

EXERCICE I - DE LA CITRONNELLE DES INDES À L'ÉPOXYCITRAL (4 points)

L'époxycitral, qui possède une odeur citronnée, est utilisé pour lutter contre les mites. La chimiste Anna Cunningham et ses collaborateurs californiens ont proposé en 2011 une voie de synthèse simple et respectueuse de l'environnement pour produire l'époxycitral à partir du citral extrait de la citronnelle des Indes.

La citronnelle des Indes est une plante tropicale originaire du sud-est asiatique. Son huile essentielle est un mélange homogène contenant principalement du citral et du myrcène.



Citronnelle et son huile essentielle

D'après <https://revelessence.com/blog/citronnelle>

L'objectif de cet exercice est d'examiner deux parties de cette synthèse de l'époxycitral :

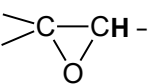
- l'obtention du citral à partir des feuilles de citronnelle des Indes ;
- la synthèse de l'époxycitral à partir du citral.

Données :

- caractéristiques de quelques espèces chimiques à la pression atmosphérique :

	Formule brute	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹) à 20 °C	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau
Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0,89	229	très faible
Myrcène	C ₁₀ H ₁₆	136	0,79	167	très faible
Époxycitral	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	1,00	227	très faible

- le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ appartient au couple acide/base H₂O₂(aq) / HO₂⁻(aq) de pK_A égal à 11,7 à 20 °C ;
- table simplifiée des déplacements chimiques en spectroscopie RMN du proton ¹H :

Environnement des protons ¹ H	Déplacement chimique δ du proton ¹ H (ppm)
-CH ₃	0,8 - 1,5
-CH ₂ -CH ₂ -	0,8 - 2,5
	3 - 3,5
	4,5 - 6
	9 - 10

1. Obtention du citral à partir des feuilles de citronnelle des Indes

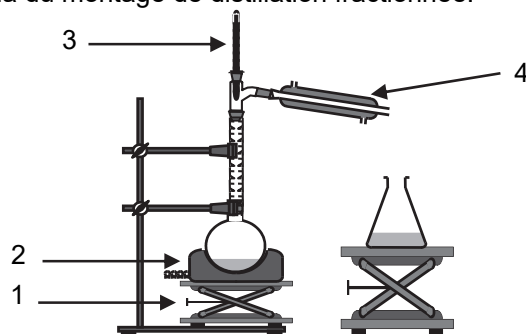
L'huile essentielle de citronnelle des Indes est obtenue par hydrodistillation des feuilles de cette plante. On récupère un mélange hétérogène d'eau et d'huile essentielle de citronnelle. L'huile essentielle de citronnelle est considérée comme un mélange homogène de citral et de myrcène.

Les deux phases de ce mélange hétérogène sont versées dans une ampoule à décanter.

1.1. Schématiser l'ampoule à décanter et indiquer, en justifiant, les deux phases présentes et leur composition.

On recueille l'huile essentielle et on réalise une distillation fractionnée de cette phase organique recueillie, ce qui permet de séparer le citral du myrcène.

On donne ci-dessous le schéma du montage de distillation fractionnée.



1.2. Nommer les éléments du montage numérotés de 1 à 4.

1.3. Expliquer le rôle des éléments 1 et 4 du montage.

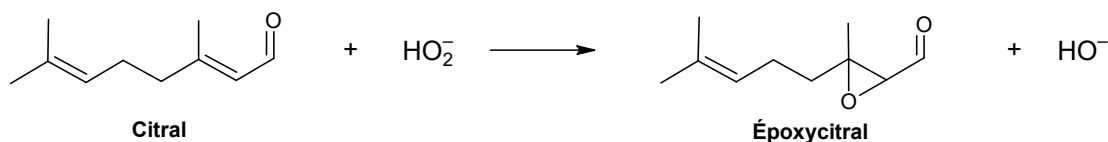
1.4. Identifier, en justifiant, l'espèce chimique recueillie en premier dans l'erenmeyer.

2. Synthèse de l'époxycitral

Le protocole simplifié de la synthèse de l'époxycitral est décrit ci-dessous :

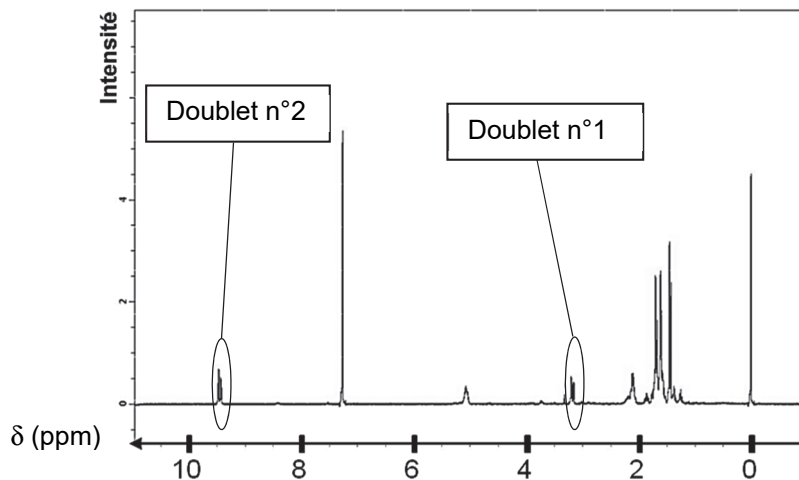
- placer un erlenmeyer dans un bain d'eau glacée. Ajouter successivement :
 - $V_C = 1,0$ mL de citral ;
 - $V_H = 2,0$ mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, $H_2O_2(aq)$, de concentration molaire $c = 9,8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$;
 - 7 mL de méthanol (solvant) ;
 - une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium introduite en excès.
- agiter pendant 10 min. Enlever l'erenmeyer du bain d'eau glacée ;
- ajouter 5 mL d'eau distillée et 15 mL d'éther éthylique pour extraire le produit formé ;
- séparer la phase organique de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter ;
- sécher la phase organique, puis évaporer le solvant sous la hotte ;
- réaliser un spectre RMN du proton du produit formé.

L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



2.1. Indiquer pourquoi il est nécessaire que le milieu réactionnel soit très basique, avec un pH proche de 14, pour réaliser la synthèse de l'époxycitral.

Le spectre RMN du proton du produit obtenu est reproduit ci-après :



Spectre RMN du proton de l'époxycitral (d'après les données d'Anna Cunningham)

2.2. Représenter la formule semi-développée de l'époxycitral.

2.3. Attribuer, en justifiant avec deux arguments, les doublets n°1 et n°2 du spectre RMN aux groupes de protons équivalents de la molécule d'époxycitral.

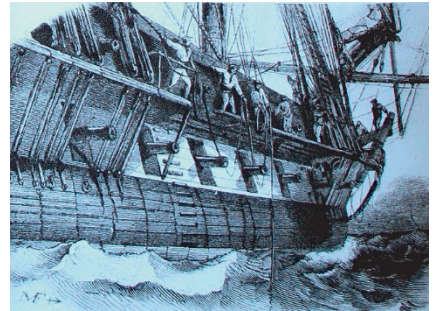
On obtient après séchage et évaporation du solvant une masse $m_e = 0,95$ g d'époxycitral.

2.4. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse effectuée sachant que les ions HO_2^- sont en excès dans le mélange réactionnel.

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.

EXERCICE II - MESURER LA PROFONDEUR DE L'EAU (11 points)

La connaissance du relief du fond des eaux est indispensable dans des domaines variés : géologie, navigation, pêche, activité pétrolière, pose de câbles sous-marins, etc. Cet exercice s'intéresse à trois méthodes employées pour cartographier le fond des océans.



*Sondage à main sur une frégate, gravure de L. MOREL-FATIO, 1844
Histoire de la Marine française illustrée*

1. Sondage à main

Le sondage à main est réalisé par un marin sur un bateau. Un lest* est attaché à l'extrémité d'une corde graduée ; il est ensuite jeté par-dessus bord. La mesure de la profondeur de l'eau est obtenue en estimant la longueur de la corde lorsque le marin sent que le lest touche le fond de l'eau.

* *lest* : objet massif servant à alourdir un système.

Pour illustrer le principe du sondage à main, une expérience, schématisée sur la figure 1, est réalisée au laboratoire.

Un lest de masse $m = 100 \text{ g}$ est attaché à une corde peu extensible de longueur L_1 et de masse négligeable. Un capteur mesure la valeur de la tension $\vec{T}$ qu'exerce la corde sur le lest. Lorsque la corde n'est pas tendue, la tension est nulle. Une série de mesures avec des cordes de plus en plus longues est réalisée. Pour une longueur donnée, la mesure est effectuée quand le lest est immobile. Pour les premières mesures, le lest est hors de l'eau.

L'étude est conduite dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen. Les actions exercées par l'air sont négligées.

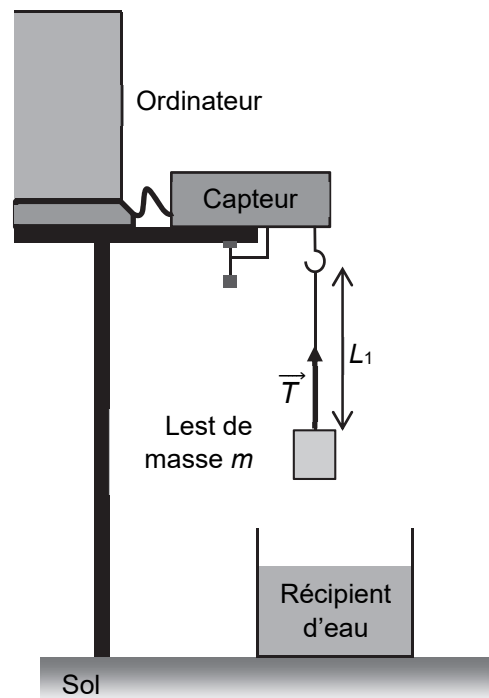


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental

Les résultats de l'expérience complète (lest en dehors de l'eau puis dans l'eau) sont reproduits sur la figure 2 ci-après. Les coordonnées de quelques points (longueur de la corde en cm ; tension de la corde en mN) sont données entre parenthèses.

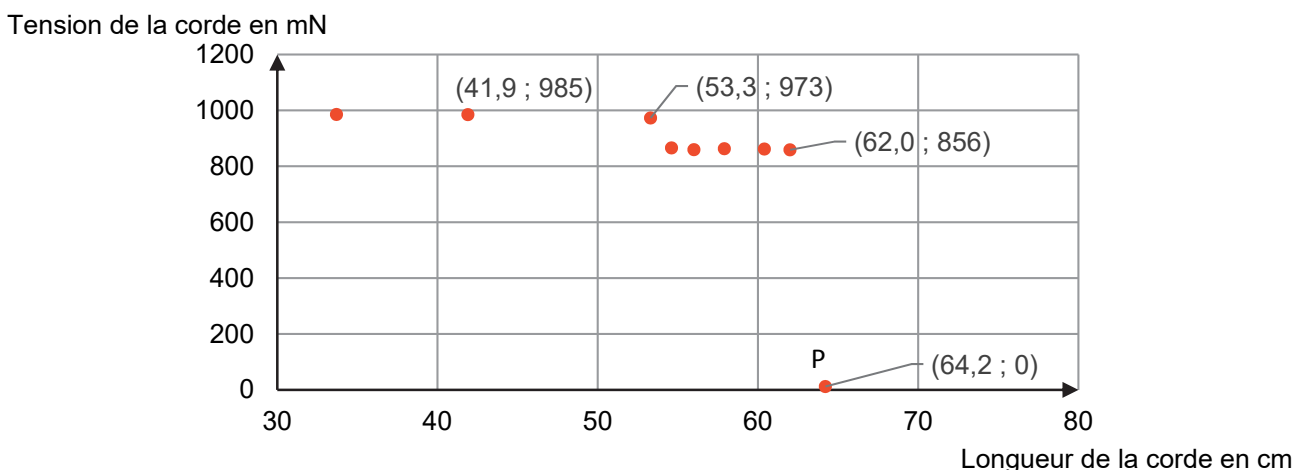


Figure 2. Représentation graphique de la valeur de la tension de la corde en fonction de sa longueur

Données :

- intensité du champ de pesanteur terrestre : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$;
- tout corps immergé dans un fluide subit de la part du fluide une action modélisée par une force $\vec{F}_A$ verticale, dirigée vers le haut et appelée poussée d'Archimède.
L'expression de sa norme est donnée par la relation : $F_A = \rho_{\text{fluide}} \times V_{\text{immergé}} \times g$ où $V_{\text{immergé}}$ est le volume de la partie du corps immergé et ρ_{fluide} est la masse volumique du fluide ;
- masse du lest : $m = 100 \text{ g}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- masse volumique du plomb : $\rho_{\text{plomb}} = 1,14 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.1. Étude du système en dehors de l'eau

On considère la situation de la figure 1 dans laquelle le lest n'est pas encore plongé dans l'eau, la corde est tendue.

1.1.1. Effectuer le bilan des forces extérieures qui s'exercent sur le lest.

1.1.2. À l'aide d'une des lois de Newton, déterminer la valeur de la norme de la tension de la corde. Indiquer si la valeur mesurée par le capteur lors de cette première mesure est cohérente avec ce résultat.

1.1.3. Exploiter les résultats expérimentaux de la figure 2 pour estimer la valeur de la longueur de la corde pour laquelle le lest touche la surface de l'eau.

1.2. Étude du système dans l'eau

On étudie désormais la situation pour laquelle le lest est intégralement placé sous la surface de l'eau sans reposer sur le fond.

1.2.1. Indiquer à quelle nouvelle force le lest est maintenant soumis.

1.2.2. Exploiter les résultats expérimentaux de la figure 2 pour déterminer la valeur de cette nouvelle force. Déterminer la valeur du volume du lest et en déduire si le lest est entièrement constitué de plomb ou non.

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

1.2.3. Quelle est la situation représentée par le point P présent sur la figure 2 ? Justifier.

1.2.4. Estimer la valeur de la profondeur h de l'eau.

2. Sondage avec un sonar

Pour sonder le fond marin, on utilise un sonar composé d'un émetteur à ultrasons E, situé à égale distance de deux récepteurs R_1 et R_2 . Ce sonar est incliné d'un angle α par rapport à la verticale (voir figure 3).

L'émetteur émet des salves ultrasonores qui se propagent vers le fond marin qui les renvoie dans toutes les directions.

Les récepteurs R_1 et R_2 du sonar reçoivent les signaux issus du fond marin. Les ondes ultrasonores diffusées par les points A, B et C sont reçues par les récepteurs R_1 et R_2 à des dates différentes. On cherche à comprendre comment le sonar distingue les signaux issus du point B, qui est à égale distance des récepteurs R_1 et R_2 , des signaux issus d'autres positions du fond marin (voir figure 4).

Donnée :

- valeur supposée constante de la célérité des ondes ultrasonores dans l'eau : $v = 1,53 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

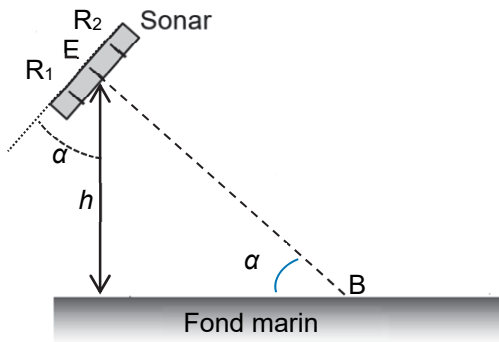


Figure 3. Géométrie du dispositif

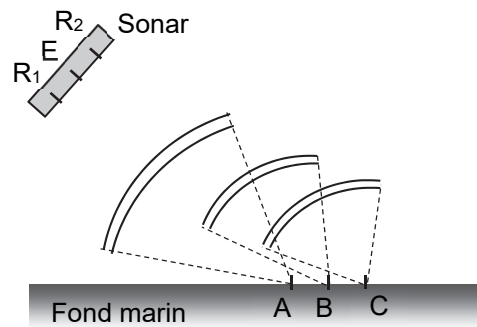
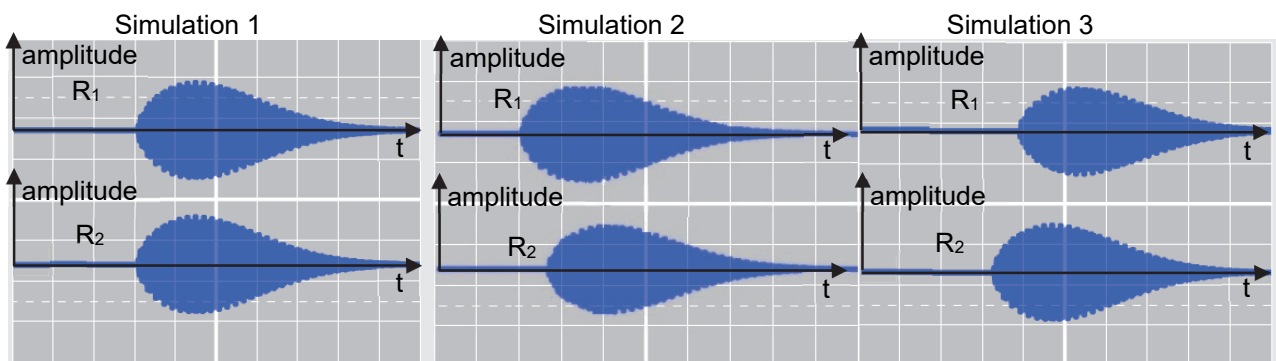


Figure 4. Propagation des échos vers le sonar

On représente ci-dessous, sans aucun souci d'échelle, la simulation des signaux reçus au cours du temps par les récepteurs R_1 et R_2 .



2.1. Associer une simulation à chacun des points A, B et C du fond marin. Justifier.

Le sonar mesure avec précision la valeur de la durée qui sépare l'émission des ultrasons et la réception des échos issus du point B : $\Delta t_s = 27,7$ ms. Le sonar est incliné par rapport à la verticale de l'angle $\alpha = 30^\circ$.

2.2. En déduire la valeur de la profondeur h du fond de l'eau sous le sonar. Les distances EB, R_1B et R_2B sont considérées comme étant égales.

3. Sondage avec LIDAR (Light Detection And Ranging)

Un LIDAR est un appareil qui fonctionne sur le même principe que les sonars en employant des ondes électromagnétiques. Une brève onde électromagnétique est émise par le LIDAR en direction d'un obstacle et l'appareil mesure la durée Δt au bout de laquelle l'écho lui revient.

Un LIDAR est placé dans un avion qui survole une zone à étudier, il émet des signaux électromagnétiques, une partie de ces signaux est réfléchi par la surface de l'eau, une autre partie est réfléchi par le fond marin.

La valeur de la célérité c , dans le vide, des ondes électromagnétiques est supposée connue des candidats.

3.1. Étude des ondes électromagnétiques employées

Le LIDAR est équipé d'un LASER qui émet des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde dans le vide est $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$.

3.1.1. Dans quel domaine du spectre électromagnétique ces ondes sont-elles situées ? Justifier.

Tous les rayonnements ne se propagent pas de manière équivalente dans l'eau. L'« absorption par cm d'eau » d'une onde électromagnétique indique la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par centimètre parcouru dans l'eau par l'onde électromagnétique (figure 5).

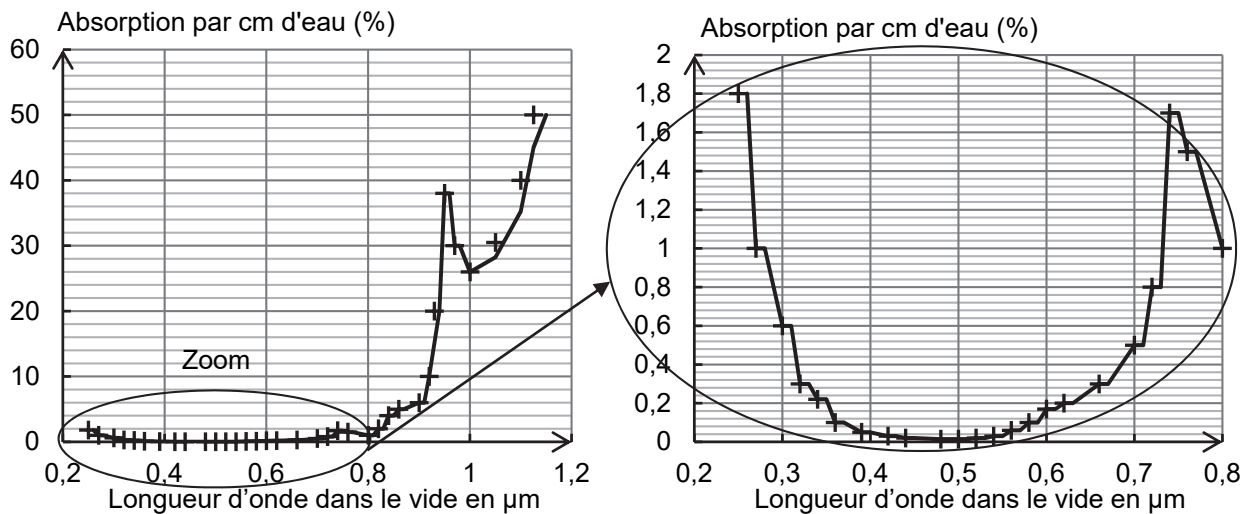


Figure 5. Absorption par cm d'eau en fonction de la longueur d'onde dans le vide
d'après les travaux de F. Sogandares, E. Fry et R. Pope, *Optics*

3.1.2. Déterminer si le rayonnement électromagnétique produit par le LASER est approprié pour détecter le fond marin. Justifier.

3.1.3. Des dispositifs permettent soit de doubler soit de tripler la fréquence des ondes électromagnétiques. Déterminer s'il est plus approprié de doubler ou de tripler la fréquence du rayonnement émis par le LASER pour détecter le fond marin. Justifier.

3.2. Exploitation des données recueillies par le LIDAR

Pour le domaine de longueur d'onde utilisé par le LIDAR, la célérité d'une onde électromagnétique dans l'eau à une température de 20 °C vaut $2,26 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Au cours d'un vol au-dessus de l'eau, le capteur LIDAR placé dans l'avion émet un signal dont il capte deux échos après des durées $\Delta t_1 = 2,67 \mu\text{s}$ et $\Delta t_2 = 3,04 \mu\text{s}$.

Déterminer les valeurs de la hauteur de vol de l'avion au-dessus de l'eau et de la profondeur de l'eau survolée.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.

La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.

Un liquide d'entretien de canalisation est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$), dans laquelle on dissout un colorant et un gaz. Ce gaz est l'ammoniac NH_3 dont le pourcentage massique dans la solution est compris entre 0,1 % et 0,5 % pour une bouteille neuve de ce produit ménager.

L'ammoniac est assez volatil et s'échappe, sous forme de gaz, de la solution dès que la bouteille est ouverte ; l'odeur désagréable qui en résulte permet d'alerter les usagers lors de l'utilisation de ce produit ménager. Ainsi la concentration en ammoniac dans la solution évolue lorsque la bouteille est ouverte.

L'objectif de cet exercice est de déterminer le pourcentage massique d'ammoniac du liquide d'entretien de canalisation contenu dans une bouteille qui a déjà été ouverte.

Données :

- Dans les conditions usuelles de température et de pression, l'ammoniac est un gaz ;
- La solubilité de l'ammoniac dans l'eau diminue lorsque la température augmente ;
- L'ammoniac en solution dans l'eau est une base (couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$) ;
- Le pourcentage massique d'une espèce chimique dans un échantillon est égal au quotient de la masse de cette espèce dans l'échantillon par la masse totale de l'échantillon ;
- Une solution aqueuse neutre ou acide contenant du bleu de thymol est de couleur jaune ; une solution aqueuse basique contenant du bleu de thymol est de couleur bleue ;
- L'expression littérale de la conductivité σ d'une solution en fonction des concentrations molaires $[X_i]$ des ions présents et des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion X_i est : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$
- Conductivités molaires ioniques λ_i de quelques ions à 25°C :

Ion	H_3O^+	Cl^-	NH_4^+
λ_i (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35,5	7,6	7,3

- Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

1. Extraction de l'ammoniac du liquide d'entretien de canalisation

Pour extraire l'ammoniac contenu dans le liquide d'entretien de canalisation, le protocole suivant est mis en œuvre :

- Prélever 10,0 mL du liquide d'entretien de canalisation à l'aide d'une pipette jaugée ;
- Introduire le volume prélevé dans un ballon ;
- Réaliser sous la hotte le montage schématisé ci-après (figure 1) ;
- Recueillir le gaz extrait, qui contient de l'ammoniac, dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau distillée ; la solution obtenue, contenant l'ammoniac extrait, est notée S ;
- Au bout d'une heure, remplacer l'erlenmeyer par un tube à essais rempli d'eau distillée contenant du bleu de thymol et s'assurer que la solution dans le tube à essais reste de couleur jaune.

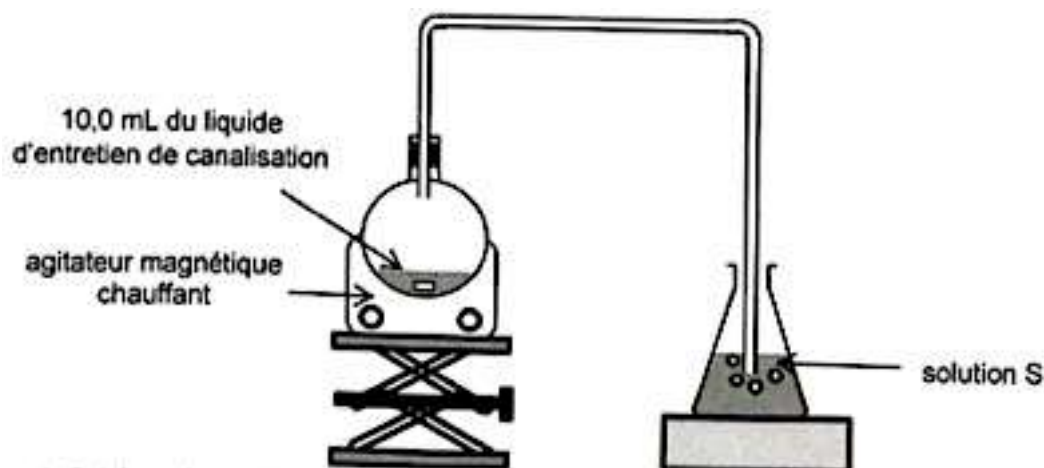


Figure 1 : Schéma du montage expérimental d'extraction de l'ammoniac contenu dans le liquide d'entretien de canalisation

1.1. Indiquer le rôle du chauffage dans ce protocole d'extraction de l'ammoniac.

1.2. Expliquer pourquoi le test au bleu de thymol permet de faire l'hypothèse que tout l'ammoniac contenu dans les 10,0 mL de liquide d'entretien de canalisation a bien été recueilli dans l'erlenmeyer.

2. Détermination de la masse volumique du liquide d'entretien

On réalise l'expérience suivante :

- Placer une fiole jaugée de volume 200,0 mL vide sur une balance et réaliser la tare ;
- Remplir cette fiole de liquide d'entretien jusqu'au trait de jauge ;
- Peser la fiole remplie.

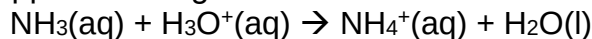
On relève une masse de 220,4 g.

En déduire la masse volumique de l'échantillon de liquide d'entretien de canalisation prélevé.

3. Titration de l'ammoniac

On réalise le titrage suivi par conductimétrie de la totalité de la solution S (100 mL) recueillie dans l'erenmeyer par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



On donne ci-dessous l'évolution de la conductivité σ , à 25°C, de la solution contenue dans le becher en fonction du volume de solution titrante versée.

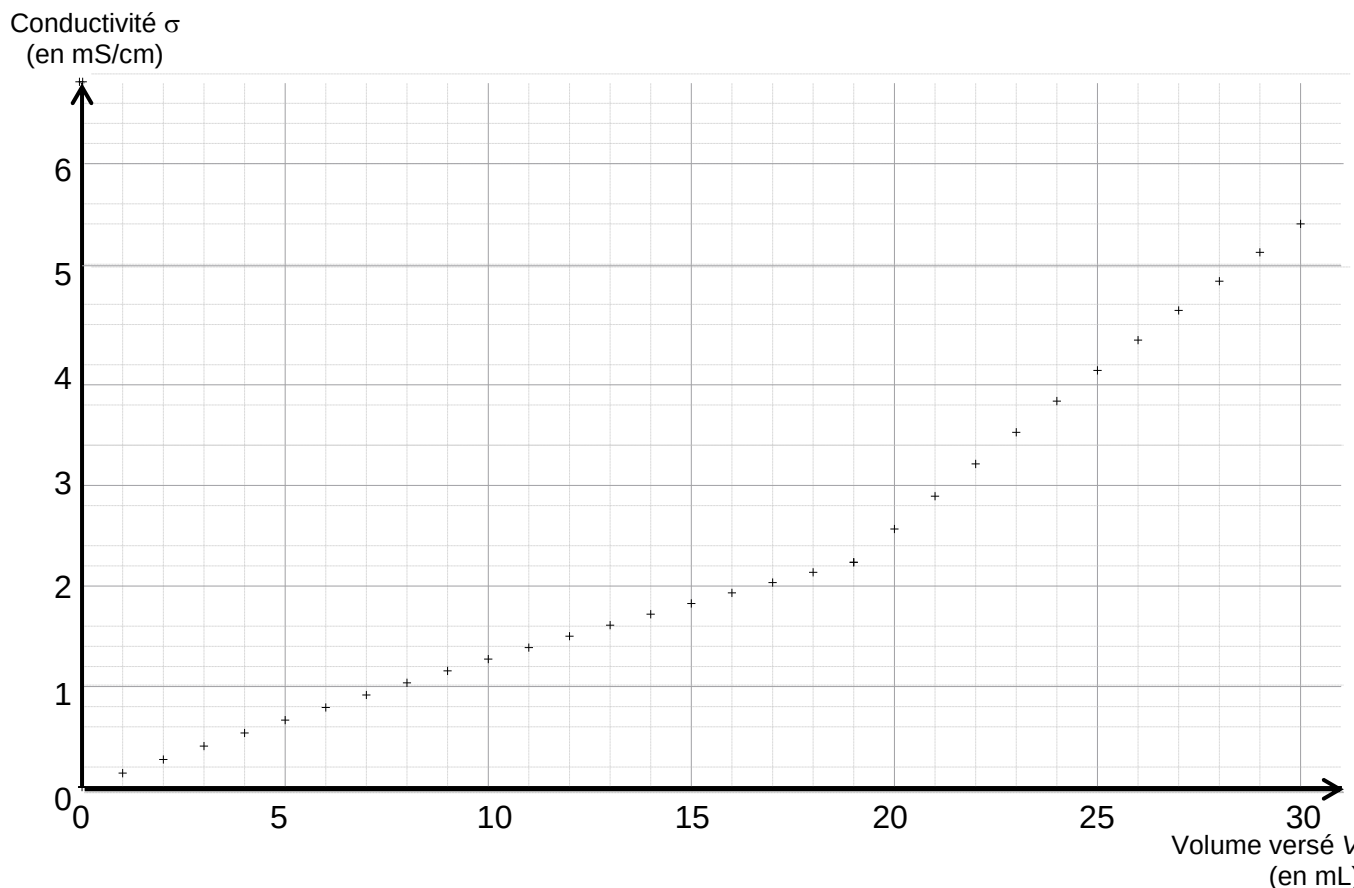


Figure 2 : Évolution de la conductivité σ en fonction du volume V de la solution titrante versée

3.1. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce titrage conductimétrique.

3.2. Justifier que la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.

3.3. Au cours du titrage, la conductivité de la solution évolue. Justifier l'allure de son évolution avant et après l'équivalence.

3.4. Déterminer le pourcentage massique d'ammoniac contenu dans la bouteille de liquide d'entretien de canalisation. 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.