

Devoir du samedi 16 janvier 2016

Le barème est donné à titre indicatif.

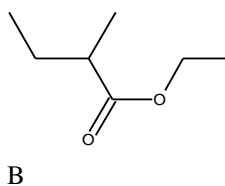
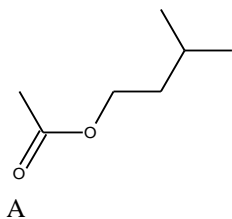
La clarté de l'expression, la rédaction et la présentation correcte des données, des calculs et des raisonnements rentreront pour une part très importante dans l'appréciation des copies.

Si le candidat s'aperçoit d'une erreur d'énoncé, il continue de composer en expliquant les initiatives qu'il juge nécessaire de prendre.

Exercice 1 : molécules et saveur fruitée (11 points)

I Molécules A et B

Les molécules **A** et **B** suivantes sont présentes dans certains fruits mûrs et font partie des espèces qui sont à l'origine du goût et de l'odeur de ces fruits.



Données :

- Températures d'ébullition sous une pression de 1 bar :

Composé	Molécule A	Stéréoisomère B ₁ de B	Stéréoisomère B ₂ de B
Température d'ébullition sous une pression de 1 bar (en °C)	142	133	133

- Solubilités dans différents solvants :

	Eau à 20 °C	Eau salée saturée à 20 °C	Eau à 0 °C
Molécule A	≈ 2 g.L ⁻¹	≈ 0,5 g.L ⁻¹	≈ 1,0 g.L ⁻¹
3-méthylbutan-1-ol	faible	très faible	très faible
Acide éthanoïque	très forte	très forte	très forte

- Densités par rapport à l'eau à 20 °C et masses molaires en g.mol⁻¹ :

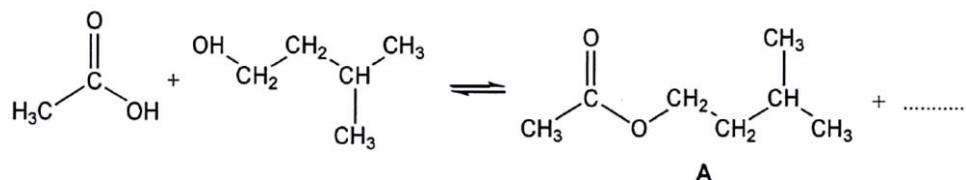
	Molécule A	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanoïque	Eau salée saturée
Densité	0,87	0,81	1,05	1,20
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	130	88	60	

- Les deux molécules **A** et **B** font partie de la même classe fonctionnelle. Quelle est-elle ? Recopier le groupe caractéristique associé sur la copie.
- Parmi les molécules **A** et **B**, l'une se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier. Comment se nomme l'autre ?
- Par quelle relation les molécules **A** et **B** sont-elles liées ? Justifier.
- Le composé **B** présente deux stéréoisomères de configuration **B₁** et **B₂**.
 - Rappeler la définition de deux stéréoisomères de configuration.
 - Représenter **B₁** et **B₂** en utilisant une représentation de Cram en formule semi-développée. Donner le nom du type de stéréoisomérisation de configuration qui lie les composés **B₁** et **B₂**. Justifier.
- Un mélange des composés **A**, **B₁** et **B₂** a été isolé. On désire séparer les trois espèces par distillation fractionnée.
 - Choisir en annexe le schéma représentant cette pratique chimique en l'annotant et en laissant les deux autres vierges.
 - Une séparation est-elle possible ? En cas d'affirmation positive, préciser, en justifiant, quel est l'ordre dans lequel on recueille les composés dans le distillat.

II Synthèse de A

- ✓ Introduire dans un ballon 20,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol, puis 30,0 mL d'acide éthanoïque pur et environ 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Ajouter trois grains de pierre ponce.
- ✓ Adapter le réfrigérant à boules et chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- ✓ Après refroidissement, verser dans le ballon environ 50 mL d'une solution froide et saturée de chlorure de sodium et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- ✓ Agiter, décanter, éliminer la phase aqueuse.
- ✓ Ajouter environ 50 mL d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). Agiter l'ampoule jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Décanter. Éliminer alors la phase aqueuse.
- ✓ Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer, y ajouter une spatule de sulfate de magnésium anhydre solide. Agiter.
- ✓ Filtrer au-dessus d'une éprouvette graduée. On obtient un volume $V = 18,1 \text{ mL}$ de la molécule **A**.

1) La réaction de synthèse est la suivante :



La recopier avec des formules brutes en la complétant et nommer l'espèce manquante.

- 2) Déterminer le rendement de la synthèse.
- 3) Expliquer pourquoi on ajoute de l'eau salée (et non de l'eau) et pourquoi l'eau salée doit être froide.
- 4) Lors de la première décantation, dans quelle phase (organique ou aqueuse) se trouvent essentiellement la molécule **A**, l'eau, les ions, le 3-méthylbutan-1-ol (qui n'a pas réagi) et l'acide éthanoïque (en excès) ? Quelle est la phase située au-dessus ? Justifier.
- 5) Préciser le rôle du sulfate de magnésium anhydre.

III Mécanisme réactionnel

Par souci de simplification on notera $\text{R}'\text{-OH}$ le 3-méthylbutan-1-ol et R-COOH l'acide éthanoïque.

Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction conduisant au composé **A** est proposé en annexe :

- 1) Justifier le nom de « addition-élimination » donné à la réaction globale plutôt que « substitution » ?
- 2) Sur l'étape c de l'annexe, dessiner la flèche courbe schématisant le transfert électronique en la justifiant.
- 3) Faire de même pour l'étape e.
- 3) Que dire du rôle de l'ion H^+ ?

IV Obtention du 3-méthylbutan-1-ol.

Cet alcool peut être obtenu par hydrogénation du 3-méthylbut-2-èn-1-ol $\text{HO-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2$ noté **C**.

1) **C** présente une double liaison. Donner sa formule semi-développée. **C** fait-il partie d'un couple de diastéréoisomères Z/E ? Si oui, donner les formules des deux isomères. Si non, justifier.

2) Cette réaction d'hydrogénation (l'un des réactif est donc le dihydrogène) se fait grâce à un catalyseur, le Nickel de Raney. Le nickel de Raney est un catalyseur solide utilisé dans de nombreux procédés industriels. Constitué d'une fine poudre grise d'un alliage de nickel et d'aluminium, il a été développé en 1926 par l'ingénieur américain Murray Raney comme solution de remplacement aux catalyseurs utilisés à cette époque dans l'industrie pour l'hydrogénation des huiles végétales. Plus récemment, il est utilisé comme catalyseur hétérogène pour une grande variété de réactions de la chimie organique, le plus souvent pour des hydrogénations.

- a) Quel est le rôle du nickel de Raney ? Que signifie l'expression « catalyse hétérogène » ?
- b) Donner l'équation de cette réaction et tenter d'expliquer le mécanisme associé au moyen de flèches courbes.

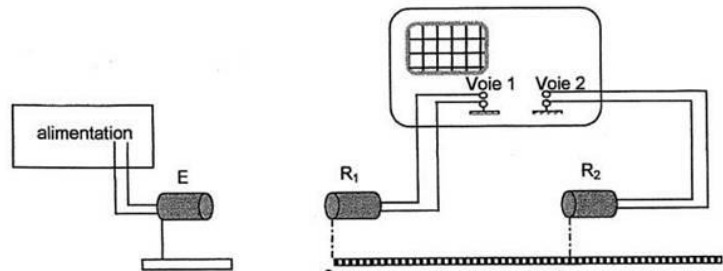
Exercice 2 : concert de guitare et de chant (9 points)

I Détermination de la vitesse des ultrasons dans l'air

Document 1 : matériel à disposition

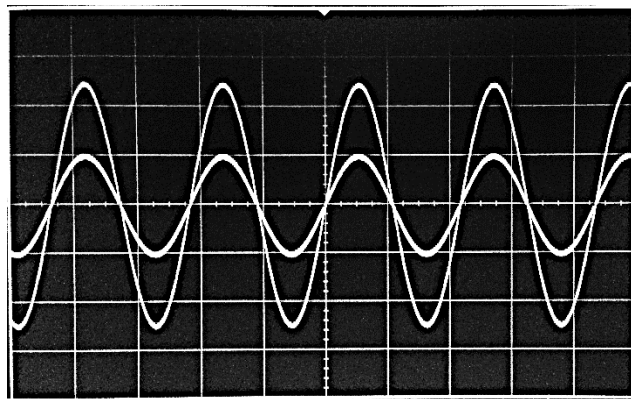
Un élève dispose du matériel suivant : un émetteur sonore E et son alimentation électrique, deux microphones R₁ et R₂, un oscilloscope et un décimètre de géomètre (grand ruban gradué). Il réalise le montage ci-contre. E génère un son qui se propage dans l'air jusqu'à R₁ et R₂. L'émetteur et les deux récepteurs sont alignés. R₁ est placé au zéro du décimètre

Les signaux captés par les récepteurs R₁ et R₂ sont appliqués respectivement sur les voies 1 et 2 d'un oscilloscope pour être visualisés sur l'écran de celui-ci.



Document 2 : premier résultat d'expérience

Lorsque R₂ est situé à $d = 2,81$ m de R₁, on observe l'oscillogramme donné ci-dessous
sensibilité verticale : 100 mV / division pour les deux signaux
sensibilité horizontale : 1 ms / division



Document 3 : deuxième résultat d'expérience

On éloigne lentement R₂ le long du décimètre ; on constate que le signal reçu par R₂ se décale vers la droite ; on continue à éloigner R₂ jusqu'à ce que les signaux reçus par R₁ et R₂ soient à nouveau en phase. Soit R'₂ la nouvelle position occupée par R₂. On relève la distance d' séparant désormais R₁ de R'₂ : $d' = 3,53$ m.



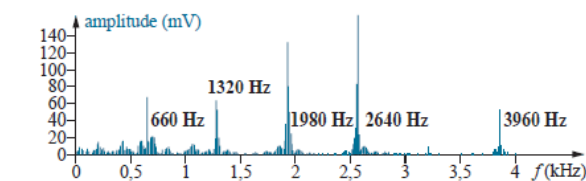
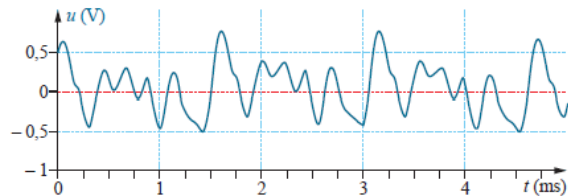
Problème posé : déterminer la célérité v des ondes sonores produites par l'émetteur E. Comment améliorer expérimentalement la détermination de v ?

II Guitare classique ou guitare folk ?

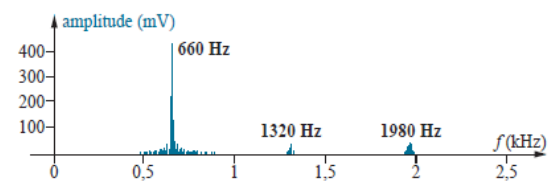
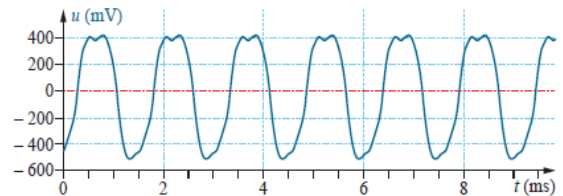
Une guitare possède en général 6 cordes pouvant être de différents types. Les guitares classiques possèdent trois cordes en nylon pur et trois autres en nylon et métal. Les cordes des guitares folk sont en métal, recouvertes de bronze, d'argent ou de nickel. Les sons émis par ces deux guitares diffèrent ainsi largement car un son métallique est plus riche en harmonique avec des harmoniques plus intenses qu'un son obtenu avec une corde en nylon.

Le mi_4 est ici comparé pour les deux types de guitare. Le son est enregistré par un microphone à l'aide d'une interface d'acquisition. Le logiciel permet également d'afficher le spectre en fréquences de chaque son (enregistrements A et B du document 4). Par ailleurs, un sonomètre a permis de mesurer le niveau sonore des deux guitares à 2 m de celles-ci : il vaut $L_1 = 59$ dB pour la guitare classique et $L_2 = 52$ dB pour la guitare folk.

Document 4 : les deux enregistrements sonores et leurs spectres respectifs



Enregistrement A



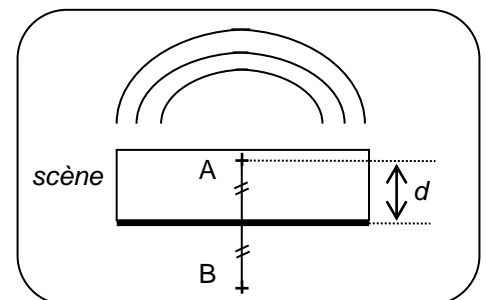
Enregistrement B

- 1) Les deux sons enregistrés sont-ils purs ou complexes ? Justifier.
- 2) Quelle est la fréquence des deux sons ? Justifier.
- 3) Quelle(s) caractéristique(s) physiologique(s) commune(s) possèdent ces sons ? En quoi sont-ils différents ? Justifier.
- 4) A quelle guitare correspond l'enregistrement A ? Justifier.
- 5) Si les guitares jouent en même temps, quel serait le niveau sonore L_{tot} mesuré à une distance de 2 m de chacune d'elles ? On rappelle qu'en un point, les intensités sonores s'additionnent.

III Chanteur et scène acoustique muni d'un mur de scène

Dans cette partie, la célérité du son v est égale à 343 m.s^{-1} .

Un chanteur (sans micro) placé en A, quand il chante, émet une onde qui rencontre en partie le mur plan derrière la scène, distant d'une distance d de A, engendrant une onde réfléchi qui semble provenir de B émise en même temps qu'en A, B étant le symétrique de A par rapport au plan formé par le mur. Celle-ci se superpose alors à l'onde incidente issue de A pour se diriger vers le public devant la scène (voir document 5 ci-contre où le mur de scène est dessiné en gras en bas et où le public est en haut).



Document 5

Un phénomène d'écho peut ainsi avoir lieu pour l'auditoire placé devant la scène. Afin d'éviter toute gêne, l'essentiel est que tous ces échos n'arrivent pas avec un trop grand retard. En effet, ce sont les consonnes qui forment l'armature de la parole. Leur durée d'émission est très courte ce l'ordre de $1/25$ seconde. Pour qu'elles ne se juxtaposent pas (et pour que le chant soit compréhensible) en un point P du public, il faut que leur écho arrive en P avant la fin de leur perception provenant du signal direct (non réfléchi) de A.

1) Le chanteur étant placé en A à une distance d du mur formant le fond de la scène, exprimer la distance AB en fonction de d . En déduire l'expression en fonction de d et de v du retard Δt entre l'arrivée de l'onde sonore émise par l'orateur au point A et celle de l'onde réfléchi par le mur, qui semble issue du point B, en un point du public sur l'axe (AB).

2) Déterminer la profondeur maximale d_{max} , de la scène qui permet au chanteur de rester compréhensible.

3) Pour autant, si le chanteur s'avance suffisamment vers son public, l'écho pourra ne plus être perceptible. L'écho est en effet moins fort que le son direct. Lorsqu'une source émet une intensité I_1 à une distance d_1 de cette source, l'intensité sonore I_2 à une distance d_2 est telle

$$I_1 \times d_1^2 = I_2 \times d_2^2$$

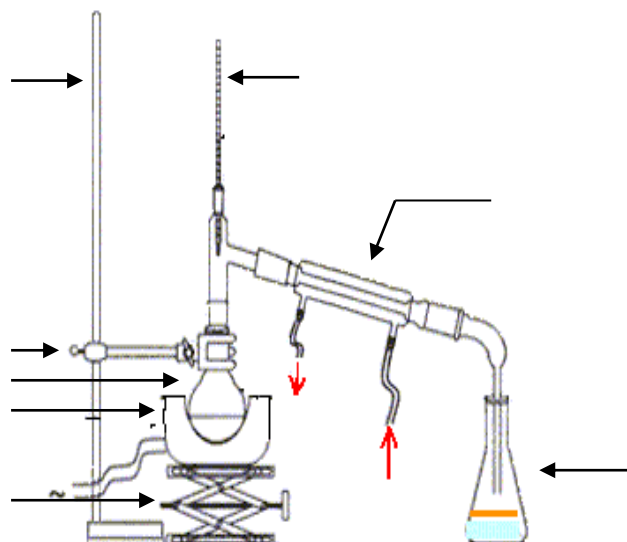
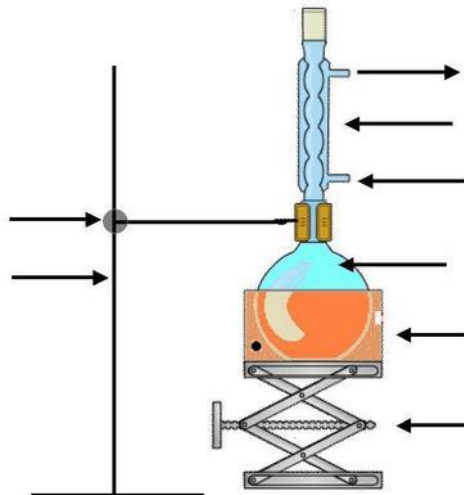
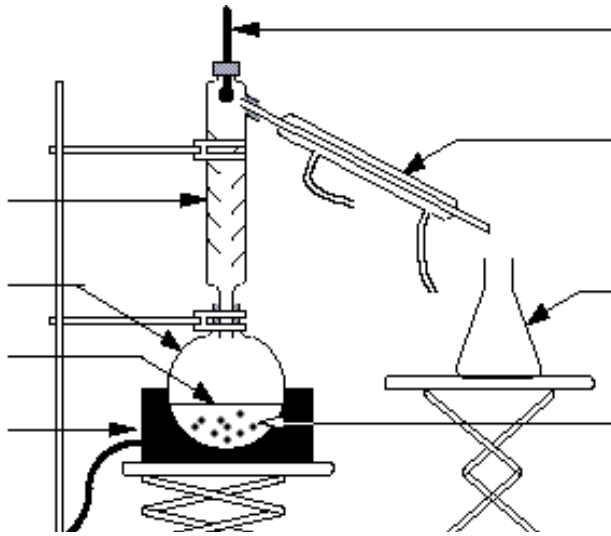
Sachant qu'un son couvre complètement un autre son si son intensité est 100 fois plus intense, montrer qu'une personne situé à $D = 20$ m du mur de scène ne percevra plus d'écho si le chanteur s'avance suffisamment vers lui à une distance d_{min} du mur de scène que l'on déterminera.

Annexe à rendre

NOM :

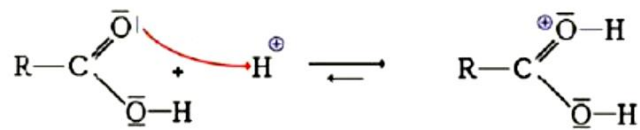
Exercice 1

Un seul montage à choisir et à légénder.

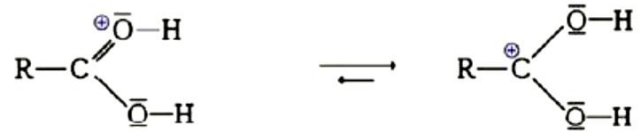


Obtention du 3-méthylbutan-1-ol.

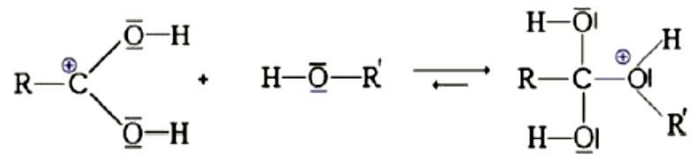
Étape (a) :



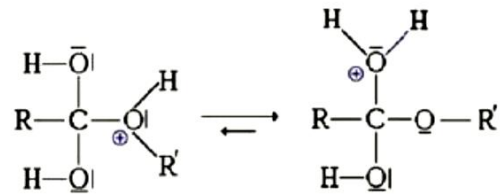
Étape (b) :



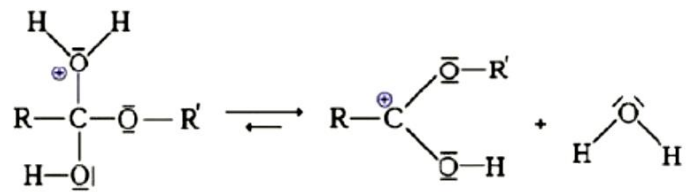
Étape (c) :



Étape (d) :



Étape (e) :



Étape (f) :

