

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE MP

PHYSIQUE - CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
 - Ne pas utiliser de correcteur.
 - Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
-

Les calculatrices sont autorisées.

Bienvenue dans les Landes ! Sa forêt, ses traditions, ses plages



Photo 1 - Vue aérienne de la "Côte d'Argent", visible sur le site officiel du Comité Départemental du Tourisme des Landes : www.tourismelandes.com

On propose dans ce sujet une petite excursion scientifique en pays landais.

L'épreuve comporte cinq parties indépendantes de thématiques différentes, listées ci-après :

Partie I : les besoins en eau du pin maritime (potentiel chimique et analogie avec la conduction dans un milieu ohmique).

Partie II : la tradition du gemmage et ses applications (thermodynamique des changements d'état et thermodynamique chimique).

Partie III : la marche sur échasses du berger landais (mécanique du solide).

Partie IV : la préparation du pastis landais (chimie des solutions).

Partie V : le bronzage sur les plages landaises et la protection solaire (électromagnétisme, cristallographie et oxydoréduction).

Données :

Élément chimique	H	C	O	Na	P	S	Ti	I
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1	12	16	23	31	32	48	127

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Température en kelvins : $T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273$.

Partie I - Les besoins en eau du pin maritime (ou pin des Landes)

La forêt des Landes de Gascogne est un massif forestier du Sud-Ouest de la France situé en Nouvelle-Aquitaine (**figure 1**). Bordée à l'Ouest par l'océan Atlantique (la Côte d'Argent), elle forme un vaste triangle d'une superficie de plus d'un million d'hectares, qui s'étend sur trois départements (la Gironde, les Landes et le Lot-et-Garonne).

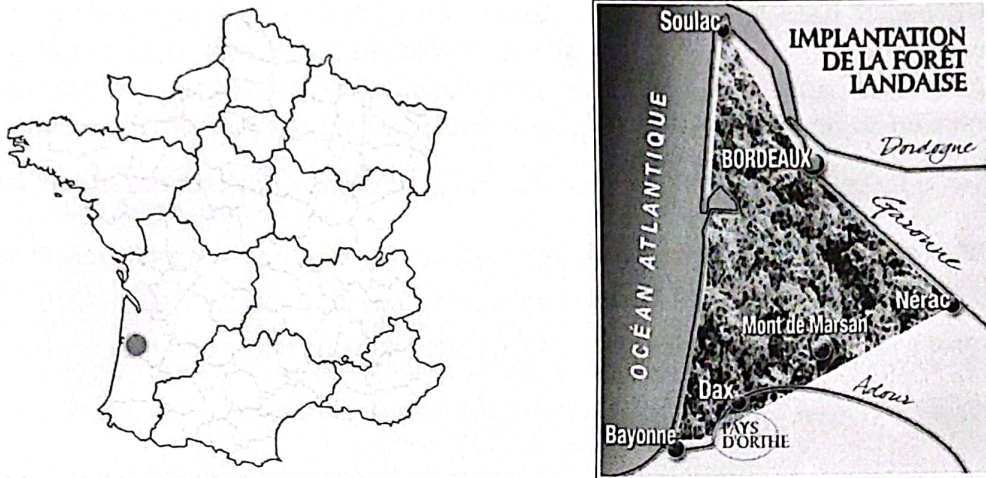


Figure 1 - Position géographique des Landes de Gascogne et de sa forêt
(www.centrecultureldupaysdorthie.com)

Cette forêt a été plantée au XIX^e siècle sous l'impulsion de Napoléon III, dans le but de lutter contre l'avancée des dunes menaçant les villages, d'assécher les marais nombreux dans le territoire et de développer une ressource de matières premières (bois d'œuvre, poteaux télégraphiques, pâte à papier, solvants pour l'industrie chimique...). De nos jours, elle constitue aussi un atout considérable pour le tourisme vert. Hélas, plus de 32 000 hectares de ce précieux massif forestier ont été détruits au cours des gigantesques incendies de l'été 2022.

Mouvements d'eau dans un végétal, potentiel hydrique et analogie électrocinétique

Les végétaux terrestres prélèvent dans le sol l'eau et leurs nutriments qui sont des sels minéraux. Le liquide obtenu constitue la sève brute circulant dans la plante. Pour décrire cette circulation d'eau (depuis le sol vers l'atmosphère à travers les racines, la tige ou le tronc et les branches, puis les feuilles), l'outil adapté est le potentiel chimique de l'eau. Ce dernier caractérise les états de liaison de l'eau dans les différents milieux et tissus cellulaires constituant le **continuum sol-plante-atmosphère (CSPA)**, qui comprend (**figure 2**) :

- le sol,
- le xylème des racines, du tronc et des branches (ensemble des tissus cellulaires organisés en canaux de circulation de la sève brute),
- les stomates des feuilles (cellules de l'épiderme des feuilles régulant l'évapotranspiration),
- l'air de l'atmosphère au contact des feuilles.

Q1. Définir, à l'aide d'une fonction d'état thermodynamique à préciser, le potentiel chimique $\mu(T, P)$ de l'eau dans un récipient contenant n moles d'eau pure à l'état liquide sous la température T et la pression P .

Les botanistes utilisent plutôt le **potentiel hydrique**, défini par le rapport $\psi(T,P) = \frac{\mu(T,P)}{V_{em}}$ avec V_{em} le volume molaire standard de l'eau liquide ($V_{em} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Q2. Montrer que ψ a la dimension d'une pression.

Pour de l'eau liquide pure sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (état de référence), le potentiel hydrique ψ est nul par convention. Il est négatif dans le CSPA (figure 2) car l'eau y est en interaction avec les tissus cellulaires. L'évapotranspiration au niveau des feuilles, provoquée par le rayonnement solaire, crée un appel d'eau vers l'atmosphère. Des gradients de potentiel hydrique apparaissent alors le long du CSPA, accompagnés de flux d'eau dans le sens des potentiels hydriques décroissants. Ces flux sont régis par la loi de Darcy : $\vec{j}_M = -\frac{K}{\rho_e g} \overrightarrow{\text{grad}} \psi$ où \vec{j}_M désigne le vecteur densité volumique de courant de masse en eau, K la perméabilité hydraulique du milieu, ρ_e la masse volumique de l'eau et g l'accélération de la pesanteur. Cette circulation de masse d'eau dans le CSPA présente donc des analogies avec la circulation de charges électriques dans un milieu conducteur ohmique.

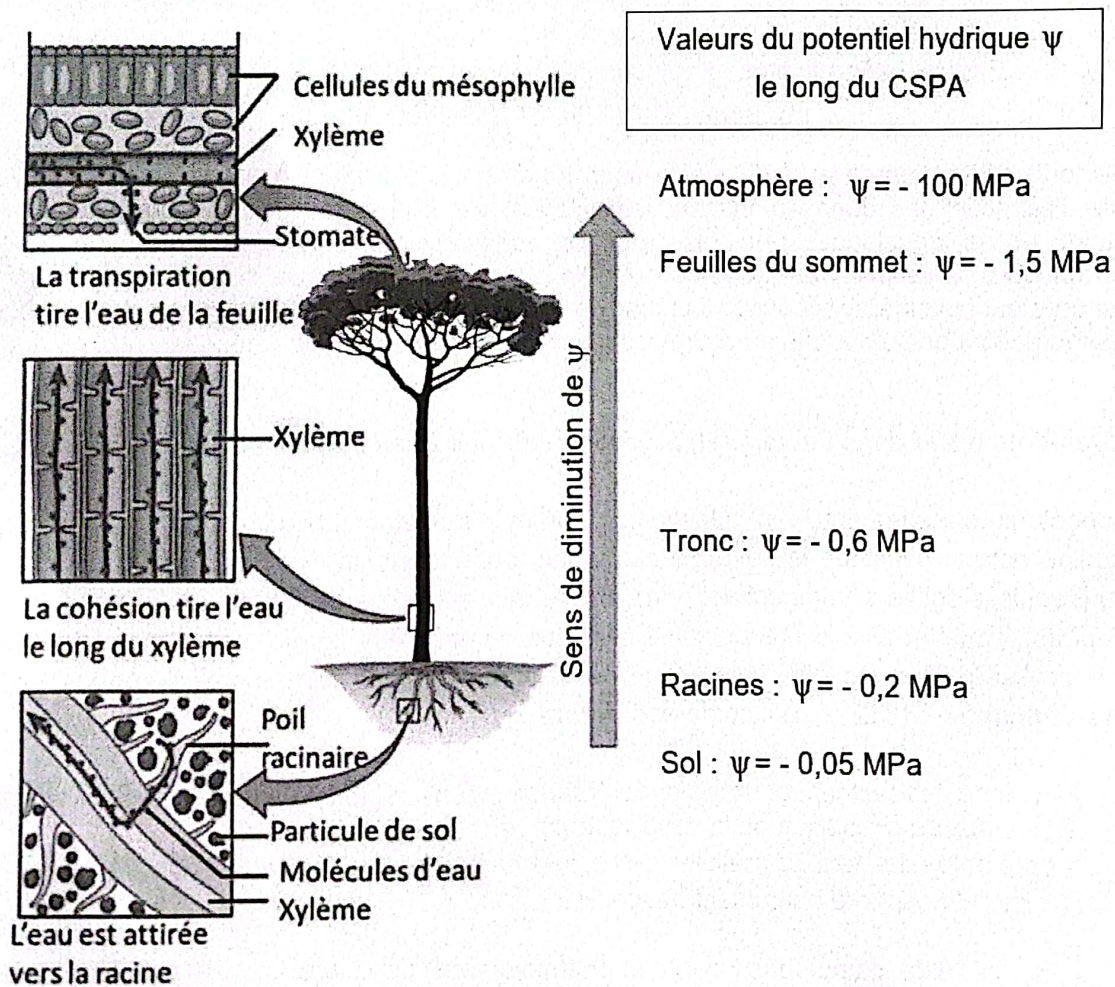


Figure 2 - Potentiel hydrique le long du CSPA
(www.encyclopedie-environnement.org/vivant/quete-de-eau-par-les-plantas)

- Q3.** a) Rappeler la loi d'Ohm locale dans un milieu ohmique (on l'écrira à l'aide du potentiel électrique V). À quelles grandeurs électriques sont analogues respectivement ψ et \vec{j}_M ? Définir et exprimer, en fonction des données, la conductivité hydraulique γ , analogue de la conductivité électrique.
- b) Dans ce modèle, la masse d'eau traversant une surface (S) par unité de temps, ou débit massique à travers (S), est $D = \iint_{(S)} \vec{j}_M \cdot \vec{dS}$. De quelle grandeur électrique le débit massique D est-il l'analogue ?
- Q4.** a) Définir la résistance hydraulique R_H d'un tube de courant d'eau de débit massique D , d'extrémités A et B, soumis à une différence de potentiel hydrique $\psi_A - \psi_B > 0$.
- b) Dans quelle unité, faisant intervenir uniquement le mètre et la seconde, s'exprime la résistance hydraulique ?

Le système racinaire du pin est modélisé comme un faisceau de N racines cylindriques rectilignes de conductivité hydraulique γ_r , de section s_r et de longueur l_r , interconnectées au point O à la base du tronc (**figure 3**) et soumises à la même différence de potentiel hydrique $\psi_S - \psi_O > 0$, avec ψ_S le potentiel hydrique au niveau des extrémités des racines au contact avec le sol.

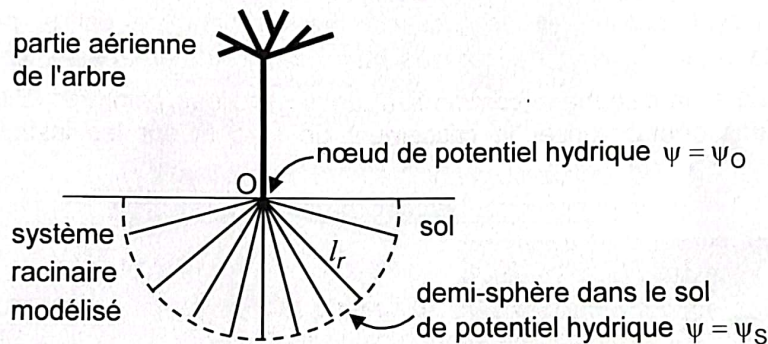


Figure 3 - Schéma d'un pin et de son système racinaire

- Q5.** Par circulation du champ $-\overline{\text{grad}} \psi$ le long d'une racine, établir l'expression de la résistance hydraulique R_r d'une racine en fonction de γ_r , s_r et de l_r . En déduire la résistance hydraulique R_N du système racinaire.
- Q6.** Avec R_N la résistance hydraulique du système racinaire, R_t celle du tronc, R_f celle du système foliaire et R_a celle à l'interface entre le système foliaire et l'atmosphère, donner en justifiant, le schéma électrique équivalent au système racines-tronc-feuilles-atmosphère.

La résistance hydraulique moyenne d'un pin adulte (des extrémités des racines au contact avec le sol jusqu'aux aiguilles à son sommet) est $R_p = 1,0 \cdot 10^9$ S.I.

- Q7.** À partir de R_p et des valeurs du potentiel hydrique de la **figure 2**, donner la valeur numérique de R_a .
- Q8.** En déduire la masse évapo-transpirée par un pin adulte pendant un jour d'été (avec les valeurs numériques de la **figure 2** et une durée d'exposition solaire journalière de 12h).

- Q9.** On peut lire sur un document du C.N.P.F. (Centre National de la Protection Forestière) "qu'un hectare de pins maritimes adultes aspire 15 à 25 tonnes d'eau par jour, cette eau étant évapo-transpirée par la partie aérienne de l'arbre".

Sachant qu'il y a typiquement 300 pins adultes par hectare, les valeurs du C.N.P.F. sont-elles en accord avec le résultat trouvé en Q8 ? On rappelle que 1 hectare = 10^4m^2 .

Partie II - Gemmage en forêt landaise et distillation de la résine de pin

Le gemmage est un procédé ancestral qui consiste à produire une entaille dans l'écorce du pin pour en retirer la résine. Le procédé, généralisé à toute la forêt landaise jusqu'au début du XX^e siècle, va devenir une activité industrielle phare de la région jusque dans les années 1950. Après une période de déclin, puis sa disparition dans les années 1990, des projets de relance sont aujourd'hui en cours.

À l'aide du hapchot (petite hache), le résinier effectue les piques qui forment la "carre" le long de laquelle la résine va s'écouler jusqu'à un pot en terre cuite coincé entre une lamelle de zinc et un clou en contrebas (photos 2a et 2b).

La résine (ou gemme) ainsi récoltée est ensuite distillée pour obtenir de l'huile essentielle de térébenthine et des composés organiques lourds, nommés brai ou colophane selon leur consistance. Le principal constituant de l'essence de térébenthine est le pinène, molécule odorante de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, très utilisée comme solvant organique. Le brai est utilisé comme colle végétale et la colophane comme liant dans certaines peintures. Elle est aussi bien connue des musiciens pour favoriser le crissement de l'archet sur les instruments à cordes frottées.

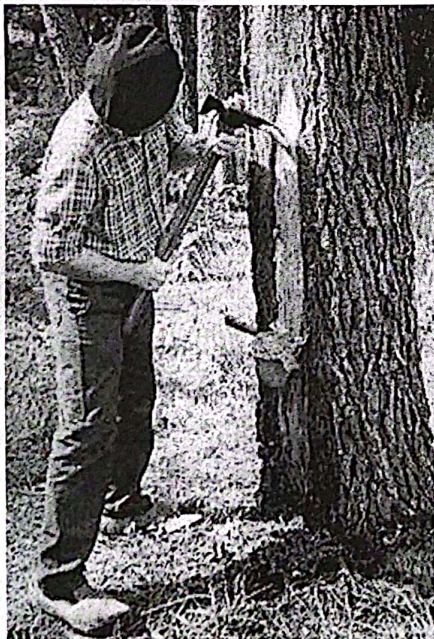


Photo 2a - Résinier ouvrant la "carre" **Photo 2b** - Pot de recueil de la résine
(<https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geographie-region-aquitaine-gemmage>)

II.1 - Obtention d'essence de térébenthine par hydrodistillation

Pour récupérer la térébenthine, on procède par hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur) (**figure 4**) : de l'eau pure est ajoutée à la gomme dans un alambic et le tout est porté à ébullition. Les vapeurs d'eau obtenues entraînent avec elles des vapeurs de pinène, ce qui donne un mélange gazeux de composition déterminée. Ce mélange passe alors dans le serpentin où il se refroidit et se condense. Le condensat est récupéré dans un récipient, appelé "florentin". L'eau et le pinène liquides étant non miscibles, l'essence de térébenthine surnage au dessus de l'eau, ce qui permet sa récupération. Le résidu de distillation au fond de l'alambic donne le brai et la colophane.

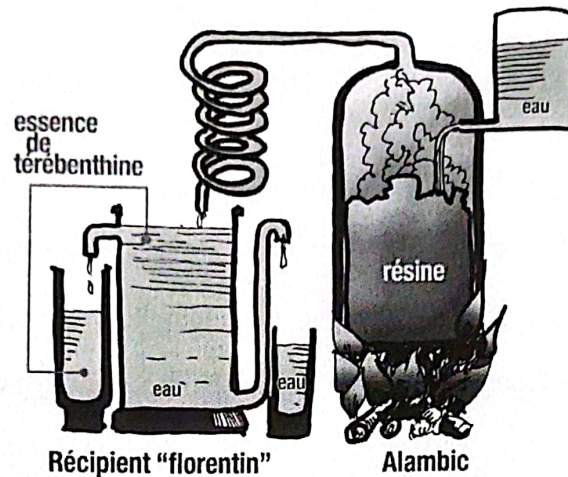


Figure 4 - Schéma d'une hydrodistillation
(<https://www.centrecultureldupaysdorthe.com>)

Q10. Dessiner l'allure du diagramme des phases (p , T) de l'eau pure. Nommer et mentionner deux points particuliers sur ce diagramme et indiquer les domaines solide, liquide et gazeux.

Q11. La pression de vapeur saturante du pinène pur à 20 °C est $p_p(293) = 430\text{ Pa}$.

En considérant le modèle de gaz parfait pour les espèces gazeuses, établir s'il est dangereux de travailler dans un local à 20 °C dans lequel de l'essence de térébenthine se trouverait à l'équilibre de vaporisation, sachant que la teneur limite à ne pas dépasser est de 5 g de pinène par mètre cube d'air.

On donne en **figure 5** les courbes représentatives des pressions de vapeur saturante $p_e(T)$ et $p_p(T)$ des équilibres de vaporisation de l'eau pure et du pinène pur en fonction de la température T . La troisième courbe correspond à la somme $p_e(T) + p_p(T)$. On fera les lectures adéquates sur ces courbes pour répondre aux questions **Q12** à **Q15**.

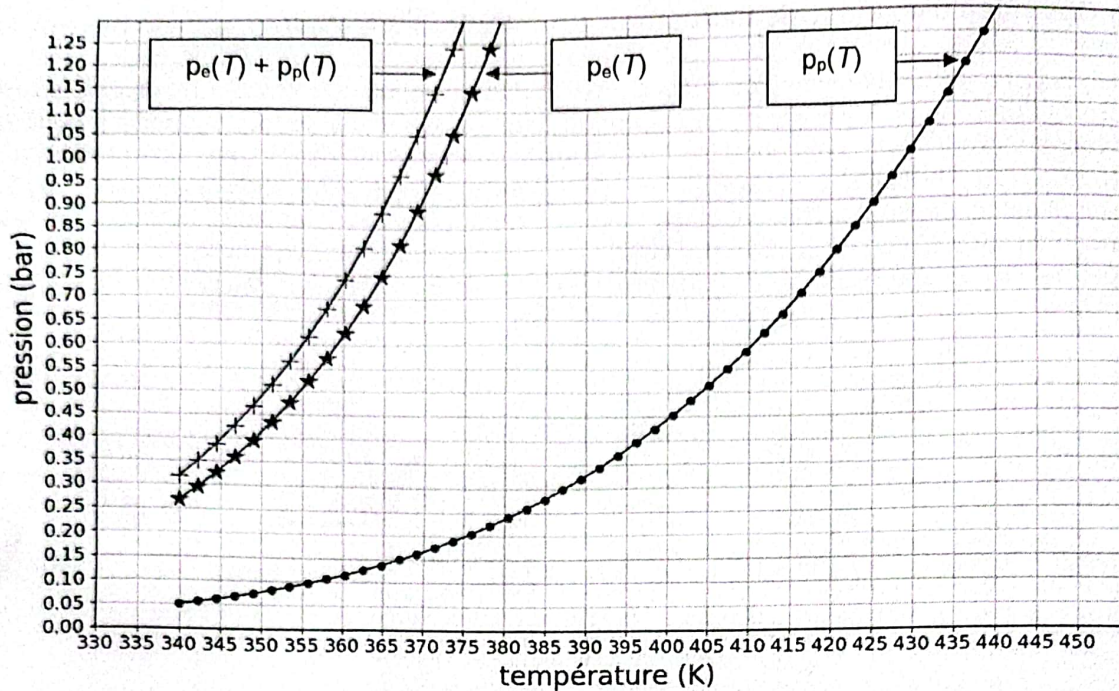


Figure 5 - Courbes des pressions de vapeur saturante en fonction de la température

- Q12. À quelle température faudrait-il chauffer du pinène pur pour le porter à ébullition sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$?
- Q13. Toujours sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, donner la valeur de la température d'ébullition du mélange d'hydrodistillation dans l'alambic, sachant que les pressions partielles de l'eau et du pinène dans la phase vapeur sont égales à leurs pressions de vapeur saturante pure.
- Q14. Quelles sont, dans ce cas, les valeurs des pressions partielles en eau et en pinène ?
- Q15. Déduire la masse d'eau nécessaire pour produire 1 kg de pinène.

II.2 - Obtention d'un antiseptique vétérinaire à partir de térébenthine et de diiode

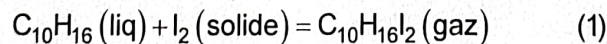
Données numériques (supposées indépendantes de la température)

Capacité thermique molaire à pression constante du diiode gazeux : $c_p(I_2(g)) = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de réaction de sublimation du diiode à 20°C : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(I_2) = 62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la térébenthine : $\rho = 860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Le pinène, principal constituant de la térébenthine, réagit violemment avec le diiode selon la réaction bilan suivante :



La réaction est fortement exothermique et provoque la sublimation du diiode en excès, d'où la formation d'un nuage violacé de diiode gazeux chaud. Cette réaction peut être utilisée pour désinfecter les plaies des ovins : on applique des cristaux de diiode sur la plaie, puis on badigeonne le tout avec de l'essence de térébenthine. Le diiode, une fois sublimé sous l'effet de la réaction, se recondense ensuite dans toutes les anfractuosités de la plaie, assurant ainsi une parfaite antiseptie.

On cherche à estimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de la réaction (1).

Pour cela, on introduit 20 g de diiode en cristaux dans un calorimètre de grand volume, puis on y ajoute 5 mL d'essence de térébenthine, supposée être du pinène pur. Les réactifs sont introduits à $\theta_i = 20^\circ\text{C}$. À la fin de l'expérience, tout le diiode en excès est sous forme vapeur et la température du milieu réactionnel est $\theta_f = 185^\circ\text{C}$. On suppose l'évolution isobare.

- Q16.** Calculer la quantité de matière initiale en pinène n_p et la quantité de matière en diiode en excès $n_{I_2\text{ex}}$ une fois tout le pinène consommé.
- Q17.** En négligeant les capacités thermiques du calorimètre et du produit formé $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{I}_2$, exprimer $\Delta_r H^\circ$ en fonction des données. Calculer sa valeur. Commenter son signe.

Partie III - La marche du berger landais sur échasses

Afin de parcourir de longues distances dans la lande et pour surveiller leurs troupeaux de moutons, les bergers landais utilisaient des échasses (**photo 3**). Les premiers témoignages de cette pratique remontent au XVIII^e siècle. Celle-ci a progressivement disparu jusqu'au début du XX^e siècle avec l'extension de la forêt qui marqua la fin du pastoralisme. De nos jours, des groupes folkloriques d'échassiers s'attachent à perpétuer et à faire revivre ce patrimoine culturel landais.



Photo 3 - Berger landais surveillant son troupeau de moutons du haut de ses échasses
(<https://photoshistoriques.info/lechasse-la-marche-des-bergers-de-france-prairies-1843-1937>)

Les échasses sont constituées de deux pièces de bois : l'escasse ("jambe" en patois landais) et le *paouse pé* ("repose pied"), fixé sur l'escasse, le plus souvent à une hauteur par rapport au sol comprise entre 90 cm et 1,20 m. Deux lanières de cuir sont prévues pour que l'échassier attache son pied et sa jambe à l'échasse.

On se propose d'étudier la marche sur échasses en établissant quels paramètres mécaniques sont modifiés par rapport à la marche ordinaire et de déterminer s'il est pertinent de qualifier cette pratique de "marche à pied augmentée".

Commençons par décrire la marche ordinaire : la marche est une activité complexe, nécessitant l'action coordonnée de 48 muscles de contrôle de la position du tronc et des membres inférieurs afin de permettre au marcheur de se déplacer vers l'avant avec un rendement optimal.

Le cycle de la marche comprend deux phases pour chaque jambe : une phase de double contact et une phase d'oscillation, illustrées en **figure 6**. Les schémas en **figure 7a** et **7b** précisent les notations utiles à la description des phases de double contact et d'oscillation gauche.

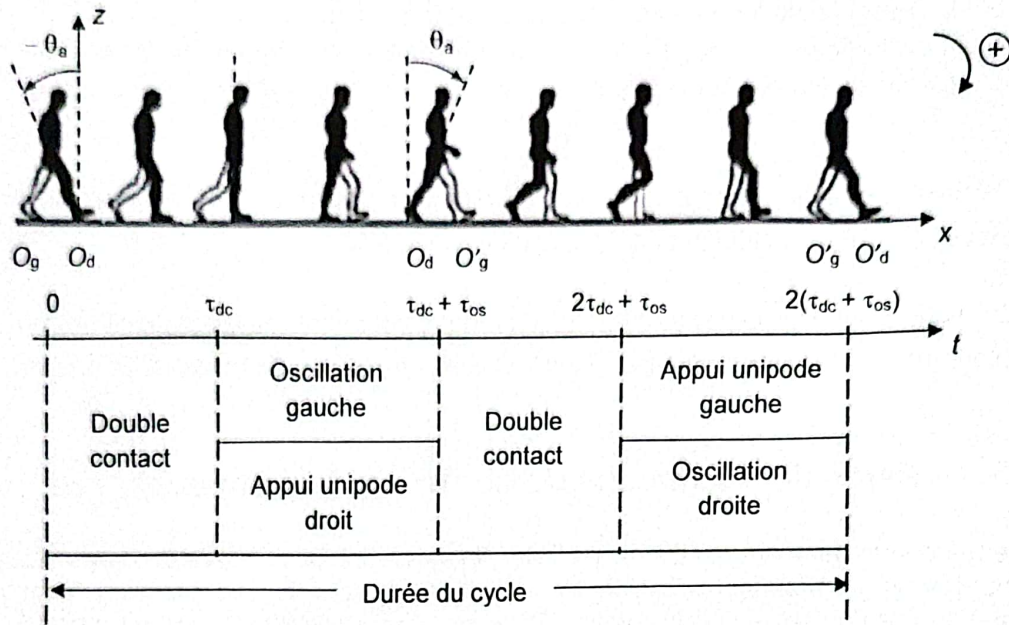


Figure 6 - Phases du cycle de la marche

La description du mouvement est menée dans le référentiel du sol supposé galiléen.

Phase de double contact

À la date $t = 0$, la jambe droite prend appui sur le sol, en O_d (elle vient de terminer son oscillation) (**figures 6 et 7a**) ; elle est immobile à cet instant (sa vitesse angulaire de rotation est nulle : $\Omega(0) = 0$) et se trouve inclinée d'un angle $\theta = -\theta_a$ par rapport à la verticale ascendante $O_d z$. Grâce à l'action des muscles, elle amorce alors un mouvement de rotation à la vitesse angulaire variable $\Omega(t)$ autour de l'axe $O_d y$ perpendiculaire au plan de figure ($xO_d z$), tandis que la jambe gauche, elle aussi en appui sur le sol, en O_g , transfère le poids du corps sur la jambe droite : durant cette phase, de durée τ_{dc} , l'énergie cinétique des deux jambes augmente et le centre de masse du buste s'élève. À la date $t = \tau_{dc}$, la jambe droite passe par la position verticale, tandis que la jambe gauche, libérée du poids du corps, quitte son appui au sol.

Phase d'oscillation gauche

À partir de la date $t = \tau_{dc}$ et jusqu'à la date $t = \tau_{dc} + \tau_{os}$, la jambe gauche, libérée de son appui au sol, opère, sous la seule action de son poids, une oscillation pendulaire de durée τ_{os} autour de l'axe de son pivot fémoral $F_g y$ (**figure 7b**) (on suppose que la présence du sol ne gêne pas l'oscillation). Cette phase est concomitante de la phase d'appui unipode droit (nommée ainsi car seule la jambe droite est alors en appui au sol et poursuit sa rotation autour de $O_d y$ jusqu'à la position $\theta = \theta_a$ représentée en pointillés sur la **figure 7a**).

Appuis au sol et définition du pas

Après son appui au sol au point O_g , la jambe gauche reprend appui au sol en O'_g , à la distance $2p$ devant O_g et à la distance p devant O_d : $p = O_g O_d = O_d O'_g$ définit le **pas** de la marche.

Le cycle se poursuit alors en intervertissant les rôles des jambes gauche et droite.

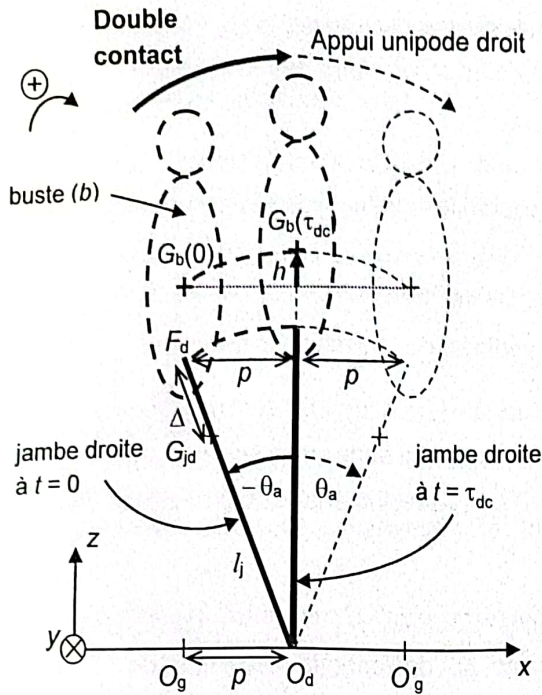


Figure 7a - Phase de double contact

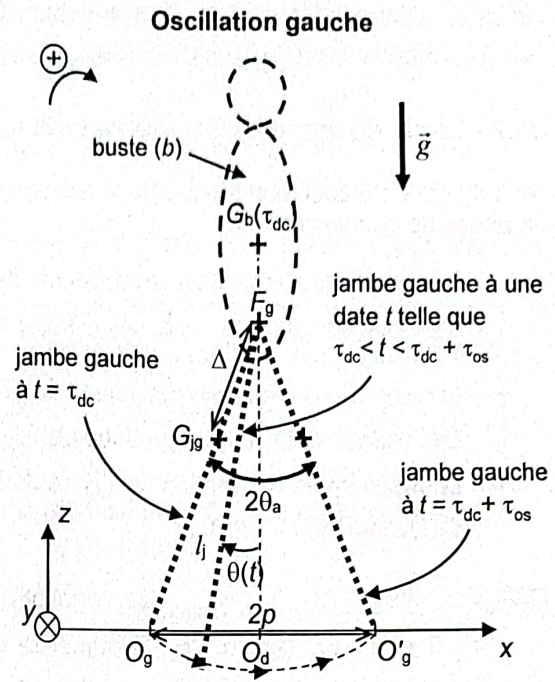


Figure 7b - Phase d'oscillation gauche

On adopte le modèle mécanique simplifié suivant :

Chaque jambe est modélisée par une tige solide, de longueur l_j , de masse m_j , de centre de masse G_j et d'extrémité F (pivot fémoral). Ces points sont notés G_{jd} et F_d pour la jambe droite (j_d) et G_{jg} et F_g pour la jambe gauche (j_g). Le buste (b) est modélisé comme un solide de masse m_b et de centre de masse G_b . L'ensemble $(\Sigma) = \{(j_d), (j_g), (b)\}$ constitue le marcheur.

On note :

- $\Delta = F_d G_{jd} = F_g G_{jg}$.
- $\vec{g} = -g \vec{u}_z$ l'accélération de la pesanteur.
- J_F le moment d'inertie de (j_d) (respectivement de (j_g)) par rapport à l'axe $F_d y$ (respectivement $F_g y$).
- J_O le moment d'inertie de (j_d) (respectivement de (j_g)) par rapport à l'axe $O_d y$ (respectivement $O_g y$).

III.1 - Étude de la phase d'oscillation gauche

Soit $\theta(t)$ la position angulaire de (j_g) par rapport à la verticale ascendante (figure 7b).

Q18. En appliquant le théorème du moment cinétique à (j_g) dans le référentiel du buste supposé galiléen, établir l'équation différentielle vérifiée par $\theta(t)$ pendant cette phase d'oscillation.

Q19. a) Définir ce que sont des oscillations isochrones.

b) Dans l'approximation des petits angles, le mouvement de (j_g) est-il isochrone ?

- c) Exprimer, dans cette approximation, la pulsation ω_{os} et la durée τ_{os} de cette phase oscillante en fonction de m_j , J_F , g et de Δ .

III.2 - Étude de la phase de double contact

Afin d'évaluer le coût énergétique de la marche, on adopte les quatre hypothèses suivantes lors de la phase de double contact :

- le buste est animé d'un mouvement de translation quasi-uniforme, de vitesse moyenne $\vec{V}_{dc} \approx V_{dc} \vec{u}_x$ avec $V_{dc} = \frac{p}{\tau_{dc}}$ (la composante verticale de \vec{V}_{dc} est donc négligée).
- Les variations d'énergie potentielle de pesanteur de (j_d) et de (j_g) sont négligées.
- Les variations d'énergie cinétique de (j_d) et de (j_g) sont supposées égales.
- Le mouvement de rotation de (j_d) autour de $O_d y$ s'effectue à la vitesse angulaire variable $\Omega(t)$, avec $\Omega(t=0) = 0$.

- Q20.** On note $h = z_{G_b(\tau_{dc})} - z_{G_b(0)}$ la variation d'altitude du point G_b entre les instants de dates $t = 0$ et $t = \tau_{dc}$ (**figure 7a**). Exprimer la variation $\Delta \mathcal{E}$ de l'énergie mécanique de (Σ) entre ces deux instants, en fonction de J_O , $\Omega(\tau_{dc})$, m_b , g et de h .

III.3 - Coût énergétique et pas optimal de la marche ordinaire

- Q21.** En supposant quasi-constante la puissance \mathcal{P} fournie par les muscles pendant la phase de double contact, on évalue \mathcal{P} par $\mathcal{P} = \frac{\Delta \mathcal{E}}{\tau_{dc}}$.

Rappeler l'énoncé du théorème de la mécanique dont découle cette relation d'évaluation de \mathcal{P} .

- Q22.** Avec $h = \frac{p^2}{2l_j}$ (expression approchée de h valable pour les petits angles θ_a) et en supposant des conditions de marche telles que $\Omega(\tau_{dc}) = \omega_{os}$, avec ω_{os} la pulsation trouvée à la question **Q19.c**, montrer que $\mathcal{P} = \left(\frac{J_O m_j \Delta}{J_F p} + \frac{m_b p}{2l_j} \right) g V_{dc}$.

- Q23.** Obtenir l'expression du pas p_{opt} qui minimise \mathcal{P} .

- Q24.** Application numérique :

Avec $l_j = 1$ m, $m_j = 10$ kg, $m_b = 60$ kg, calculer p_{opt} dans le cas d'une jambe à répartition de masse uniforme, pour laquelle on a alors $\Delta = l_j / 2$ et $J_O = J_F$.

III.4 - Pas optimal avec des échasses

Soit maintenant un berger monté sur ses échasses. Chacune d'elles est modélisée comme une tige de masse négligeable, de longueur l^* , solidarisée à la jambe et formant avec elle une "jambe équivalente" de longueur $l_j + l^*$. On note E le point de contact entre le sol et l'échasse et J_E^* le moment d'inertie, par rapport à l'axe Ey , de la "jambe équivalente".

Q25. a) Parmi les paramètres intervenant dans l'expression de ρ_{opt} obtenue en Q23, indiquer lesquels sont inchangés par rapport au cas sans échasses et lesquels sont à modifier. On précisera ces modifications.

b) En déduire l'expression de ρ_{opt}^* , puis donner le rapport $\frac{\rho_{opt}^*}{\rho_{opt}}$ en fonction de $\frac{J_E^*}{J_O}$ et de $\frac{l^*}{l_j}$.

Dans le **tableau 1** figurent les expressions des moments d'inertie d'une jambe à répartition de masse uniforme, sans ou avec échasse.

	Jambe seule (contact avec le sol en O)	Jambe avec échasse (contact avec le sol en E)
Moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation au sol	$J_O = \frac{m_j}{3} l_j^2$	$J_E^* = \frac{m_j}{3} (l_j^2 + 3l^* l_j + 3l^{*2})$

Tableau 1 - Moments d'inertie dans le cas d'une jambe à répartition de masse uniforme

Q26. a) Exprimer $\frac{\rho_{opt}^*}{\rho_{opt}}$ en fonction du seul rapport $\frac{l^*}{l_j}$ dans le cas d'une jambe à répartition de masse uniforme.

b) Calculer $\frac{\rho_{opt}^*}{\rho_{opt}}$ pour un berger adulte de longueur de jambe $l_j = 1$ m, monté sur des

échasses de longueur $l^* = 1$ m.

c) Justifier si la durée de la phase oscillante est changée avec les échasses.

d) Des études statistiques ont montré, qu'une fois le pas optimal adopté, la vitesse moyenne de déplacement horizontal du marcheur sur un cycle est proportionnelle au pas optimal et

à la pulsation de la phase oscillante. En déduire le rapport $\frac{V^*}{V}$ des vitesses de déplacement du marcheur avec et sans échasses. Commenter.

Partie IV - La préparation du pastis landais

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») 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 (**photo 4**). En patois gascon, « pastis » signifie « gâteau » ou « pâte » et « pastis bourrit » veut dire « gâteau à pâte levée » (cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée !).

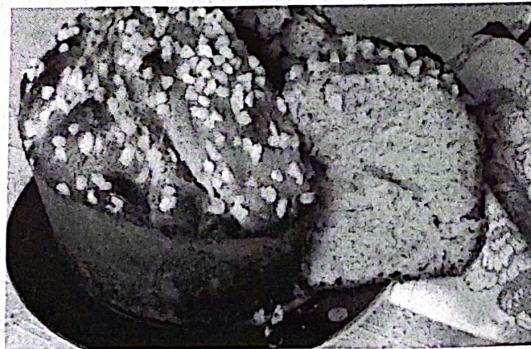


Photo 4 - Le pastis landais

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 une 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_a g de diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (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 2** donne les noms des ions utiles dans cette partie.

Ions	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom des ions	dihydrogénéodiphosphate	monohydrogénéodiphosphate	diphosphate	hydrogénéocarbonate	carbonate

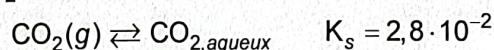
Tableau 2 - Noms des ions diphosphates et carbonates

Données à 25 °C :

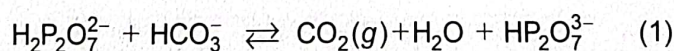
Couples acido-basiques	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{CO}_{2,\text{aqueux}} / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
pKa	$\text{pKa}_1 = 6,7$	$\text{pKa}_2 = 9,3$	$\text{pKa}_3 = 6,3$	$\text{pKa}_4 = 10,3$

Tableau 3 - Couples acido-basiques et leur pKa

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



On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénéocarbonate HCO_3^- et l'ion dihydrogénéodiphosphate $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$:



Q27. 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".

Q28. On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_a de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et m_b de NaHCO_3 contenues dans le sachet pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1).

Q29. 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 ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtisseries 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 dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en fonction du pH, dans une solution de concentration totale C_p en espèces phosphorées. La valeur numérique de C_p a été choisie pour correspondre à la situation de la question **Q31**.

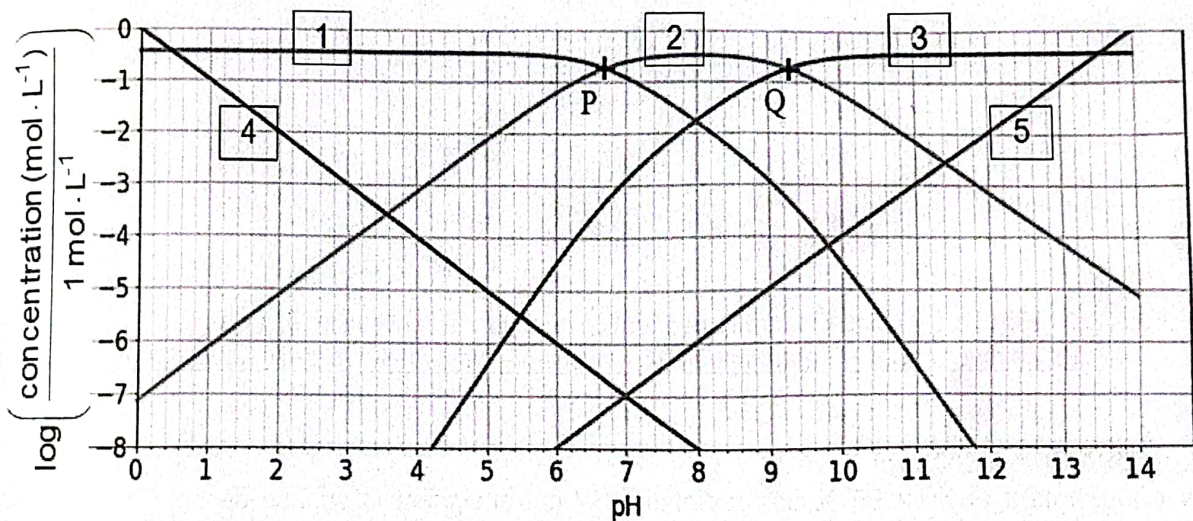
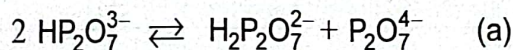


Figure 8 - Diagramme pour les espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

- Q30.** a) Pour chaque numéro de courbe de la **figure 8**, 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.
- Q31.** 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 en **figure 8**, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :



Partie V - Bronzage sur les plages de la Côte d'Argent et protection solaire

V.1 - La pénétration des rayonnements dans la peau

On dispose en **figure 9** d'une illustration de la pénétration différenciée des rayonnements ultraviolets (UVA, UVB et UVC) et infrarouges dans les trois couches constitutives de la peau. Des informations sur ces rayonnements sont données dans le **document 1**.

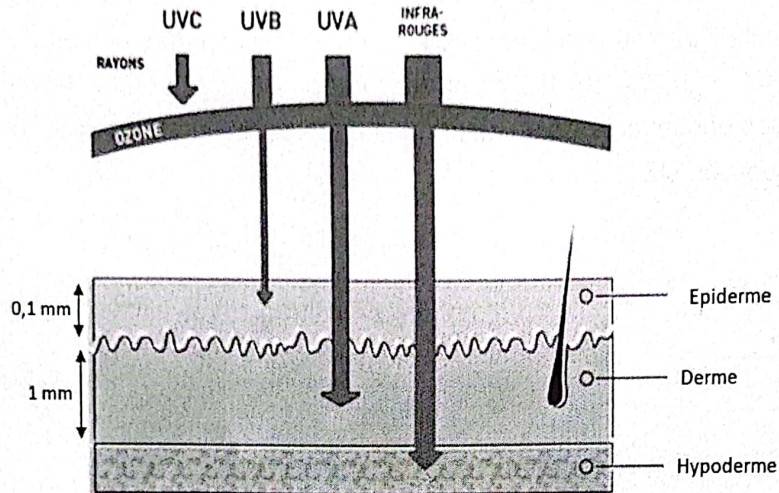


Figure 9 - Illustration de la pénétration du rayonnement solaire dans la peau (<https://www.newpharma.fr/cnt/art/186/rayons-uv-uva-uvb-et-uvc-la-difference.html>)

*Les UVA (320 à 400 nm)

Ils représentent environ 95 % des radiations UV qui atteignent la surface de notre planète. Ils pénètrent le derme en activant la mélanine présente dans notre peau, ce qui la fait bronzer. Mais dans la durée, ils provoquent aussi une altération moléculaire du derme du fait des radicaux libres qu'ils produisent, ce qui les rend responsables du photo-vieillessement et de cancers de la peau.

*Les UVB (290 à 320 nm)

Ils représentent 5 % des rayons UV qui atteignent la surface de la Terre. Ils pénètrent seulement l'épiderme mais sont plus dommageables que les UVA. Ils sont responsables des coups de soleil.

*Les UVC (100 à 280 nm)

Les UVC sont intégralement absorbés par la couche d'ozone et n'atteignent pas la surface de la Terre, où ils rendraient la vie impossible.

*Les infrarouges (800 à 2 000 nm)

Leurs grandes longueurs d'onde leur permettent d'atteindre les couches les plus profondes de la peau, mais ils sont beaucoup moins nocifs que les ultraviolets.

Document 1 - Informations sur les rayonnements UV et infrarouges

Afin d'étudier la pénétration cutanée des rayonnements UV, on propose un modèle sommaire dans lequel les propriétés de conduction électrique des différentes couches de la peau sont décrites par un milieu conducteur ohmique unique, de conductivité électrique γ uniforme, réelle et indépendante de la longueur d'onde, de permittivité diélectrique ϵ_0 et de perméabilité magnétique μ_0 , égales à celles du vide. Un point M de l'espace est repéré par ses coordonnées cartésiennes

(x, y, z) dans le repère cartésien $(O; \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, avec O un point à l'interface air/conducteur, \vec{u}_z le vecteur unitaire normal au plan de l'interface et dirigé de l'air vers le conducteur, ce dernier occupant le demi-espace $z > 0$.

On note $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$, $\vec{E}(M, t)$ et $\vec{B}(M, t)$ les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique présente dans le conducteur.

Q32. Écrire les équations de Maxwell dans le conducteur dans l'hypothèse d'un milieu localement neutre et à courant de déplacement négligeable devant le courant de conduction.

Q33. Établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par le champ \vec{E} . On rappelle que $\text{rot}(\text{rot}\vec{E}) = \text{grad}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E}$, où Δ est l'opérateur laplacien vectoriel.

Soit $\vec{E}(M, t) = E_0 \vec{u}_x e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{OM})}$ la représentation complexe du champ électrique en un point M de la peau. Dans cette expression, $i^2 = -1$, E_0 et ω sont des constantes réelles strictement positives et $\vec{k} = k \vec{u}_z$ est le vecteur d'onde complexe, avec k une constante complexe.

Q34. a) Préciser la direction de propagation et la polarisation de l'onde.

b) Exprimer k^2 en fonction de μ_0 , c , γ et de la longueur d'onde dans le vide $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$.

En déduire, en justifiant, l'expression de k qui convient.

c) Faire apparaître une longueur caractéristique δ d'évolution de l'amplitude de \vec{E} . Quel nom donne-t-on à δ ?

Q35. Expliquer si ce modèle semble conforme à la pénétration différenciée des rayonnements illustrée en **figure 9**.

V.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 filtres inorganiques anti UV dans les crèmes solaires.

Le dioxyde de titane existe sous trois formes 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 rayons X a permis de déterminer que la structure cristalline correspond à la maille parallélépipédique représentée en **figure 10**, avec pour paramètres de maille $a = 459 \text{ pm}$ et $b = 296 \text{ pm}$ (on rappelle que $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

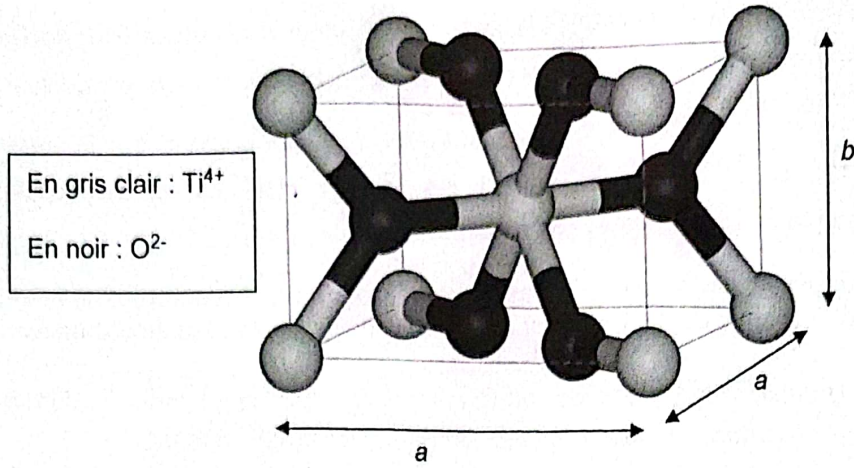


Figure 10 - Maille parallélépipédique d'une forme cristallographique de TiO_2

Q36. Combien de motifs TiO_2 la maille représentée contient-elle ?

Q37. Identifier la forme cristallographique de cet échantillon parmi les trois formes proposées. On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Q38. La figure 11 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 en ZnO des crèmes solaires.

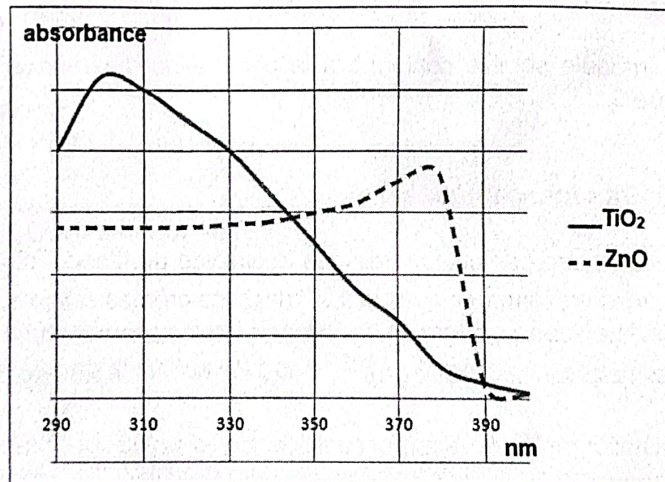


Figure 11 - Absorbance de TiO_2 et de ZnO en fonction de la longueur d'onde

V.3 - Des anti-oxydants dans les crèmes solaires

Données :

Couple d'oxydoréduction	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	I_2 / I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
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 d'un 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 $V_a = 20,0$ mL de solution (a). On note n_a la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume $V_i = 30,0$ 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 $V_t = 19,4$ mL.

Q39. Calculer les concentrations en quantité de matière C_i et C_t des solutions (i) et (t) en diiode et en ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Q40. Écrire 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.

Q41. Exprimer n_a en fonction de C_i , V_i , C_t et de V_t .

Q42. Déterminer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.

FIN