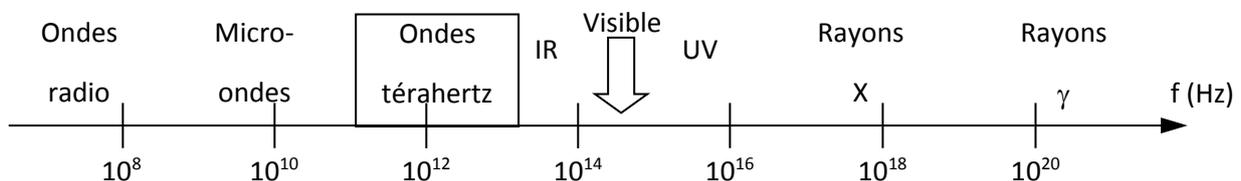


**Devoir surveillé n°2 / 45 pts****EXERCICE I : DES ONDES TRES UTILISEES /15 PTS****1. Le rayonnement térahertz.**

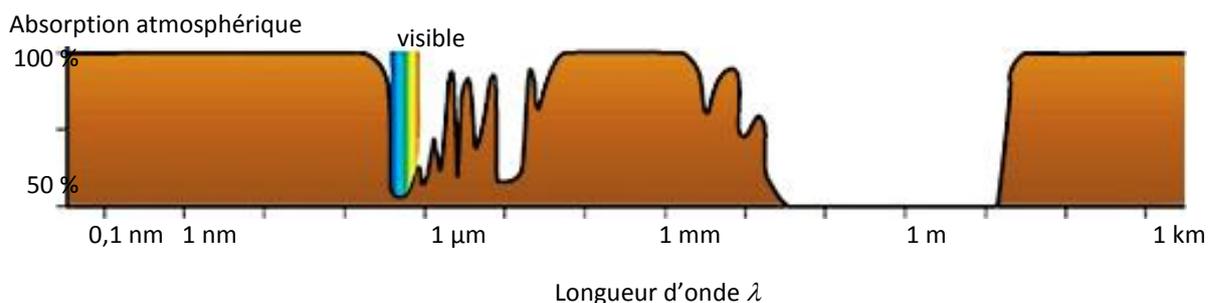
Découverts depuis plus d'un siècle, les rayonnements térahertz ou rayons T sont restés longtemps une portion inexplorée du spectre électromagnétique. Il était en effet difficile de les détecter et de les produire.

Grâce aux avancées récentes de la technologie, ils connaissent aujourd'hui un engouement certain dans le domaine de l'imagerie médicale, la sécurité, la télécommunication à très haut débit, ...

D'après les modèles construits par les chercheurs en astrophysique, la naissance de l'Univers s'est accompagnée de l'émission d'un intense rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement nous parvient, atténué, après avoir cheminé des milliards d'années dans l'espace. Provenant de toutes les directions de l'Univers, ce « rayonnement fossile » apparaît homogène et se comporte comme le rayonnement d'un corps noir à la température de 3 kelvins.

Domaine des rayonnements électromagnétiques :**Données :**

- Les fréquences des rayons térahertz sont comprises entre 0,1 THz et 30 THz.
- 1 THz = 10^{12} Hz
- Loi de Wien : $\lambda_{\max} \cdot T = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ m.K}$
avec λ_{\max} la longueur d'onde majoritairement émise (exprimée en m) dans le spectre d'émission d'un corps noir porté à une température T (exprimée en kelvin).
- Absorption de l'atmosphère en fonction de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique



- 1.1. Montrer que le « rayonnement fossile » peut être considéré comme un rayonnement térahertz.
- 1.2. Le rayonnement fossile peut-il être directement étudié avec des instruments au sol ou nécessite-t-il l'utilisation d'un satellite ? Justifier votre réponse.

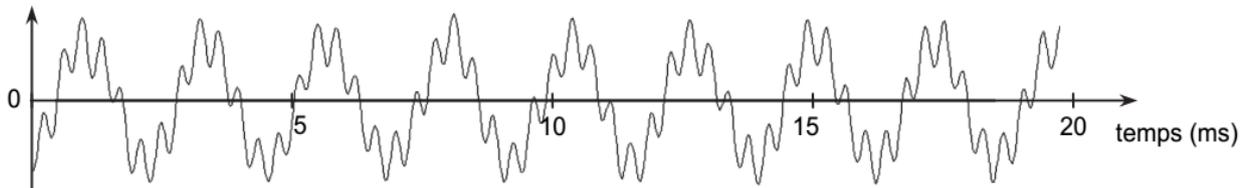
2. Le son d'un diapason.

Un diapason à fourche est constitué d'une pièce métallique en forme de U, à la base de laquelle est fixée une tige qui sert à le tenir à la main ou à le fixer à un support. Lorsqu'on frappe le diapason, il « sonne ». Cet objet a été inventé au début du XVIII^{ème} siècle par le luthiste anglais John Shore. Il servait alors à accorder tous les instruments d'un orchestre entre eux afin qu'ils jouent « juste ».

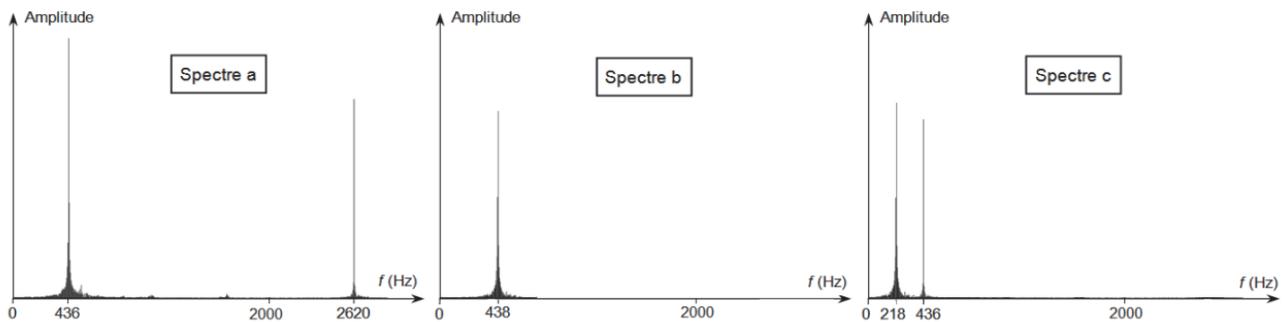
La note de référence utilisée était souvent le « La3 » soit un son de fréquence 440 Hz.

On enregistre à l'aide d'un microphone relié à un dispositif d'enregistrement le signal sonore émis par un diapason, tenu à la main (sans caisse de résonance). On obtient le signal donné page suivante.

Tension aux bornes du micro (V)



- 2.1. Dans ces conditions d'utilisation du diapason, le son obtenu est-il pur ? Justifier.
- 2.2. Le constructeur annonce que le diapason étudié est en acier et qu'il émet un La3, soit un son de fréquence 440 Hz. En exploitant au mieux l'enregistrement, estimer la période de ce signal. Le résultat est-il cohérent avec la donnée annoncée par le constructeur ? Justifier.
- 2.3. On enregistre le son émis par le diapason à l'aide d'un micro relié à un ordinateur. Un logiciel permet d'obtenir son spectre. Parmi les spectres ci-dessous, lequel correspond au son enregistré ? Justifier.



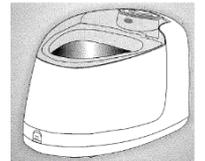
3. Les ultrasons.

Les sons audibles par l'homme sont compris entre 20 Hz et 20 kHz. Au-delà de 20kHz, on parle d'ultrasons, inaudible par l'homme. On trouve dans le commerce des appareils de nettoyage utilisant les ultrasons. Le document 1 décrit la première page de la notice d'un exemple d'appareil de ce type.

Calculer la valeur de la longueur d'onde lorsque l'appareil est utilisé pour nettoyer un objet.

Document 1 : notice simplifiée d'un appareil de nettoyage à ultrasons

- réservoir amovible en acier inoxydable
- fréquence des ultrasons 42 kHz à $\pm 2\%$
- nettoyage facile des objets immergés dans l'eau sous l'effet des ultrasons
- utiliser de préférence de l'eau fraîchement tirée du robinet.



Référence : nettoyeur à ultrasons CD-3900

Données : - célérité des ultrasons dans l'eau : $v' = 1500 \text{ m.s}^{-1}$.

EXERCICE II : QCM - LA CONSERVATION DU FOIN / 10 pts.



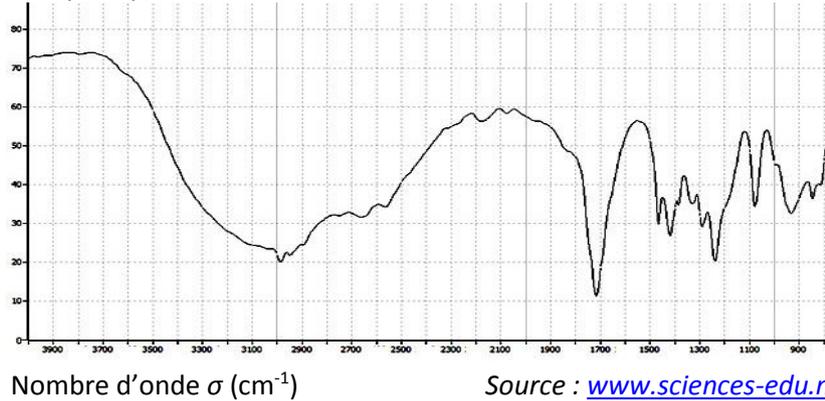
La production de foin sec peut être rendue difficile quand les pluies sont fréquentes et que le foin est conditionné encore humide.

L'utilisation d'une molécule notée X peut servir d'agent de conservation en protégeant le foin de la moisissure quand il est mis en balles à des teneurs en eau trop élevées.

Pour identifier la molécule X, on exploite les spectres IR et de RMN.

Spectre IR de la molécule X

Transmittance (en %)



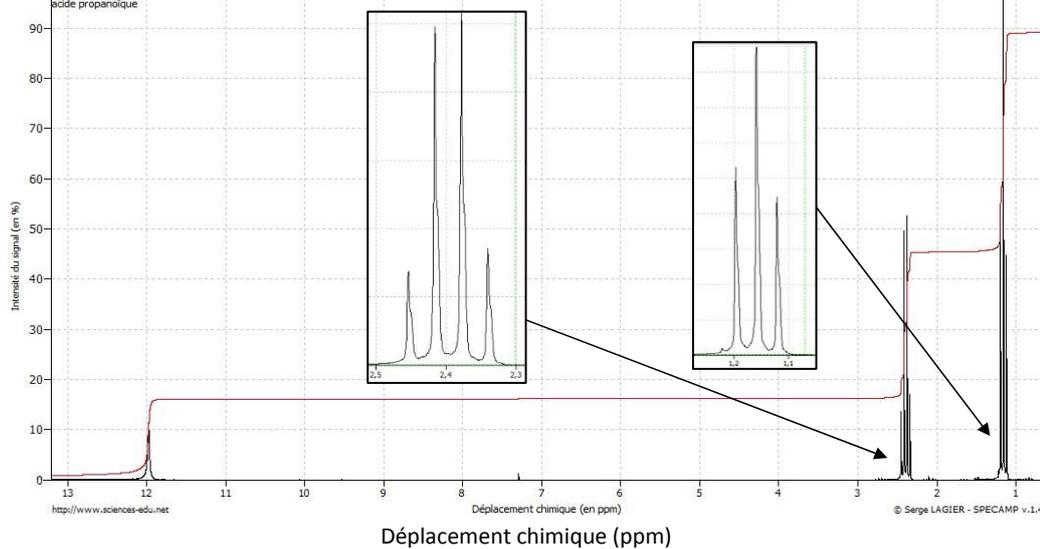
Source : www.sciences-edu.net

Données : table de données pour la spectroscopie IR

Famille	Liaison	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de bandes d'absorption
cétone	C = O	1705 - 1725	fine
aldéhyde	C - H	2700 - 2900	fine
	C = O	1720 - 1740	fine
acide carboxylique	O - H	2500 - 3200	large
	C = O	1700 - 1730	fine
ester	C = O	1730 - 1750	fine
alcool	O - H	3200 - 3450	large

Spectre simulé de RMN du proton de la molécule X

Intensité du signal (%)





Pour déterminer la structure de la molécule X, choisir **la (ou les)** bonne(s) réponse(s) parmi les affirmations ci-dessous. Chaque mauvaise réponse vous pénalisera d'un point.

1. La molécule X appartient à la famille des :

- cétones.
- aldéhydes.
- acides carboxyliques.
- esters.
- alcools.

2. La molécule X contient :

- 2 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- 3 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- 4 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- 7 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.

3. Dans la molécule X, un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène équivalents :

- n'a pas d'hydrogène voisin.
- a un hydrogène voisin.
- a deux hydrogènes voisins.
- a trois hydrogènes voisins.

4. Une molécule X contient :

- 5 atomes d'hydrogène.
- 6 atomes d'hydrogène.
- 7 atomes d'hydrogène.

5. La molécule X est la molécule (entourer la ou les bonnes réponses):

Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Molécule D	Molécule E	Molécule F
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$

Nom :

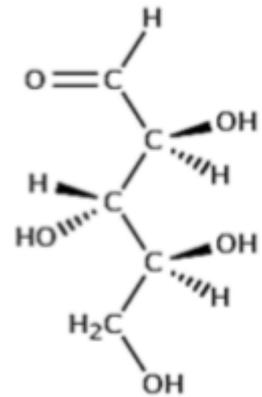
Prénom :

**EXERCICE 3: DU SUCRE DANS UNE COMÈTE ARTIFICIELLE (10 POINTS)**

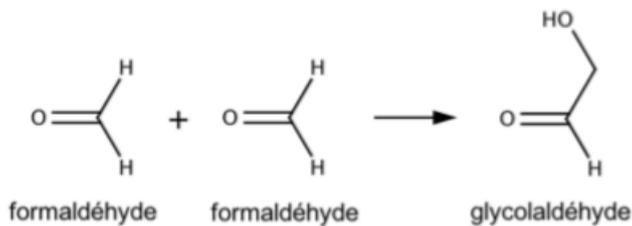
Les scientifiques s'interrogent depuis longtemps sur l'origine des molécules biologiques. Selon certains, la Terre aurait été « ensemencée » par des comètes ou astéroïdes contenant les briques de base nécessaires à leur construction. En simulant l'évolution de la glace interstellaire composant les comètes, des équipes de recherche françaises ont réussi à former du ribose, étape importante pour comprendre les origines de la vie.

1. La molécule de ribose.

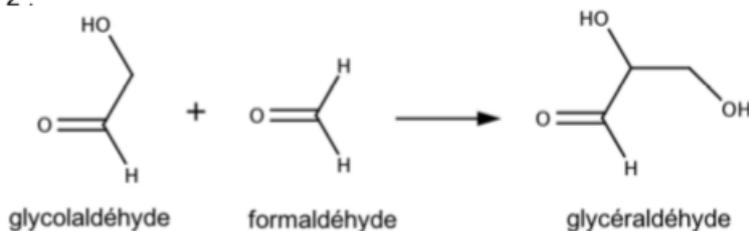
Recopier la représentation de la molécule de ribose donnée ci-contre en entourant les groupes caractéristiques. Nommer les fonctions correspondantes.

**2. Synthèse de la molécule de ribose.**

Étape 1 :



Étape 2 :



2.1. Quel est le nom du formaldéhyde en nomenclature officielle ?

2.2. Justifier le nom en nomenclature officielle de la molécule de glycéraldéhyde : 2,3-dihydroxypropanal.

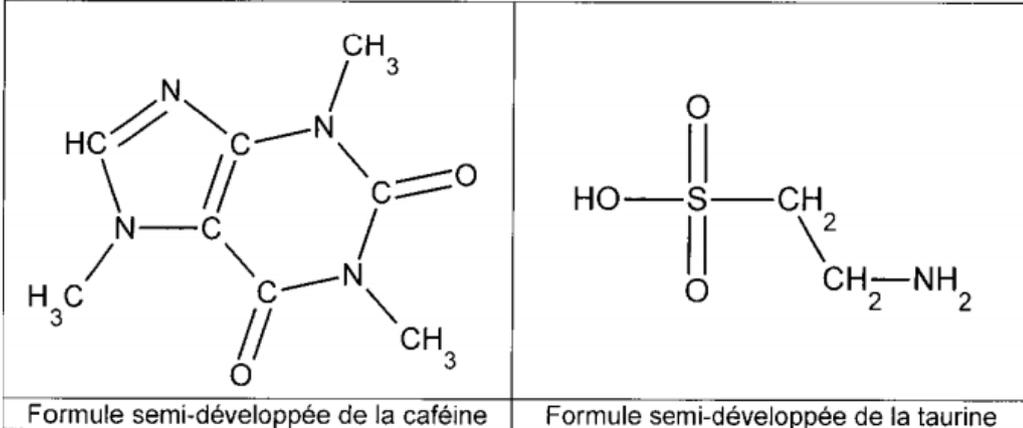
2.3. On peut suivre l'avancement de l'étape 2 par spectroscopie infrarouge (IR) ou résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. Quelle est selon vous la méthode la plus adaptée ? Argumenter votre réponse en précisant le type de renseignements apportés par la spectroscopie infrarouge et la multiplicité des signaux RMN pour chaque molécule.



Exercice 4 : Caféine et taurine

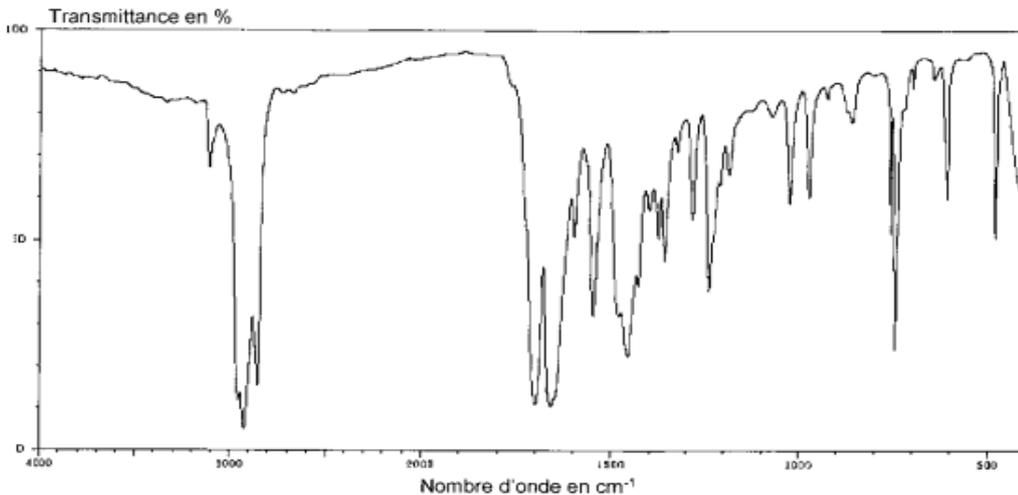
/ 10 pts.

Chez l'homme, la caféine dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous agit comme stimulant du système nerveux central.



1. Dessiner la caféine en utilisant un autre mode de représentation dont on précisera le nom.
2. Prévoir le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de la caféine ainsi que leurs multiplicités. Justifier la réponse en utilisant un vocabulaire adapté.
3. Montrer que le spectre IR ci-après peut être celui de la caféine.
4. La spectroscopie IR permet-elle de distinguer la caféine de la taurine ? Argumenter.
5. Calculer la masse molaire de la taurine.

Figure 1 : Spectre infrarouge de la caféine



Spectroscopie infra-rouge

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H	1560 - 1640	forte ou moyenne
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = C	1620 - 1690	moyenne
C-H	2900 - 3100	moyenne à forte
S=O	1200 - 1350	moyenne à forte

Données : masse molaire en g/mol : M(H) = 1,0 M(C) = 12,0 M(N) = 14,0
M(O) = 16,0 M(S) = 32,1 M(Ho) = 164,9



CORRECTION - EXERCICE I : DES ONDES UTILISEES. / 15 pts

1. Le térahertz. (6pts)

1.1. D'après la loi de Wien, la longueur d'onde λ_{MAX} qui correspond au maximum d'émissivité d'un corps noir à

la température de 3 K est : $\lambda_{MAX} = \frac{2,90 \times 10^{-3}}{3} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ m} = 1 \text{ mm} \quad ++$

La fréquence correspondante est donnée par $\lambda = \frac{C}{\nu}$ donc $\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \times 3}{2,90 \times 10^{-3}} \approx 3 \times 10^{11} \text{ Hz} = 0,3 \text{ THz} \quad +$

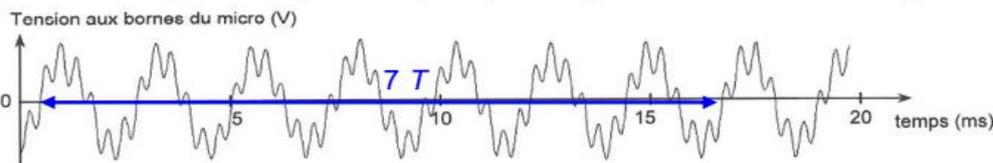
Cette fréquence est bien comprise dans le domaine des rayonnements térahertz (entre 0,1 THz et 30 THz) +

1.2. ++ Ce rayonnement correspond à une longueur d'onde de 1 mm. D'après le document sur l'absorption atmosphérique, ces rayonnements de longueur d'onde proche de **1 mm sont totalement absorbés** par l'atmosphère et ne peuvent être observés qu'à l'aide d'un satellite.

2. Le son d'un diapason (6pts)

2.1. Le son n'est pas pur car le signal n'est pas sinusoïdal (en toute rigueur, il n'est même pas périodique car le motif ne se répète pas exactement à l'identique).

2.2. On mesure plusieurs périodes pour plus de précision et on fait un rapport d'échelle :



$$\left. \begin{array}{l} 7 T \Leftrightarrow 9,8 \text{ cm} \\ 20 \text{ ms} \Leftrightarrow 12,1 \text{ cm} \end{array} \right\} 7 T = \frac{20 \times 9,8}{12,1} \Leftrightarrow T = \frac{20 \times 9,8}{7 \times 12,1} = 2,3 \text{ ms} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$$\text{Par définition } f = \frac{1}{T} \qquad f = \frac{1}{2,3 \times 10^{-3}} = 4,3 \times 10^2 \text{ Hz}$$

Ce résultat est cohérent avec la valeur de 440 Hz annoncée. La légère différence peut s'expliquer par la difficulté de la mesure graphique (motif non identique).

2.3. Le signal étudié est périodique mais non sinusoïdal : c'est un son complexe.

Son spectre doit comporter un pic pour la fréquence fondamentale $f_1 = f_{\text{signal}}$ (environ 440 Hz) et

un ou plusieurs pics de fréquences multiples de la fondamentale $f_n = n \times f_1$ (harmoniques).

Seul le **spectre a** peut convenir : pic à 436 Hz (fondamentale)

$$\text{et pic à 2620 Hz (harmonique de rang } n = \frac{2620}{436} = 6)$$

3. Étude des ultrasons (3 pts)

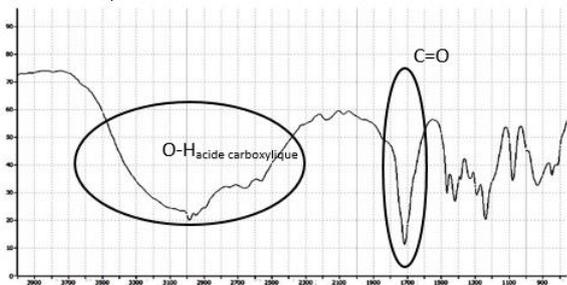
La valeur de la notice annonce $f = 42 \text{ kHz}$ et la célérité des ultrasons dans l'eau : $v' = 1500 \text{ m.s}^{-1}$.

On a $c = \lambda / T = \lambda \times f$ donc $\lambda = C / f = 1500 / 42.10^3 = 3,6.10^{-2} \text{ m}$

Correction - EXERCICE II - LA CONSERVATION DU FOIN /10pts

1. (++) La molécule X appartient à la famille des acides carboxyliques. **Réponse c.**

On observe, dans le spectre IR, la bande très large correspondant à la liaison O-H des acides carboxyliques (entre 2500 et 3200 cm^{-1}) ainsi que la bande fine correspondant à la liaison C=O des acides carboxyliques (entre 1700 et 1730 cm^{-1}).



4. (++) **Réponse b :** La molécule X contient 3 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents car son spectre de RMN comporte **3 signaux**.

- La molécule X appartient à la famille des :
 - cétones.
 - aldéhydes.
 - acides carboxyliques.
 - esters.
 - alcools.
- La molécule X contient :
 - 2 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
 - 3 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
 - 4 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
 - 7 atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.
- Dans la molécule X, un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène équivalents :
 - n'a pas d'hydrogène voisin.
 - a un hydrogène voisin.
 - a deux hydrogènes voisins.
 - a trois hydrogènes voisins.
- Une molécule X contient :
 - 5 atomes d'hydrogène.
 - 6 atomes d'hydrogène.
 - 7 atomes d'hydrogène.
- La molécule X est la molécule (entourer la ou les bonnes réponses):

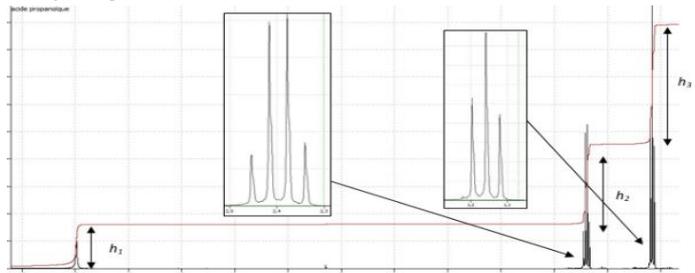
Molécule A	Molécule B	Molécule C
<chem>CH3-CH2-CHO</chem>	<chem>CH3-CH2-C(=O)-CH3</chem>	<chem>CH3-CH2-CH2-OH</chem>
Molécule D	Molécule E	Molécule F
<chem>CH3-CH2-C(OH)=O</chem>	<chem>CH3-CH(OH)-CH3</chem>	<chem>CH3-CH(CH3)-C(OH)=O</chem>

3. (++) En utilisant la règle du (n+1)-uplet sur la multiplicité d'un signal, un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène équivalents :

- n'a pas d'hydrogène voisin. **VRAI** : il s'agit du singulet à 12 ppm
- a un hydrogène voisin. **FAUX** : il n'y a pas de doublet dans le spectre (*non demandé*).
- a deux hydrogènes voisins. **VRAI** : il s'agit du triplet proche de 1,1 ppm
- a trois hydrogènes voisins. **VRAI** : il s'agit du quadruplet autour de 2,4 ppm

4. (++) **Réponse b :** La molécule X contient 6 atomes d'hydrogène.

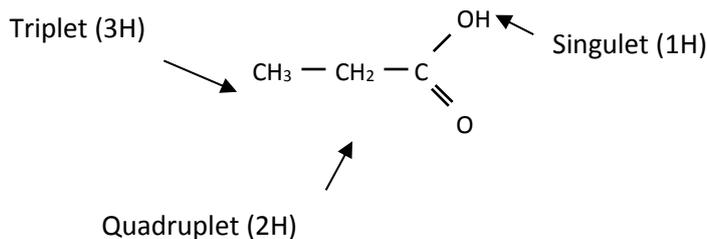
En effet, si on mesure la hauteur des sauts d'intégration, on constate que $h_3 \approx 3h_1$ et $h_2 \approx 2h_1$ et que la hauteur totale d'intégration vaut environ $6h_1$: $h_1 + h_2 + h_3 \approx 6h_1$.
Le nombre total d'atomes d'hydrogène est donc un multiple de 6 : seule la réponse b est possible.



5. (++) La molécule X est un acide carboxylique donc les formules D et F sont possibles.

De plus, la molécule possède 6 atomes d'hydrogène : c'est le cas de D mais pas de F.

Rq : On peut vérifier que la structure de la molécule est conforme avec les signaux :

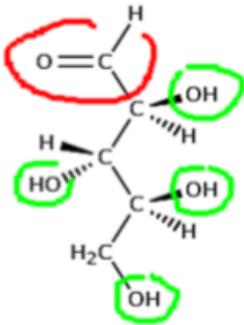




EXERCICE 3: DU SUCRE DANS UNE COMÈTE ARTIFICIELLE (10 POINTS)

1. La molécule de ribose.

++ Entourer les groupes caractéristiques. Nommer les fonctions correspondantes.

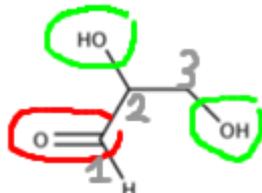


aldéhydes et alcools

2. Synthèse de la molécule de ribose.

2.1. + Quel est le nom du formaldéhyde : méthanal

2.2. ++ Justifier le nom en nomenclature officielle de la molécule de glycéraldéhyde : 2,3-dihydroxypropanal.



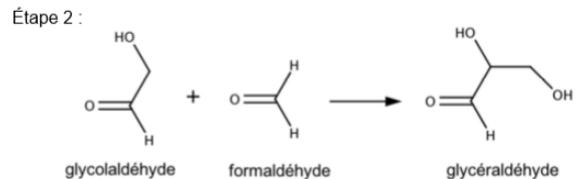
glycéraldéhyde

2 alcools groupe hydroxy sur le 2 et 3 ème carbone

aldéhyde composé de trois carbones : propanal

2.3. Quelle est selon vous la méthode la plus adaptée suivre l'avancement de l'étape 2 ?

solution	RMN +++	IR ++
Glycolaldéhyde	3 gpmt H 3 singulets	Aldéhyde Alcool
Formaldéhyde	1 gpmt H Singulet	Aldéhyde
glyceraldéhyde	5 gpmts H 3 singulets + doublet + triplet	Aldéhyde 2 alcools



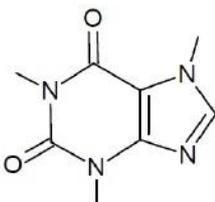
En IR on retrouve les mêmes groupes avant et après la transformation donc pas d'intérêt.

En RMN on aura pas le même nombre de signaux et une multiplicité différente. On pourra donc s'aider de la RMN.

Exercice 4 : Caféine et taurine

/ 10 pts.

1.++ Formule topologique de la caféine :



2. Prévoir le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de la caféine ainsi que leur multiplicité. Justifier.

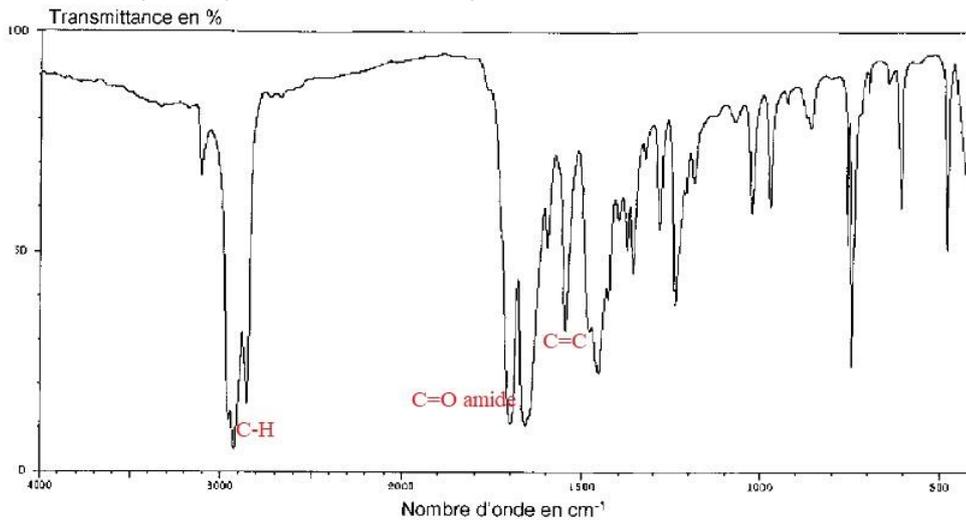
+ Les trois groupes méthyle donnent chacun un singulet (les atomes voisins ne portent pas d'hydrogène).

+ Le proton N=CH donne également un singulet.

+ Donc 4 signaux.



3. Montrer que le spectre IR ci-dessous peut être celui de la caféine ++



4. ++ La spectroscopie IR permet de distinguer la caféine de la taurine.

Le spectre de la taurine ne présente pas de bande vers 1650 - 1740 cm⁻¹ (pas de groupe C=O) et présente un pic vers 1200 - 1350 cm⁻¹ (liaison S=O). De plus le spectre de la taurine présente une large bande vers 3000 cm⁻¹ (OH lié).

5. + $M(\text{taurine}) = M(\text{S}) + 3 \times M(\text{O}) + 7 \times M(\text{H}) + 2 \times M(\text{C}) = 32,1 + 3 \times 16 + 7 + 2 \times 12 = 32,1 + 79 = 111,1 \text{ g/mol}$