

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2014

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 8

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 12 pages numérotées de 1 à 12, y compris celle-ci.

Les pages annexes (pages 11 et 12) SONT À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elles n'ont pas été complétées.

Le candidat doit traiter les deux exercices qui sont indépendants l'un de l'autre.

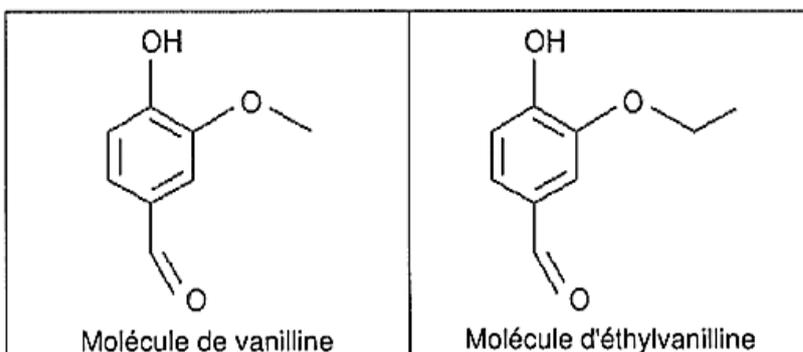
EXERCICE I - L'AROME DE VANILLE (6 POINTS)

La vanilline est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier qui a besoin d'un climat tropical chaud humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, Tahiti, La Réunion, en Amérique du sud ...

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agroalimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

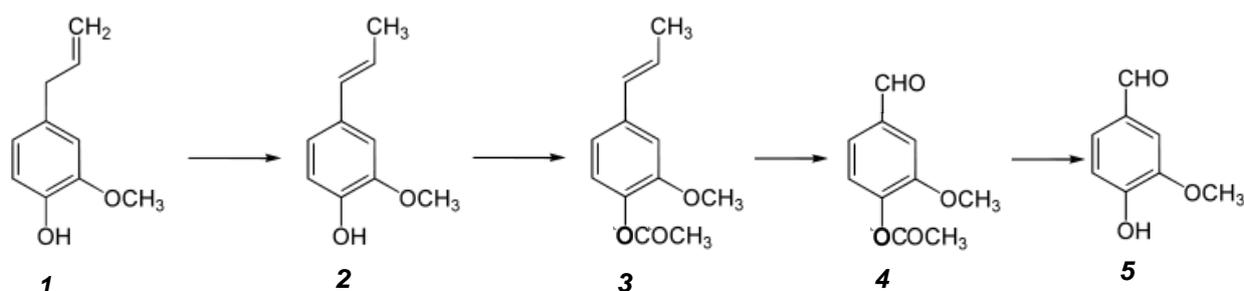
La composition de la gousse de vanille est très riche en arôme dont le principal est la vanilline. Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.

Document n°1 : http://ww.ori.nc/main.php?q2_itemId=2930 *Quelques molécules*



Document n°2 : *Synthèse de la vanilline à partir de l'eugéno*

L'eugéno (**1**) est extrait du clou de girofle puis il est transformé en isoeugéno (**2**), puis en acétate d'isoeugéno (**3**), puis en acétate de vanilline (**4**), puis en **vanilline** (ou officiellement 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) (**5**).



1. À propos des molécules.

- 1.1 Recopier la molécule de vanilline, puis entourer et nommer les groupes caractéristiques que vous connaissez.
- 1.2 Ecrire la formule semi-développée de la vanilline.
- 1.3 Indiquer en justifiant brièvement si les deux propositions suivantes sont vraies ou fausses :
Proposition a : les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont isomères.
Proposition b : les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont chirales.
- 1.4 Représenter les deux diastéréoisomères de la molécule isoeugéno. Préciser de quelle diastéréoisomérisation il s'agit.

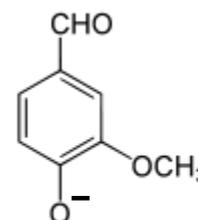
2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce.

Document n°3 Principe du dosage :

La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane.

Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

**Document n°4 : Protocole du dosage :**

*Etape 1 : préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance.

On introduit 50 mL d'un mélange eau-vanilline extraite dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec une solution de soude.

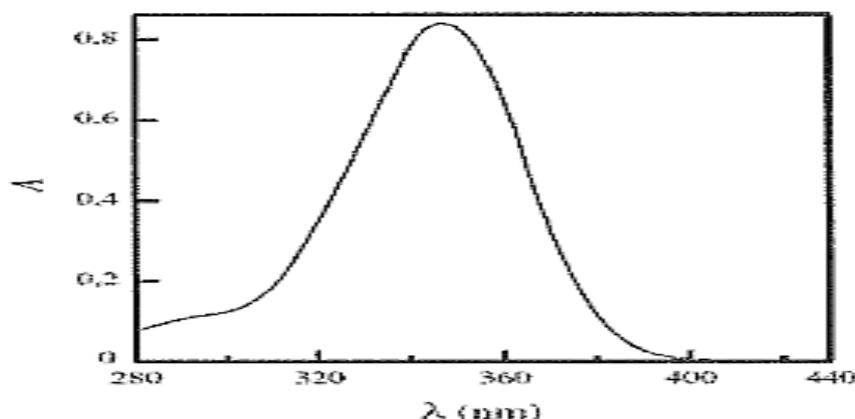
On mesure l'absorbance : $A = 0,88$

*Etape 2 : préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline et mesure de leur absorbance.

A partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution de soude des solutions filles dont on mesure leur absorbance.

Document n°5 : Résultats

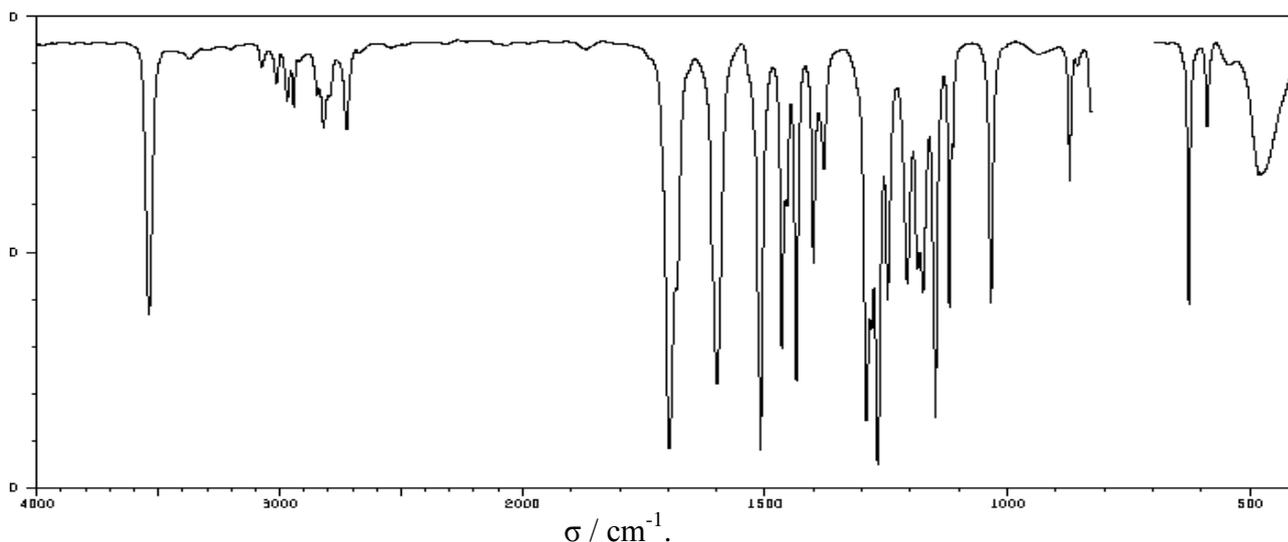
Solution fille	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration en vanilline (mol.L ⁻¹)	$C_1 = 5,0 \cdot 10^{-5}$	$C_2 = 4,0 \cdot 10^{-5}$	$C_3 = 3,0 \cdot 10^{-5}$	$C_4 = 2,0 \cdot 10^{-5}$	$C_5 = 1,0 \cdot 10^{-5}$
absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

Document n°6 : spectre d'absorption de la solution de vanilline dans la soude.

- 2.1 Préciser sur quelle longueur d'onde, faut-il régler le spectrophotomètre. Justifier votre réponse.
- 2.2 La solution est-elle colorée. Justifier votre réponse.
- 2.3 Il a été préparé 10 mL de la solution S₄ à partir de la solution S₂. Proposer un protocole expérimental pour la réalisation de cette dilution. Vous nommerez clairement le matériel utilisé.
- 2.4 Tracer sur papier millimétré EN ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE, la courbe d'étalonnage : $A = f(c)$. L'échelle utilisée sera la suivante : 1 cm pour 0,10 en absorbance et 1 cm pour $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ en concentration.
- 2.5 Quelle relation existe-t-il entre A et c ? Comment se nomme cette loi ?
- 2.6 Déterminer, en expliquant votre méthode, la concentration en vanilline dans la solution à doser.
- 2.7 Calculer la masse molaire moléculaire de la vanilline. En déduire la concentration massique de la vanilline du commerce sachant qu'initialement il a été prélevé 1 mL de solution commerciale.

3. Étude spectrale d'un arôme vanille.

On réalise le spectre IR d'un arôme ayant un goût vanille :



3.1 Quels groupements caractéristiques pouvez-vous identifier ?

3.2 Peut-on savoir s'il s'agit de la vanilline ou de l'éthylvanilline ? Justifier votre réponse.

Données

- Masse molaire atomique $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$
- Table des spectres d'absorption IR.

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité ⁽¹⁾	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité ⁽¹⁾
$\text{O}-\text{H}_{\text{libre}}$ ⁽²⁾	3580-3650	F; fine	$\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$	1700-1740	F
$\text{O}-\text{H}_{\text{lié}}$ ⁽²⁾	3200-3400	F; large	$\text{C}=\text{O}_{\text{aldéh. cétone}}$	1650-1730	F
$\text{N}-\text{H}$	3100-3500	M	$\text{C}=\text{O}_{\text{acide}}$	1680-1710	F
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$ ⁽³⁾	3000-3100	M	$\text{C}=\text{C}$	1625-1685	M
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}_{\text{aromat.}}$ ⁽⁴⁾	3030-3080	M	$\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$	1450-1600	M
$\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$ ⁽⁵⁾	2800-3000	F	$\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$	1415-1470	F
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}_{\text{aldéhyde}}$	2750-2900	M	$\text{C}_{\text{tét}}-\text{O}$	1050-1450	F
$\text{O}-\text{H}_{\text{acide carb.}}$	2500-3200	F; large	$\text{C}_{\text{tét}}-\text{C}_{\text{tét}}$	1000-1250	F

(1) L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.

(2) $\text{O}-\text{H}_{\text{libre}}$: sans liaison hydrogène ; $\text{O}-\text{H}_{\text{lié}}$: avec liaison hydrogène.

(3) C_{tri} : correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).

(4) **aromat.** : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

(5) $\text{C}_{\text{tét}}$: correspond à un carbone tétraédrique (engagé dans quatre liaisons simples).

EXERCICE II - VIOLON ET CHIMIE.(9 POINTS)

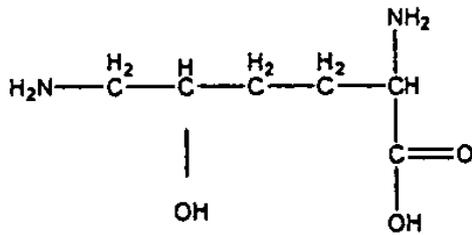
Donnée

- Vitesse du son : $c = 340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

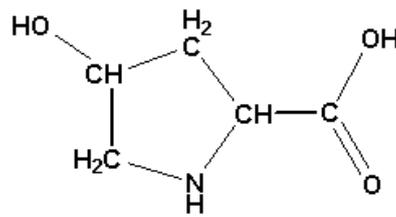
Document n°1 : Le collagène.

Le collagène est une protéine composée de trois chaînes alpha polypeptidiques associées. Ces chaînes sont reliées par des liaisons hydrogènes entre l'hydroxylysine et l'hydroxyproline et des liaisons covalentes. Une chaîne alpha est constituée de 1055 acides aminés. Pouvant se combiner de différentes manières, on devrait en toute rigueur parler *des* collagènes, et non du collagène. Chaque type de collagène possède une structure propre et se retrouve dans des organes particuliers. Par exemple, le collagène de type I intervient dans la formation de la peau, des tendons, des os et de la cornée, tandis que le type III se retrouve au niveau du système cardiovasculaire.

Document n°2 : Deux acides aminés.



Hydroxylysine



Hydroxyproline

Document n°3 : Les cordes d'un violon.

Le violon comporte quatre cordes : de l'aigu au grave la corde de **mi** (ou chanterelle), la corde de **la**, la corde de **ré** et la corde de **sol** (le bourdon). Les autres notes et les notes altérées sont obtenues en positionnant les doigts de la main gauche (sauf le pouce) sur les cordes pour en raccourcir la longueur et donner ainsi une autre note. Aujourd'hui les cordes sont notées de I à IV en partant du **mi**.

La tension des différentes cordes est sensiblement la même (celle de **mi** est toutefois un peu plus tendue). Pour qu'elles rendent une note différente, on joue sur le diamètre des cordes.

La tension des cordes est assurée par des clés qui se trouvent sur la volute (la tête du violon) ou par des vis (tendeurs) qui sont situées sur le cordier (l'utilisation des vis est plus facile pour les débutants).

Pendant longtemps les cordes étaient fabriquées à partir de lanières tirées de l'intestin grêle (le boyau) du mouton, ces lanières étaient torsadées. Seule la corde de **sol** était composée de lanières de boyau entourées d'un fil d'argent. Au début du XX^e siècle la corde de **mi** est remplacée par une corde d'acier (moins facile à "casser"). Les cordes de **ré** et de **la** étaient entourées d'aluminium.

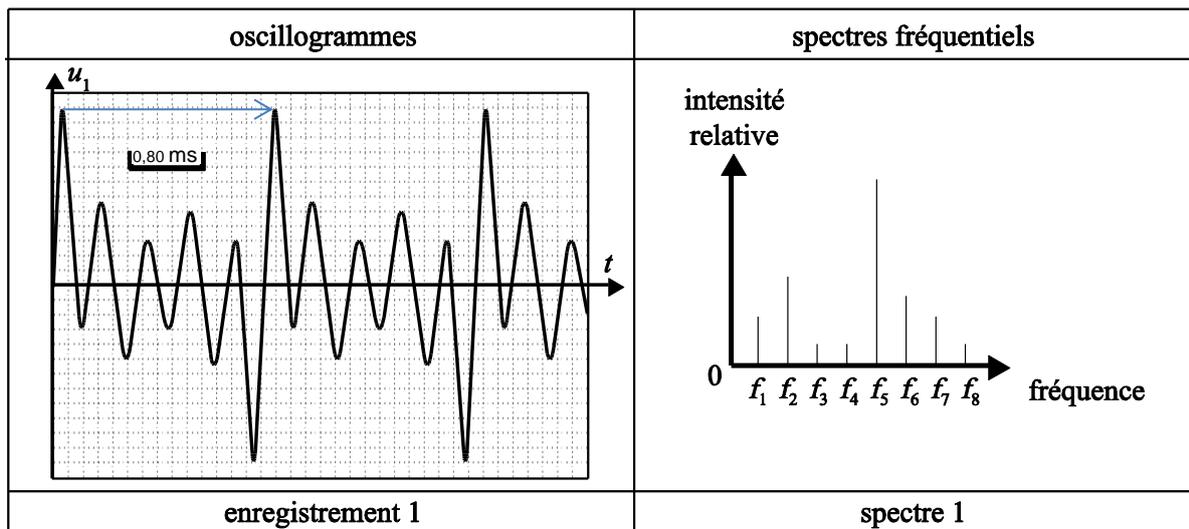
Document n°4 : Hauteur d'un son..

... En acoustique musicale, la **hauteur** désigne la fréquence fondamentale en Hertz d'un son. En musique, c'est l'une des quatre caractéristiques d'une note de musique, que sont **la hauteur, la durée, l'intensité et le timbre**.

La hauteur — relative — d'une note dans une échelle musicale s'appelle **degré**.

...

Document n°5 : Enregistrement d'une note jouée par un violon.



Document n°6 : Notes musicales et fréquences.

Fréquences des hauteurs (en Hertz)

Noteloctave	0	1	2	3	4	5	6	7
Do	32,70	65,41	130,81	261,63	523,25	1046,50	2093,00	4186,01
Do#	34,65	69,30	138,59	277,18	554,37	1108,73	2217,46	4434,92
Ré	36,71	73,42	146,83	293,66	587,33	1174,66	2349,32	4698,64
Ré#	38,89	77,78	155,56	311,13	622,25	1244,51	2489,02	4978,03
Mi	41,20	82,41	164,81	329,63	659,26	1318,51	2637,02	5274,04
Fa	43,65	87,31	174,61	349,23	698,46	1396,91	2793,83	5587,65
Fa#	46,25	92,50	185,00	369,99	739,99	1479,98	2959,96	5919,91
Sol	49,00	98,00	196,00	392,00	783,99	1567,98	3135,96	6271,93
Sol#	51,91	103,83	207,65	415,30	830,61	1661,22	3322,44	6644,88
La	55,00	110,00	220,00	440,00	880,00	1760,00	3520,00	7040,00
La#	58,27	116,54	233,08	466,16	932,33	1864,66	3729,31	7458,62
Si	61,74	123,47	246,94	493,88	987,77	1975,53	3951,07	7902,13

Questions

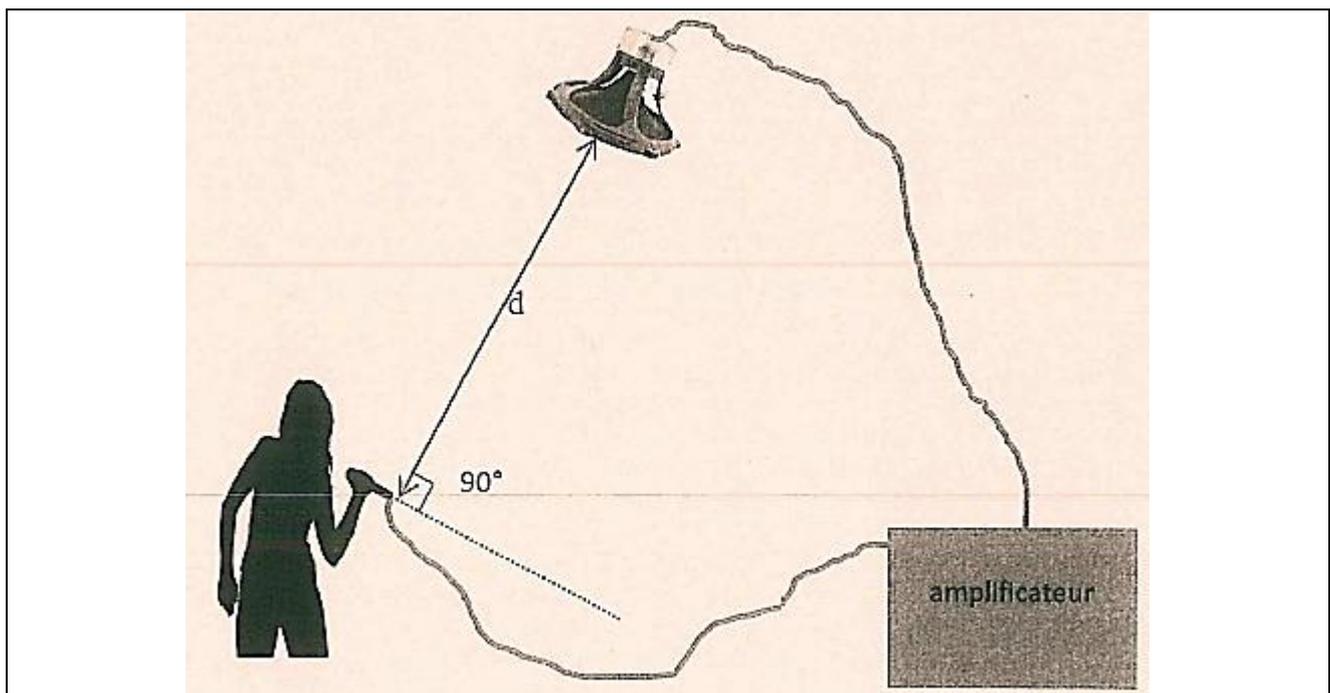
1. Écrire les formules topologiques des molécules d'hydroxylysine et d'hydroxyproline.
2. Repérer par une étoile les carbones asymétriques des molécules.
3. Sur l'annexe A **RENDRE AVEC LA COPIE**, compléter la représentation des deux énantiomères de l'hydroxylysine.
4. Entourer et nommer les groupes caractéristiques de ces deux molécules sur les formules topologiques de la **question 1**.
5. Qu'est-ce que le son ? Attention votre définition doit être la plus complète possible.
6. Rappeler le domaine fréquentiel audible.

7. La **figure 1 document 5** représente l'enregistrement d'un violon jouant un La₃, note La de l'octave 3. Quelle est la hauteur f_1 du son joué sur l'enregistrement n°1 du document n°5 ?
8. Retrouver ce résultat à partir d'un calcul graphique depuis l'enregistrement.
9. Comment nomme-t-on f_1 parmi les différentes fréquences (**Spectre 1 document 5**) qui compose ce son complexe ?
10. Préciser les valeurs des fréquences $f_2, f_3, f_4, f_5, f_6, f_7$ et f_8 du **spectre 1 du document n°5**.
11. Comment nomme-t-on ces différentes fréquences ?
12. Déterminer la longueur d'onde du son émis correspondant à la fréquence f_1 .
13. En annexe est donné l'enregistrement d'un son de fréquence 880 Hz par un diapason.
 - 13.1. Quelle caractéristique présente cet enregistrement ?
 - 13.2. Compléter le **spectre 2** en fréquence de cet **enregistrement 2**. Justifier.

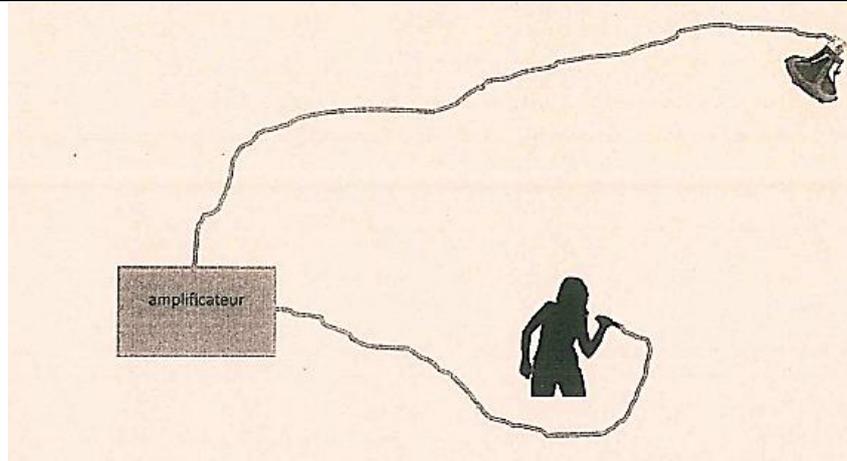
EXERCICE III - L'EFFET LARSEN (5 POINTS)

En s'appuyant sur les documents donnés, répondre aux questions suivantes :

1. Comment doivent-êre connectés un haut-parleur et un microphone pour que l'effet Larsen ait lieu ?
2. Quelles sont les dangers que présente l'effet Larsen ?
3. Citer un cas où l'effet Larsen est recherché.
4. *Pour mesurer le plus précisément possible la période du son complexe produit par la guitare électrique, on commence par mesurer la durée de quatre périodes du signal enregistré sur le document 3, puis on en déduit que $T = (2,25 \pm 0,05)$ ms.*
 L'incertitude sur la fréquence f est dans ce cas : $U(f) = f \times \frac{U(T)}{T}$ avec $U(T) = 0,05$ ms.
 Donner la valeur de la fréquence f du son musical enregistré en exprimant l'incertitude $U(f)$ sur la mesure.
5. Que pourra-t-on observer sur le spectre en fréquence si le guitariste rajoute l'effet d'une pédale Octavia ?
6. Un chanteur se produit devant un public dans les conditions correspondant au schéma ci-dessous. Le niveau sonore à 1,0 m du haut-parleur est de 92 dB. La voix du chanteur a un niveau sonore de 73 dB. Les caractéristiques du microphone utilisé sont décrites dans le **document 6**. Déterminer la distance minimale d nécessaire entre le haut-parleur et le microphone pour que l'effet Larsen soit évité.



Document 1 : L'effet Larsen ou quand le haut-parleur se met à siffler.



Cet effet se produit lorsqu'un haut-parleur et un microphone, branchés sur la même chaîne d'amplification, sont placés à proximité l'un de l'autre. Le son émis par le haut-parleur est capté par le microphone qui le retransmet amplifié au haut-parleur.

L'effet Larsen apparaît dès que le niveau sonore du haut-parleur capté par le microphone est supérieur au niveau sonore émis directement par le chanteur ou le conférencier (un niveau sonore s'exprime en décibels (dB)).

Cette amplification en boucle (ou rétroaction) produit un signal qui augmente progressivement en intensité jusqu'à atteindre les limites de fonctionnement du matériel, pouvant même l'endommager...

Ce phénomène est fréquent dans les sonorisations de spectacles ou de conférences. Il apparaît aussi avec les combinés téléphoniques munis d'un haut-parleur et les prothèses auditives, produisant un sifflement aigu très douloureux.

Extrait dit site : <http://www.udppc.asso.fr/auvergne/spip.php?article90&lang=fr>

Document 2 : Jimi Hendrix et les pédales d'effets.

Jimi Hendrix a révolutionné l'approche de la guitare électrique, notamment par son utilisation des pédales d'effets et des ressources de l'amplification.

Il combina tout d'abord la saturation des amplificateurs à lampes (en jouant à un haut volume sonore) avec la « Fuzz Face », une pédale de saturation provoquant un fort écrêtage du son. Cela lui permettait de générer du feedback (dû au Larsen de ses amplificateurs) qu'il pouvait contrôler en temps réel grâce au levier de vibrato de sa guitare ou à sa technique de main droite. Il arriva ainsi à créer de nouvelles sonorités.

Roger Mayer construisit ensuite pour lui l'Octavia, une pédale de saturation jouant sur les fréquences. Elle permettait, électroniquement, de créer un son pur à l'octave inférieure de la fréquence du fondamental du son joué et de renforcer l'amplitude de l'harmonique située à l'octave supérieure du son joué. Il l'utilisa en studio d'enregistrement dès 1967.

Il utilisa également la pédale wah-wah.

Traduction de feedback : rétroaction

Note : une note jouée à l'octave inférieure de la première a une fréquence moitié par rapport à elle.

D'après le site : http://fr.wikipedia.org/wiki/Jimi_Hendrix



pédale d'effets

Document 3 : Enregistrement et spectre en fréquence d'un son musical de guitare électrique

La **figure a** représente le signal obtenu avec un microphone enregistrant le son produit par une guitare électrique jouant une seule note.

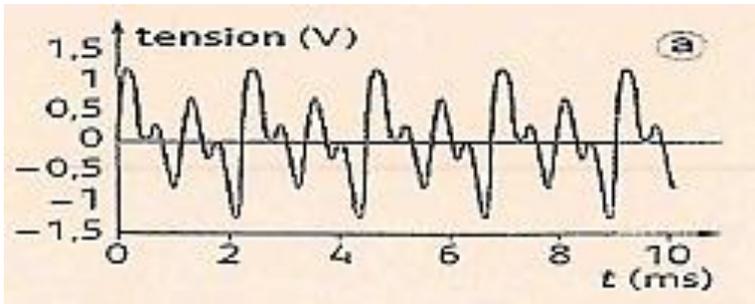


figure a

L'analyse spectrale permet de révéler la « signature acoustique » d'un son en faisant apparaître les amplitudes des signaux sinusoïdaux qui composent le signal périodique en fonction de leur fréquence. La **figure b** est le spectre en fréquence du son enregistré sur la figure a.

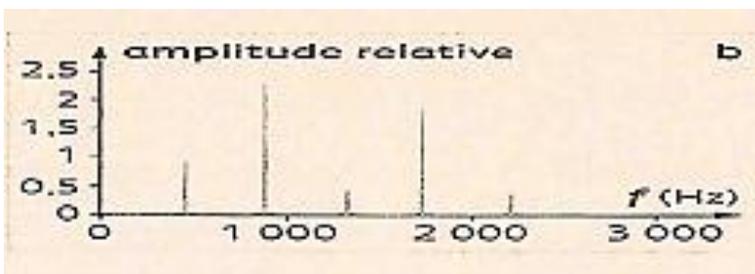


figure b

Document 4 : Intensité sonore et niveau sonore

L'intensité sonore I (exprimée en W.m^{-2}) et le niveau sonore L (exprimé en décibels) sont liés par la relation :

$$I = I_0 \times 10^{\frac{L}{10}} \quad \text{avec } I_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ w.m}^{-2}, \text{ intensité sonore de référence.}$$

Document 5 : Caractéristiques du haut-parleur utilisé

Le haut-parleur utilisé ici est considéré comme omnidirectionnel : il émet des sons uniformément dans l'espace. On considérera que la puissance acoustique P (en W) est constante et qu'elle vérifie la relation : $P = 4 \Pi d^2 I$ avec I , intensité sonore en W.m^{-2} et d , distance entre le haut-parleur et le microphone en m.

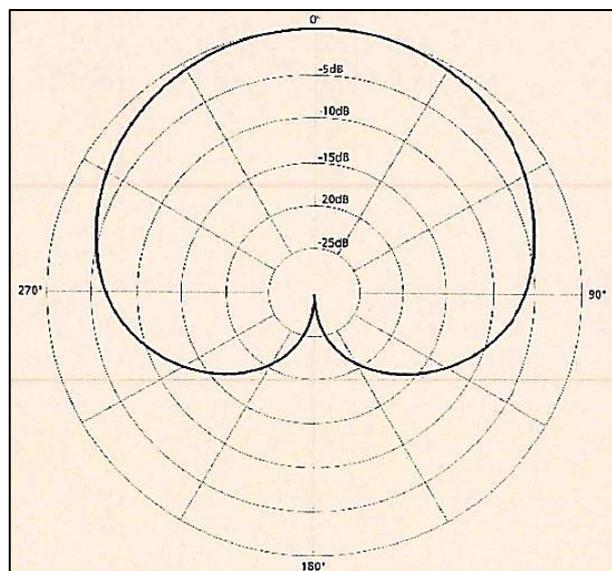
Document 6 : Caractéristiques du microphone utilisé

Le microphone utilisé ici est de type cardioïde, donc directionnel.

Il capte essentiellement les sons venant dans la direction de son axe.

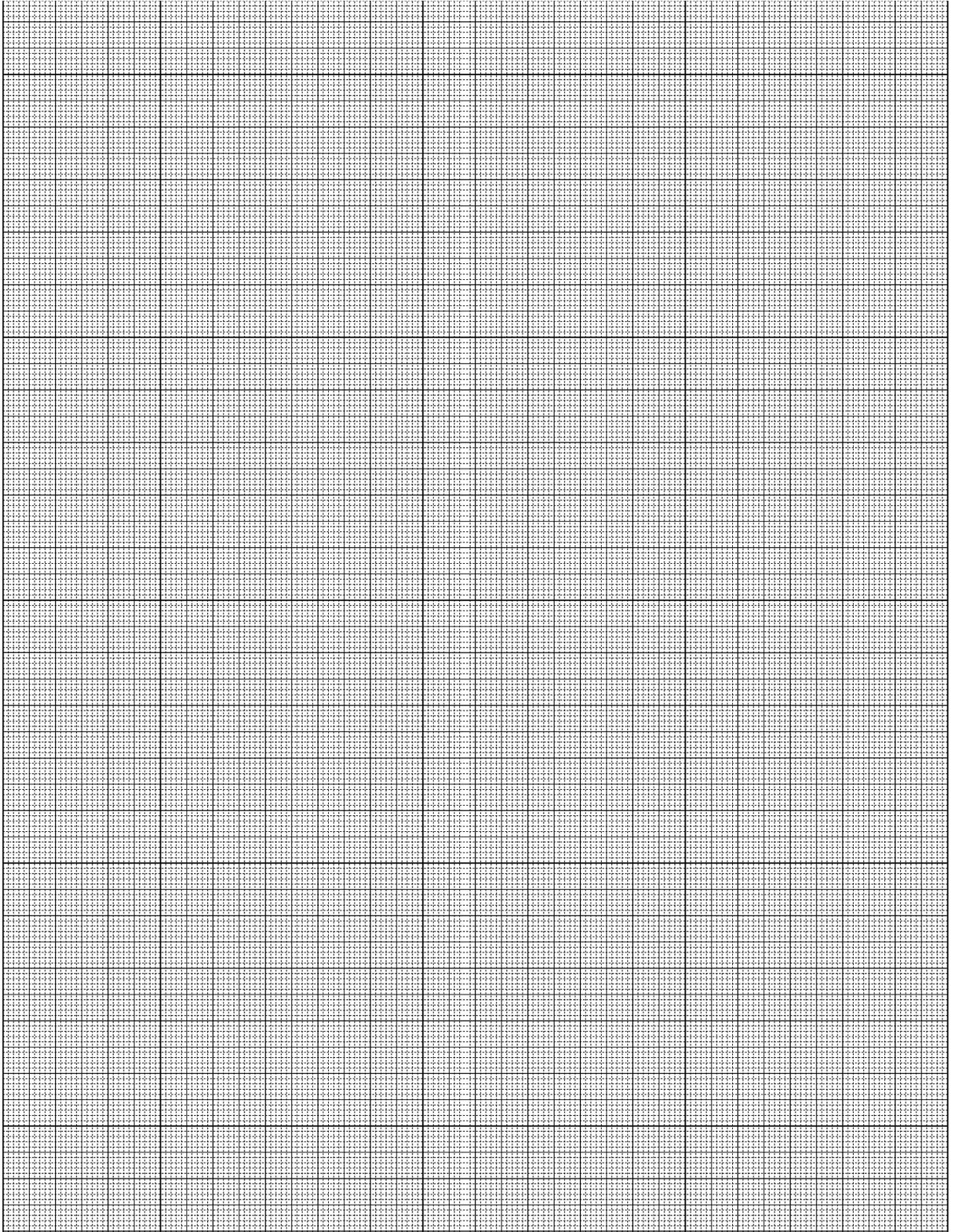
Si le son vient d'une direction faisant un angle avec son axe, le son reçu par le microphone est atténué d'un certain nombre de décibels.

Par exemple, si un son arrive avec un angle de 60° par rapport à l'axe du micro, il sera atténué de 3 dB.



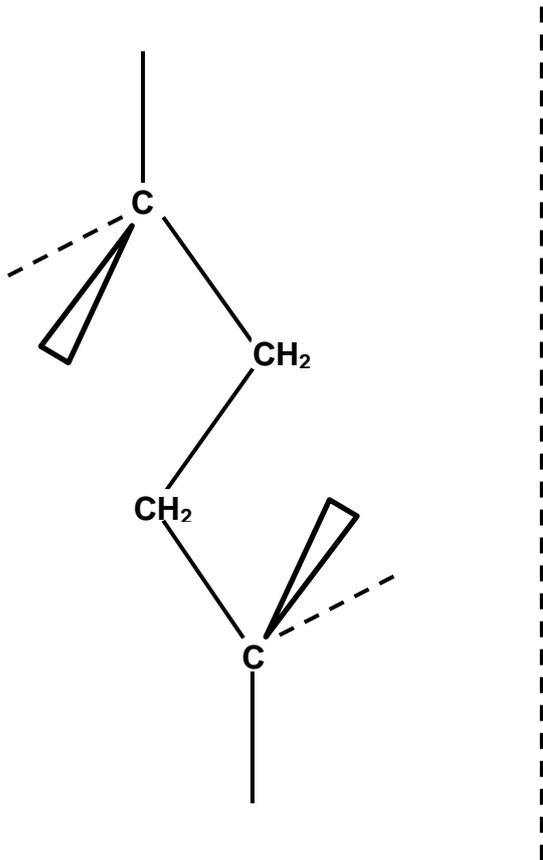
ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I



ANNEXE DE L'EXERCICE II

Question 3. : Énantiomères de l'hydroxylysine.



Question 13. : Le diapason.

