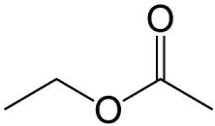


EXERCICE I : Spectroscopie et archéologie (4 points)**1. Echauffement organique**

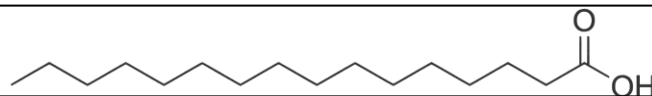
Compléter le tableau ci-après, avec selon les cas, la représentation de la molécule, son groupe caractéristique (à entourer également sur la représentation de la molécule), sa famille chimique et son nom.

Représentation	Groupe fonctionnel (entourer le sur la représentation)	Famille (fonction)	Nom de la molécule
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$			
			Méthylpropanamide
			Méthanal
			

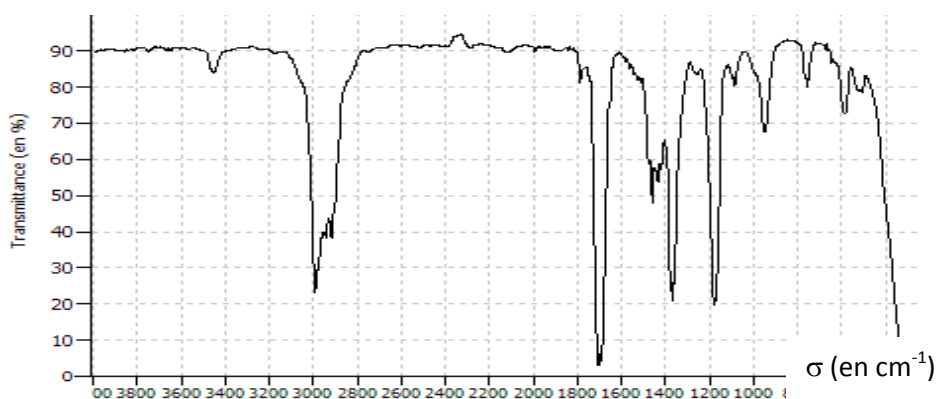
2. Spectroscopie Infrarouge et Archéologie

La cire d'abeille est essentiellement composée d'esters dérivés de l'acide palmitique. En présence d'eau les esters s'hydrolysent en alcool et en acide palmitique. Lors de fouilles archéologiques il est fréquent de trouver des outils ou des poteries présentant des traces de cire d'abeille. Lorsque celle-ci a été conservée en milieu humide (un lac par exemple) elle présente des traces d'alcool et d'acide palmitique. Les archéochimistes ont alors recours à la spectroscopie infrarouge.

Document 1 : Formule topologique de l'acide palmitique



Document 2 : ce spectre IR a été effectué sur un résidu se trouvant sur le manche d'une hache de pierre taillée provenant du site archéologique de l'île d'Ouessant en Bretagne.



Document 3 : Bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité
O-H _{libre}	3580-3650	F; fine	C=O _{ester}	1700-1740	F
O-H _{lié}	3200-3400	F; large	C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
C _{tri} -H	3000-3100	M	C=O _{acide}	1680-1710	F
C _{tri} -H _{aromat.}	3030-3080	M	C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} -H	2800-3000	F	C _{tét} -H	1415-1470	F

Document 4 : Domaine des ondes électromagnétiques



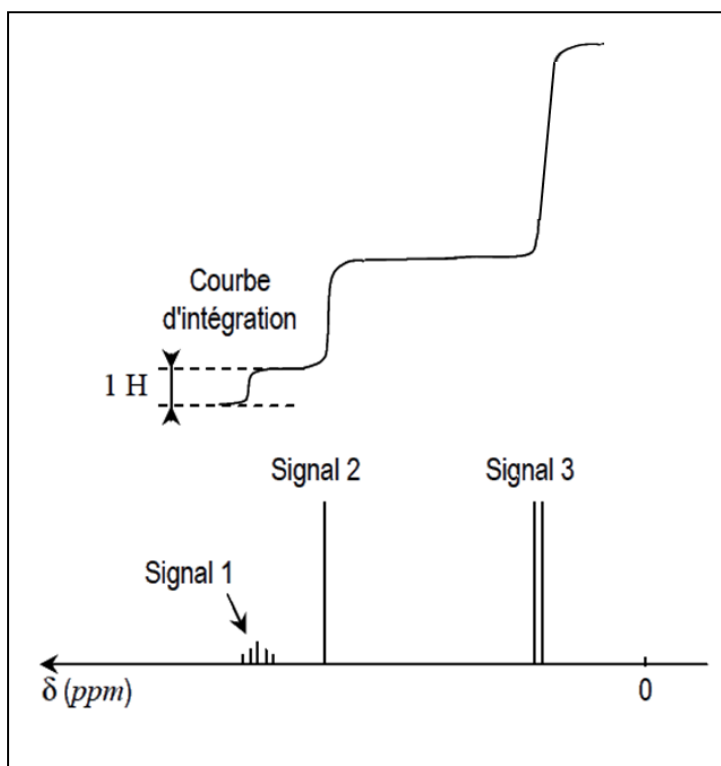
2.1. Montrer qu'il s'agit bien d'un spectre infrarouge.

2.2. En analysant le spectre, déterminer si la hache a été conservé en milieu sec ou humide

3. Résonance Magnétique Nucléaire et Archéologie

Lors de ces fouilles on a testé une autre molécule retrouvée sur le même manche.

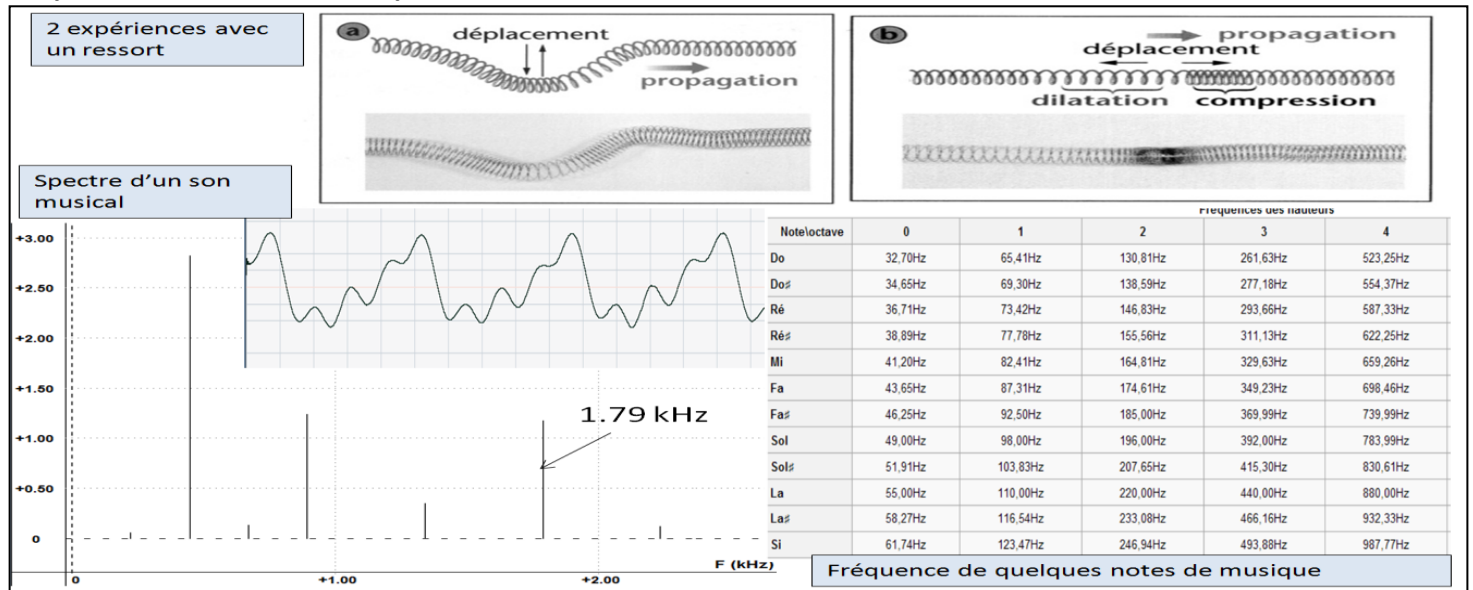
Déterminer à l'aide de ces données les affirmations correctes ci-dessous en cochant la bonne réponse.



- | | VRAI | FAUX |
|---|--------------------------|--------------------------|
| a. Le signal 1 a été généré par un seul proton. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| b. Le signal 3 a été généré par autant de proton que le signal 2 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. Cette molécule possède 10 atomes d'hydrogène. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Les atomes d'hydrogène à l'origine du signal 3 possèdent 3 atomes voisins. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| e. Cette molécule possède 4 groupes d'atomes hydrogène équivalents. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| f. La molécule ne peut pas être un alcool. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

EXERCICE II : MUSIQUE HAUTE RESOLUTION (11 points)

1^{ère} partie : Les SONS et la musique



- 1.1- Quelle est l'expérience (a ou b du document précédent) qui modélise le mieux la propagation d'un son ? Le son est-il une onde mécanique ou électromagnétique ? est-il une onde longitudinale ou transversale ?
- 1.2- Le son musical proposé dans le document est-il un son simple ou un son complexe. Expliquer.
- 1.3- A l'aide du spectre du document précédent déterminer la note jouée par l'instrument de musique.

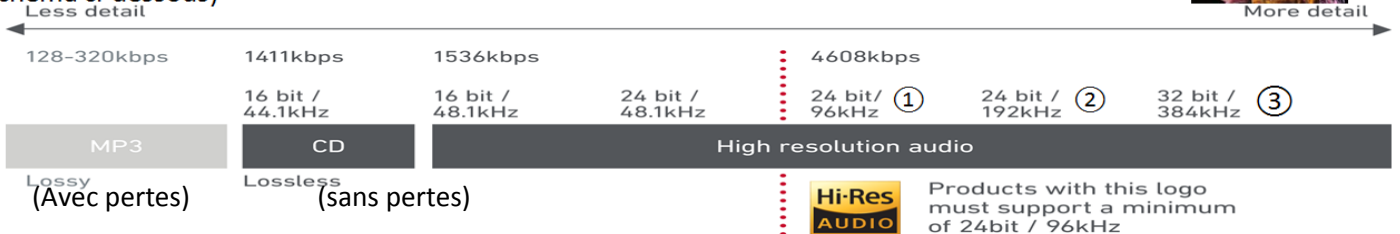
2^{ème} partie : musique numérisée.

Beaucoup d'instruments de musique affichent un spectre audio qui va bien au delà des 20 kHz (trompette, percussions...). En évitant l'échantillonnage, le **disque vinyle noir** permet une réponse en phase linéaire jusqu'à plus de 30 kHz. On entend mieux l'acoustique du lieu de prise de son que pour un CD.

Lors de la création du **CD audio**, les constructeurs se sont mis d'accord sur un **codage sur 16 bits et un échantillonnage à 44,1 kHz, c'est-à-dire 44100 fois par seconde**.

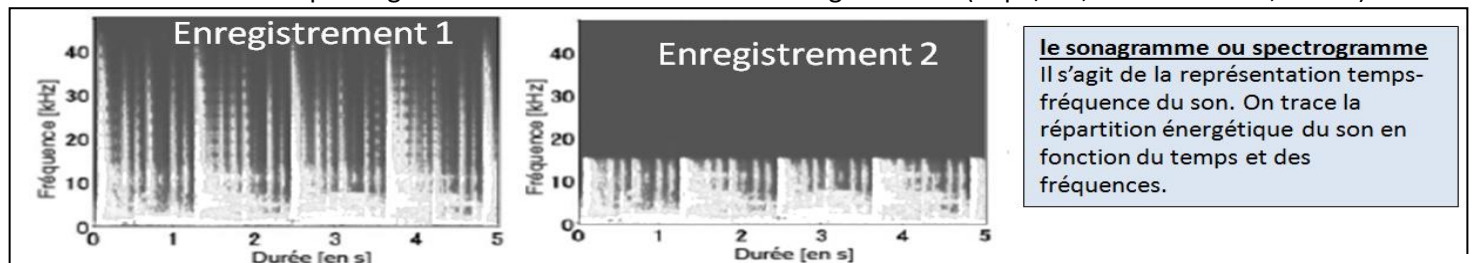
Il existe aussi des formats compressés comme **mp3**. Ce format de données utilise un système de compression partiellement destructif surtout dans les hautes fréquences. Il ne retransmet pas intégralement le spectre des fréquences audio.

Des techniciens du son et des musiciens comme le guitariste **Neil Young** dénigrent ce format mp3 qui dénature le son à un tel point qu'ils ne l'utilisent jamais. Neil Young a donc conçu un lecteur de **musique haute définition** (hi-res audio) **Pono Player** capable de lire des fichiers non seulement sans perte, mais qui vont beaucoup plus loin que la qualité des CD audio. (voir schéma ci-dessous)



Théorème de Shannon Le théorème de Nyquist-Shannon, nommé d'après Harry Nyquist et Claude Shannon, énonce que pour représenter correctement un signal analogique à numériser, **la fréquence d'échantillonnage de ce signal doit être égale ou supérieure au double de la fréquence maximale** contenue dans ce signal, afin de convertir ce signal d'une forme continue à une forme discrète (discontinue dans le temps) tout en conservant sa forme générale.

- 2.1- Quelle est la fréquence maximum restituée correctement par un CD ? Pourquoi les disques vinyles ont-ils un son meilleur que les enregistrements sur CD ?
- 2.2- Justifier que les enregistrements Hi-Res audio sont encore meilleurs que les disques vinyles.
- 2.3- Identifier avec les 2 spectrogrammes suivants la nature de l'enregistrement (mp3, CD, Hi-Res Audio 1, 2 ou 3)



2.4- Trouver par une mesure la fréquence d'échantillonnage des 2 extraits ci-dessous. L'axe du temps est gradué en secondes. Ses deux enregistrements sont-ils compatibles Hi-Res Audio ?



2.5- La musique de qualité correcte est enregistrée en 16 bits, 24 bits ou même 32 bits. Qu'est-ce que cela signifie ? (données : nombre de valeurs possibles pour n bits : 2^n)

3^{eme} Partie : le poids des fichiers sons et vitesse de transmission

Voici les propriétés d'un fichier son stéréo haute résolution enregistré en 24 bits 96 kHz et compressé en format flac (Free Lossless Audio Codec), codec de compression sans perte contrairement à mp3.

3.1 Montrer que le poids de ce fichier décompressé est d'environ 156 Mo (1ko = 1024 octets, 1Mo = 1024 ko, 1 octet = 8 bits)

File name	04 - Helpless [Neil Young].flac
File size	90.9MB (95 367 797 bytes)
	(Byte= octet)/(MB= mégaoctet)
Duration	4:44.630 (27 324 460 samples)
Sample rate	96000 Hz
	4 min 44.630 s
Channels	2
Bits per sample	24
	(sample = échantillon)
Bitrate	2680 kbps
Codec	FLAC
Encoding	lossless

$N = F \times (Q/8) \times \Delta t \times n$

- F : fréquence échantillonnage (en Hz)
- Q : quantification en bits
- n : nombre de voies (si le son est stéréo, n= 2 ; en mono : n = 1)
- Δt : durée du son (en s)
- N s'exprime en octet

3.2- Calculer le taux de compression τ de ce fichier en pourcentage ($\tau = 1 - ([\text{Volume final}]/[\text{Volume initial}])$)

3.3- **Le streaming** très utilisée sur Internet et sur les réseaux de téléphonie mobile permet la lecture d'un flux audio ou vidéo à mesure qu'il est diffusé. Les données sont téléchargées en continu dans la mémoire vive, sont analysées à la volée par l'ordinateur ou le Smartphone et rapidement transférées vers un écran ou un lecteur multimédia puis remplacées par de nouvelles données. La qualité du transfert vers l'utilisateur dépend du débit binaire de la connexion exprimé en kbps (kilobit/seconde) ou en Mbps (Megabit/seconde).

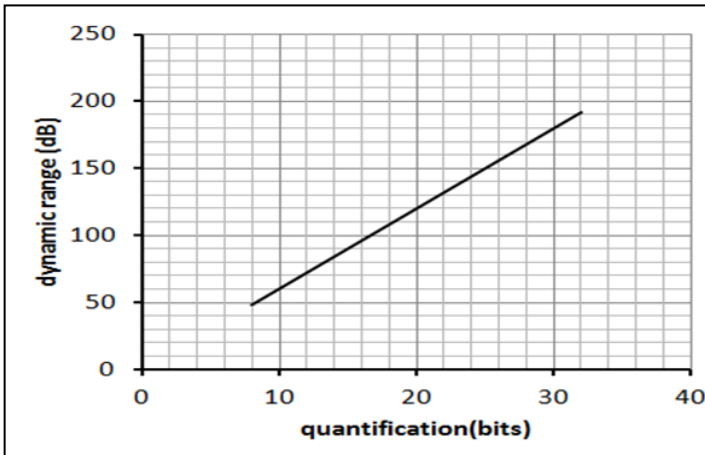
On dispose de 3 connexions différentes : une connexion internet à 10 Mbps, une connexion mobile 3G à 4Mbps et une connexion mobile 4G à 20 Mbps .

3.3.1- Citer les 3 types de support de transmission de l'information numérique. Quelles sont ceux qui peuvent correspondre au 3 connexions proposées.

3.3.2- Calculer le bitrate (vitesse de transmission ou débit binaire) du fichier précédent s'il n'était pas compressé. Pourrait-on lire en streaming ce fichier non compressé avec chacune de ces 3 connexions. (données : 1kbps= 1024 bps ; 1Mbps=1024 kbps) . Pourrait-on le lire sur ces 3 connexions s'il était en format .flac compressé ?

3.3.3- Quels sont donc les 3 intérêts majeurs du format flac par rapport à un format non compressé ?

4^{eme} partie : Dynamique et quantification



D'une manière générale, la dynamique d'un son est le niveau relatif de ses valeurs maximale (sans distorsion) et minimale — jamais nulle, en raison du bruit de fond et s'exprime généralement en décibels (dB).

Dynamic Range (dB) = niveau maxi(dB) – bruit de fond (dB)

La dynamique de l'oreille humaine est d'environ 120 dB.

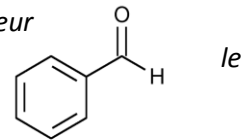
Le graphe ci-contre montre la dynamique en fonction de la quantification en bit d'un enregistrement sans tenir compte du bruit de fond du à l'électronique qui est d'environ 20 dB

4.1- Un bit de quantification correspond à combien de décibels de dynamique ?

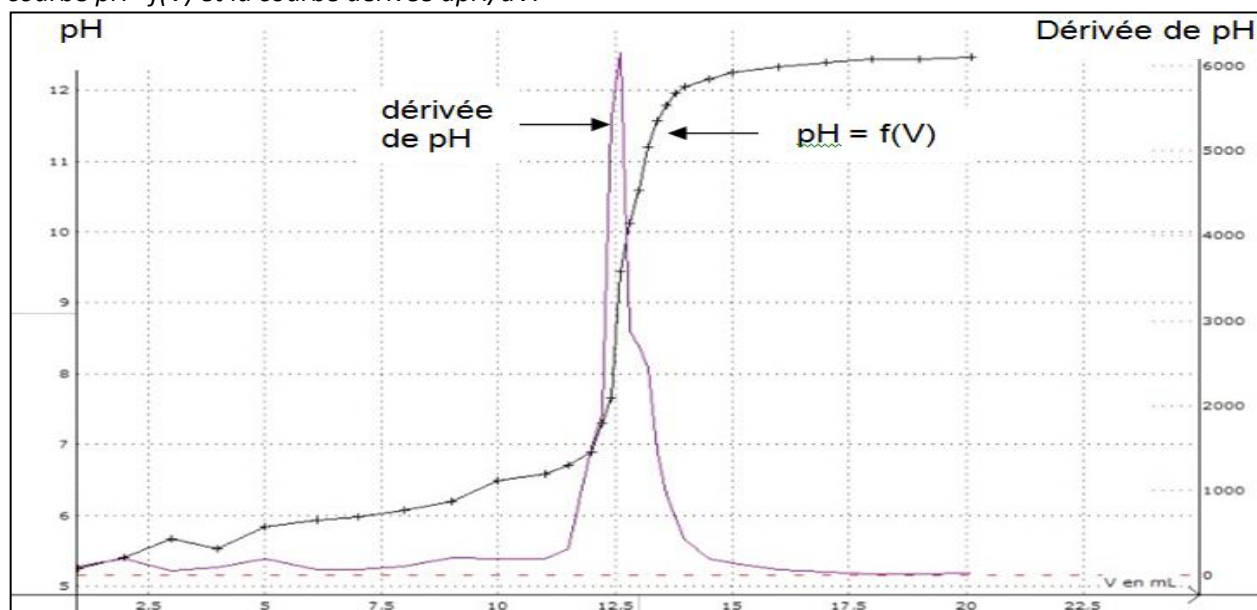
4.2- Justifier l'enregistrement de la musique en haute résolution (Hi-res audio) soit 24 ou 32 bits de quantification.

EXERCICE III : PURETE DU BENZALDEHYDE (5points)

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. Mais 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- Ecrire les formules développées de l'acide benzoïque et du benzaldéhyde en entourant et en nommant les groupes caractéristiques.
- 2- L'acide benzoïque appartient au couple : $(C_7H_6O_2 / C_7H_5O_2^-)$ de $pK_a = 4.2$. Tracer une échelle de pK_a en indiquant les zones de prédominance de l'acide et de sa base conjuguée. Dessiner la formule développée de l'ion benzoate.
- 3- On cherche à déterminer quantitativement la pureté du benzaldéhyde dans un flacon entamé. Pour cela, on réalise le titrage de **10,0 mL** de solution prélevée dans le flacon de benzaldéhyde par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, $(Na^+(aq) + HO^-(aq))$, de concentration molaire **1,00 mol.L⁻¹**. Le titrage étant suivi par pHmétrie, on a tracé la courbe $pH = f(V)$ et la courbe dérivée dpH/dV .



- 3.1-Déterminer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans le volume de solution prélevée en explicitant la méthode utilisée.
- 3.2- Déterminer la quantité de matière de benzaldéhyde présente dans 10,0 mL de benzaldéhyde pur.
- 3.3- En déduire la valeur de la pureté de la solution du flacon entamé de benzaldéhyde.

Benzaldéhyde :

Masse molaire moléculaire : $M = 106 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho = 1,02 \text{ g.mL}^{-1}$

Pureté d'un réactif :

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

- 3.4- 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.

➤ 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