi constamment une température constante.

On néglige la viscosité du liquide.

On admet que les jets liquides ont, à la sortie, la même section que celle de l'ouverture circulaire en S.

On suppose l'écoulement unidimensionnel.

Données : $h_m = 20,0 \text{ m}$; $h_i = 18,0 \text{ m}$; $h_o = 1,00 \text{ m}$; $R = 5,00 \text{ m}$; $r = 10,0 \text{ cm}$; $P_1 = 1,20 \text{ bar}$; $P_o = 1,00 \text{ bar}$; $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$; masse volumique du diazote liquide à -196°C : $\rho = 808 \text{ kg.m}^{-3}$

B.1 Rappeler les conditions nécessaires à la conservation du débit volumique.

B.2 Exprimer le rapport entre la vitesse v_S d'éjection (en S) et la vitesse v_K du liquide à la surface (en K), en fonction de r et R . Conclure.

B.3 On rappelle la relation de Bernoulli : $\frac{v^2}{2g} + z + \frac{P}{\rho g} = \text{constante}$

Cette relation peut s'exprimer aussi sous la forme : $0,5\rho v^2 + \rho g z + P = \text{constante}'$

Quelles sont les conditions d'application de la relation de Bernoulli ?

B.4 Vérifier que les termes « $0,5\rho v^2$ » et « $\rho g z$ » sont homogènes à une pression.

B.5 Expliciter l'origine physique des trois termes « $0,5\rho v^2$ », « $\rho g z$ » et « P » du théorème de Bernoulli.

B.6 Exprimer la vitesse d'éjection initiale (en S) v_1 du diazote liquide par l'ouverture en fonction de P_1 , P_o , g , h_i , h_o et ρ . Réaliser l'application numérique.

B.7 Suite à une erreur de manipulation, la pression du gaz (situé au-dessus du liquide) dans le réservoir n'est pas réglée. Ainsi pendant l'écoulement, le gaz se détend. Exprimer puis calculer la vitesse d'éjection v_2 du liquide lorsque la surpression du gaz (au-dessus du liquide) a diminué de moitié par rapport à P_o .

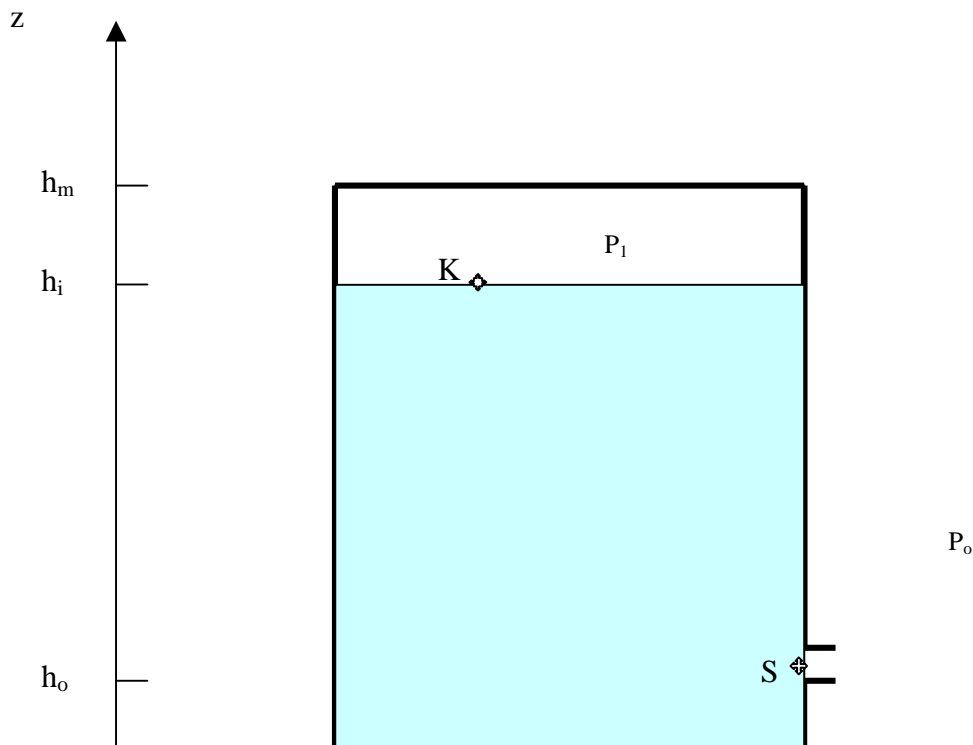


Fig. 1 Réservoir cylindrique contenant le diazote

C. Etude électrique de l'oscillateur de Pierce

L'oscillateur de Pierce constitue une des parties d'un capteur utilisé pour le contrôle de la pureté du N_2 . Le capteur électronique exploite la stabilité d'un oscillateur de Pierce utilisant un quartz piézoélectrique (le capteur est monté dans un dispositif contrôlé en température) pour détecter des impuretés dont le dépôt engendre une variation de la fréquence d'oscillation.

Cet exercice s'intéresse à quelques-unes des propriétés électriques de cet oscillateur.

C.1 Généralités

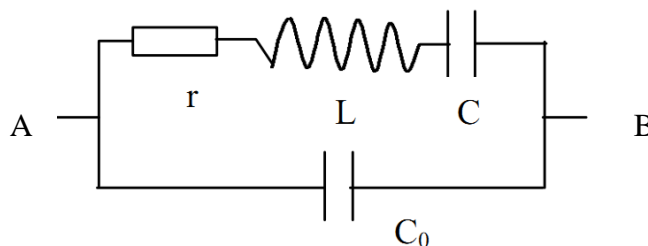
C.1.1 Définir un oscillateur.

C.1.2 Qu'est-ce que l'effet piézo-électrique ?

C.1.3 Citer une application de l'effet piézo-électrique (autre que celle évoquée dans cet exercice).

C.2 Impédance équivalente de l'oscillateur de Pierce

On modélise l'oscillateur de Pierce par le circuit ci-dessous :



Cependant dans toute l'étude (sauf question C.3.4.2), la résistance est négligée, soit $r = 0 \Omega$.

Données : $C = 30,0 \times 10^{-15} \text{ F}$; $C_0 = 8,00 \times 10^{-15} \text{ F}$; $L = 1,00 \times 10^{-2} \text{ H}$.

Soit j : le nombre imaginaire pur tel que $j^2 = -1$.

C.2.1 Le dipôle AB ci-dessus étant alimenté par une tension sinusoïdale de pulsation ω , rechercher l'expression de l'impédance complexe (vue entre les bornes A et B) en fonction de C , C_0 , L et ω . En déduire son argument.

C.2.2 Montrer que l'impédance complexe peut s'exprimer sous la forme :

$$\underline{Z} = \frac{-j}{(C + C_0)\omega} \frac{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^2}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_2}\right)^2}$$

Donner également l'expression de ω_1 et ω_2 .

C.2.3 En fonction de la fréquence, l'impédance s'écrit :

$$\underline{Z} = \frac{-j}{(C + C_0)\omega} \frac{1 - \left(\frac{f}{f_1}\right)^2}{1 - \left(\frac{f}{f_2}\right)^2}$$

C.2.3.1 Calculer numériquement : $f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}}$ et $f_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C + C_0}{LCC_0}}$.

C.2.3.2 On veut que le quartz ait un comportement inductif. Dans quel domaine de fréquence faut-il travailler ?

C.2.4 On note Z : le module de l'impédance complexe du quartz.

C.2.4.1 Exprimer Z en fonction de ω , ω_1 , ω_2 , C et C_0 .

C.2.4.2 Tracer l'allure de Z en fonction de la pulsation ω .

C.2.4.3 Décrire le comportement électrique du dipôle AB lorsque $\omega = \omega_1$ et lorsque $\omega = \omega_2$.

C.3 Une autre propriété de cet oscillateur : la résonance en intensité.

On réalise une étude expérimentale de la résonance de l'oscillateur de Pierce. Un circuit série est composé d'un générateur basse fréquence (GBF) suivi du dipôle AB (étudié au C.2) et d'une résistance R. On dispose d'une interface d'acquisition reliée à un ordinateur et d'un logiciel d'acquisition et de traitement de données. L'interface d'acquisition peut enregistrer deux tensions notées voie 1 et voie 2.

Donnée : $R = 20,0 \Omega$

C.3.1 Schématiser le circuit électrique et représenter les branchements nécessaires pour obtenir la tension aux bornes du GBF (notée $u_e(t)$) et visualiser l'intensité du circuit (notée $i(t)$).

Représenter la masse sur le schéma du circuit.

La tension aux bornes de la résistance R est notée : $u_s(t)$.

C.3.2 Exprimer le rapport $\underline{H} = \frac{\underline{U}_s}{\underline{U}_e}$ en fonction de R et de \underline{Z} .

C.3.3 Calculer le module de l'impédance complexe Z de l'oscillateur lorsque $H = \frac{1}{8}$.

C.3.4 La résonance en intensité est obtenue pour $\omega_0 = 5,77 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1}$.

C.3.4.1 Proposer deux méthodes expérimentales qui permettent de s'assurer que l'oscillateur est en résonance d'intensité.

C.3.4.2 Dans l'hypothèse où le facteur de qualité s'exprime par $Q = \frac{L\omega_0}{r}$, calculer le facteur de qualité du quartz, sachant que la résistance r jusqu'alors négligée est estimée par le constructeur à 5Ω .

C.3.4.3 Calculer la valeur de la bande passante à la résonance. Commenter. Pourquoi parle-t-on de bande passante à 3 dB ? Expliquer brièvement.

C.3.4.4 Expliquer pourquoi cet oscillateur pourrait également jouer un rôle de filtre.
Citer une application de ce type de filtre.

C.3.5 Un des expérimentateurs souhaite visualiser, sur l'écran d'ordinateur, l'évolution de la puissance électrique instantanée de la résistance R.

C.3.5.1 Est-ce possible ? Si oui indiquer la démarche expérimentale.

C.3.5.2 Un wattmètre est disponible au laboratoire, celui-ci peut-il lui permettre d'atteindre son objectif ? Justifier.

C.3.6 Lors de l'étude expérimentale de la résonance en intensité, un autre expérimentateur met en garde ses collègues contre une détérioration des composants électriques.

C.3.6.1 De quel phénomène s'agit-il ?

Pour le mettre en évidence, il souhaite utiliser un multimètre (mode voltmètre et ampèremètre possible).

C.3.6.2 Lors d'une mesure d'intensité (ou d'une tension) par un ampèremètre (par un voltmètre), quelle type d'intensité (de tension) mesure-t-on ?

C.3.6.3 Donner un ordre de grandeur de l'impédance d'un ampèremètre et d'un voltmètre.

C.4 Dans le capteur, cet oscillateur de Pierce est associé à un montage plus complexe contenant notamment un transistor.

C.4.1 Quel peut-être le rôle de ce transistor ?

C.4.2 De quoi est-il composé ?

C.4.3 Le transistor est-il un composant actif ? Justifier brièvement.

C.4.4 De quand date l'invention du transistor ?