

Physique - Chimie

DEVOIR SUR TABLE N° 4

L'épreuve a été conçue pour être traitée sans calculatrice.

L'usage des calculatrices est rigoureusement interdit.

TOUT DOCUMENT INTERDIT.

Les résultats numériques doivent être précédés d'un **calcul littéral**.

La présentation et la rédaction font partie du sujet et interviennent dans la notation.

L'épreuve est **notée sur 16 points** auxquels s'ajouteront les points d'épreuve pratique sur 4 points.

I] EXERCICE 1 : sur 6,5 points.

SERTRALINE

Le benzaldéhyde est un liquide incolore, couramment utilisé comme additif alimentaire pour son odeur d'amande amère. Il s'avère également être d'une grande utilité en chimie organique de synthèse ; cet exercice cherche à étudier quelques aspects de la synthèse d'une molécule d'intérêt biologique, la sertraline (antidépresseur), à partir du benzaldéhyde. Une voie de synthèse propose de synthétiser, en 9 étapes, la sertraline à partir du benzaldéhyde.

Données.

- Benzaldéhyde : Masse molaire moléculaire : $M = 106 \text{ g.mol}^{-1}$; Masse volumique : $\rho = 1,02 \text{ g.mL}^{-1}$
- Couples acide-base : L'acide benzoïque appartient au couple : $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 / \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-)$.
- Pureté d'un réactif :

$$p = \frac{\text{quantité réelle présente dans l'échantillon}}{\text{quantité théorique présente dans l'échantillon pur}}$$

- Table simplifiée en spectroscopie IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool	3200 - 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Forte à moyenne, large
C _{tri} -H	3000-3100	Moyenne
C _{al} -H	2750-2900	Moyenne, parfois 2 bandes
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	Forte
C=O acide	1680-1710	Forte
C=C aromatique	1450-1600	Variable, 3 à 4 bandes

Remarques :

- C_{tri} signifie un atome de carbone relié à 3 voisins (C trigonal).
- C_{al} signifie un atome de carbone de la fonction aldéhyde.
- C=C aromatique symbolise les liaisons carbone-carbone d'un cycle aromatique comme ci-contre :



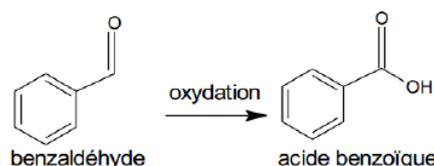
- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

Nom	Zone de virage	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
Hélianthine	3,1 – 4,4	Rouge	Jaune
Bleu de thymol	8,0 – 9,6	Jaune	Bleu
Bleu de Nil	10,1 – 11,1	Bleu	Rouge

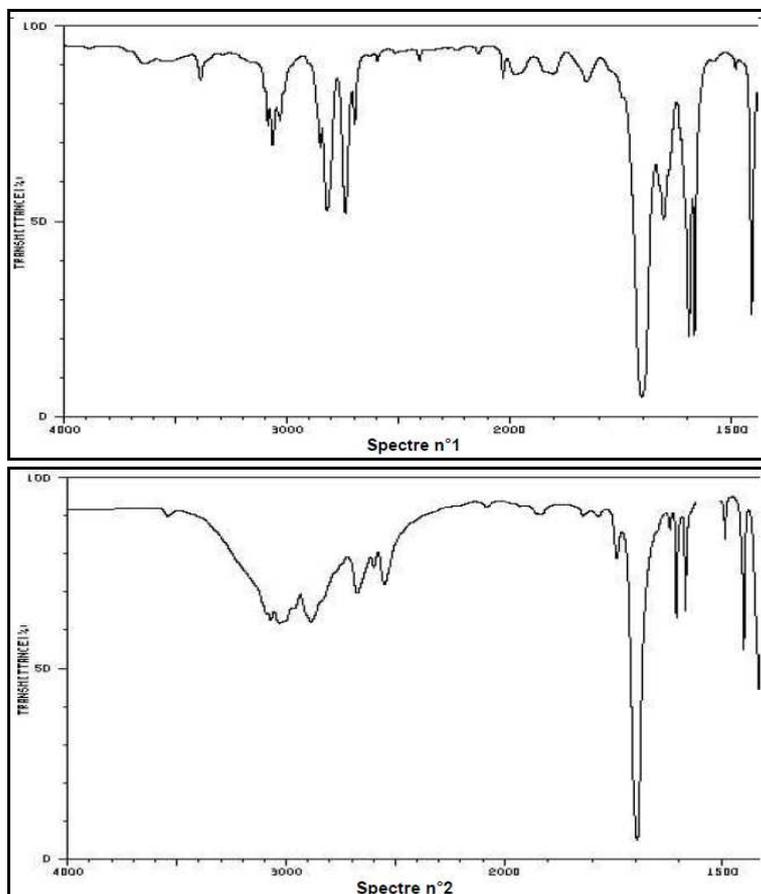
Aides aux calculs : $0,56 \times 172 \approx 96$; $158 \times 0,63 \approx 100$.

Partie 1 : pureté du benzaldéhyde.

Le benzaldéhyde étant susceptible de s'oxyder en acide benzoïque lorsque le flacon est entamé, il convient de vérifier sa pureté avant de l'utiliser comme réactif.

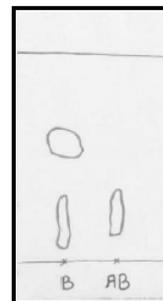


- 1.1. Reproduire sur votre copie les molécules de benzaldéhyde et d'acide benzoïque, puis entourer les groupes caractéristiques présents et nommer les fonctions correspondantes.
- 1.2. En expliquant la démarche suivie, associer à chaque molécule (benzaldéhyde et acide benzoïque) un des spectres infrarouge reproduits page 2 suivante.



En abscisse : σ , nombre d'onde en cm^{-1} .

Pour vérifier la pureté du benzaldéhyde qu'il va utiliser pour une synthèse, un élève réalise dans son lycée la chromatographie sur couche mince (C.C.M.) de la solution contenue dans un flacon entamé de benzaldéhyde. Il obtient le chromatogramme ci-contre, où **B** correspond au point de dépôt de la solution contenue dans le flacon de benzaldéhyde et **AB** correspond au point de dépôt d'acide benzoïque.



1.3. Expliquer ce que la C.C.M. permet de conclure.

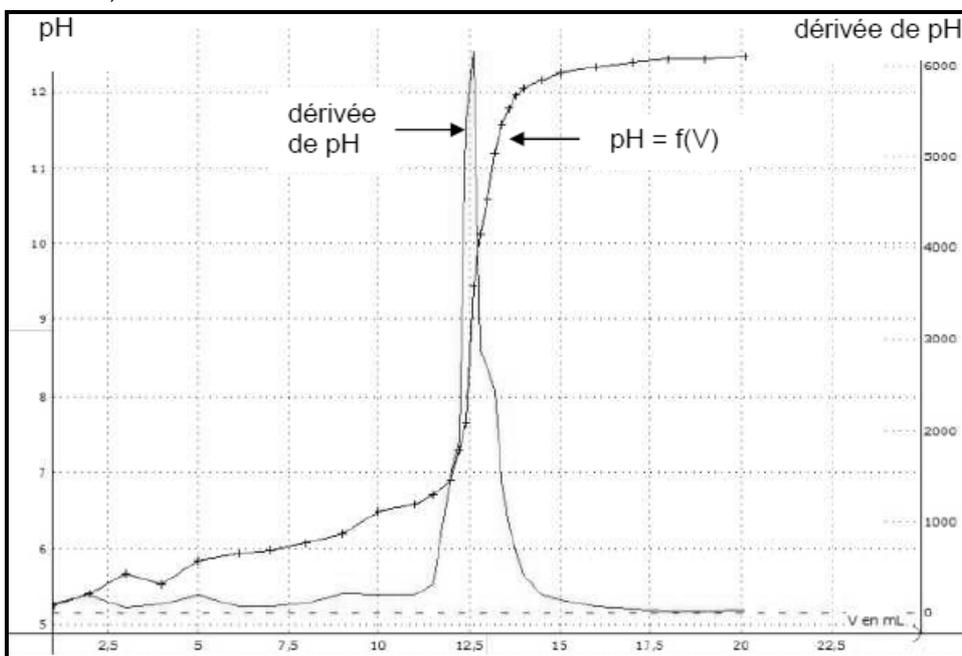
L'élève cherche à déterminer quantitativement la pureté du benzaldéhyde dans le flacon entamé.

Pour cela, il réalise le titrage de 10,0 mL de solution prélevée dans le flacon de benzaldéhyde par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$), de concentration molaire $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.4. Donner la définition d'un couple acide-base et d'une réaction acido-basique.

1.5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde.

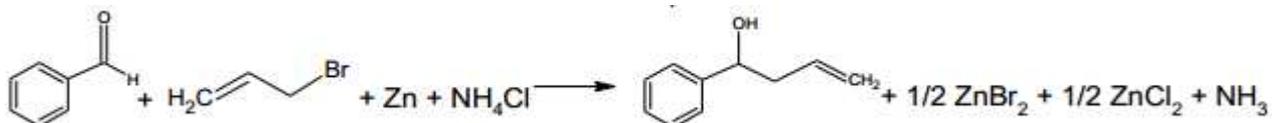
Le titrage étant suivi par pH-métrie, l'élève a tracé la courbe $\text{pH} = f(V)$ et la courbe « dérivée de pH » (notée $\frac{d\text{pH}}{dV}$) en fonction de V (voir ci-dessous).



- 1.6. Déterminer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans le volume de solution prélevée en explicitant la méthode utilisée.
- 1.7. Déterminer la quantité de matière de benzaldéhyde présente dans 10,0 mL de benzaldéhyde pur.
- 1.8. En déduire la valeur de la pureté de la solution du flacon entamé de benzaldéhyde.
- 1.9. Expliquer quel indicateur coloré choisir si l'on souhaitait effectuer le même titrage à l'aide d'un suivi colorimétrique. Indiquer le changement de couleur qui permettrait alors de repérer l'équivalence.

Partie 2 : étude de quelques étapes de la synthèse de la sertraline à partir du benzaldéhyde.

L'étape 1 de la synthèse peut faire intervenir la réaction de Barbier qui utilise du zinc :



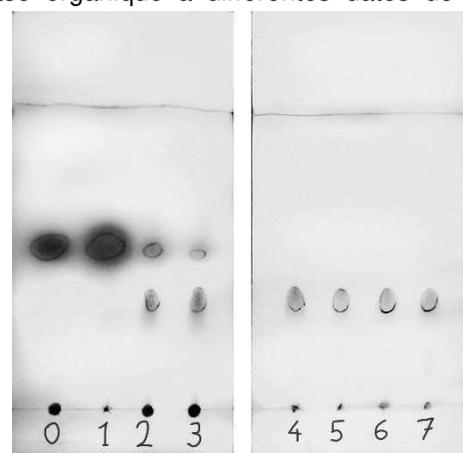
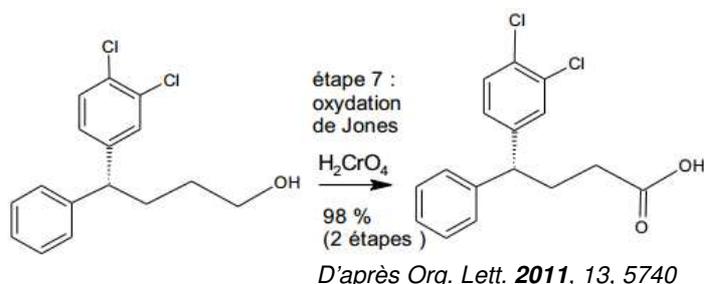
L'avantage de la réaction de Barbier résulte du fait qu'il s'agit d'une réaction « *one pot* », c'est-à-dire que tous les réactifs sont mélangés au départ dans le milieu réactionnel (à $t = 0$ min). On peut suivre la cinétique de la réaction par C.C.M., en prélevant toutes les minutes, 1 mL environ du milieu réactionnel et en réalisant une extraction de la phase organique avec un peu d'éther.

Les C.C.M. ci-contre ont été obtenues en réalisant des dépôts de la phase organique à différentes dates de prélèvement (de $t = 0$ à $t = 7$ minutes) et une révélation sous U.V.

- 3.1. Évaluer la durée de la réaction en expliquant le raisonnement.

Étape 7.

L'étape 7 de la synthèse de la sertraline, présentée ci-dessous, correspond à une oxydation de Jones, pour laquelle l'oxydant est de l'acide chromique.



Une variante dite « verte » peut être envisagée, en utilisant une solution à 30% de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (couplée à un catalyseur). Cette variante verte a été effectuée avec le réactif ci-dessous.

	Réactif	Produit
Formule brute	$C_{10}H_{22}O$	$C_{10}H_{20}O_2$
Masse molaire moléculaire	158 g.mol^{-1}	172 g.mol^{-1}
Masse des réactifs utilisés et du produit obtenu	100 g	96 g

D'après *R.Noyori, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, Chem. Comm, 2003, 1997-1986*

Données. Informations sur l'oxydant employé lors de l'étape 7 ou de sa variante.

L'acide chromique H_2CrO_4 contient du chrome à l'état d'oxydation (VI). Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse est corrosif, mais les dangers varient selon la concentration de la solution employée.

Espèce chimique	Composés du chrome (VI)	Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse	
Classement	Cancérogène catégorie 1B Potentiel cancérigène probable pour l'être humain	Corrosif	Corrosif
Pictogramme			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	Peut provoquer le cancer ou peut provoquer le cancer par inhalation	Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires	Provoque une irritation cutanée
Seuil	> 0,1 %	> 35 %	8 – 35 %

- 3.2. Écrire la réaction d'oxydoréduction mise en jeu dans la variante, l'eau oxygénée étant transformée en eau. *Montrer qu'il s'agit d'une oxydation pour l'espèce organique.*
- 3.3. Déterminer le rendement de l'oxydation dans la variante verte, l'eau oxygénée étant introduite en excès ?
- 3.4. Pour quelle(s) raison(s) qualifie-t-on la variante proposée de « verte » ?

II] EXERCICE 2 : sur 3,5 points. **PSYCHOACOUSTIQUE**

Les oreilles captent les sons et le cerveau les interprète. La psychoacoustique est la science qui étudie l'interprétation des sons par le cerveau. Un des effets psychoacoustiques, l'effet de masquage, est étudié dans cet exercice.

Données.

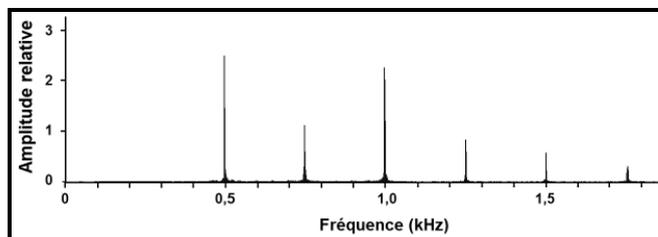
- Débit binaire lors de la lecture d'une musique enregistrée sur CD : $1,41 \cdot 10^6$ bits.s⁻¹. 1 octet correspond à 8 bits.
- Intensité sonore de référence : $I_0 = 1,0 \times 10^{-12}$ W.m⁻². On rappelle : $L = 10 \cdot \log \frac{I}{I_0}$.

Aide aux calculs : $\sqrt{10} \approx 3,2$.

1. La fondamentale manquante.

Le cerveau a la capacité de reconstituer certaines informations manquantes pour construire une perception auditive interprétable. C'est le cas pour un son musical dont on perçoit la hauteur bien que sa fréquence fondamentale ait été supprimée. Un son joué par un piano est numérisé puis transmis.

Son spectre après réception est donné ci-dessous. La composante spectrale correspondant à la fréquence fondamentale a été supprimée au cours d'un traitement spécifique du signal.



Déterminer la hauteur du son joué par le piano. *Expliquer votre raisonnement.*

2. L'effet de masquage.

Si deux sons purs sont écoutés simultanément, le plus intense, appelé son masquant, peut créer une gêne sur la perception du second, le son masqué. Il peut même le rendre inaudible. La comparaison des courbes des *Figures 1 et 2* données ci-dessous, permet de mettre en évidence ce phénomène psychoacoustique appelé « effet de masquage ».

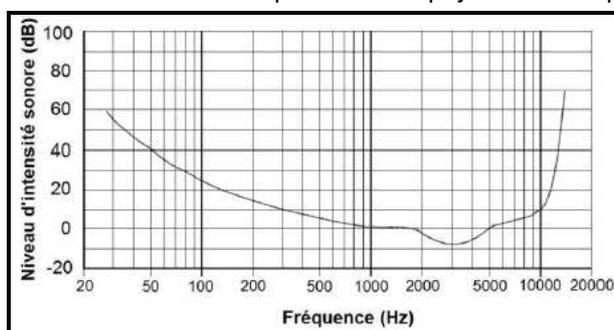


Figure 1 : seuil d'audibilité humaine en fonction de la fréquence.

Le graphique ci-dessus indique **les valeurs minimales** de niveau d'intensité sonore audible en fonction de la fréquence lorsque le son est écouté en environnement silencieux.

Exemple de lecture : un son de fréquence 80 Hz doit avoir un niveau sonore supérieur à 30 dB pour être audible.

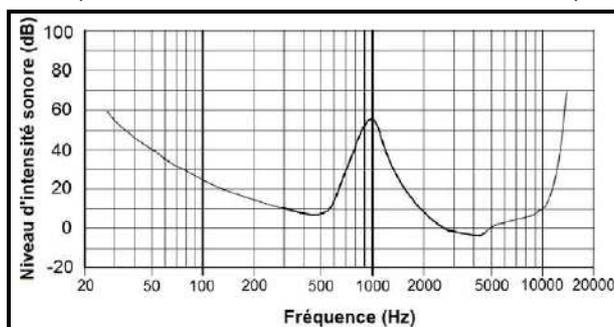


Figure 2 : seuil d'audibilité humaine d'un son en présence

d'un son masquant de niveau d'intensité sonore 55 dB et de fréquence 1 kHz.

Le graphique ci-dessus indique **les valeurs minimales** de niveau d'intensité sonore audible en fonction de la fréquence lorsque le son est écouté simultanément avec un son pur de fréquence 1kHz et de niveau d'intensité sonore 55 dB.

2.1. Déterminer le niveau d'intensité sonore minimal pour qu'un son de fréquence 800 Hz soit audible en présence d'un son masquant de fréquence 1 kHz et de niveau sonore 55 dB.

Le format MP3 exploite l'effet de masquage pour compresser l'enregistrement numérique d'un signal sonore. Cela consiste à réduire l'information à stocker sans trop dégrader la qualité sonore du signal. La compression de l'enregistrement permet donc de réduire le « poids » numérique (ou la taille du fichier) d'un enregistrement musical.

Le spectre fréquentiel de la note La3 jouée par une flûte traversière dans un environnement silencieux est donné ci-dessous (*Figure 3*).

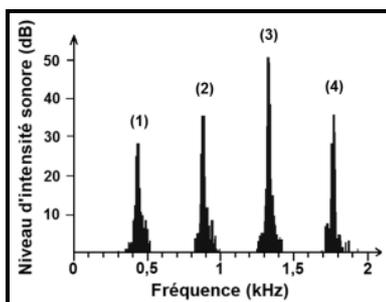


Figure 3 : spectre fréquentiel de la note La3 jouée par une flûte traversière.

La flûte joue la note La3 en présence d'un son masquant de fréquence 1 kHz et de niveau d'intensité sonore de 55 dB qui correspond au cas de la *Figure 2*. L'enregistrement numérique du signal sonore est compressé au format MP3.

2.2. En étudiant chaque pic du spectre de la *Figure 3*, indiquer celui ou ceux qui seront éliminés par ce codage MP3. *Justifier*.

2.3. Une chanson de 3 minutes est enregistrée sur un CD. Cet enregistrement est compressé au format MP3. Le « poids » numérique du fichier obtenu est alors égal à $2,88 \cdot 10^6$ octets. À l'aide des données, déterminer le facteur de compression du format MP3 après en avoir proposé une définition.

2.4. Effet de masquage lors du passage d'un train.

Dans une ambiance sonore calme deux personnes conversent à un mètre l'une de l'autre. L'auditeur perçoit la parole de l'orateur avec un niveau d'intensité sonore égal à 50 dB.

Un train passe. La parole de l'orateur est masquée par le bruit du train. On suppose que dans ces conditions, le bruit du train masque toutes les fréquences audibles.

On admettra que le niveau d'intensité sonore minimal audible de la parole, en présence du train, est égal à 60 dB quelle que soit la fréquence. Pour être entendu, l'orateur parlera plus fort ou se rapprochera de son auditeur.

2.4.1. L'orateur ne se rapproche pas mais parle plus fort. Là où se trouve l'auditeur, le niveau d'intensité sonore est de 70 dB, déterminer s'il perçoit le son.

Pour une source isotrope (c'est-à-dire émettant de la même façon dans toutes les directions), l'intensité sonore en un point situé à une distance d de la source est inversement proportionnelle à d^2 , c'est-à-dire que $I = \frac{k}{d^2}$ où k est une constante.

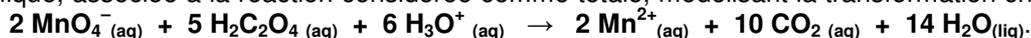
2.4.2. Si l'orateur ne parle pas plus fort mais se rapproche de l'auditeur, à quelle distance de l'auditeur devra-t-il se placer pour être audible ? *Justifier les étapes de votre raisonnement*.

Toutes les initiatives du candidat seront valorisées. La démarche suivie nécessite d'être correctement présentée.

III] EXERCICE 3 : sur 6,0 points. **SUIVI TEMPOREL PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE**

On étudie la cinétique de la réaction, en solution aqueuse, entre les ions permanganate, de formule MnO_4^- (aq), et l'acide éthanedioïque, ou acide oxalique, de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq).

L'équation chimique, associée à la réaction considérée comme totale, modélisant la transformation chimique étudiée s'écrit :



On suit l'évolution du système chimique par spectrophotométrie.

En solution aqueuse, les ions permanganate absorbent une partie des radiations du spectre visible, contrairement à toutes les autres espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel qui n'interagissent pas avec la lumière visible.

Le spectrophotomètre est réglé sur la longueur d'onde λ dans l'air de l'une des radiations absorbées par les ions permanganate. Il permet de mesurer l'absorbance A_λ de la solution du milieu réactionnel.

L'absorbance A_λ de la solution est une grandeur qui est proportionnelle à la concentration effective des ions permanganate, soit : $A_\lambda(t) = k \cdot [\text{MnO}_4^- \text{(aq)}](t)$.

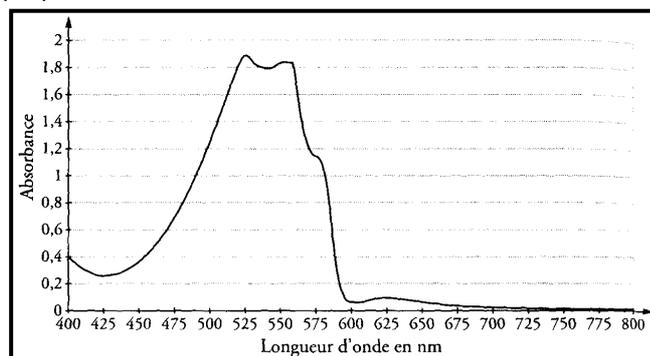
1. Radiation lumineuse et suivi spectrophotométrique.

Le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration :

$[\text{MnO}_4^- \text{(aq)}] = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions effectivement présents en solution est donné ci-contre.

1.1. Dans quel intervalle de longueurs d'onde l'absorbance est-elle significative ?

1.2. Un laser de longueur d'onde 540 nm serait-il adapté pour l'étude spectrophotométrique de la transformation ?



1.3. Que représente la constante k dans l'expression de $A_\lambda(t)$? Donner son unité.

2. Absorbance et cinétique chimique.

On introduit dans la cuve du spectrophotomètre, un volume $V_1 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium, de concentration effective en ions permanganate : $[\text{MnO}_4^-]_{(\text{aq})} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

À la date $t_0 = 0,00$ min, on ajoute un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique, de concentration effective en acide oxalique : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{(\text{aq})} = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance du milieu réactionnel en fonction du temps.

On obtient la courbe $A_\lambda(t)$ de la *Figure 1* ci-dessous.

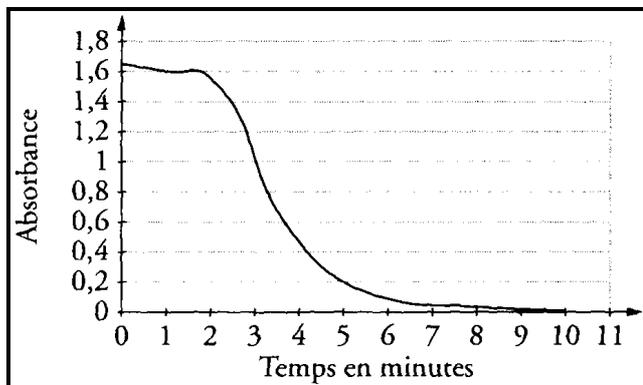


Figure 1

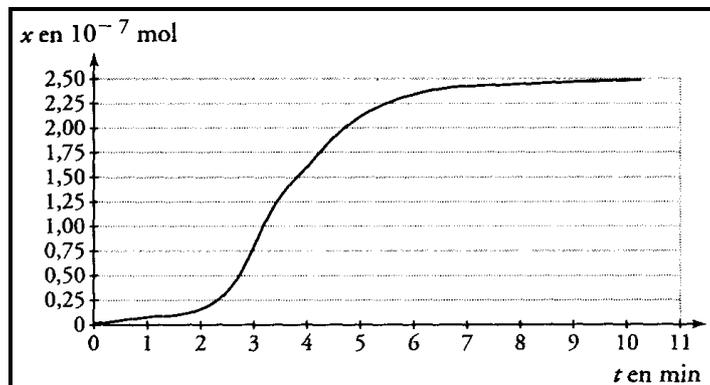


Figure 2

- 2.1. Quelle est la nature (acido-basique, oxydoréduction, précipitation ou complexation) de la réaction chimique lente étudiée ? Justifier précisément la réponse.
- 2.2. En regard de la transformation chimique réalisée et de la réaction qui la modélise, justifier l'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps.
- 2.3. Déterminer les quantités de matière initiales des ions permanganate et d'acide oxalique.
- 2.4. À l'instant $t = 10,0$ min, la réaction étudiée est-elle achevée ? Justifier la réponse.
- 2.5. Déterminer la valeur de l'avancement maximal de la réaction, en supposant les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ en large excès.
- 2.6. Le graphe donnant l'évolution de l'avancement $x(t)$ de la réaction étudiée au cours du temps se trouve *Figure 2 ci-dessus*.
 - 2.6.1. Définir la durée t_f de la réaction.
 - 2.6.2. Déterminer une valeur numérique de cette durée. Justifier.
 - 2.6.3. Définir le temps de demi réaction $t_{1/2}$.
 - 2.6.4. Déterminer une valeur numérique de $t_{1/2}$ en justifiant la détermination.