

Physique-chimie

Baccalauréat général 2025 — épreuve de spécialité

Métropole, mercredi 18 juin 2025 (25-PYCJ2ME1)

Corrigé

Trois exercices

Exercice 1

Sujet — Mesure de l'épaisseur d'un film alimentaire — 11 points

Les films alimentaires étirables sont des films plastiques souples et transparents utilisés principalement pour conserver les aliments. Ils sont fabriqués en polymères tels que le polyéthylène basse densité (PEBD) et parfois le polychlorure de vinyle (PVC). Ces films offrent une barrière contre l'air, l'humidité et les contaminants, aidant ainsi à prolonger la fraîcheur des aliments et à réduire les déchets alimentaires. L'épaisseur du film est un paramètre essentiel des propriétés mécaniques (élasticité, résistance à la traction) des films étirables, ainsi que de leur impact écologique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier différentes méthodes de détermination de l'épaisseur d'un film alimentaire.

1. Mesure de l'épaisseur d'un film alimentaire par capacimétrie Données :

- un condensateur plan est constitué de deux armatures métalliques, parallèles entre elles, chacune de surface S , séparées par un matériau isolant (papier, plastique) d'épaisseur e ;
- expression littérale de la capacité C d'un tel condensateur :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot S}{e}$$

avec : $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$: permittivité du vide ; ε_r : permittivité relative du matériau isolant ;

- permittivité relative du film alimentaire étudié : $\varepsilon_{r,\text{film}} = 2,3$;
- permittivité relative de l'air : $\varepsilon_{r,\text{air}} = 1,0$;
- épaisseur de référence du film alimentaire : $e_{\text{film,ref}} = 7,6 \text{ } \mu\text{m}$;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$ l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

On réalise un condensateur plan en intercalant entre deux feuilles de papier aluminium rectangulaires, de dimensions $21 \text{ cm} \times 28 \text{ cm}$, une seule couche du film transparent d'épaisseur e . On note C sa capacité. La figure 1 ci-dessous présente un schéma de ce dispositif.

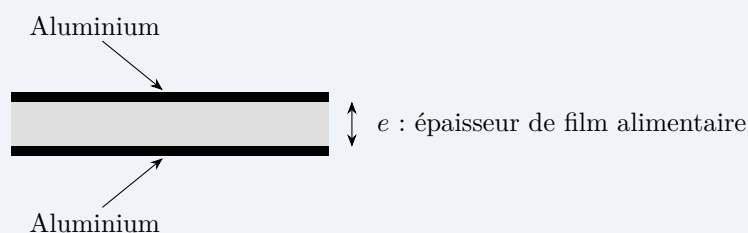


Figure 1. Vue en coupe du condensateur plan

On réalise ensuite le montage, schématisé en figure 2, constitué du condensateur réalisé, d'un conducteur ohmique de résistance $R = 1,00 \text{ k}\Omega$, d'un interrupteur et d'un générateur idéal délivrant une tension continue $E = 4,9 \text{ V}$.

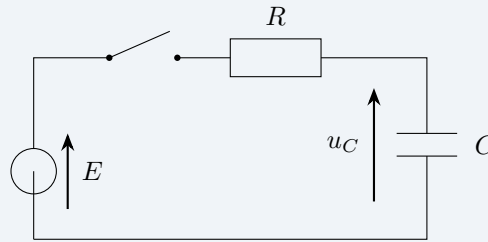


Figure 2. Schéma du montage électrique

On étudie la charge du condensateur à partir de la date $t = 0$, date à laquelle l'interrupteur est fermé. L'évolution temporelle de la tension u_C aux bornes du condensateur est présentée en figure 3.

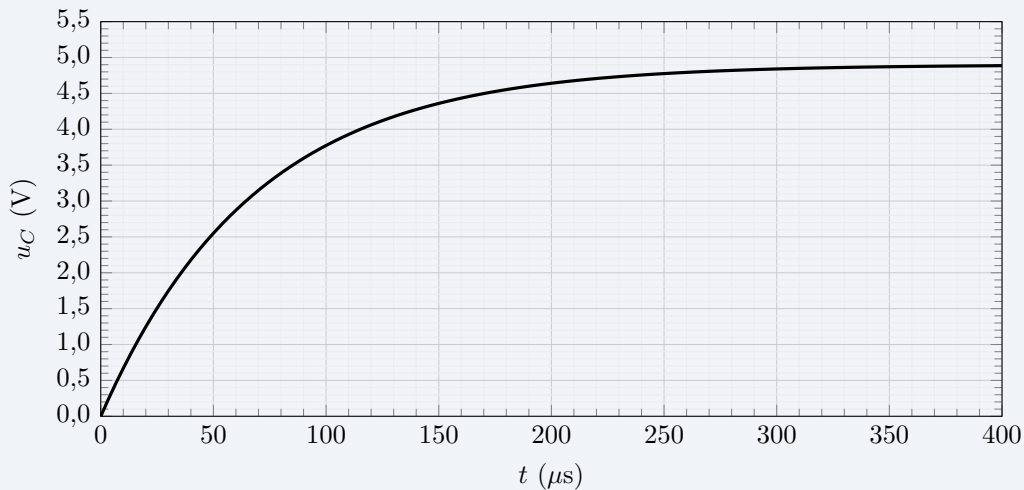


Figure 3. Évolution de la tension aux bornes du condensateur en fonction du temps

Q1. Établir l'équation différentielle ci-dessous vérifiée par la tension u_C aux bornes du condensateur, où τ est le temps caractéristique dont on donnera l'expression :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = \frac{E}{\tau}$$

La solution de cette équation différentielle est : $u_C(t) = A \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ où A est une constante.

Q2. Déterminer l'expression de la constante A .

Q3. Exprimer, en fonction de E , la tension $u_C(\tau)$ aux bornes du condensateur à la date $t = \tau$.

Q4. Exploiter la courbe de la figure 3 et le résultat obtenu à la question **Q3** pour déterminer la valeur de la constante de temps τ du circuit. Expliciter la démarche utilisée.

Q5. En déduire une valeur expérimentale de la capacité C du condensateur.

Des mesures complémentaires répétées ont permis de déterminer une valeur moyenne de la capacité du condensateur : $C = 69,8 \text{ nF}$.

Q6. Déterminer la valeur de l'épaisseur e_{film} du film alimentaire déduite de cette valeur moyenne.

Avec cette méthode, l'incertitude-type sur l'épaisseur du film a pour valeur : $u(e_{\text{film}}) = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$.

Q7. Discuter de l'accord du résultat obtenu à la question **Q6** avec la valeur de l'épaisseur de référence du film indiquée dans les données.

Pour expliquer l'écart observé, on peut faire l'hypothèse qu'il existe entre les feuilles d'aluminium, en plus de l'épaisseur du film alimentaire, une fine couche d'air d'épaisseur e_{air} constante. La situation est alors schématisée sur la figure 4 ci-dessous.

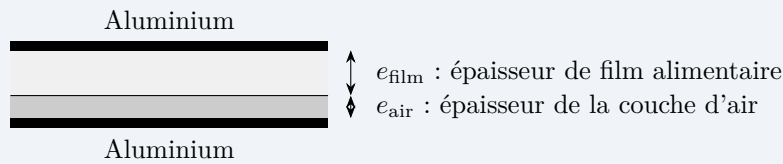


Figure 4. Couche d'air piégée dans le condensateur

On montre que la capacité C' d'un condensateur, dans le cas où le condensateur comprend une épaisseur d'air e_{air} et une épaisseur de film e_{film} , est donnée par la relation :

$$C' = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{\frac{e_{\text{air}}}{\varepsilon_{r,\text{air}}} + \frac{e_{\text{film}}}{\varepsilon_{r,\text{film}}}}$$

Q8. En envisageant deux cas limites au schéma présenté en figure 4, vérifier que l'expression donnée ci-dessus est compatible avec l'expression littérale de la capacité d'un condensateur précisée dans les données.

Q9. Dans ce modèle, déterminer la valeur d'épaisseur d'air e_{air} en considérant que l'épaisseur du film alimentaire est celle de référence : $e_{\text{film,ref}} = 7,6 \mu\text{m}$. Commenter.

2. Mesure de l'épaisseur du film alimentaire par pesée Données :

- dimensions du film alimentaire indiquées sur l'emballage : largeur $\ell = 29 \text{ cm}$ et longueur $L = 30 \text{ m}$;
- masse volumique du polymère constituant le film alimentaire : $\rho_{\text{film}} = 1,25 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Afin d'estimer un ordre de grandeur de l'épaisseur du film alimentaire, on mesure la masse de film d'un rouleau neuf : $m_{\text{film}} = 70,56 \text{ g}$.

Q10. Calculer l'épaisseur e_{film} du film alimentaire dans le rouleau.

3. Mesure de l'épaisseur du film alimentaire par interférométrie Dans le but d'obtenir une mesure plus exacte de l'épaisseur du film alimentaire, on utilise une méthode interférométrique dans laquelle on éclaire le film avec une source lumineuse comme indiqué sur la figure 5 ci-dessous.

On ne s'intéresse dans cette étude qu'à deux rayons lumineux ① et ② issus d'un même rayon incident, comme représenté sur la figure 5 :

- rayon ① : rayon issu du rayon incident qui est réfléchi sur la surface supérieure du film alimentaire ;
- rayon ② : rayon issu du rayon incident qui est transmis dans le film puis réfléchi par la surface inférieure du film et qui ressort par la surface supérieure du film.

Les rayons ① et ② sont parallèles entre eux. Grâce à une lentille, ils se superposent à l'entrée d'une fibre optique, elle-même reliée à un spectromètre.

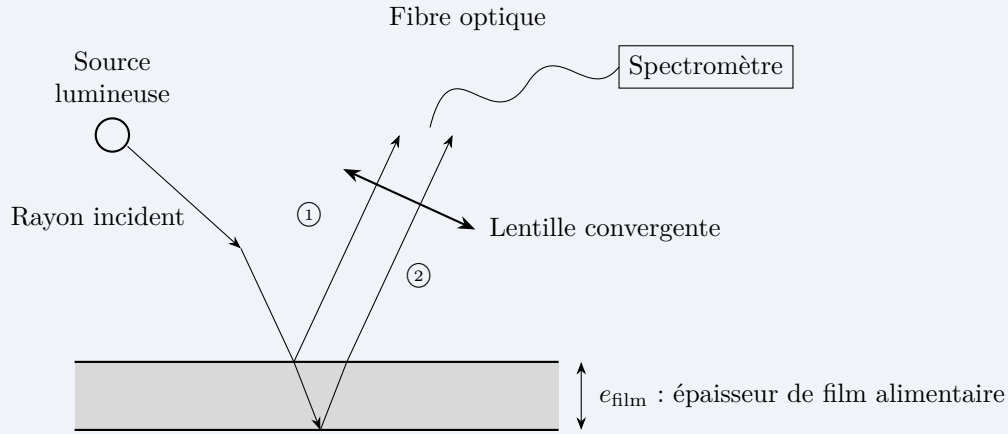


Figure 5. Dispositif expérimental

Pour une source monochromatique de longueur d'onde λ , la superposition des deux ondes associées aux rayons ① et ② donne lieu à des interférences. On note δ la différence de chemin optique entre les deux ondes.

Q11. Préciser la relation entre δ et λ permettant d'obtenir des interférences constructives.

L'ordre d'interférence p est, dans le cas général, défini comme le rapport $p = \frac{\delta}{\lambda}$. On admet que, dans les conditions de l'expérience, l'ordre d'interférence p est donné par la relation suivante :

$$p = \frac{\beta \times e_{\text{film}}}{\lambda} + \frac{1}{2} \quad \text{relation 1}$$

où β est un paramètre sans dimension dépendant de l'indice de réfraction du film et de l'angle d'incidence de la lumière sur le film.

Q12. Préciser, en justifiant sans calcul, le phénomène observé lorsque le rapport $\frac{\beta \times e_{\text{film}}}{\lambda}$ est un nombre entier.

Dans l'expérience étudiée, le film est éclairé en lumière blanche et on analyse le spectre de la lumière transportée par la fibre. On donne ci-dessous sur la figure 6a le spectre de la lumière incidente et sur la figure 6b celui de la lumière captée par la fibre optique.

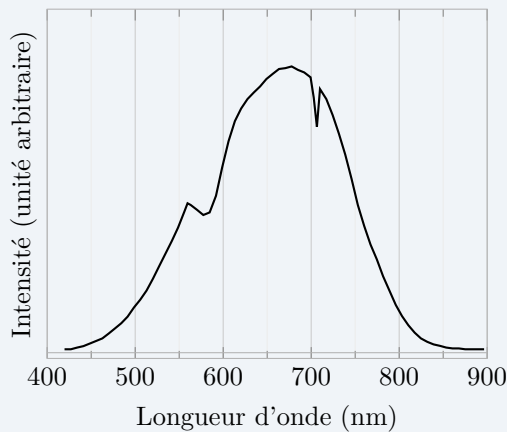


Figure 6a. Spectre de la lumière incidente

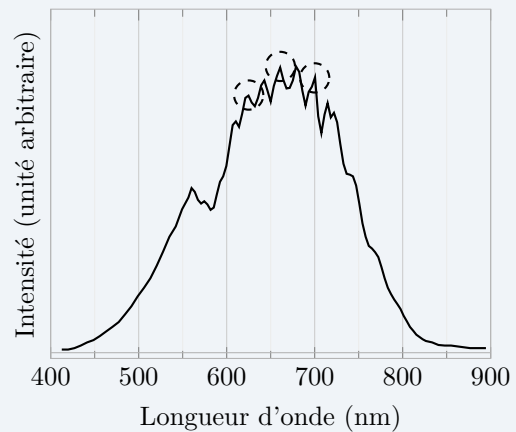


Figure 6b. Spectre de la lumière captée par la fibre optique

Q13. Le spectre de la figure 6b présente des maxima d'intensité dont certains sont entourés en pointillés. Expliquer leur origine.

L'analyse de la figure 6b permet de représenter l'évolution de l'ordre d'interférence en fonction de l'inverse de la longueur d'onde. Les résultats obtenus et leur modélisation sont représentés sur la figure 7.

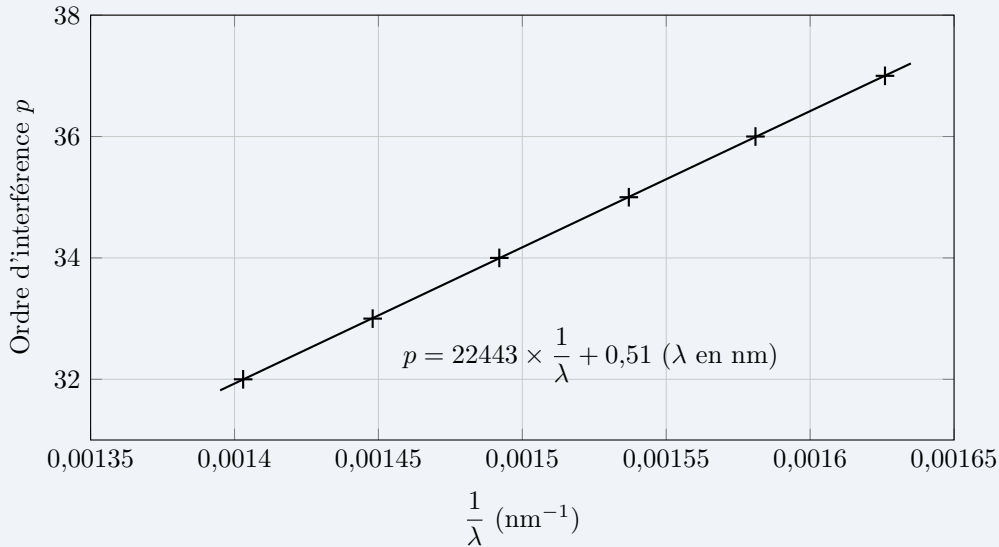


Figure 7. Représentation graphique de l'ordre d'interférence p en fonction de $\frac{1}{\lambda}$

Q14. Indiquer, en justifiant, si les résultats expérimentaux sont cohérents avec la relation 1.

Q15. Dédire de ces mesures la valeur de l'épaisseur e_{film} du film alimentaire, sachant que, dans les conditions de l'expérience, $\beta = 3,02$. Commenter.

Corrigé

1. Mesure par capacimétrie Q1. Le circuit de la figure 2 est une maille unique, orientée dans le sens du courant i (convention récepteur pour R et C). D'après la **loi des mailles**, après fermeture de l'interrupteur :

$$E = u_R + u_C.$$

La **loi d'Ohm** donne $u_R = Ri$, et la relation entre l'intensité et la charge $q = Cu_C$ de l'armature positive du condensateur s'écrit

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{du_C}{dt} \quad (C \text{ constante}).$$

En reportant : $E = RC \frac{du_C}{dt} + u_C$. En divisant les deux membres par RC (non nul) :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{RC} u_C = \frac{E}{RC}.$$

Par identification avec l'équation de l'énoncé, le temps caractéristique (constante de temps) du circuit est

$$\tau = RC.$$

Il est bien homogène à un temps : $[R][C] = \text{V} \cdot \text{A}^{-1} \times \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} = \text{s}$.

Q2. On reporte la solution proposée dans l'équation différentielle. Sa dérivée vaut $\frac{du_C}{dt} = \frac{A}{\tau} e^{-t/\tau}$, donc

$$\frac{A}{\tau} e^{-t/\tau} + \frac{A}{\tau} (1 - e^{-t/\tau}) = \frac{A}{\tau} = \frac{E}{\tau} \implies A = E.$$

On le retrouve physiquement : lorsque $t \rightarrow +\infty$, $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ et $u_C \rightarrow A$; or en régime permanent le courant est nul, $u_R = 0$ et $u_C = E$: le condensateur est chargé sous la tension du générateur.

La condition initiale $u_C(0) = A(1 - 1) = 0$ est bien celle d'un condensateur initialement déchargé (continuité de u_C). Ainsi $u_C(t) = E(1 - e^{-t/\tau})$, la loi de charge du chapitre.

Q3. À $t = \tau$:

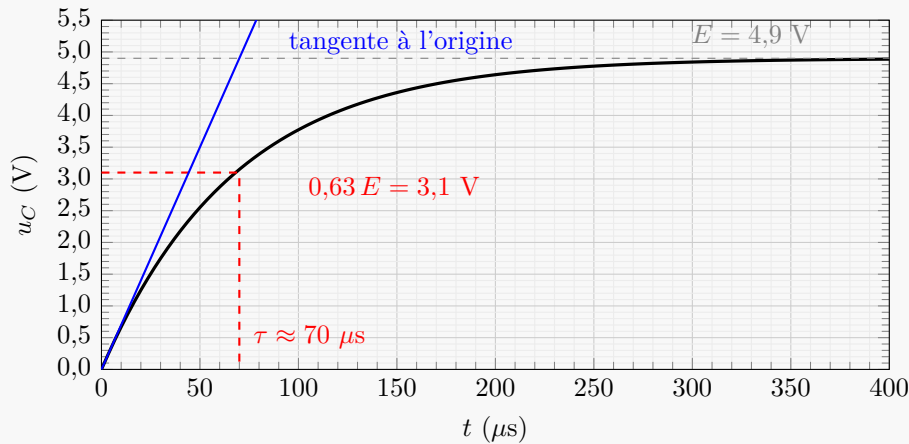
$$u_C(\tau) = E(1 - e^{-1}) = 0,63 E.$$

Au bout d'une constante de temps, le condensateur a atteint 63 % de sa tension finale (valeur remarquable du cours).

Q4. *Démarche (méthode des 63 %).* Sur la figure 3, la tension tend vers l'asymptote $E = 4,9$ V. D'après **Q3**, $u_C(\tau) = 0,63 \times 4,9 = 3,1$ V. On trace la droite horizontale $u_C = 3,1$ V ; elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est τ . On lit

$$\tau \approx 70 \mu\text{s}$$

(la lecture, faite au carreau près sur une grille de $10 \mu\text{s}$, donne entre 65 et $70 \mu\text{s}$). On peut contrôler ce résultat par la *méthode de la tangente à l'origine* : la tangente en $t = 0$, de pente E/τ , coupe l'asymptote $u_C = E$ à l'abscisse $t = \tau$; elle passe par l'origine et par le point ($70 \mu\text{s}$; $4,9$ V), ce qui est cohérent avec l'allure de la courbe (à $t = 20 \mu\text{s}$, la tangente donne $1,4$ V et la courbe $1,3$ V). On vérifie aussi que le régime permanent est atteint vers $5\tau \approx 350 \mu\text{s}$, comme sur la figure.



Q5. De $\tau = RC$ on tire

$$C = \frac{\tau}{R} = \frac{70 \times 10^{-6}}{1,00 \times 10^3} = 7,0 \times 10^{-8} \text{ F} = 70 \text{ nF}.$$

Cette valeur expérimentale est cohérente avec la valeur moyenne $69,8$ nF annoncée ensuite. *Ce que le correcteur attend* : τ converti en secondes et R en ohms avant le calcul ; une lecture $\tau = 65 \mu\text{s}$ donnerait $C = 65$ nF, également acceptable.

Q6. Le condensateur est un condensateur plan dont l'isolant est le film ($\varepsilon_r = \varepsilon_{r,\text{film}}$, $e = e_{\text{film}}$).

En isolant l'épaisseur dans $C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,\text{film}} S}{e_{\text{film}}}$:

$$e_{\text{film}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,\text{film}} S}{C}, \quad S = 0,21 \times 0,28 = 5,88 \times 10^{-2} \text{ m}^2,$$

$$e_{\text{film}} = \frac{8,85 \times 10^{-12} \times 2,3 \times 5,88 \times 10^{-2}}{69,8 \times 10^{-9}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m} = 17 \mu\text{m}.$$

Homogénéité : $\text{F} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{F}^{-1} = \text{m}$. *Ce que le correcteur attend* : la surface en m^2 ($21 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} = 588 \text{ cm}^2 = 5,88 \times 10^{-2} \text{ m}^2$) et la capacité en farads.

Q7. On calcule le quotient proposé dans les données, avec $x = e_{\text{film}} = 17,1 \mu\text{m}$ (valeur non arrondie $17,15 \mu\text{m}$), $x_{\text{ref}} = 7,6 \mu\text{m}$ et $u(x) = 1,0 \mu\text{m}$:

$$\frac{|e_{\text{film}} - e_{\text{film,ref}}|}{u(e_{\text{film}})} = \frac{|17,1 - 7,6|}{1,0} = 9,5.$$

Ce quotient est très supérieur à 2 : l'écart entre la valeur mesurée et la valeur de référence vaut près de dix fois l'incertitude-type. Le résultat de la capacimétrie n'est **pas en accord** avec l'épaisseur de référence : la méthode surestime l'épaisseur d'un facteur supérieur à 2, ce qui révèle un défaut du modèle (un isolant constitué du seul film) plutôt qu'une dispersion aléatoire des mesures.

Q8. *Premier cas limite : pas de couche d'air*, $e_{\text{air}} = 0$. Alors

$$C' = \frac{\varepsilon_0 S}{0 + \frac{e_{\text{film}}}{\varepsilon_{r,\text{film}}}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,\text{film}} S}{e_{\text{film}}},$$

qui est l'expression de la capacité d'un condensateur plan dont l'isolant est le film seul.

Second cas limite : pas de film, $e_{\text{film}} = 0$. Alors

$$C' = \frac{\varepsilon_0 S}{\frac{e_{\text{air}}}{\varepsilon_{r,\text{air}}} + 0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,\text{air}} S}{e_{\text{air}}},$$

capacité d'un condensateur plan à isolant d'air d'épaisseur e_{air} . Dans les deux cas limites on retrouve l'expression des données : l'expression de C' est compatible avec elle. (On peut ajouter que C' est la capacité équivalente de deux condensateurs plans en série, l'un à air, l'autre à film : $\frac{1}{C'} = \frac{1}{C_{\text{air}}} + \frac{1}{C_{\text{film}}}$.)

Q9. On identifie la capacité mesurée à $C' = 69,8 \text{ nF}$ et on isole e_{air} :

$$\frac{e_{\text{air}}}{\varepsilon_{r,\text{air}}} + \frac{e_{\text{film}}}{\varepsilon_{r,\text{film}}} = \frac{\varepsilon_0 S}{C'} \implies e_{\text{air}} = \varepsilon_{r,\text{air}} \left(\frac{\varepsilon_0 S}{C'} - \frac{e_{\text{film,ref}}}{\varepsilon_{r,\text{film}}} \right).$$

Numériquement, $\frac{\varepsilon_0 S}{C'} = \frac{8,85 \times 10^{-12} \times 5,88 \times 10^{-2}}{69,8 \times 10^{-9}} = 7,46 \times 10^{-6} \text{ m}$ et $\frac{e_{\text{film,ref}}}{\varepsilon_{r,\text{film}}} = \frac{7,6 \times 10^{-6}}{2,3} = 3,30 \times 10^{-6} \text{ m}$, donc

$$e_{\text{air}} = 1,0 \times (7,46 \times 10^{-6} - 3,30 \times 10^{-6}) = 4,2 \times 10^{-6} \text{ m} = 4,2 \mu\text{m}.$$

Commentaire. Une lame d'air de $4 \mu\text{m}$, soit un peu plus de la moitié de l'épaisseur du film, suffit à expliquer l'écart : les feuilles d'aluminium et le film ne sont pas parfaitement plans ni parfaitement plaqués l'un contre l'autre (plis, poussières), et l'air, de permittivité relative plus faible que celle du film, « compte » 2,3 fois plus qu'une même épaisseur de film ($4,15 \times 2,3 \approx 9,5 \mu\text{m}$, ce qui est exactement l'écart $17,1 - 7,6 = 9,5 \mu\text{m}$ trouvé en **Q7**). La capacimétrie, très sensible à cette lame d'air, n'est donc pas adaptée à une mesure précise de l'épaisseur du film, sauf à presser fortement les armatures.

2. Mesure par pesée **Q10.** Le film déroulé est un parallélépipède de longueur L , de largeur ℓ et d'épaisseur e_{film} , de volume $V_{\text{film}} = \ell L e_{\text{film}}$. La masse volumique s'écrit $\rho_{\text{film}} = \frac{m_{\text{film}}}{V_{\text{film}}}$, d'où

$$e_{\text{film}} = \frac{m_{\text{film}}}{\rho_{\text{film}} \ell L} = \frac{70,56 \times 10^{-3}}{1,25 \times 10^3 \times 0,29 \times 30} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ m} = 6,5 \mu\text{m}.$$

Ordre de grandeur cohérent avec la valeur de référence $7,6 \mu\text{m}$ (écart de 15 %), mais les dimensions de l'emballage sont nominales (longueur réellement enroulée, largeur) et une partie de la masse pesée peut ne pas être du film : c'est bien une estimation. *Ce que le correcteur attend* : masse en kg, largeur en m, résultat en μm .

3. Mesure par interférométrie Q11. Les deux ondes issues du même rayon incident sont cohérentes. Les interférences sont **constructives** (intensité maximale) lorsque les deux ondes arrivent en phase, c'est-à-dire lorsque la différence de chemin optique est un multiple entier de la longueur d'onde :

$$\delta = k \lambda, \quad k \in \mathbb{Z}.$$

(Elles sont destructives pour $\delta = \left(k + \frac{1}{2}\right) \lambda$.)

Q12. Par définition $p = \frac{\delta}{\lambda}$, donc $\delta = p \lambda$. Si $\frac{\beta e_{\text{film}}}{\lambda}$ est un entier k , la relation 1 donne $p = k + \frac{1}{2}$: l'ordre d'interférence est *demi-entier*, soit $\delta = \left(k + \frac{1}{2}\right) \lambda$. Les deux ondes arrivent en opposition de phase et se compensent : on observe des **interférences destructives**, c'est-à-dire un minimum d'intensité pour cette longueur d'onde. *Ce que le correcteur attend* : ne pas confondre « rapport entier » et « ordre entier » : le $\frac{1}{2}$ de la relation 1 (qui traduit le déphasage introduit par la réflexion sur la face supérieure du film) décale la condition.

Q13. La lumière incidente (figure 6a) a un spectre continu et régulier. Après passage sur le film, pour chaque longueur d'onde λ de la lumière blanche, les rayons ① et ② interfèrent avec une différence de chemin optique δ fixée par l'épaisseur du film (relation 1). Les longueurs d'onde pour lesquelles l'ordre $p = \frac{\beta e_{\text{film}}}{\lambda} + \frac{1}{2}$ est **entier** donnent des interférences constructives : leur intensité est renforcée, ce sont les maxima entourés. Entre deux maxima, les longueurs d'onde d'ordre demi-entier donnent des interférences destructives (minima). Le spectre 6b est donc le spectre 6a modulé par les interférences dans la lame mince : c'est le même phénomène qui colore les bulles de savon ou les taches d'huile. Les maxima, régulièrement espacés en $1/\lambda$ (ordres consécutifs $p, p+1, \dots$), permettent de mesurer l'épaisseur.

Q14. La relation 1 prévoit que p est une **fonction affine de** $\frac{1}{\lambda}$, de coefficient directeur βe_{film} et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{2}$. Sur la figure 7, les six points expérimentaux (ordres 32 à 37) sont alignés et modélisés par la droite $p = 22443 \times \frac{1}{\lambda} + 0,51$ (λ en nm). L'ordonnée à l'origine 0,51 est bien voisine de $\frac{1}{2} = 0,50$ (écart de 2 %), et le coefficient directeur, positif, s'identifie à βe_{film} . On vérifie par exemple que pour $\frac{1}{\lambda} = 1,626 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$), le modèle donne $22443 \times 1,626 \times 10^{-3} + 0,51 = 37,0$, l'ordre lu. Les résultats expérimentaux sont donc **cohérents** avec la relation 1.

Q15. Par identification du coefficient directeur : $\beta e_{\text{film}} = 22443 \text{ nm}$ (le produit $p \lambda$ est une longueur, exprimée en nm puisque λ l'est). Avec $\beta = 3,02$:

$$e_{\text{film}} = \frac{22443}{3,02} = 7,43 \times 10^3 \text{ nm} = 7,4 \mu\text{m}.$$

Commentaire. Cette valeur est très proche de l'épaisseur de référence $7,6 \mu\text{m}$ (écart relatif de 2 %), bien meilleure que les $17 \mu\text{m}$ de la capacimétrie (faussée par la lame d'air) et que les $6,5 \mu\text{m}$ de la pesée (dimensions nominales). L'interférométrie, qui n'exige aucun contact et exploite une longueur d'onde comme étalon, est la méthode la plus exacte des trois pour mesurer l'épaisseur d'un film de quelques micromètres ; le faible écart résiduel peut provenir de l'incertitude sur β (indice du film, angle d'incidence) et de la pente de la modélisation. *Ce*

que le correcteur attend : une conversion $\text{nm} \rightarrow \mu\text{m}$ correcte ($7\,432\text{ nm} = 7,432\text{ }\mu\text{m}$) et une comparaison explicite des trois méthodes.

Exercice 2

Sujet — Eau de Quinton — 4 points

René Quinton, biologiste français, a découvert et mis au point le sérum qui porte son nom : l'eau de Quinton. Issue d'un prélèvement d'eau de mer, celle-ci est ensuite filtrée pour en éliminer les impuretés. Elle est actuellement commercialisée, notamment sous forme d'ampoules pour, par exemple, nettoyer le nez ou les yeux.

L'objectif de cet exercice est de déterminer la teneur en ions chlorure d'une eau de Quinton commerciale provenant d'une mer bretonne, à l'aide d'un titrage suivi par conductimétrie.

Données :

— conductivités molaires ioniques à 25 °C :

ion	Cl^-	Ag^+	NO_3^-	Na^+
$\lambda \text{ (S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$7,63 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$5,01 \times 10^{-3}$

- masse molaire atomique de l'élément chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- concentration moyenne en masse en ions chlorure d'une eau de mer bretonne : $19,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- la concentration en ions chlorure dans le sang est comprise entre 100 et $110 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$ l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

Dans le contexte de cet exercice, on peut qualifier une eau de Quinton d'isotonique si sa concentration en ions chlorure est dans l'intervalle des valeurs de celles du sang, d'hypertonique si elle est supérieure à $110 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hypotonique si elle est inférieure à $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Préparation de l'eau de Quinton isotonique Une eau de Quinton isotonique est préparée en diluant 5 fois l'eau de Quinton commerciale hypertonique étudiée.

Q1. Proposer un protocole permettant de préparer $100,0 \text{ mL}$ d'eau de Quinton isotonique à partir d'eau de Quinton commerciale. Nommer, en précisant les volumes, la verrerie utilisée.

Q2. Vérifier le caractère isotonique de la solution ainsi préparée.

2. Analyse d'une eau de Quinton hypertonique On assimile l'eau de Quinton hypertonique étudiée à une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{Cl}^-(\text{aq})$). Afin d'en déterminer la concentration en ions chlorure, on réalise un titrage suivi par conductimétrie.

À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau de Quinton hypertonique que l'on introduit dans un bécher, dans lequel on ajoute 200 mL d'eau distillée.

On dose la solution obtenue par une solution titrante de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq})$; $\text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 3,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les ions argent forment avec les ions chlorure un précipité de chlorure d'argent AgCl(s) . Cette réaction de précipitation peut être considérée comme totale.

Q3. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu au cours du titrage.

On utilise le langage de programmation Python pour simuler et représenter l'évolution des concentrations des espèces qui participent à la conductivité de la solution titrée en fonction du volume de solution titrante versé. On néglige la dilution liée à l'ajout de la solution titrante.

Dans ce programme, on utilise les notations suivantes :

- C_1 : concentration de la solution titrée exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- V_1 : volume de solution titrée exprimé en L ;
- C_2 : concentration de la solution titrante exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- V_2 : volume de solution titrante versé exprimé en L.

On fournit sur la figure 1 un extrait du programme et sur la figure 2 le résultat de la simulation obtenu.

```

8  # Déclaration des variables
9
10 c_A = []      # Concentration de l'espèce A
11 c_B = []      # Concentration de l'espèce B
12 c_C = []      # Concentration de l'espèce C
13 c_D = []      # Concentration de l'espèce D
14
15 V_E =         # Expression du volume équivalent exprimé en L

```

Figure 1. Extrait du programme

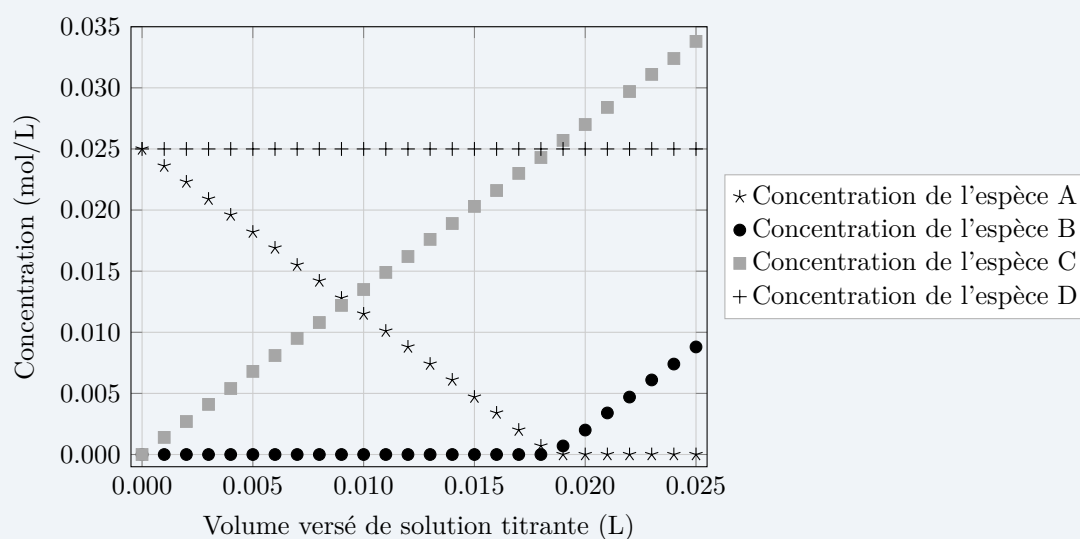


Figure 2. Évolution des concentrations en fonction du volume de solution titrante versé

Q4. Identifier, en justifiant, les espèces A, B, C et D parmi Na^+ , Cl^- , NO_3^- et Ag^+ .

Q5. Donner l'expression de la ligne 15 du programme Python permettant de calculer la valeur du volume à l'équivalence, noté V_E , en fonction de C_1 , C_2 et V_1 .

On a reporté sur la figure A1 de l'**annexe à rendre avec la copie** l'évolution de la conductivité σ en fonction du volume V_2 de solution de nitrate d'argent versé.

Q6. En utilisant les résultats de la simulation de la figure 2, expliquer l'évolution de la conductivité mesurée au cours du dosage.

Q7. Exploiter les résultats expérimentaux pour déterminer la concentration en masse C_{Quinton} des ions chlorure dans l'eau de Quinton.

L'incertitude-type $u(C_{\text{Quinton}})$ associée à la valeur de la concentration en masse trouvée précédemment est, dans cette situation :

$$u(C_{\text{Quinton}}) = C_{\text{Quinton}} \times \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2}$$

avec $u(V_E) = 0,5 \text{ mL}$, $u(V_1) = 0,02 \text{ mL}$ et $u(C_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q8. Vérifier si la concentration trouvée est en accord avec la concentration en ions chlorure de l'eau de mer bretonne.

Annexe à rendre avec la copie

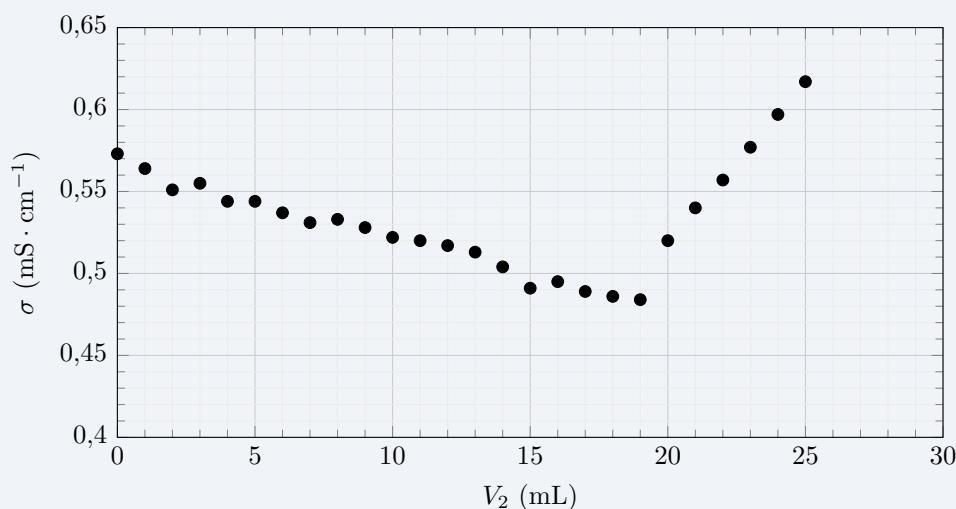


Figure A1. Évolution de la conductivité σ au cours du dosage en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé

Corrigé

1. Préparation de l'eau de Quinton isotonique Q1. Diluer 5 fois, c'est préparer une solution fille dont la concentration est le cinquième de celle de la solution mère : le facteur de dilution est $F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = 5$ (conservation de la quantité de matière d'ions chlorure lors de la dilution : $C_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} V_{\text{fille}}$). Pour $V_{\text{fille}} = 100,0 \text{ mL}$, il faut prélever

$$V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fille}}}{F} = \frac{100,0}{5} = 20,0 \text{ mL}$$

d'eau de Quinton commerciale.

Protocole.

1. Verser un peu d'eau de Quinton commerciale dans un bécher (on ne pipette jamais dans le flacon).
2. Prélever 20,0 mL de cette solution à l'aide d'une **pipette jaugée de 20,0 mL** munie d'un dispositif de pipetage, et les introduire dans une **fiolle jaugée de 100,0 mL**.
3. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers de la fiolle, boucher et agiter pour homogénéiser.
4. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (le bas du ménisque tangent au trait), boucher et retourner plusieurs fois la fiolle pour homogénéiser.

Ce que le correcteur attend : de la verrerie jaugée (pipette et fiole), pas d'éprouvette graduée ni de bécher pour mesurer les volumes, et le volume prélevé justifié par le facteur 5.

Q2. L'eau de Quinton commerciale est de l'eau de mer bretonne filtrée : sa concentration en masse en ions chlorure est $C_m = 19,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une concentration en quantité de matière

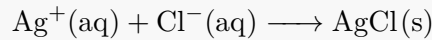
$$C_{\text{mère}} = \frac{C_m}{M(\text{Cl})} = \frac{19,4}{35,5} = 0,546 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 546 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Elle est bien hypertonique ($546 > 110 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Après dilution par 5 :

$$C_{\text{fille}} = \frac{C_{\text{mère}}}{5} = \frac{546}{5} = 109 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette concentration est comprise entre 100 et 110 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, intervalle des concentrations en ions chlorure du sang : la solution préparée est bien **isotonique** (à la limite haute de l'intervalle ; la valeur titrée en **Q7**, $19,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, redonne exactement cette concentration).

2. Analyse d'une eau de Quinton hypertonique **Q3.** Réaction de précipitation, support du titrage, totale :



Les ions Na^+ (de la solution titrée) et NO_3^- (de la solution titrante) sont spectateurs.

Q4. On raisonne sur la réaction support et sur l'équivalence (changement de réactif limitant), en lisant la figure 2 où l'équivalence se situe à $V_E \approx 0,0185 \text{ L}$:

- **A** est présente au départ, sa concentration décroît linéairement puis s'annule à l'équivalence et reste nulle ensuite : c'est le réactif titré, consommé par les ions argent versés : **A** = Cl^- .
- **B** est absente avant l'équivalence (le titrant versé est aussitôt consommé, il est limitant), puis sa concentration croît linéairement après l'équivalence, lorsqu'il n'y a plus d'ions chlorure et que le titrant s'accumule : c'est le réactif titrant, **B** = Ag^+ .
- **C** est absente au départ et sa concentration croît linéairement pendant tout le dosage, avant comme après l'équivalence : c'est l'ion spectateur apporté par la solution titrante, **C** = NO_3^- (chaque Ag^+ versé est accompagné d'un NO_3^- qui, lui, ne réagit pas).
- **D** est présente au départ et sa concentration reste constante (la dilution est négligée) : c'est l'ion spectateur de la solution titrée, **D** = Na^+ .

On vérifie la cohérence : A et D partent de la même concentration ($0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), puisque $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ dans une solution de chlorure de sodium.

Q5. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support (stœchiométrie 1 :1) : $n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}}$, soit $C_2 V_E = C_1 V_1$, d'où $V_E = \frac{C_1 V_1}{C_2}$ (en L si V_1 est en L). La ligne 15 s'écrit :

15 `V_E = C_1*V_1/C_2` *# Expression du volume équivalent exprimé en L*

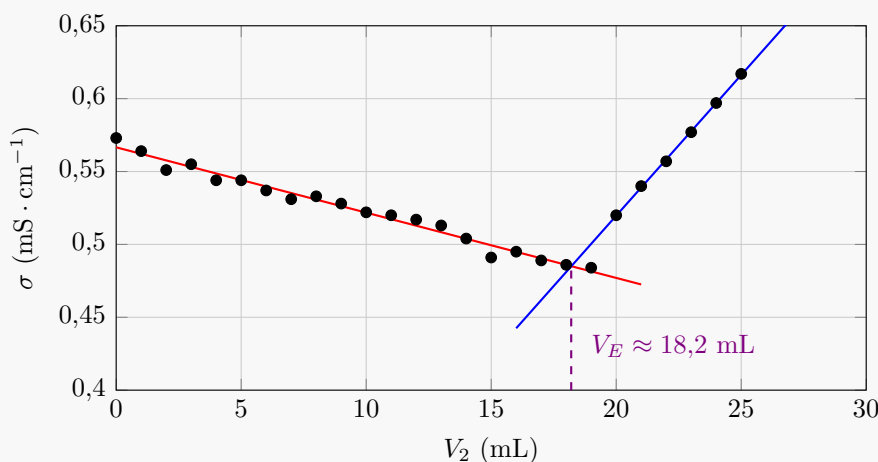
Ce que le correcteur attend : l'expression littérale justifiée par la relation à l'équivalence avant sa traduction en Python.

Q6. D'après la **loi de Kohlrausch**, la conductivité d'une solution diluée est la somme des contributions de tous les ions présents : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$. Elle dépend donc de la nature (via λ_i) et de la concentration de chaque ion. La dilution étant négligée (les 200 mL d'eau ajoutés rendent le volume presque constant), seules comptent les variations de la figure 2.

- *Avant l'équivalence* ($V_2 < V_E$) : $[\text{Na}^+]$ (D) est constante, $[\text{Ag}^+]$ (B) est nulle. Chaque ion Ag^+ versé précipite un ion Cl^- (A, décroissante) tandis que l'ion NO_3^- qui l'accompagne reste en solution (C, croissante) : tout se passe comme si un ion Cl^- était remplacé par un ion NO_3^- . Or $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \times 10^{-3} < \lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: la conductivité **diminue lentement** (la variation par mole versée, $\lambda(\text{NO}_3^-) - \lambda(\text{Cl}^-) = -0,49 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, est faible).
- *Après l'équivalence* ($V_2 > V_E$) : il n'y a plus d'ions chlorure ; les ions Ag^+ (B) et NO_3^- (C) versés s'accumulent sans réagir et apportent $\lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-) = 13,33 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ par mole versée : la conductivité **augmente nettement**.

La courbe $\sigma = f(V_2)$ de la figure A1 est bien formée de deux segments de droite, l'un faiblement décroissant, l'autre nettement croissant ; leur **rupture de pente** repère le volume à l'équivalence.

Q7. Démarche. On modélise chaque portion de la courbe par une droite (régression linéaire sur les points de 0 à 19 mL, puis sur ceux de 20 à 25 mL ; si des points s'écartaient de l'alignement au voisinage de l'équivalence, on les écarterait, mais ici tous les points sont bien alignés) et on lit l'abscisse de leur intersection : V_E .



Droite avant l'équivalence (points de 0 à 19 mL) : $\sigma \approx 0,567 - 4,5 \times 10^{-3} V_2$; droite après (points de 20 à 25 mL) : $\sigma \approx 0,133 + 1,93 \times 10^{-2} V_2$ (σ en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, V_2 en mL). Leur intersection vérifie $0,567 - 4,5 \times 10^{-3} V_E = 0,133 + 1,93 \times 10^{-2} V_E$, d'où

$$V_E = \frac{0,567 - 0,133}{1,93 \times 10^{-2} + 4,5 \times 10^{-3}} \approx 18,2 \text{ mL}$$

(une lecture entre 18,0 et 18,5 mL est acceptable selon les points retenus pour les droites, ce qui justifie l'incertitude $u(V_E) = 0,5 \text{ mL}$ donnée ensuite ; la simulation de la figure 2, tracée pour $C_1 \approx 0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, place l'équivalence à 18,5 mL, valeur compatible).

Relation à l'équivalence (stœchiométrie 1 : 1, **Q5**) : $C_1 V_1 = C_2 V_E$, donc

$$C_1 = \frac{C_2 V_E}{V_1} = \frac{3,00 \times 10^{-1} \times 18,2}{10,0} = 0,546 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Les 200 mL d'eau distillée ajoutés dans le bécher ne changent pas la quantité d'ions chlorure titrée, $n(\text{Cl}^-) = C_1 V_1$: ils n'interviennent pas dans le calcul (ils servent à immerger la cellule et à rendre la dilution par le titrant négligeable).

Concentration en masse : $C_{\text{Quinton}} = C_1 M(\text{Cl})$, soit

$$C_{\text{Quinton}} = 0,546 \times 35,5 = 19,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ce que le correcteur attend : V_E et V_1 dans la même unité, la relation à l'équivalence écrite avant tout calcul et le passage $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ par $M(\text{Cl})$ (masse de l'ion chlorure, non de NaCl).

Q8. Incertitude-type avec la formule fournie :

$$u(C_{\text{Quinton}}) = 19,4 \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{18,2}\right)^2 + \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{3,00 \times 10^{-1}}\right)^2}$$

soit, les trois termes sous la racine valant $4,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-4}$ et $4,4 \times 10^{-5}$,

$$u(C_{\text{Quinton}}) = 19,4 \times \sqrt{8,0 \times 10^{-4}} = 19,4 \times 2,8 \times 10^{-2} = 0,55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le terme dominant est celui du volume à l'équivalence (lecture graphique). On compare à la valeur de référence $C_{\text{ref}} = 19,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le quotient des données (valeur non arrondie $C_{\text{Quinton}} = 19,38 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$\frac{|C_{\text{Quinton}} - C_{\text{ref}}|}{u(C_{\text{Quinton}})} = \frac{|19,38 - 19,4|}{0,55} \approx 0,04 \ll 2.$$

L'écart est très inférieur à deux incertitudes-types (il est même pratiquement nul) : la concentration en ions chlorure de l'eau de Quinton trouvée par le titrage est **en accord** avec celle d'une eau de mer bretonne, ce qui est cohérent avec l'origine de ce produit (eau de mer filtrée). Le résultat se présente sous la forme $C_{\text{Quinton}} = (19,4 \pm 0,6) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. (Avec une lecture $V_E = 18,0 \text{ mL}$, on obtiendrait $19,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et un quotient de 0,4 ; avec $18,5 \text{ mL}$, $19,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et un quotient de 0,5 : même conclusion dans tous les cas.)

Exercice 3

Sujet — Un parfum de rose — 5 points

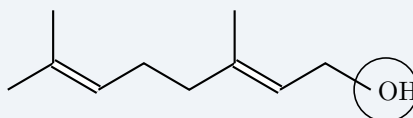
Utilisés en parfumerie, le géraniol et l'éthanoate de géranyle sont deux espèces chimiques à l'odeur florale et fruitée naturellement présentes dans les huiles essentielles de rose, de palmarosa ou encore de citronnelle.

Si le géraniol peut être extrait en grande quantité dans la nature, cela n'est pas le cas de l'éthanoate de géranyle qui doit être synthétisé en laboratoire.

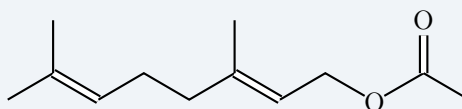
L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques propriétés du géraniol et son utilisation dans la synthèse de l'éthanoate de géranyle.

Données :

- représentation topologique du géraniol, noté G :



- représentation topologique de l'éthanoate de géranyle, noté EG :



- table de données de spectroscopie infrarouge :

Liaisons	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3200 – 3700	Forte
O-H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte et très large
C-H	2800 – 3300	Moyenne et fine
C=O	1700 – 1800	Forte et fine

- masse molaire du géraniol : $M_G = 154,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse molaire de l'éthanoate de géranyle : $M_{EG} = 196,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ordre de grandeur de la densité d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque : $d_A = 1,0$;
- densité du géraniol : $d_G = 0,89$;
- densité de l'éthanoate de géranyle : $d_{EG} = 0,92$.

1. Étude préliminaire Q1. Nommer le groupe caractéristique entouré sur la représentation topologique du géraniol. Identifier les familles chimiques auxquelles appartiennent le géraniol et l'éthanoate de géranyle.

Q2. Attribuer, en justifiant, le spectre infrarouge représenté sur la figure 1 ci-après à la bonne espèce chimique parmi le géraniol et l'éthanoate de géranyle.

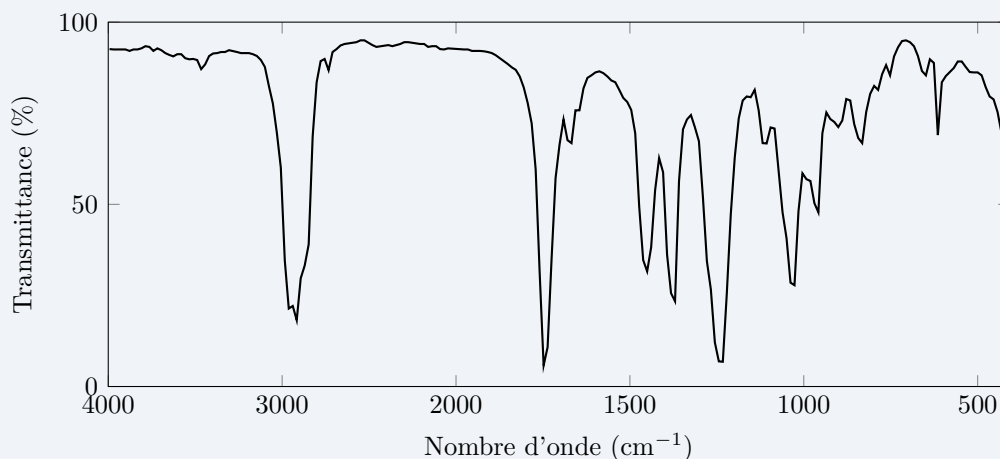
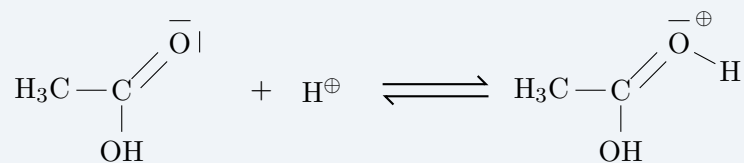


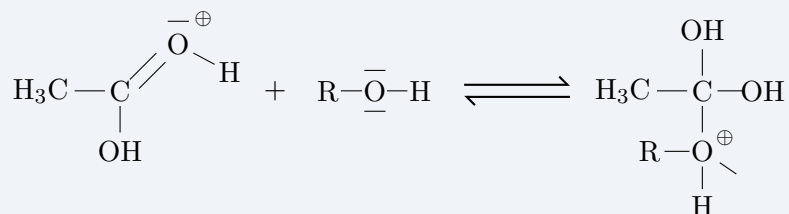
Figure 1. Spectre infrarouge (l'échelle des nombres d'onde est dilatée d'un facteur 2 en dessous de 2000 cm^{-1} , comme sur le sujet)

2. Transformation du géraniol en éthanoate de géranyle L'éthanoate de géranyle peut être synthétisé en faisant réagir du géraniol avec de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Cette transformation chimique, appelée estérification, est lente et non totale. Les étapes du mécanisme réactionnel de cette estérification sont données ci-dessous. Afin de simplifier les écritures, le géraniol est dorénavant noté R-OH et l'éthanoate de géranyle est dorénavant noté $\text{CH}_3\text{COO-R}$ dans toute la suite de l'exercice.

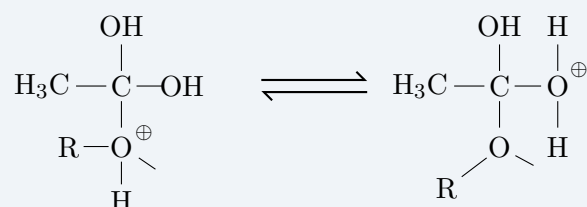
Étape 1 :



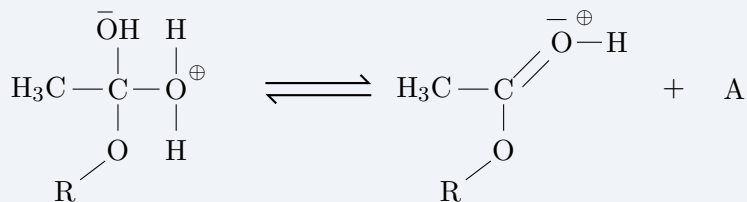
Étape 2 :



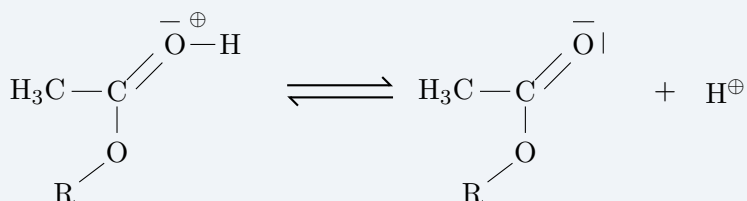
Étape 3 :



Étape 4 :



Étape 5 :



Q3. Rappeler la définition d'un catalyseur puis identifier, en justifiant, l'espèce chimique qui catalyse la réaction d'estérification.

Q4. Représenter sur la figure A2 de l'**annexe à rendre avec la copie** (qui reproduit les étapes 1, 2 et 5 ci-dessus), les flèches courbes expliquant la formation et/ou la rupture des liaisons mises en jeu lors des étapes 1, 2 et 5.

Q5. Donner la formule brute de l'espèce chimique notée A dans l'étape 4 puis écrire l'équation de la réaction d'estérification entre le géraniol et l'acide éthanoïque.

La synthèse de l'éthanoate de géranyle est réalisée en laboratoire avec le protocole expérimental suivant :

- dans un erlenmeyer, surmonté d'un réfrigérant à air, introduire un volume $V_A = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à la concentration $C_A = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi qu'une masse $m_G = 7,7 \text{ g}$ de géraniol pur ;
- ajouter deux gouttes d'acide sulfurique concentré (quantité négligeable devant la quantité d'acide éthanoïque introduit dans l'étape précédente) ;
- chauffer à 55°C au bain-marie pendant deux heures ;
- verser le mélange refroidi dans une ampoule à décanter et séparer la phase aqueuse, qui contient l'acide éthanoïque restant, de la phase organique, qui contient l'éthanoate de géranyle synthétisé et le géraniol restant.

Q6. Indiquer l'intérêt de chauffer le mélange.

Q7. Indiquer, en justifiant, la position relative et le contenu des phases dans l'ampoule à décanter.

Q8. Vérifier par le calcul que l'acide éthanoïque et le géraniol sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

Pour déterminer la quantité d'éthanoate de géranyle formée, on dose l'acide éthanoïque restant dans la phase aqueuse à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie et la courbe obtenue est représentée sur la figure 2.

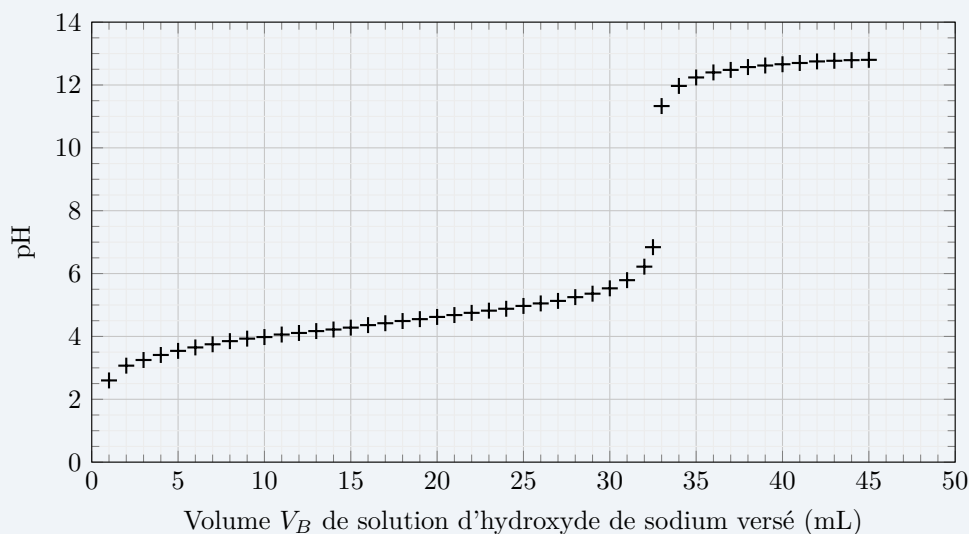


Figure 2. Courbe de titrage de l'acide éthanóïque restant par une solution d'hydroxyde de sodium

Q9. Écrire l'équation de la réaction support du titrage puis, à l'aide de la courbe de titrage, déterminer, en explicitant la démarche, la quantité de matière d'acide éthanóïque restant dans le milieu réactionnel après deux heures de chauffage.

Q10. Déterminer le rendement η de la réaction d'estérification.

3. Utilisation du géraniol en parfumerie Le géraniol fait partie des substances allergènes que l'on retrouve dans les parfums. Une personne peut être exposée sans risque à une dose de géraniol inférieure à 17,75 mg par kg de masse corporelle.

Les informations suivantes sont recueillies sur l'étiquette d'un parfum vendu dans le commerce :

- le parfum contient 0,001 % en masse de géraniol ;
- une pulvérisation contient 0,15 mL de parfum ;
- la densité du parfum est $d = 0,84$.

Q11. Déterminer le nombre maximal de pulvérisations d'un parfum qu'une personne, de masse 65 kg, peut effectuer sans se mettre en danger. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Corrigé

1. Étude préliminaire Q1. Le groupe entouré, $-\text{OH}$ porté par un atome de carbone tétraédrique, est le groupe **hydroxyle**. Le géraniol appartient donc à la famille des **alcools** (alcool primaire : le carbone porteur du groupe hydroxyle n'est lié qu'à un seul autre atome de carbone). L'éthanoate de géranyle possède le groupe $-\text{COO}-$ (un carbone lié à un oxygène par une double liaison et à un second oxygène lui-même lié à un carbone) : c'est un **ester**.

Q2. On lit le spectre de la figure 1 avec la table des données :

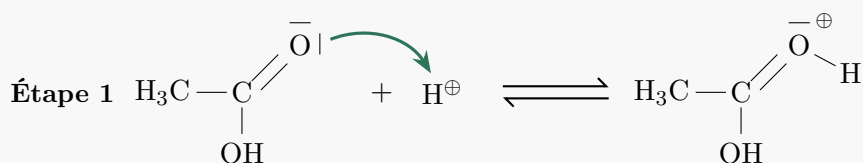
- il n'y a *aucune bande forte et large entre 3200 et 3700 cm^{-1}* : pas de liaison $\text{O}-\text{H}$ d'alcool (ni entre 2500 et 3200 cm^{-1} , pas d'acide carboxylique) ;
- une bande forte et fine vers 1740 cm^{-1} , dans l'intervalle 1700–1800 cm^{-1} : liaison **$\text{C}=\text{O}$** ;
- des bandes moyennes et fines vers 2850–3000 cm^{-1} : liaisons $\text{C}-\text{H}$, présentes dans les deux molécules et donc non discriminantes.

Le géraniol (alcool, sans $\text{C}=\text{O}$) donnerait une bande $\text{O}-\text{H}$ forte et large vers 3300 cm^{-1} et

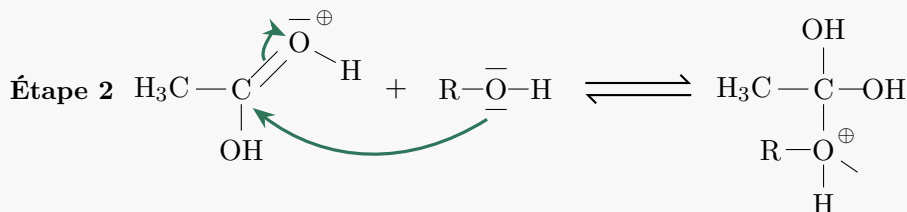
aucune bande vers 1740 cm^{-1} : c'est l'inverse de ce qu'on observe. Le spectre de la figure 1 est donc celui de l'**éthanoate de géranyle** (ester : C=O présent, O-H absent).

2. Transformation du géraniol en éthanoate de géranyle **Q3.** Un **catalyseur** est une espèce chimique qui *accélère* une transformation chimique sans figurer dans l'équation de la réaction ni modifier l'état final : il est *consommé* dans une étape du mécanisme puis *régénéré* dans une étape ultérieure, en quantité inchangée. Dans le mécanisme proposé, l'ion hydrogène H^+ est consommé à l'**étape 1** (protonation de l'acide éthanoïque) et régénéré à l'**étape 5** ; il n'apparaît pas dans le bilan. C'est donc H^+ qui catalyse l'estérification (catalyse homogène) : il est apporté par les « deux gouttes d'acide sulfurique concentré » du protocole.

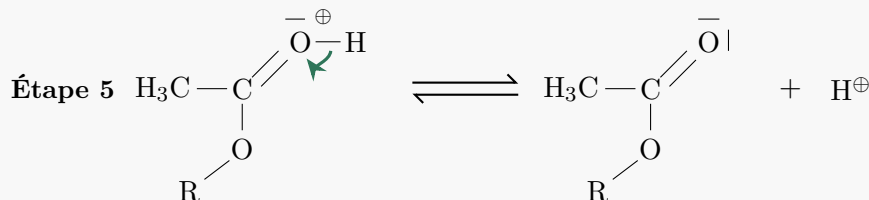
Q4. Une flèche courbe part toujours d'un site donneur de doublet (doublet non liant, doublet d'une liaison) vers un site accepteur (charge + ou δ^+), et représente le déplacement d'un doublet d'électrons.



Étape 1 : un doublet non liant de l'oxygène du groupe carbonyle (site donneur) est cédé à l'ion H^+ (site accepteur) : formation de la liaison O-H, l'oxygène devient O^+ . Une seule flèche, du doublet de O vers H^+ .



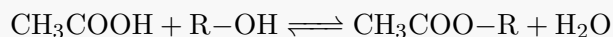
Étape 2 : deux flèches. La première part d'un doublet non liant de l'oxygène du géraniol R-OH (site donneur) vers l'atome de carbone du groupe carbonyle protoné (site accepteur, porteur d'une charge partielle δ^+ renforcée par la charge + voisine) : formation de la liaison C-O, l'oxygène de l'alcool devenant O^+ . La seconde part du doublet de la liaison π de C=O vers l'oxygène O^+ : la double liaison devient simple et l'oxygène retrouve sa neutralité (groupe OH). Le carbone reste tétravalent.



Étape 5 : une flèche part du doublet de la liaison O-H vers l'atome d'oxygène O^+ : la liaison O-H se rompt, le doublet reste sur l'oxygène (qui redevient neutre, avec deux doublets non liants) et l'ion H^+ est libéré, ce qui régénère le catalyseur. *Ce que le correcteur attend* : des flèches qui partent d'un doublet (jamais d'un atome ni d'une charge) et arrivent sur un atome accepteur ou entre deux atomes pour une liaison qui se forme.

Q5. Conservation des éléments et de la charge à l'étape 4 : le réactif contient les atomes $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{R}$ et porte une charge + ; l'ester protoné contient $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{R}$ et porte la charge +.

L'espèce A est donc neutre et de formule brute H_2O : c'est une molécule d'eau (le groupe $-\text{OH}_2^+$ part avec ses deux hydrogènes, le doublet de la liaison C–O restant sur l'oxygène). Le bilan des cinq étapes (l'ion H^+ et les intermédiaires s'éliminent) donne l'équation de l'estérification, réaction non totale (double flèche) :



soit, avec les formules brutes du géraniol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ et de l'ester $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Q6. L'estérification est *lente*. La température est un **facteur cinétique** : chauffer le mélange (ici à 55 °C au bain-marie) augmente la vitesse de la réaction et permet d'atteindre en deux heures un avancement qui demanderait des jours à température ambiante. Le chauffage ne modifie pas l'état final (la réaction est non totale, avec une constante d'équilibre pratiquement indépendante de la température) : il ne sert qu'à aller plus vite. Le réfrigérant à air condense les vapeurs et évite les pertes de matière (montage à reflux).

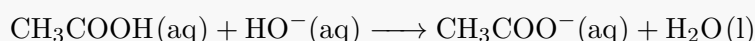
Q7. Le géraniol ($d_G = 0,89$) et l'éthanoate de géranyle ($d_{EG} = 0,92$) sont des espèces organiques peu solubles dans l'eau, de densités toutes deux inférieures à celle de la phase aqueuse ($d_A \approx 1,0$). La **phase organique**, moins dense, se place donc **au-dessus** : elle contient l'éthanoate de géranyle synthétisé et le géraniol restant. La **phase aqueuse**, en dessous, contient l'eau (celle de la solution d'acide et celle formée par la réaction), l'acide éthanoïque restant (très soluble dans l'eau) et l'acide sulfurique.

Q8. Quantités de matière introduites :

$$n_A = C_A V_A = 1,0 \times 50 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad n_G = \frac{m_G}{M_G} = \frac{7,7}{154,25} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

L'équation de l'estérification fait réagir une mole d'acide avec une mole d'alcool (coefficients 1 et 1). Comme $n_A = n_G$, soit $\frac{n_A}{1} = \frac{n_G}{1}$, les deux réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques** : aucun n'est en excès, et la quantité maximale d'ester est $n_{\max} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

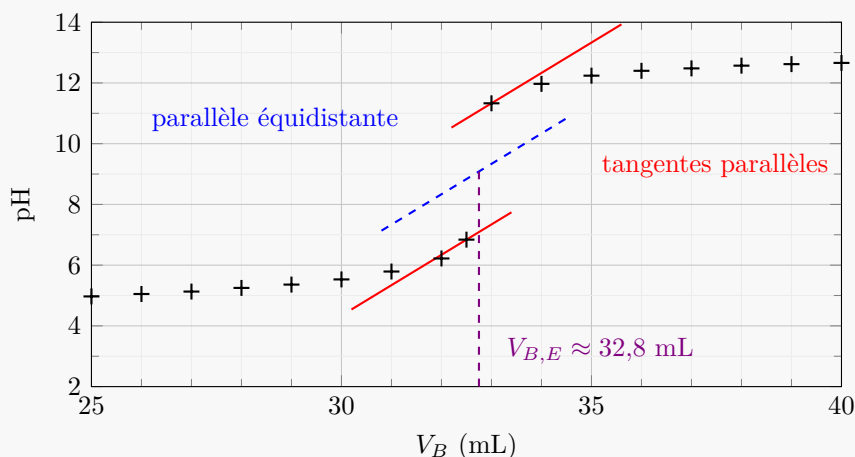
Q9. *Réaction support* : l'acide éthanoïque (acide faible) est titré par l'ion hydroxyde (base forte), réaction acide-base totale et rapide :



Démarche. L'équivalence correspond au saut de pH. Sur la figure 2, le pH passe de 6,8 pour $V_B = 32,5 \text{ mL}$ à 11,3 pour $V_B = 33 \text{ mL}$. Par la méthode des tangentes (deux tangentes parallèles à la courbe de part et d'autre du saut, ici aux points (32,5 ; 6,8) et (33 ; 11,3), puis la parallèle équidistante, dont l'intersection avec la courbe donne l'équivalence), on lit

$$V_{B,E} \approx 32,8 \text{ mL}$$

(une lecture entre 32,5 et 33,0 mL est acceptable ; la méthode de la dérivée, maximum de $\frac{\text{d pH}}{\text{d}V_B}$, conduit au même volume).



Relation à l'équivalence (stœchiométrie 1 :1) : l'acide restant a réagi mole à mole avec les ions hydroxyde versés jusqu'à l'équivalence, $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{restant}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B V_{B,E}$, en supposant que toute la phase aqueuse (qui contient tout l'acide éthanoïque restant) est titrée :

$$n_{A,\text{restant}} = C_B V_{B,E} = 1,0 \times 32,8 \times 10^{-3} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Après deux heures de chauffage, il reste donc environ $3,3 \times 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque sur les $5,0 \times 10^{-2}$ mol introduites. *Ce que le correcteur attend* : l'équation support avec des flèches simples (réaction totale), le volume en litres, et l'énoncé de la démarche de lecture (tangentes ou dérivée).

Q10. D'après l'équation de l'estérification (**Q5**), il se forme une mole d'ester par mole d'acide consommée : la quantité d'éthanoate de géranyle formée est

$$n_{EG} = n_A - n_{A,\text{restant}} = 5,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le rendement est le rapport de la quantité de produit obtenue à la quantité maximale attendue si la réaction était totale ; les réactifs étant en proportions stœchiométriques, $n_{\text{max}} = n_A = 5,0 \times 10^{-2}$ mol :

$$\eta = \frac{n_{EG}}{n_{\text{max}}} = \frac{1,7 \times 10^{-2}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,34 = 34 \text{ \%}.$$

Ce rendement modeste est cohérent avec une estérification *non totale* : l'équilibre est atteint, ou presque, après deux heures, et il est d'autant plus déplacé vers les réactifs que l'acide est introduit en solution aqueuse (l'eau, produit de la réaction, est présente en grand excès dès le départ). Pour l'améliorer, on pourrait utiliser de l'acide éthanoïque pur, un excès d'un réactif ou éliminer l'eau au fur et à mesure.

3. Utilisation du géraniol en parfumerie **Q11.** *Démarche* : on calcule la masse de géraniol tolérée par la personne, puis la masse de géraniol apportée par une pulvérisation, et on fait le quotient.

Masse de géraniol tolérée par une personne de 65 kg :

$$m_{\text{max}} = 17,75 \times 65 = 1,15 \times 10^3 \text{ mg} = 1,15 \text{ g.}$$

Masse de parfum par pulvérisation : la densité donne la masse volumique $\rho = d\rho_{\text{eau}} = 0,84 \times 1,00 = 0,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, donc

$$m_{\text{parfum}} = \rho V = 0,84 \times 0,15 = 0,126 \text{ g.}$$

Masse de géraniol par pulvérisation : $0,001 \text{ } \%$ = $1,0 \times 10^{-5}$ en masse, donc

$$m_{\text{ raniol}} = 0,126 \times 1,0 \times 10^{-5} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ g} = 1,26 \text{ } \mu\text{g}.$$

Nombre maximal de pulvérisations :

$$N = \frac{m_{\text{max}}}{m_{\text{ raniol}}} = \frac{1,15}{1,26 \times 10^{-6}} = 9,1 \times 10^5.$$

Une personne de 65 kg pourrait donc s'exposer à environ 9×10^5 **pulvérisations** (près d'un million) avant d'atteindre la dose limite (les données à deux chiffres significatifs, 0,15 mL et 0,84, ne justifient pas plus de précision).

Commentaire. Ce nombre est sans commune mesure avec un usage réel (quelques pulvérisations par jour :   raison de dix par jour, il faudrait environ 250 ans) : avec cette teneur, ce parfum ne présente aucun danger lié au géraniol pour une personne non allergique. La mention sur l'étiquette relève de l'obligation d'information sur les allergènes (au-delà de 0,001 % dans les produits non rincés), non d'un risque toxique ; une personne déjà sensibilisée peut en revanche réagir à des doses bien plus faibles. *Ce que le correcteur attend* : la conversion du pourcentage massique ($0,001 \text{ } \%$ = 10^{-5} , et non 10^{-3}), le passage du volume à la masse par la densité, et une conclusion argumentée.