

CALCULATRICE AUTORISEE

Durée : 3h30min

Les portables seront éteints et placés dans le sac (ou cartable)

Le sac sera déposé aux extrémités de la salle

CONTENU :

	Titre	Points	Enoncé pages	Annexe à rendre page
I	Test d'alcoolémie	8	2-3	6-7
II	Expérience historique de l'effet Doppler	7	4	8
III	La lumière, une onde	5	5	9

I. Test d'alcoolémie (8 points)

- Il existe plusieurs moyens de contrôler le taux d'alcool présent dans le sang d'un individu ou alcoolémie :
 - Soit par dosage de l'éthanol à partir d'un échantillon sanguin,
 - Soit par une estimation à partir de la quantité d'éthanol présente dans l'air expiré. Ce dernier dosage peut être effectué par les éthylotests ou des éthylomètres.
- Éthylotests de catégories A**
 - Ils sont constitués d'un tube rempli d'un solide imprégné d'une solution acidifiée de dichromate de potassium, $2 K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$. Au contact de l'éthanol, les ions dichromate jaune-orangé, $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$, oxydent l'éthanol CH_3CH_2OH en acide éthanoïque CH_3COOH avec formation d'ions, $Cr^{3+}_{(aq)}$ vert.
 - Si l'air expiré contient de l'éthanol, un changement de couleur s'opère sur une longueur grossièrement proportionnelle à la concentration en alcool de l'air expiré ; la précision est de l'ordre de 20 %.
- Éthylotests de catégorie B**
 - Dans ces appareils, grâce à un catalyseur, l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque ; cette réaction met en jeu des électrons dont la circulation génère un courant d'intensité proportionnelle à la concentration d'alcool. Cet appareil à mesure directe à une précision de l'ordre de 5%.
 - Ces deux types d'appareils donnent des réponses positives avec d'autres alcools, l'éthanoate d'éthyle et l'éthanal généralement présents dans les vins ou les spiritueux.
- Éthylomètres à infrarouge**
 - Ces appareils font appel à la propriété qu'ont les alcools d'absorber dans l'infrarouge. Les premiers appareils utilisés réalisaient deux mesures, l'une pour $\lambda_1 = 3,39 \mu m$, l'autre pour $\lambda_2 = 3,48 \mu m$.
 - La présence d'hydrocarbures dans l'air expiré, chez les fumeurs en particulier, a conduit les fabricants à développer des appareils effectuant des mesures pour $\lambda_3 = 9,46 \mu m$.
 - Les éthylomètres à infrarouge, appareils à lecture directe sont de plus en plus utilisés, leur précision est de l'ordre de 2%.

D'après Annales de Biologie clinique, 2003, vol. 61, n° 3, p. 269-279.

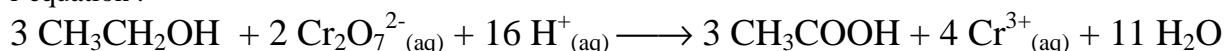


1. Principe de fonctionnement des éthylotests A ou du dosage par prélèvement sanguin

- Lors de l'utilisation de ces éthylotests on observe des variations de couleurs. Une réaction d'oxydoréduction est mise en œuvre.
- Le spectre d'une solution de dichromate de potassium présente un maximum pour $\lambda = 450 \text{ nm}$,
- Le spectre d'une solution de chlorure de chrome III présente deux maxima, l'un pour $\lambda = 470 \text{ nm}$, l'autre pour $\lambda = 660 \text{ nm}$. (Voir les spectres en annexes **page 6**)
- Les couleurs des espèces chimiques en présence sont:

Espèce chimique	CH_3CH_2OH	$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$	$Cr^{3+}_{(aq)}$	CH_3COOH
Couleur des espèces	incolore	jaune-orangé	vert	incolore

- 1.1. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu étant : $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$ et CH_3COOH/CH_3CH_2OH Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction associées à chaque couple
- Lors du test, où l'éthanol est oxydé par l'ion dichromate, la transformation chimique réalisée répond à l'équation :



- 1.2. Donner les couleurs perçues dans les éthylotests de catégorie A :

- Avant usage,
- Après usage si le test est négatif,
- Après usage si le test est positif

2. Suivi par spectrophotométrie

- On désire suivre la présence des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$. On réalise les réglages préalables de l'appareil:
 - On sélectionne la longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$;
 - On réalise « le blanc » avec une solution aqueuse contenant l'ion chrome III $Cr^{3+}_{(aq)}$. Les ions dichromate et chrome n'absorbent pas dans le même domaine de longueur d'onde.
- À la date $t = 0$, on mélange 2,0 mL de sang prélevé au bras d'un conducteur avec 10,0 mL d'une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium ($2 K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire $C = [Cr_2O_7^{2-}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Le volume total du mélange réactionnel est $V = 12,0 \text{ mL}$. On agite et on place rapidement un prélèvement du mélange réactionnel dans une cuve du spectrophotomètre.
- Le prélèvement dans la cuve évolue de la même façon que le mélange réactionnel. Le spectrophotomètre est connecté à un ordinateur, il mesure l'absorbance A du mélange réactionnel au cours du temps. On obtient l'enregistrement en annexe **page 6**.

2.1. Généralités sur la spectrophotométrie

2.1.1 Expliquer pourquoi cette réaction chimique peut être suivie par spectrophotométrie.

2.1.2 On a donné les spectres d'absorption des ions dichromate et des ions chrome III. Ces spectres sont-ils en accord avec les couleurs des ions dichromate et chrome III

2.1.3 Justifier le choix de réaliser un suivi de la réaction à la longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$

2.2. Exploitation de la courbe $A = f(t)$

2.2.1 Dédurre de la courbe $A = f(t)$, **page 6**, que l'éthanol est le réactif limitant

2.2.2 Déterminer sur la courbe $A = f(t)$, la durée de la réaction

2.2.3 Après avoir rappelé la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$, montrer que $t_{1/2} \approx 2,5 \text{ min}$

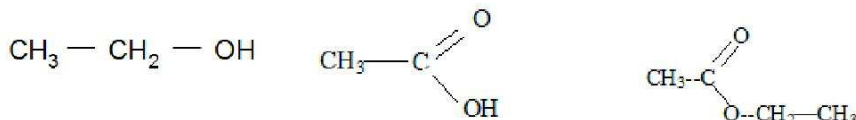
2.2.4 Cette réaction peut-elle être considérée comme lente ? Que peut-on faire pour l'accélérer ?

2.2.5 Représenter sur le graphe l'allure de la courbe attendue si on accélère la réaction. Justifier.

3. Identification des quelques composés chimiques par RMN et IR

3.1. Quelques composés

- Voici, respectivement, les formules semi-développées de l'éthanol, de l'acide éthanóïque et de l'éthanoate d'éthyle.



3.1.1 A quelle famille appartient chacun de ces composés ?

3.1.2 Recopier sur votre copie chaque molécule puis entourer sur la formule semi-développée le groupe fonctionnel.

3.2. Identification d'un composé en analysant le spectre RMN en annexe page 6

3.2.1 De combien de groupes de protons équivalents la molécule est-elle composée ?

3.2.2 A quelle molécule précédente ce spectre RMN peut-il correspondre ? Justifier votre réponse.

3.3. Spectres infrarouges en annexe page 7

- On réalise des spectres infrarouges : l'un concerne l'éthanol, l'autre l'acide éthanóïque et le dernier l'éthanoate d'éthyle.

➤ Lequel concerne l'acide éthanóïque. Justifier. On utilisera les données propres aux spectres IR.

4. Ethylomètre à infrarouge

4.1. Déterminer les nombres d'ondes σ_1 et σ_2 (en cm^{-1}) correspondant respectivement à $\lambda_1 = 3,39 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 3,48 \mu\text{m}$

4.2. En déduire à quelle(s) bande(s) d'absorption du spectre infrarouge correspondent ces nombres d'ondes.

- Le nombre d'onde correspondant à $\lambda_3 = 9,46 \mu\text{m}$ est $\sigma_3 = 1057 \text{ cm}^{-1}$

4.3. A quelle liaison cela correspond-il ?

4.4. La présence de la molécule d'éthanoate d'éthyle dans l'air fausse-t-elle les mesures ? Justifier.

5. Conclusion

5.1. Comment pouvez vous définir la précision de ces trois appareils ?

5.2. Que penser des trois méthodes au niveau de leur précision ?

II. Expérience historique de l'effet Doppler (7 points)

- Afin de vérifier la théorie de *C. Doppler*, le scientifique *C. Buys-Ballot* a réalisé l'expérience suivante : Trois musiciens à bord d'un train jouent la même note de musique de fréquence f_E . D'autres musiciens postés le long de la voie ferrée observent la situation et tentent d'identifier la note entendue lors de l'approche du train (voir *doc.1*).
 - Etudions les deux cas suivants : Dans le référentiel terrestre, le train est tout d'abord immobile (partie 1) ; Puis, il s'approche de la gare à vitesse constante (partie 2).
- **Données** : Célérité du son dans l'air : $c = 340 \text{ m.s}^{-1}$; Intensité sonore audible : $I_0 = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$



doc.1 Observateurs sur le quai à l'approche du train

Note	Fa	Fa [#]	Sol	La ^b	La	La [#]	Si
f (en Hz)	349	370	392	415	440	466	494

Fréquence des notes de musique

1. Train immobile

- L'onde sonore produite par les musiciens est une onde, matérielle, audible, périodique et progressive.
- Définir chacun des cinq mots soulignés.
 - Le train, immobile, est situé à la distance $d = 150 \text{ m}$ de la gare.
 - Quelle est la durée mise par le son pour parvenir jusqu'aux observateurs ?
 - Calculer le niveau sonore L (en dB) perçu par un voyageur placé à 5 m des 3 musiciens sachant que l'intensité sonore produite par un seul musicien vaut $I_1 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ W.m}^{-2}$.
 - Pourquoi le niveau sonore perçu par les observateurs de la gare est-il plus faible que pour le voyageur du train ?
 - Dans le train, le voyageur réalise l'acquisition du son puis visualise le signal (voir *doc.2 page 8*).
 - Ce son est-il pur ou complexe ? Justifier.
 - Déterminer de façon précise la période temporelle T de ce signal.
 - En déduire la valeur de sa fréquence f_E .
 - Quel nom donne-t-on à cette fréquence ?
 - Quelle est la note jouée par les musiciens ?
 - Calculer la longueur d'onde λ de cette onde.

2. Train en mouvement rectiligne uniforme

- Lorsque le train s'approche de la gare, les observateurs réalisent à leur tour l'acquisition du son reçu. Puis, par transformée de Fourier, ils visualisent son spectre en fréquence (voir *doc.3 page 8*).
- À partir de cette analyse spectrale, vérifier la valeur de la fréquence f_R de la note entendue par les observateurs.
 - Comment appelle-t-on les fréquences multiples entières de la fréquence f_R ?
 - Le son perçu est-il plus aiguë, le même ou plus grave que le son produit par les musiciens ? Justifier.
 - Expliquer le phénomène à l'origine du décalage des fréquences entre l'onde émise et l'onde perçue.
 - La relation permettant de calculer la vitesse v d'un émetteur sonore s'approchant d'un observateur immobile est : $f_R = f_E \times (1 + \frac{v}{c})$
 - Par analyse dimensionnelle, justifier que l'unité de la fréquence f_R est bien exprimée en hertz.
 - Calculer la vitesse v (en m.s^{-1}) de déplacement du train.
 - Citer une application de l'effet Doppler dans deux domaines différents.

III. La lumière, une onde (5 points)

- Le caractère ondulatoire de la lumière fut établi au XIX^e siècle par des expériences d'interférences et de diffraction montrant, par analogie avec les ondes mécaniques, que la lumière peut être décrite comme une onde.

1. Diffraction de la lumière

1.1. Expérience de Fresnel

1.1.1 Fresnel a utilisé les rayons solaires pour réaliser son expérience. Une telle lumière est-elle monochromatique ou polychromatique ?

1.1.2 Fresnel exploite le phénomène de diffraction de la lumière par un fil de fer. Le phénomène est identique avec un fil et une fente de même largeur.

Le diamètre du fil a-t-il une importance pour observer le phénomène de diffraction? Si oui, indiquer quel doit être l'ordre de grandeur de ce diamètre.

1.2. Mesure de longueur d'onde par diffraction

- On réalise une expérience de diffraction à l'aide d'un laser vert émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde λ .
- À quelques centimètres du laser, on place des fils verticaux de diamètres connus. On désigne par « a » le diamètre d'un fil.
- La figure de diffraction obtenue est observée sur un écran blanc situé à une distance $D = 1,60$ m des fils. Pour chacun des fils, on mesure la largeur L de la tache centrale. À partir de ces mesures et des données, il est possible de calculer la demi-ouverture angulaire θ du faisceau diffracté (Fig. 1 page 9).

1.2.1 Etablir la relation entre L et D qui a permis de calculer θ pour chacun des fils.

L'angle θ étant petit, on peut considérer que $\tan \theta \approx \theta$ (avec θ en radians).

1.2.2 Donner la relation liant θ , λ et a et leurs unités.

1.2.3 On trace la courbe $\theta = f(1/a)$ (Fig. 2 page 9). Montrer que la courbe obtenue est en accord avec l'expression de θ donnée à la question précédente.

1.2.4 Comment pourrait-on déterminer graphiquement la longueur d'onde λ de la lumière monochromatique utilisée?

1.2.5 En utilisant la figure 2 page 9, déterminer la valeur de la longueur d'onde λ de la lumière utilisée.

2. Mesure de longueur d'onde par interférences

- Le fil ou la fente est remplacé par un écran percé de deux fentes distantes de b (Fig.3 page 9). Des franges (Fig.4 page 9) sont observées sur un écran situé à $D = 3,0$ m.

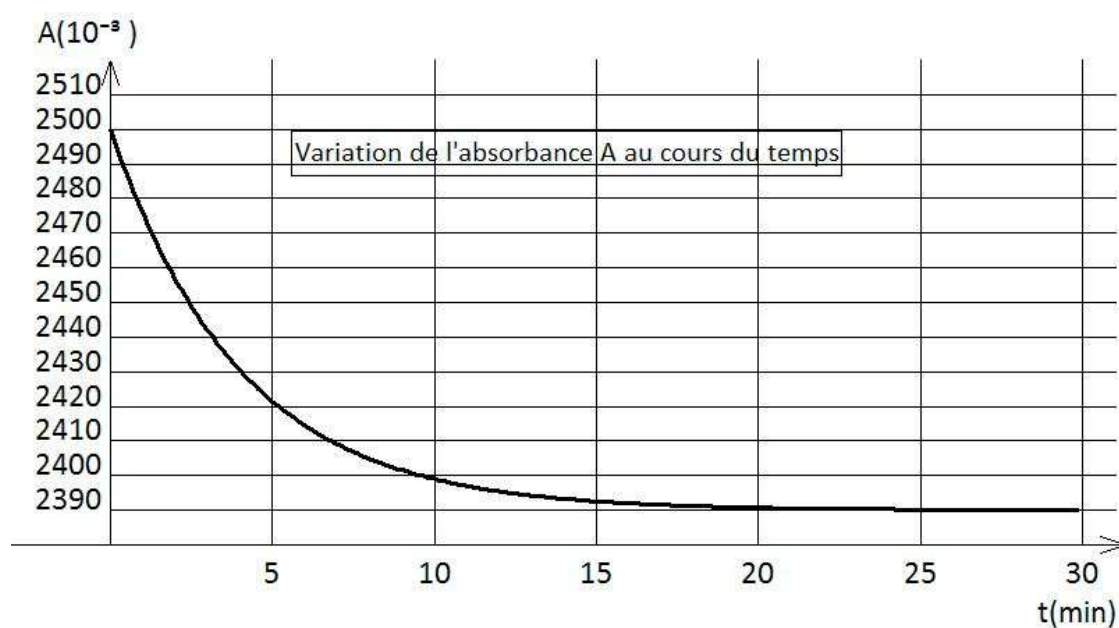
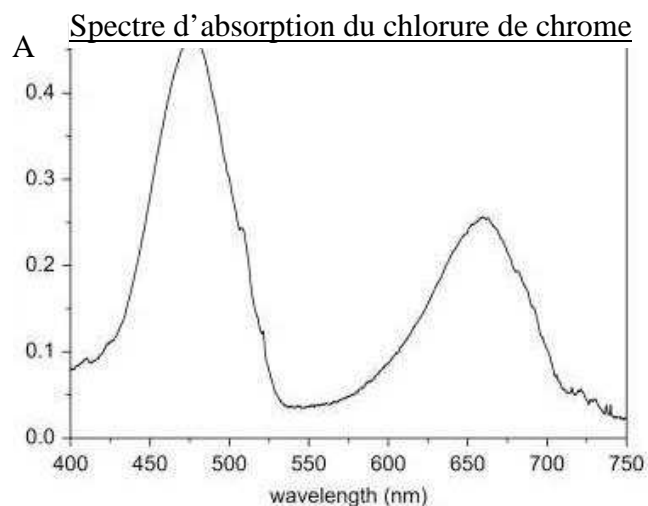
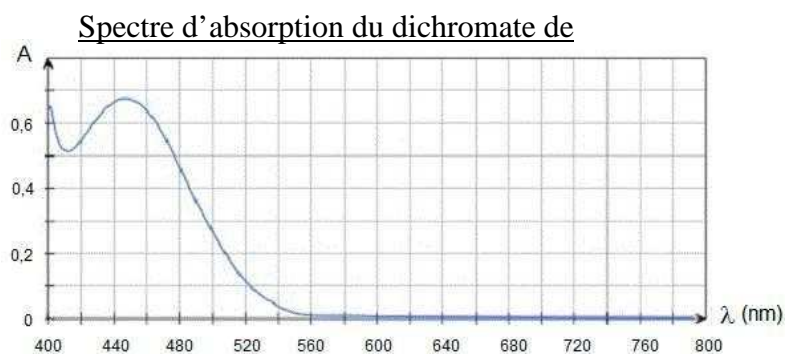
2.1. Pourquoi la lumière peut-elle arriver en différents points de l'écran ? Pourquoi les franges ne sont-elles pas présentes en tout point de l'écran ?

2.2. A quelle condition les interférences sont-elles constructives ? Destructives ? Qu'est-ce qui est observé au centre de l'écran, en $y_i = 0$?

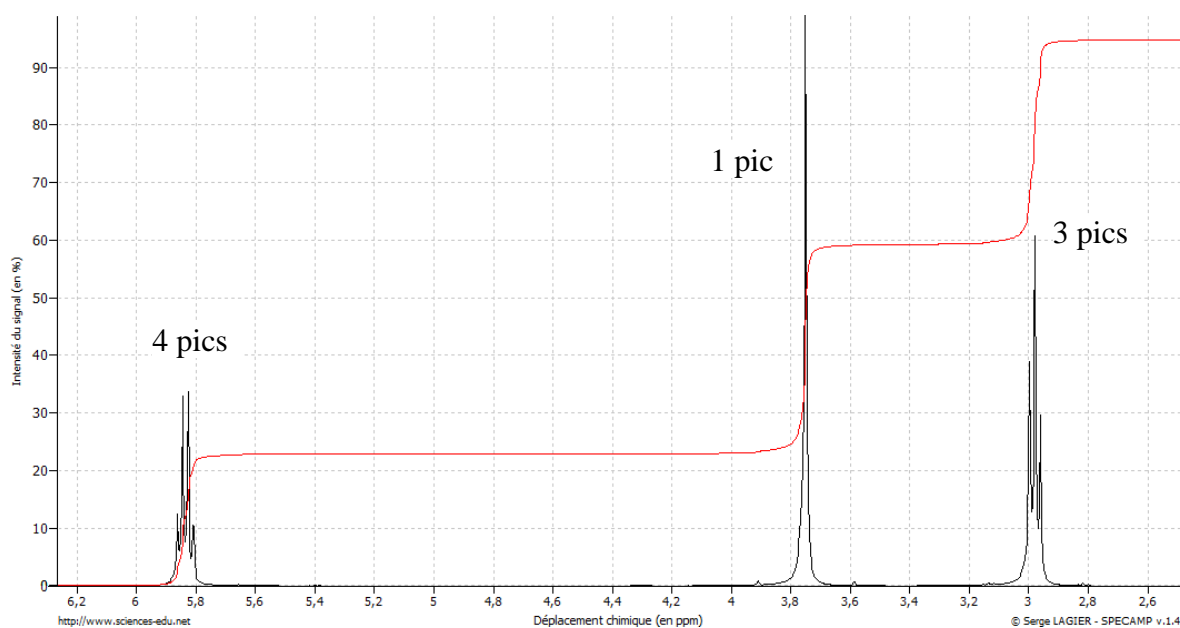
2.3. La largeur sur l'écran entre le centre d'une première frange lumineuse et le centre de la septième frange lumineuse consécutive est de 25 mm. Sachant que la distance entre les centres de deux franges consécutives de même nature (interfrange) est constante et égale à $i = \frac{\lambda D}{b}$, et que l'écart entre les fentes est $b = 0,40$ mm, quelle est la longueur d'onde λ ?

2.4. Comparer la valeur de la longueur d'onde λ avec celle trouvée à la question 1.2.5.
Est-ce compatible avec la couleur verte du laser ?

2.5. Pourquoi mesurer plusieurs interfranges au lieu d'un seul ?



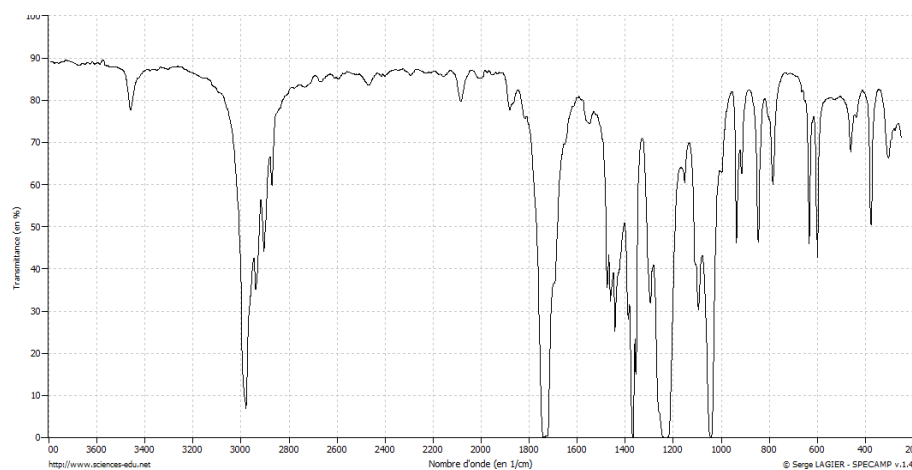
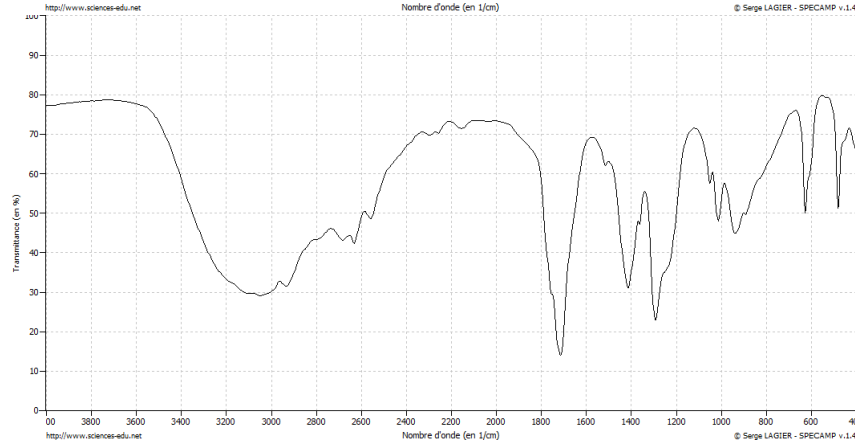
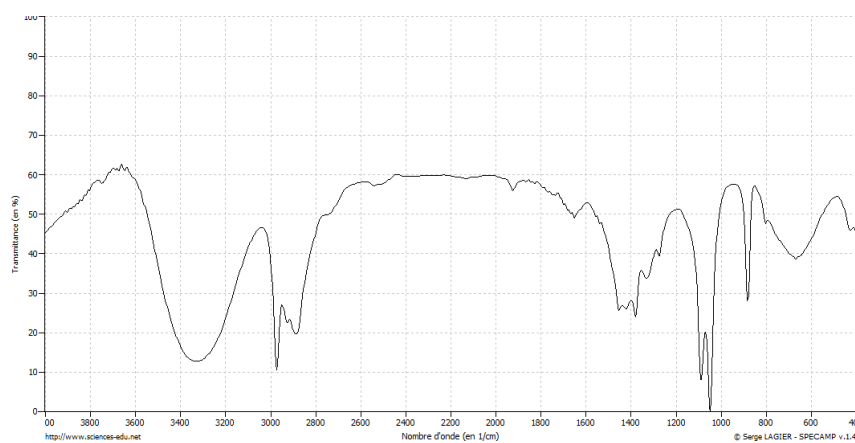
Identification d'un composé en analysant le spectre RMN

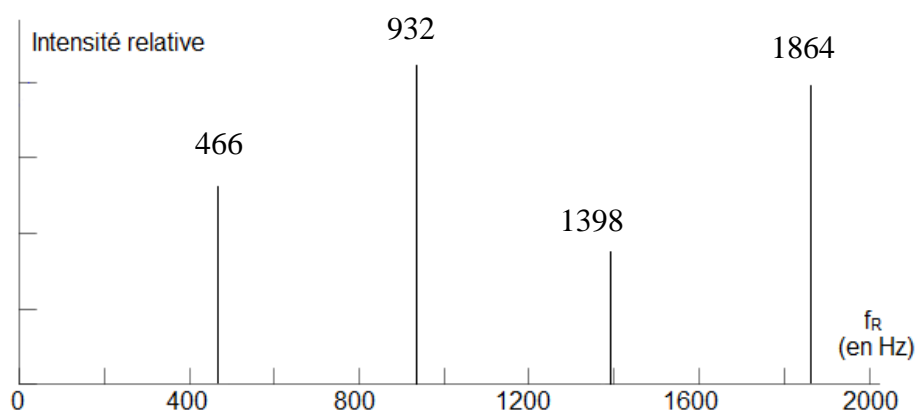
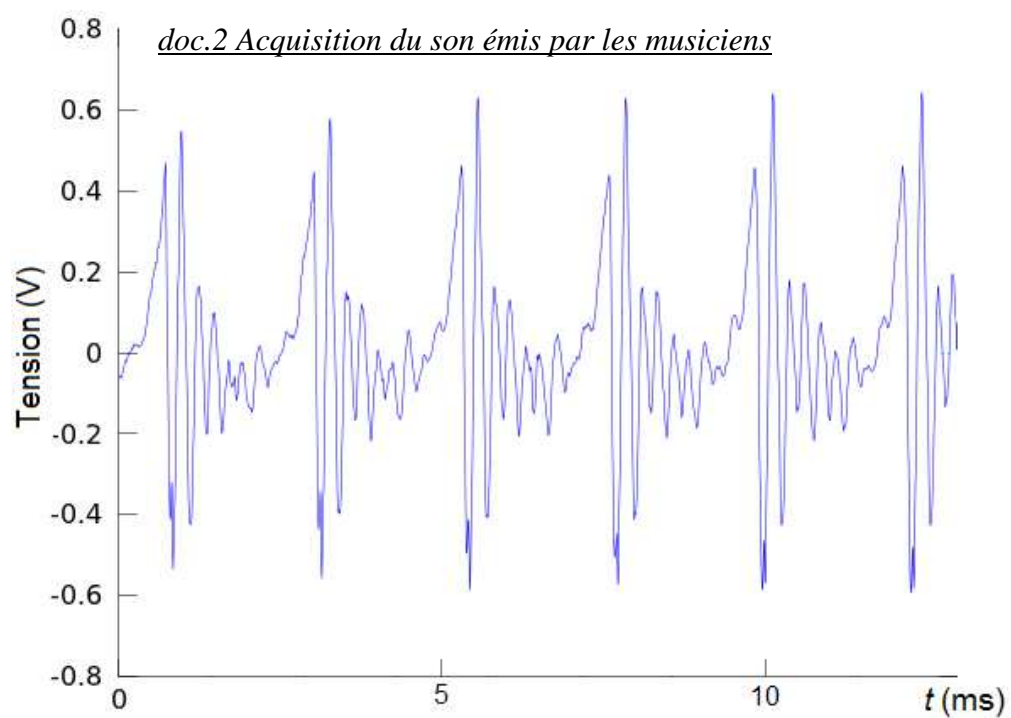


Spectres infrarouges

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
$\text{--O--H}_{\text{libre}}$	3 580 à 3 650	F ; fine
$\text{--O--H}_{\text{lié}}$	3 200 à 3 400	F ; large
N - H	3 100 à 3 500	M
$\text{>C}_{\text{tri}}\text{--H}_{\text{alcène}}$	3 000 à 3 100	M
$\text{--C}_{\text{tét}}\text{--H}$	2 800 à 3 000	F
$\text{>C}_{\text{tri}}\text{--H}_{\text{aldéhyde}}$	2 750 à 2 900	M
$\text{--O--H}_{\text{acide carboxylique}}$	2 500 à 3200	F ; large

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
$\text{>C=O}_{\text{ester}}$	1 700 à 1 740	F
$\text{>C=O}_{\text{aldéhyde ; cétone}}$	1 650 à 1 750	F
$\text{>C=O}_{\text{acide}}$	1 680 à 1 710	F
>C=C<	1 625 à 1 685	M
$\text{--C}_{\text{tét}}\text{--H}$	1 415 à 1 470	F
$\text{C}_{\text{tét}} - \text{O}$	1 050 à 1 450	F
$\text{C}_{\text{tét}} - \text{C}_{\text{tét}}$	1 000 à 1 250	F





doc.3 Analyse spectrale du son reçu

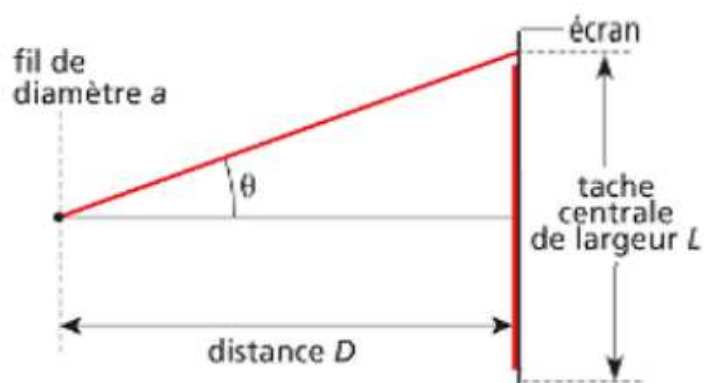


fig. 1

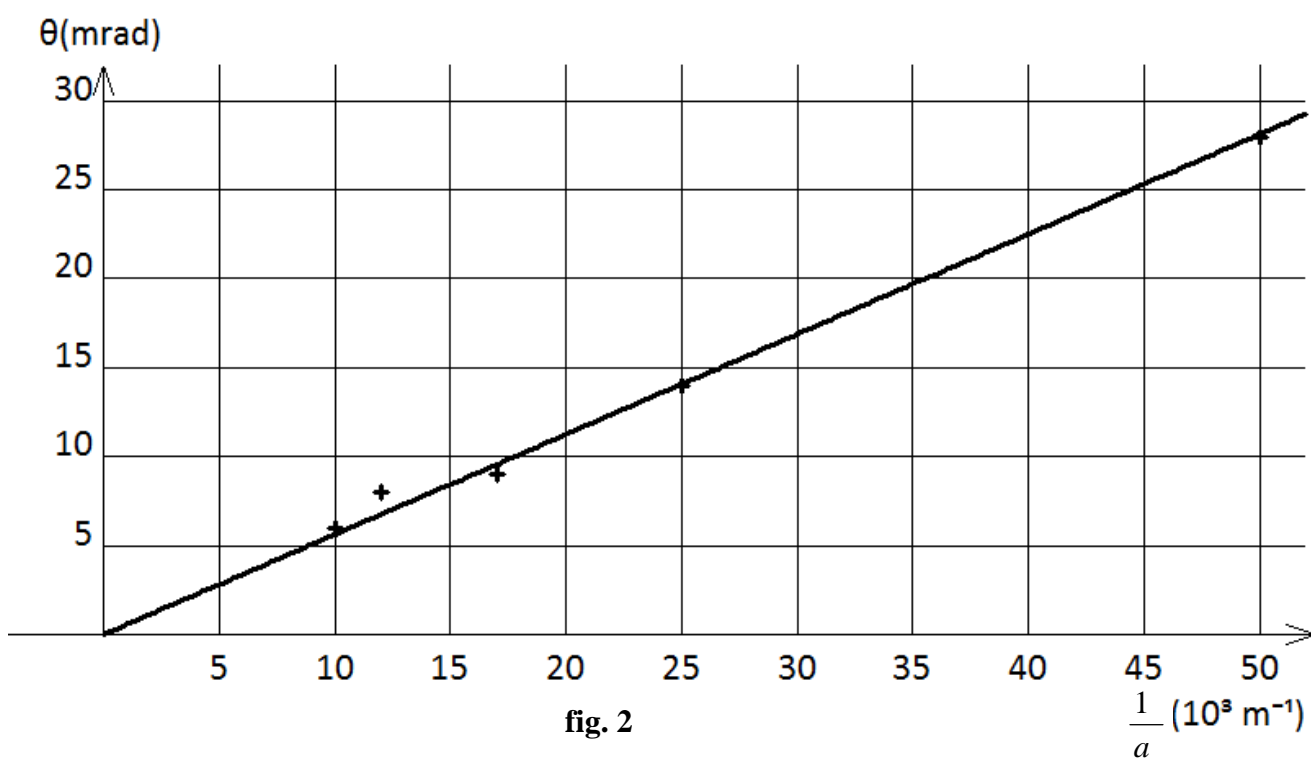


fig. 2

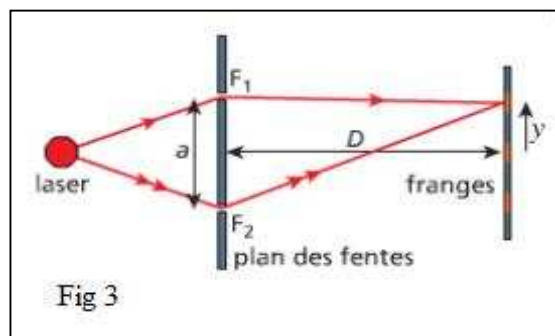


Fig 3

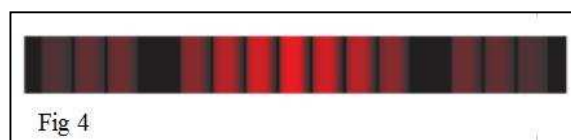


Fig 4