

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2025

PHYSIQUE-CHIMIE

(Classes de terminale voie générale spécialité physique-chimie)

Durée : 5 heures

*L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire « type collège » est autorisé.*

Consignes aux candidats

- Ne pas utiliser d'encre claire
- N'utiliser ni colle, ni agrafe
- Ne joindre aucun brouillon
- Ne pas composer dans la marge
- Numéroté chaque page en bas à droite (numéro de page / nombre total de pages)
- Sur chaque copie, renseigner l'en-tête + l'identification du concours :

Concours / Examen : CGL Epreuve : Physique-chimie Matière : PHCH Session : 2025

Tournez la page S.V.P.

Les nez artificiels : au carrefour des sciences

Les nez et langues artificielles font leur apparition depuis quelques années dans les laboratoires. Les nez sont apparus dans le monde de la parfumerie afin de créer de nouvelles senteurs, notamment pour tenter de reproduire celles des plantes et des fleurs pour les intégrer aux parfums.



Figure 1: Dans le laboratoire de Givaudan, l'orgue à parfums accueille plus de 500 ingrédients synthétiques ou naturels (Photo : Usine Nouvelle).

Loin de venir supplanter le rôle des véritables nez parfumeurs, artistes reconnus des mélanges de senteurs, les nez artificiels ont vu leur technologie évoluer.

D'abord constitués d'appareils encombrants qui permettaient d'analyser la structure chimique et la quantité de molécules s'échappant d'une fleur, ils sont maintenant portatifs grâce aux évolutions technologiques de l'analyse spectrométrique de masse. Ils sont devenus véritablement électroniques une fois dotés de capteurs constitués de matériaux sensibles à des variations de masse de type électrique et optique.

La course aux nez ne s'arrête pas là, inspirée par les recherches de pointes et motivée par leurs applications innombrables dans les secteurs de la parfumerie, des arômes, de la santé, de l'environnement, de l'armée¹... les nouveaux nez se perfectionnent encore et intègrent depuis peu de véritables capteurs biologiques, reliés à des transducteurs opto-électroniques, puis à de l'intelligence artificielle permettant de lier des senteurs à des sentiments humains.

Il est fascinant de voir qu'à l'heure actuelle tous ces nez coexistent et trouvent encore chacun leur place en recherche et développement. Les dernières applications testées pour détecter certains cancers par analyse des composés volatils dégagés par le patient augurent de nouveaux progrès dans le domaine de la médecine².

Ce sujet propose trois parties **totale**ment indépendantes permettant d'aborder certains aspects de ces nouvelles technologies :

- **Partie 1** : Les premiers nez électroniques et quelques applications.
- **Partie 2** : La synthèse de molécules odorantes découvertes par les nez.
- **Partie 3** : Les futurs nez et leur principe de fonctionnement : la méthode optique.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de réflexion doivent être consignées par le candidat sur sa copie ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées.

¹ J.W. Gardner, J. Yinon and Division, N.S.A., *Electronic noses & sensors for the detection of explosives*, 2004: Springer, ISBN: 1402023170

² A.D. Wilson, M. Baietto, *Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications*. Sensors, 2011, 11(1), 1105-1176

Données

12 principes de la chimie verte :

1. **Prévention** : Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.
2. **Économie d'atomes** : Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.
3. **Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses** : Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. **Conception de produits chimiques plus sûrs** : Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.
5. **Solvants et auxiliaires moins polluants** : Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.
6. **Recherche du rendement énergétique** : La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. **Utilisation de ressources renouvelables** : Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.
8. **Réduction du nombre de dérivés** : Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs / déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.
9. **Catalyse** : L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.
10. **Conception de produits en vue de leur dégradation** : Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.
11. **Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution** : Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.
12. **Une chimie fondamentalement plus fiable** : Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies³.

Électronégativités de Pauling :

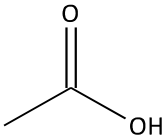
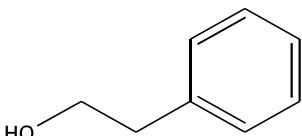
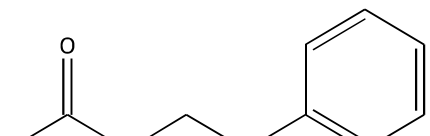
C	H	O
2,55	2,2	3,44

Couple acide/base :

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: pKa= 4,8

³ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.

Quelques caractéristiques de molécules :

Nom	Acide éthanoïque	2-phényléthanol	Acétate de 2-phényléthyle
Représentation topologique			
Formule brute	C ₂ H ₄ O ₂	C ₈ H ₁₀ O	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Solubilité dans l'eau	Totale	Faible	Très faible
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	60,0	122,2	164,2
Densité	1,049	1,017	1,032
Prix au litre en euros (source : Sigma-Aldrich 2024)	22	85	136
Température d'ébullition (°C)	118	220	232

Données Infra-rouges :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500-3700	Forte, fine
O-H alcool lié	3200-3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500-3200	Forte à moyenne, large
C _{tri} -H	3000-3100	Moyenne
C _{tét} -H	2800-3000	Forte
C=O ester	1700-1740	Forte
C=O aldéhyde	1650-1730	Forte
C=O acide	1680-1710	Forte
C-O ester	1300-1050	Moyenne
C-O acide	1190-1075	Forte
C-O alcool	1150-1050	Variable

C_{tri} : Carbone trigonal, relié à 3 atomes voisins

C_{tét} : Carbone tétragonal, relié à 4 atomes voisins

Particules élémentaires, quelques valeurs :

Charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{C}$

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{kg}$

Masse d'un proton : $m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{kg}$

Approximation mathématique :

Lorsque $x \ll 1$, on peut approximer la fonction $x \mapsto \frac{1}{1-x}$ par la fonction $x \mapsto 1 + x$. On écrira $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$.

Abréviations :

Une partie par million est abrégé : 1 ppm

Une partie par milliard est abrégé : 1 ppb

Partie 1 – Les premiers nez électroniques et quelques applications

L'objectif de cette partie est d'étudier les principaux éléments constituant les premières générations de nez électroniques issus de l'industrie de la parfumerie, ainsi que leur principe de fonctionnement.

1.1. Extraction du parfum d'une rose : Distillation vs Head-Space

Depuis l'Antiquité la plupart des parfums étaient issus de l'extraction directe des fleurs et des plantes : d'abord par combustion de matières odorantes naturelles (myrrhe, encens), puis par macération de fleurs ou de graines. La distillation à l'alambic fit son apparition et à la Renaissance l'industrie des parfums prit son essor en France, dans la ville de Grasse où l'enfleurage permettait d'extraire à froid les fleurs de jasmin, de rose... puis la production d'éthanol a ensuite été valorisée en stabilisant des extraits de ces pommades.

Dès le XIX^{ème} siècle, le parfum devint un produit de grande consommation où l'essor de la chimie de synthèse remplaça rapidement les produits d'extraction naturelle.

1.1.1. Étude de la distillation de la rose de Damas⁴

D'après la huitième édition de la Pharmacopée française, les huiles essentielles sont « des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation ».

L'hydrodistillation de la rose avec un alambic distillateur⁵ (Figure 2) permet d'obtenir 1 kg d'huile essentielle pour 3 à 5 tonnes de pétales⁶.

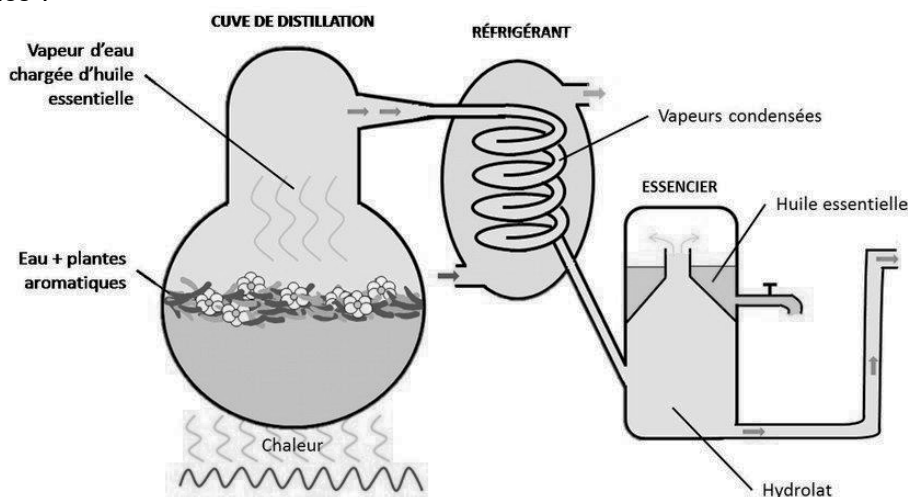


Figure 2 : Schéma d'hydrodistillation⁵

Pour ensuite séparer l'huile essentielle encore présente dans l'hydrolat obtenu, mélange d'eau et d'huile essentielle, on doit effectuer une extraction liquide-liquide.

Le Tableau 1 fournit des données de densités et de solubilités utiles pour réaliser cette extraction à l'aide d'un solvant.

	Eau	Hexane	Éthanol	Huile essentielle de rose
Formule semi-développée	H ₂ O	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -OH	
Densité	1	0,66	0,79	0,86
Solubilité dans l'eau	x	nulle	totale	faible
Solubilité dans l'hexane	nulle	x	totale	importante
Solubilité dans l'éthanol	totale	totale	x	importante

Tableau 1 : Densité et solubilité des espèces chimiques

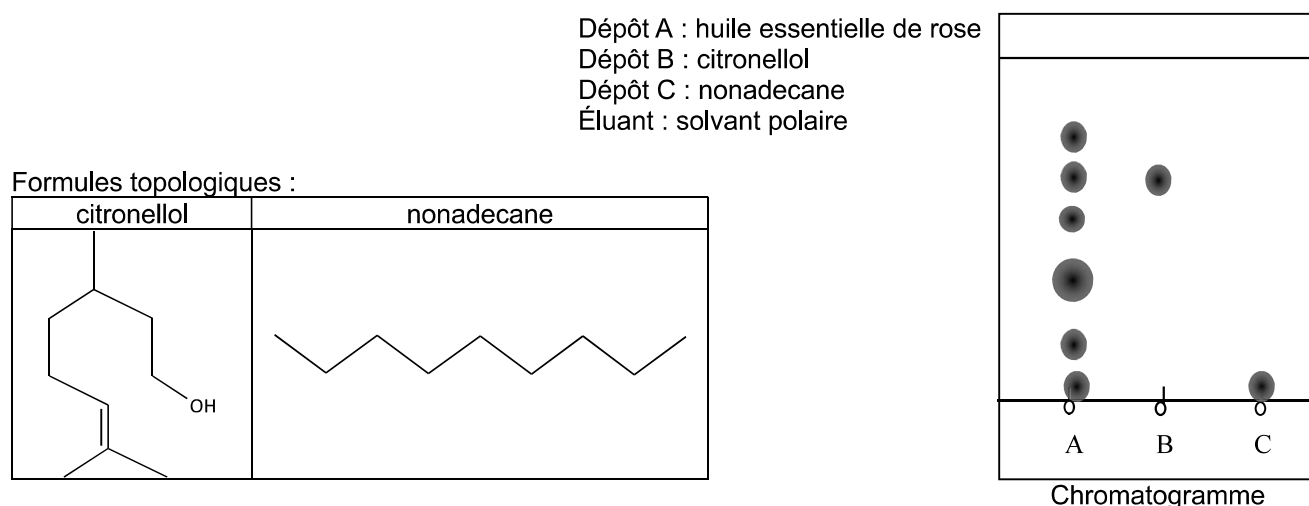
⁴ E. Sabri, H. Baydar, *Variation in Scent Compounds of Oil-Bearing Rose (Rosa damascena Mill.) Produced by Headspace Solid Phase Microextraction, Hydrodistillation and Solvent Extraction*, Records of Natural Products, 2016, 10, 555-565

⁵ C. Labadie, *Thèse de doctorat, Analyse fine et stabilisation des hydrolats de rose et de fleur d'oranger*, 2015

⁶ L. Saint-Lary, *Thèse de doctorat, Évaluation de l'approche métabolomique pour l'authentification des extraits naturels utilisés dans le secteur arômes et parfums*, Université Nice Sophia Antipolis, 2015

1. En vous appuyant sur le Tableau 1, indiquer en justifiant le solvant à choisir pour extraire l'huile essentielle de rose de l'hydrolat obtenu.
2. Rédiger un protocole simple pour réaliser l'extraction de l'huile essentielle de rose contenu dans un volume de 50 mL d'hydrolat dans un laboratoire de chimie de lycée.
3. Donner le schéma de Lewis de l'éthanol et expliquer pourquoi il est soluble dans l'eau.

Une chromatographie sur couche mince (CCM) permet d'identifier certains composés de l'huile essentielle. On réalise une CCM de l'huile essentielle obtenue avec un éluant polaire. On obtient le chromatogramme représenté ci-dessous :



4. Interpréter le chromatogramme obtenu.
5. Expliquer les différences de migration des dépôts B et C.

1.1.2. Head-Space et premiers nez électroniques

Le head-space est le nom donné à l'air parfumé entourant le végétal. Pour le capturer, une cloche de verre est placée sur l'élément naturel (feuille, fleur, fruit). Cette cloche est ensuite parcourue par un gaz neutre qui va se charger des molécules odorantes.

Les premiers nez électroniques utilisés en parfumerie, et toujours performants aujourd'hui, couplent trois techniques « HS-CPG-MS » : un head-space (HS) dirige les extraits vers un système d'analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG) puis vers un spectromètre de masse (MS). Ainsi les molécules sont captées, avant d'être analysées afin de déterminer leur proportion et leurs formules chimiques.

La CPG permet de séparer les composés de manière plus précise que la CCM. Les échantillons sont vaporisés à l'entrée d'une colonne capillaire et un gaz permet d'éluer les molécules jusqu'au détecteur. La Figure 3 ci-après donne le schéma simplifié de l'appareil utilisé.

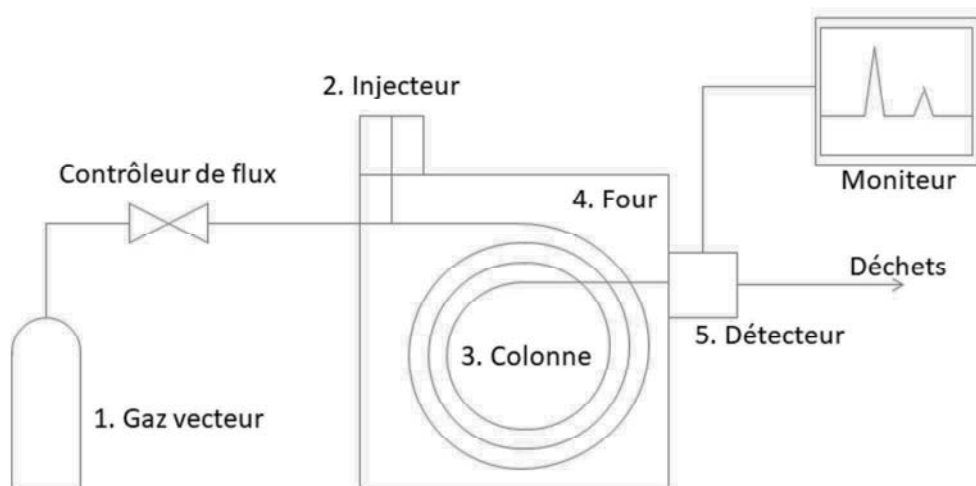


Figure 3 : Schéma simplifié d'une analyse CPG (Wikipédia, Gas Chromatography)

Lors de la réalisation d'une CCM, les composés sont séparés par différences de polarité entre le composé, la phase fixe (plaque de silice) et la phase mobile (éluant). En CPG, les composés sont séparés par différences de polarité entre le composé, la phase fixe (composé tapissant la colonne), la phase mobile (gaz vecteur). La colonne est contenue dans un four dont la température peut être fixe ou varier au cours de l'analyse. Les températures utilisables en pratique dépendent des domaines de stabilité en température de la colonne utilisée, et de ceux des composés analysés. La température du four agit sur la vitesse de déplacement des composés dans la colonne, mais aussi sur les interactions avec la phase stationnaire.

6. Le choix de la température est un compromis entre la durée de l'analyse et le niveau de séparation désiré. Expliquer pourquoi.

Le Tableau 2 ci-après regroupe les principaux composés analysés après capture du parfum de la rose de Damas par head-space et par hydrodistillation. Les composés ont été séparés par CPG puis analysés par spectrométrie de masse. Les pourcentages d'abondance sont calculés par comparaison des surfaces de chaque pic du chromatogramme, en assimilant ceux-ci à des triangles.

7. Dans l'extrait de chromatogramme ci-dessous (Figure 4) on peut observer les pics de linalol (pic de gauche) et d'alcool phénéthylque (pic de droite) dans l'échantillon obtenu par hydrodistillation. Déterminer, en le justifiant, le pourcentage de linalol obtenu par hydrodistillation (valeur manquante dans la case grisée du Tableau 2).

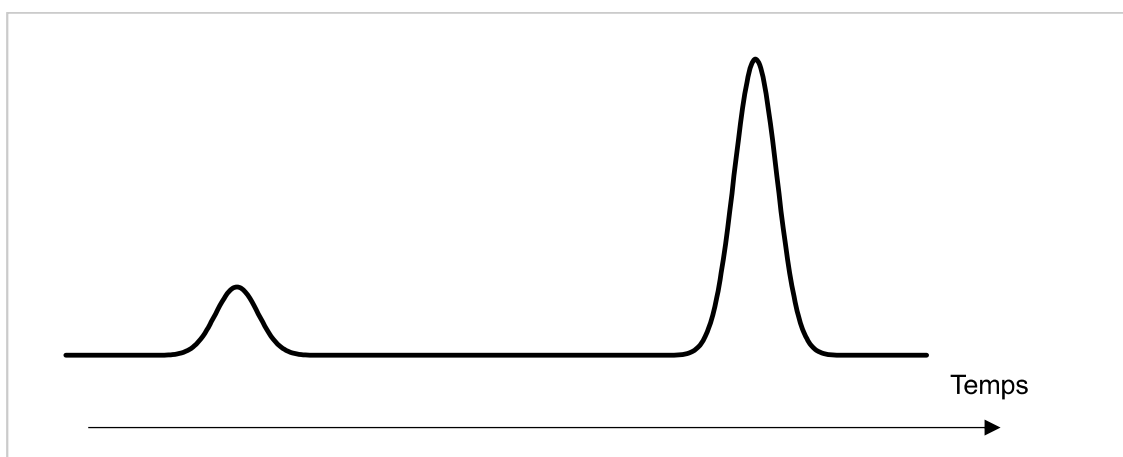


Figure 4 : Extrait de chromatogramme CPG de l'huile essentielle

8. En analysant succinctement les résultats du Tableau 2, dégager le principal intérêt de l'extraction par head-space vis-à-vis de l'hydrodistillation.

Composés	% après Head-space	% dans l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation
2(E)-hex-2-énal	0.1	
3(Z)-hex-3-énol	0.2	-
2(E)-hex-2-énol	0.2	-
Hexan-1-ol	0.9	-
α -Pinène	0.7	-
Benzaldéhyde	0.5	-
Sabinène	0.2	-
β -Pinène	0.1	-
β -Myrcène	2.1	-
α -Terpinène	0.1	-
Limonène	0.3	-
Alcool benzylique	1.1	-
(Z)- β -ocimène	0.2	-
Phénylacétaldéhyde	0.2	-
(E)- β -Ocimène	0.3	-
α -Terpinène	0.1	-
Terpinolène	0.1	-
Rose furane	0.1	-
Linalol	0.2	
Alcool phénéthylrique	43.2	1.3
cis-oxyde de rose	0.1	-
β -Citronellal	0.3	0.6
Verbénol	0.1	-
Formate de linalyle	4.5	-
Citronellol	16.6	31.6
Nérol	1.9	15.3
Géranol	10.3	35.4
Acétate de géranyle	2.4	2.3
Acétate de citronellyle	1.4	-
Eugénol	0.1	0.5
Acétate de néryl	2.7	-
Méthyl eugénol	0.9	0.8
β -Caryophyllène	0.2	0.7
Aromadendrène	0.2	0.3
(E)-Citral	-	-
α -Humulène	0.1	-
β -Selinène	0.1	-
Pentadécane	0.8	-
d-cadinène	0.1	-
Hexadécane	0.1	1.3
Tetradécanol	0.2	-
Heptadécane	1.0	-
Octadécane	0.1	-
Hexadécanol	0.7	-
Nonadécane	3.5	7.2
Eicosane	0.2	0.5
Heneicosane	0.4	1.8

Tableau 2 : Principaux composés analysés après head-space ou après hydrodistillation de la rose de Damas, classés par ordre de rétention croissant sur la colonne

1.2. Détection des fragments

Afin d'identifier les molécules présentes dans le head-space, un spectromètre de masse est installé en sortie de colonne. Cet appareil permet de caractériser la composition d'un échantillon en déterminant les proportions relatives de ses composants. Usuellement les espèces chimiques sont entraînées par un gaz « vecteur » dans une enceinte à vide, puis elles sont ionisées, accélérées et détectées (voir Figure 5 ci-dessous). Dans le cas des nez électroniques portatifs le modèle utilisé est un analyseur à temps de vol (ToF), adapté aux études de mélanges complexes et in-situ d'extraits naturels.

Cette partie a pour objectif d'étudier les étapes d'ionisation, d'accélération, de mesure de temps de vol puis de détection.

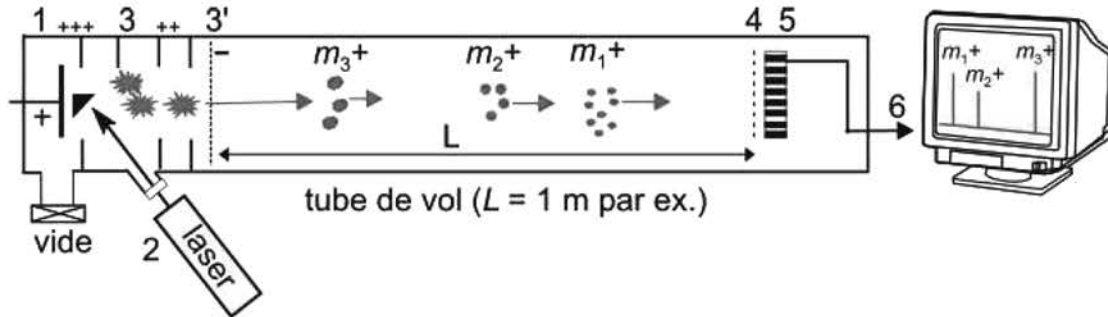


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse type ToF.
Schéma des étapes d'ionisation (3), d'accélération (3'), de temps de vol (4) et de détection (5).

1.2.1. Ionisation et Accélération

L'étape d'ionisation peut être réalisée par interaction entre les molécules d'intérêt (initialement neutres) et un faisceau LASER. Les ions ainsi produits ont une vitesse moyenne à l'entrée de l'accélérateur de :

$$v_{\text{entrée}} = (1000 \pm 100) \text{ m.s}^{-1}$$

Après ionisation, les ions sont accélérés en présence d'un champ électrique stationnaire. Le temps de vol est la durée permettant de parcourir la distance ioniseur-détecteur. Ce temps dépend du rapport m/z , où m est la masse du cation et $z > 0$ est sa charge formelle telle que $q = z \times e$ où e est la charge électrique élémentaire. En technique ToF tous les échantillons sont ionisés avec $z = 1$.

9. Justifier l'importance de l'étape d'ionisation.

Lors de l'étape d'accélération, les ions sont uniquement soumis à un champ électrique uniforme produit par des plaques portées à des potentiels électriques décroissants. On note $U = V_{\text{entrée}} - V_{\text{sortie}}$ la différence de potentiel, positive, produite entre l'entrée et la sortie de l'accélérateur. On rappelle que, dans ce cas, le travail de la force électrique entre l'entrée et la sortie prend la forme suivante :

$$W_{\text{elec}} = z \times e \times U$$

10. Sachant que l'ion reste à la même altitude h , donner, en la justifiant, la valeur du travail de son poids entre l'entrée et la sortie de l'accélérateur.

Typiquement, les vitesses atteintes en sortie de l'accélérateur sont largement supérieures à celles de l'ion à l'entrée :

$$v_{\text{entrée}} \ll v_{\text{sortie}}$$

11. En utilisant le théorème de l'énergie cinétique, justifier qu'en sortie de l'accélérateur la vitesse de l'ion est donnée par :

$$v_{\text{sortie}} \approx \sqrt{\frac{2zeU}{m}}$$

Nous prendrons les valeurs suivantes pour un accélérateur de ce type : $U \approx 10^3 \text{ V}$, $m = 956 m_p$ et $v_{\text{entrée}} \approx 1000 \text{ m.s}^{-1}$.

12. Comparer la valeur de v_{sortie} à celle de $v_{entrée}$ et conclure sur la validité de l'approximation précédente.

Après cette étape d'accélération, les ions évoluent librement sur une distance $L \approx 1 \text{ m}$. L'action mécanique du poids reste négligeable dans cette section.

13. En prenant comme origine des temps l'instant où l'ion entre dans le tube de vol, exprimer le temps de vol Δt mis par chaque ion pour arriver sur le détecteur.
14. Justifier alors que ce dispositif permette de différencier des ions de rapport m/z différents.
15. Calculer l'ordre de grandeur de Δt .
16. Dans le cas où la vitesse initiale n'est pas négligée, montrer que le temps de vol vérifie :

$$(\Delta t)^2 = \frac{L^2}{\frac{2zeU}{m} + v_{entrée}^2} \quad (1)$$

17. Calculer la largeur temporelle $(\Delta t)_{max} - (\Delta t)_{min}$ du pic détecté si l'on suppose que $v_{entrée}$ est au maximum de 1100 m.s^{-1} et au minimum de 900 m.s^{-1} .

La vitesse d'acquisition d'un ToF, de 30 spectres par seconde, permet l'accumulation d'un grand nombre de données simultanées pour une très haute résolution des pics chromatographiques. On appelle résolution en masse $\frac{\delta m}{m}$ la capacité d'un spectromètre à différencier deux signaux provenant de deux rapports m/z très proches. La résolution de masse est de $\frac{\delta m}{m} = \frac{1}{22500}$ pour un ion tel que $m/z = 956 m_p$. δm correspond à la plus petite variation de masse détectée par le système.

Cette résolution en masse est liée à la résolution temporelle $\frac{\delta \Delta t}{\Delta t}$ de l'instrument à travers l'équation (1). On peut montrer que, en négligeant l'influence de la vitesse d'entrée, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\delta m}{m} = 2 \frac{\delta \Delta t}{\Delta t}$$

18. Calculer la résolution en temps $\delta \Delta t$ et la comparer à la largeur temporelle précédemment calculée. Conclure sur la possibilité d'atteindre cette résolution en masse avec ce système de temps de vol.

1.2.2. Détection

Une technique courante de détection repose sur l'impact de la particule chargée avec une électrode dite d'émission secondaire. Celle-ci va émettre un électron à chaque arrivée d'un ion. Après une étape de focalisation permettant de diriger l'électron produit, une succession de dynodes⁷ (voir Figure 6 ci-après) va permettre d'amplifier le courant induit sur l'anode par l'arrivée d'un unique ion et, en fin de course, de détecter l'instant de son impact. On considère pour simplifier que, sous une différence de potentiel de l'ordre de $U_{dynode} = 100 \text{ V}$, chaque dynode va multiplier par $p = 3$ le nombre d'électrons arrivant sur sa surface. Usuellement, la distance entre dynodes est de l'ordre de quelques mm , la surface d'une dynode est de l'ordre du mm^2 . Pour simplifier, on pourra supposer que les électrons passant d'une dynode à la suivante ont une vitesse constante égale à

$$\sqrt{\frac{2zeU_{dynode}}{m}}.$$

19. Déterminer le nombre N_d de dynodes nécessaires à la détection d'un nombre $N = 1$ d'ions arrivant sur l'électrode d'émission secondaire pendant une durée $\tau = 10 \text{ ns}$ si la sensibilité de l'ampèremètre utilisée à l'anode est de $i_m = 0.1 \mu A$.

⁷ <https://fr.wikipedia.org/wiki/Channeltron>

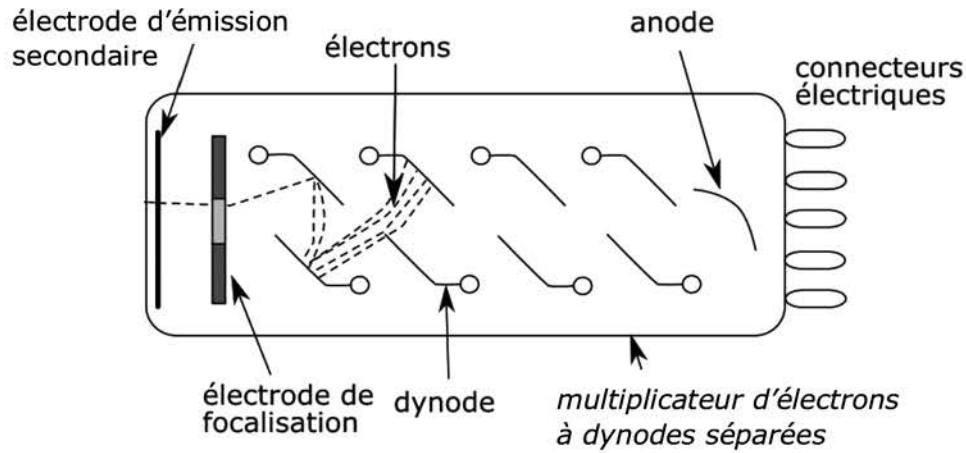


Figure 6 : Principe de fonctionnement d'un détecteur à dynodes séparées.⁷

20. Il existe un délai entre l'instant d'arrivée de l'ion $t_a = \Delta t$ et l'instant de la détection du pic d'intensité t_d . Estimer l'ordre de grandeur de $t_d - t_a$. Discuter l'influence de cet effet sur la résolution en temps du détecteur.

1.2.3. Réflectron

L'équation (1) montre que le temps de vol dépend de la vitesse initiale, ce qui a pour effet d'élargir le pic de détection de chaque espèce ionique. Pour focaliser temporellement les paquets d'ions ayant différentes vitesses initiales, un réflecteur est utilisé (voir Figure 7).

Le principe de ce dispositif est le suivant : Le temps de vol Δt (voir équation (1)) étant d'autant plus court que la vitesse initiale est élevée, un réflecteur est ajouté sur le trajet en espace libre des ions. Dans ce réflecteur, un champ électrique constant, uniforme et homogène est appliqué. Celui-ci réfléchit le faisceau incident. Les ions ayant la vitesse la plus grande prennent plus de temps à opérer un demi-tour ce qui rallonge leur temps de vol effectif.

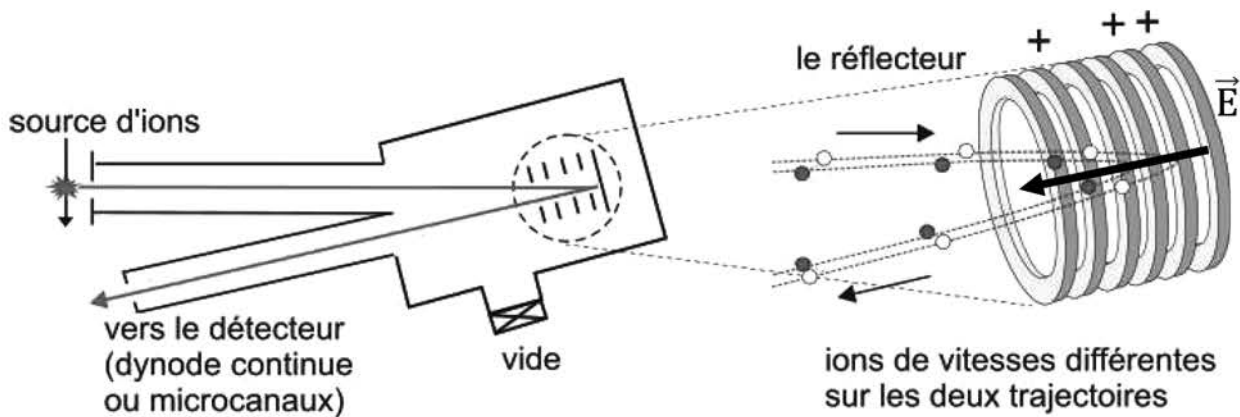


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un réflectron.

Dans cette partie, nous étudierons une géométrie simplifiée de ce dispositif (voir Figure 8). La dynamique sera supposée purement unidimensionnelle le long de l'axe $(O; \vec{u}_x)$. La vitesse initiale de l'ion à la sortie de l'accélérateur est donc :

$$\vec{v}(t = 0s) = v_{\text{sortie}} \cdot \vec{u}_x$$

On repère la position de l'ion au cours du temps à l'aide de son abscisse $x(t)$. La seule force prise en compte est la force de Lorentz électrique $\vec{F}_L$ présente uniquement dans le réflectron :

$$\vec{F}_L = -z \cdot e \cdot E_0 \cdot \vec{u}_x$$

Où $E_0 \cong 4 \times 10^3 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ est l'amplitude du champ électrique.

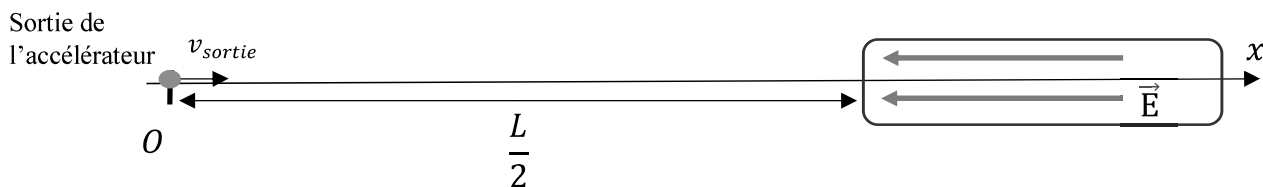


Figure 8 : Simplification du fonctionnement du réflectron

21. Exprimer la position de l'ion en fonction du temps, de L , du rapport $\frac{zeE_0}{m}$ et de la vitesse de sortie dans l'espace libre.
22. Expliquer pourquoi ce type de réflectron ne peut pas réfléchir les anions.
23. Déterminer l'équation horaire du mouvement à l'intérieur du réflectron. On notera τ le temps passé dans le réflectron.
24. Exprimer $\overrightarrow{v^*}$, la vitesse de l'ion en sortie du réflecteur en fonction de $\vec{v}(t = 0s)$.
25. Exprimer le temps de vol total Δt^* , incluant le réflectron, en fonction de l'énergie cinétique des ions après la phase d'accélération $E_{cin} = \frac{1}{2}mv_{sortie}^2$.
26. Montrer que, pour un certain champ électrique $E_{ref} = \frac{4E_{cin}}{zeL}$, le temps de vol total ne varie pas avec l'énergie cinétique initiale :

$$\frac{d \Delta t^*}{dE_{cin}} = 0 \text{ W}^{-1}$$
27. Dans l'hypothèse où la vitesse initiale est négligeable devant celle acquise dans l'accélérateur, donner une expression approchée de E_{ref} et faire l'application numérique. Comparer à la valeur de E_0 donnée initialement.
28. Simplifier l'expression de Δt^* lorsque $E_0 = E_{ref}$ et justifier le bon fonctionnement du réflecteur.

Partie 2 - La synthèse de molécules odorantes découvertes par les nez

2.1. Synthèse l'acétate de 2-phényléthyle

Cette molécule est présente dans l'huile essentielle de rose et lui donne une note miellée et fruitée. Elle est couramment utilisée en tant qu'agent parfumant pour reconstituer un arôme de rose. Ce composé, bien que minoritaire, est en effet caractéristique de l'odeur.

Les parfumeurs l'ont synthétisée afin d'éviter son extraction naturelle, coûteuse, à partir de tonnes de pétales de rose.

On peut l'obtenir par estérification à partir de deux autres molécules selon l'équation de réaction suivante :

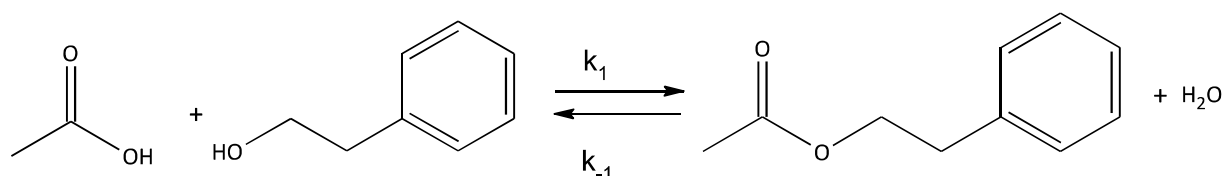


Figure 9 : estérification en acétate de 2-phényléthyle

Protocole de synthèse

Dans un montage à reflux on introduit une quantité équimolaire de 1,5 mol d'acide éthanoïque, 1,5 mol de 2-phényléthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On chauffe à 50 °C pendant 120 minutes tout en agitant puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante. On verse le contenu du ballon dans un bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium. On transvase dans une ampoule à décanter pour séparer les deux phases.

On ajoute ensuite par petites quantités une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium dans la phase organique. On décante à nouveau dans l'ampoule pour ne conserver que la phase organique. Les traces d'eau sont ensuite éliminées par du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration on purifie le mélange obtenu par distillation.

Après distillation on isole deux composés, dont un très majoritaire. Les spectres infra-rouges de ces liquides sont donnés sur la Figure 10 et la Figure 11.

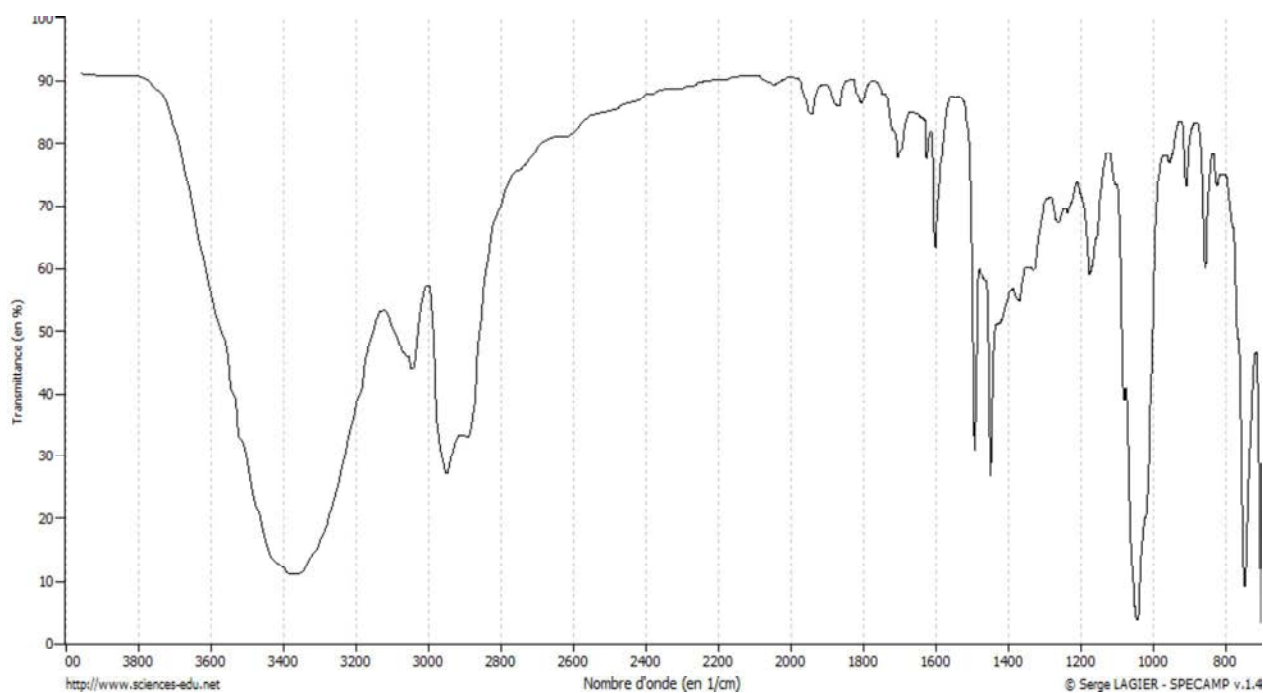


Figure 10 : Spectre A

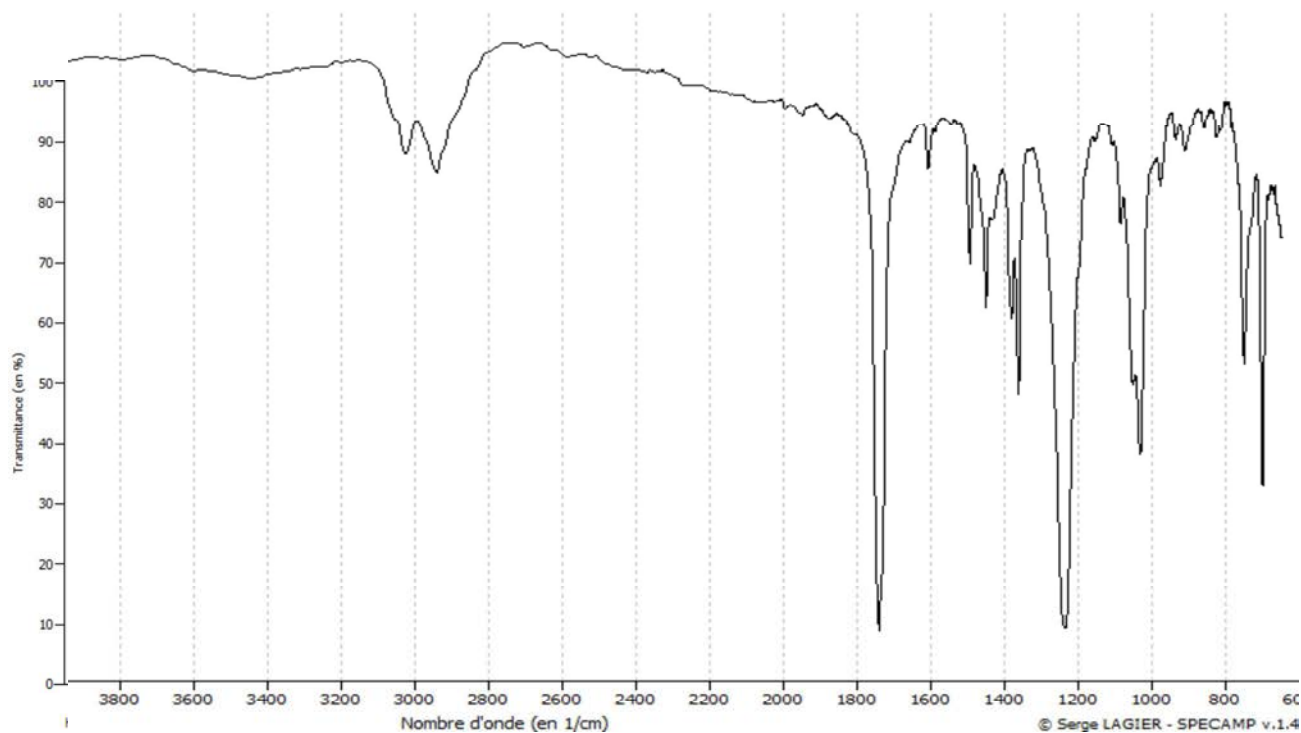


Figure 11 : Spectre B

29. Indiquer les avantages d'un montage à reflux.
30. Préciser la famille fonctionnelle de l'acétate de 2-phényléthyle ainsi que son nom en nomenclature officielle.
31. Attribuer les spectres infra-rouges A et B aux molécules citées en justifiant.

Étude du mécanisme

32. Indiquer le type de réaction (addition, substitution ou élimination) impliqué dans cette synthèse en justifiant.

Les étapes élémentaires ont été détaillées sur la Figure 21 en ANNEXE 1 à rendre avec la copie.

33. Compléter les formules avec les doublets non-liants manquants sur l'ANNEXE 1 à rendre avec la copie.
34. Indiquer par des flèches courbes le déplacement des électrons.
35. Repérer les réactifs, les produits et les intermédiaires de réaction en les entourant et en légendant.
36. Préciser le rôle joué par l'acide sulfurique dans cette réaction. Justifier.

Optimisation du taux d'avancement

37. Rappeler l'expression du taux d'avancement d'une réaction.
Dans le cas de cette estérification, on obtient un taux d'avancement de 66%.
38. Déterminer le volume d'ester que l'on peut espérer obtenir à l'issue de la transformation.
39. Indiquer les conditions initiales ou les conditions de réaction qui permettraient d'optimiser cette transformation. Justifier chaque proposition par un exemple quantitatif.

Suivi cinétique de la synthèse par un dosage pH-métrique

On prélève au cours de la réaction un échantillon de 0,5 mL du mélange. On ajoute rapidement 30,0 mL de solution froide d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ qui réagit totalement avec les acides présents en solution. On

titre ensuite l'excès d'hydroxyde de sodium n'ayant pas réagi par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le suivi du titrage est réalisé l'aide d'un pH-mètre.

40. Indiquer pourquoi il est utile de refroidir la solution d'hydroxyde de sodium.
41. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation ayant lieu lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium au milieu réactionnel.
42. Écrire l'équation de support du dosage.

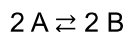
Les volumes équivalents sont indiqués dans le Tableau 3 sur l'ANNEXE 2 à rendre avec la copie. On considère que le volume prélevé est négligeable par rapport au volume du mélange réactionnel.

Un des volumes est manquant dans le Tableau 3. La Figure 22 en ANNEXE 2 à rendre avec la copie représente la courbe du pH mesuré en fonction du volume versé.

43. En détaillant la méthode utilisée, déterminer volume équivalent manquant dans le Tableau 3.
44. Donner deux hypothèses expliquant qu'avec cette démarche de dosage on obtienne un taux d'avancement légèrement inférieur à 66%.
45. Estimer la quantité d'acétate de phényléthyle formé au cours du temps en détaillant clairement votre démarche et un des calculs. On négligera la quantité d'acide sulfurique ajoutée. Compléter les valeurs trouvées sur le Tableau 3 situé en ANNEXE 2.

Étude cinétique de la réaction

La réaction d'estérification Figure 9 se déroule en plusieurs actes élémentaires quand elle est catalysée. Dans cette étude, nous allons estimer si la cinétique globale de la réaction peut être assimilée à une vitesse d'ordre 1. La réaction étant équimolaire pour les deux réactifs et sans présence de produits à l'état initial, l'étude peut être simplifiée en considérant l'unique équation suivante avec une constante de réaction k_1 dans le sens direct et k_{-1} dans le sens indirect :



A représente les 2 réactifs, en quantité initialement égales, et B les deux produits formés en quantités égales. Soit en simplifiant encore :



Dans le cas de la réaction, les réactifs et produits sont liquides. On note n_A et n_B les quantités de matière respectives de A et de B, et V_{tot} le volume total du mélange réactionnel. Considérons une quantité initiale $n_{A,i}$ de 1,5 mol de A et $n_{B,i}$ de 0 mol de B. On considère le volume constant au cours de la réaction.

46. Rappeler la définition de la vitesse volumique de réaction par rapport à un réactif ou un produit.
47. Montrer qu'en faisant l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A dans l'équation directe de constante de vitesse k_1 ainsi qu'un ordre 1 dans l'équation indirecte de constante de réaction k_{-1} on arrive à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A + k_{-1} n_B \quad (2)$$

48. Afin d'obtenir une équation différentielle par rapport au temps à une seule variable, exprimer l'équation (2) en fonction de l'avancement de la réaction x et des quantités initiales.

À l'équilibre la réaction n'évolue plus, on pose $x = x_e$.

49. Indiquer l'expression de x_e en fonction des constantes k_1 et k_{-1} . Montrez que la solution de cette nouvelle équation différentielle est :

$$x(t) = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$

Dans le cadre de la réaction étudiée, la constante d'équilibre K de la réaction $A \rightleftharpoons B$ s'exprime en fonction des quantités de matière à l'équilibre $n_{A,eq}$ et $n_{B,eq}$:

$$K = \frac{n_{B,eq}}{n_{A,eq}}.$$

On détermine par ailleurs que la constante d'équilibre vaut 4.

50. Vérifier que dans ce cas $k_1 = 4 k_{-1}$.

51. Montrer qu'à partir de la solution de l'équation différentielle, le tracé de $y = \ln \left(1 - \frac{x}{x_e} \right)$ permet de vérifier si la réaction suit cette loi cinétique. Tracer son allure et conclure.

2.2. Reproduire une synthèse naturelle

Dans l'industrie cosmétique un produit est considéré « ingrédient naturel » s'il est d'origine végétale, animale ou minérale, non transformé, sauf par des actions mécaniques traditionnelles, notamment à des fins d'extraction. Néanmoins un « ingrédient d'origine naturelle » peut avoir subi une transformation chimique de faible ampleur.⁸ L'ester étudié a été récemment réalisé de manière biotechnologique⁹, en mimant la véritable métabolisation de l'alcool en ester dans la rose. L'approche biotechnologique de cette synthèse est fortement incitée par la préférence des consommateurs, davantage tournés vers l'achat de produits d'origine naturelle.

Sur la Figure 12 sont schématisés les métabolismes les plus connus permettant d'accéder à l'acétate de 2-phényléthyle dans les plantes à partir de glucose et de diverses protéines.

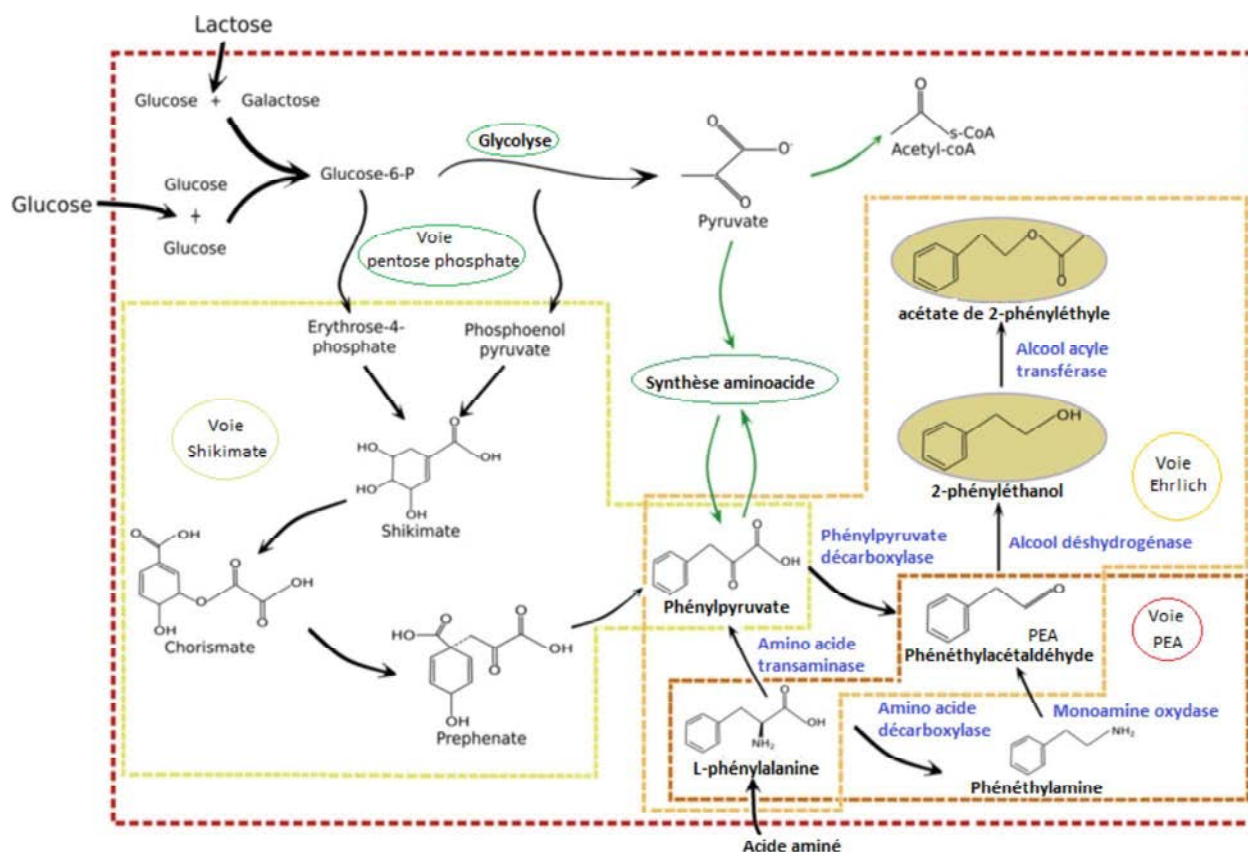


Figure 12 : Voies métaboliques de production de 2-phényléthanol et d'acétate de 2-phénéthyle.

Un test d'estérification a été réalisé en utilisant des bactéries, *Mycobacterium smegmatis* (MsAcT), dans l'eau à 40°C en présence d'une solution tampon selon deux protocoles ; un premier où l'on ajoute MsAcT diluée dans l'eau et un deuxième où MsAcT est fixée sur un support solide insoluble dans l'eau, un gel de silane inerte pour cette réaction :

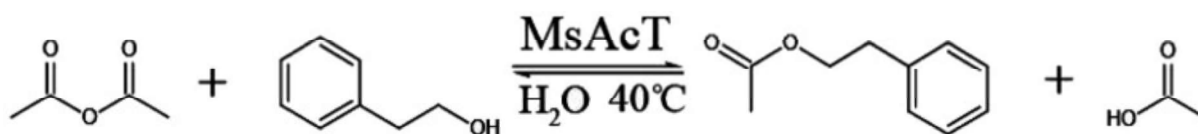


Figure 13 : Synthèse en présence de bactéries

Protocole 1 « MsAcT libre » :

Mélange avec de l'anhydride acétique (en veillant à fixer sa concentration dans la solution à 100 mmol/L), d'une quantité variable d'alcool 2-phényléthylque dans 1 mL d'une solution tampon Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 (pH 8,0). On ajoute 33 μL de MsAcT dilué.

⁸ <https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/cosmetiques-la-recherche-du-naturel>

⁹ O. Martínez-Avila, A. Sánchez, X. Font et al., *Bioprocesses for 2-phenylethanol and 2-phenylethyl acetate production: current state and perspectives*, Appl Microbiol Biotechnol. 2018. 102. 9991–10004

Les mélanges réactionnels ont été agités (200 tr/min) à 40°C pendant 10 min, puis extraits avec 894 μL de *n*-hexane. L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

Protocole 2 « MsAcT immobilisé » :

Même protocole mais le catalyseur MsAcT a été modifié en le fixant sur un gel solide : l'immobilisé de MsAcT séché a été directement ajouté dans le système réactionnel.

La vitesse initiale de réaction a été reportée sur la Figure 14 en fonction des quantités d'alcool ajoutées pour les 2 protocoles. Le taux d'avancement final étant dans les deux cas d'environ 60%. La concentration en alcool 2-phényléthyle a été augmentée de 10 mmol L^{-1} à 160 mmol L^{-1} dans le mélange réactionnel de transestérification lors des différents essais. La concentration en anhydride acétique restant fixée à 100 mmol L^{-1} pour tous ces essais.

52. Qualifier les types de catalyse réalisés dans ces essais.

53. Comparer les vitesses initiales du mélange équimolaire avec celles de la partie 2.1.

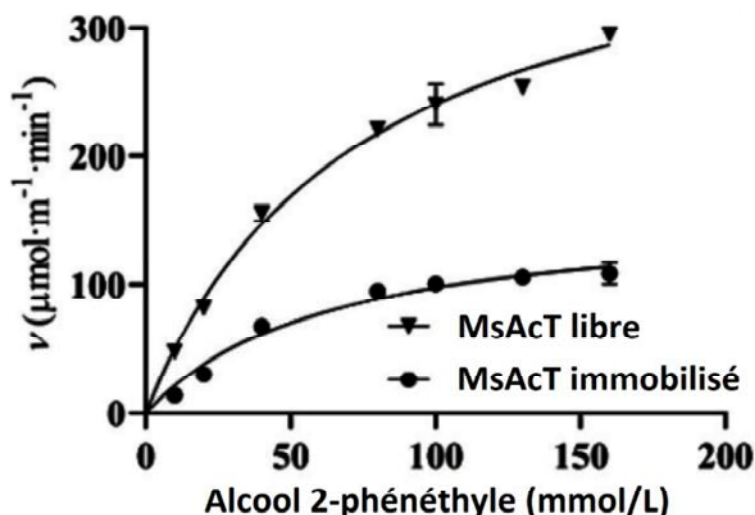


Figure 14 : Vitesses initiales de la réaction de transestérification catalysée par MsAcT libre (protocole 1) et MsAcT immobilisé (protocole 2).

54. Indiquer les quantités optimales et les conditions à privilégier d'après les résultats obtenus.

55. Identifier au moins deux principes de la chimie verte respectés dans cette synthèse.

Ensuite plusieurs essais ont été réalisés en modifiant le deuxième réactif afin d'obtenir toujours le même ester. Ainsi on fait réagir l'alcool 2-phényléthyle avec de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de vinyle ou de l'anhydride acétique (Figure 15) en présence de MsAcT fixée sur gel.

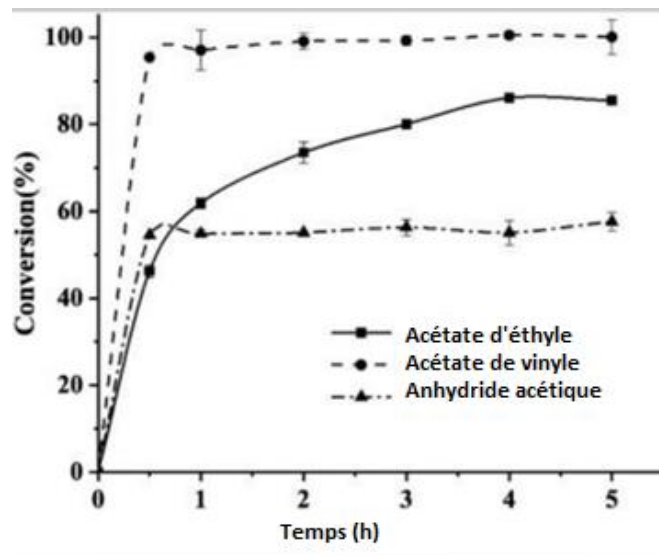


Figure 15 : Évolution dans le temps du taux de conversion de l'alcool 2-phényléthyle au cours de la réaction de transestérification catalysée par le MsAcT immobilisé à l'aide d'acétate d'éthyle, d'acétate de vinyle ou d'anhydride acétique.

56. Commenter les résultats obtenus en termes d'optimisation de synthèse. Conclure.

Partie 3 - Les futurs nez et leur principe de fonctionnement : la méthode optique

La variation d'indice optique d'un milieu et de réflectivité d'une surface lors de l'interaction entre un substrat et un gaz permet de détecter de façon très fine la présence de celui-ci. Différentes méthodes ont été mises en œuvre dans le cadre de nez artificiels. Dans cette partie, nous étudions une méthode à fibre et une méthode à prisme.

3.1. Fibre optique et interférences :

La première méthode repose sur la modification de l'indice optique du polymère composant une fibre optique¹⁰. Ce principe est actuellement en application pour détecter par nez électronique différentes pathologies (cancers, maladies des reins, du foie...). Une couche d'oxyde d'étain sur laquelle des molécules de polyaniline sont réparties est déposée à la surface du polymère PANI@SnO₂. L'interaction entre les molécules d'ammoniac gazeuses et cette couche induit une modification des propriétés conductrices du polymère ce qui, à son tour, résulte en la modification de son indice optique.

Pour exploiter ces interactions, une portion de longueur $L = 2 \text{ cm}$ de fibre optique monomode (SMF) est remplacée par une fibre à cristal photonique (PCF) permettant la propagation de deux modes distincts. Chaque mode est associé à une vitesse de propagation de la lumière dans la fibre. Les indices optiques de ces modes seront notés n_1 et n_2 . Ils correspondent respectivement à l'indice optique du mode passant par le cœur de la fibre (voir Figure 16¹¹) et par le mode transmis par la couronne entourant le cœur de fibre. On rappelle que l'indice optique n_i d'un milieu i est, par définition, relié à la vitesse c_i de l'onde lumineuse dans le milieu et à la célérité c de la lumière dans le vide par la relation :

$$c_i = \frac{c}{n_i}$$

L'onde lumineuse est supposée monochromatique de longueur d'onde λ , accordable autour de $\bar{\lambda} = 1,5 \mu\text{m}$, elle provient du cœur de la fibre monomode et retourne, après la portion de PCF, dans une fibre monomode. Dans le cadre de l'optique géométrique, la couronne ne devrait pas être parcourue par une onde lumineuse qui resterait confinée dans le cœur.

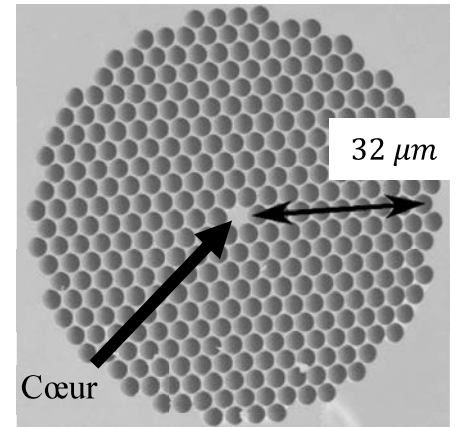


Figure 16 : Schématisation d'une fibre à cristal photonique. Le cœur au centre et la couronne structurée autour

57. Identifier le phénomène responsable de la présence d'onde lumineuse dans la couronne. Une justification quantitative est attendue.

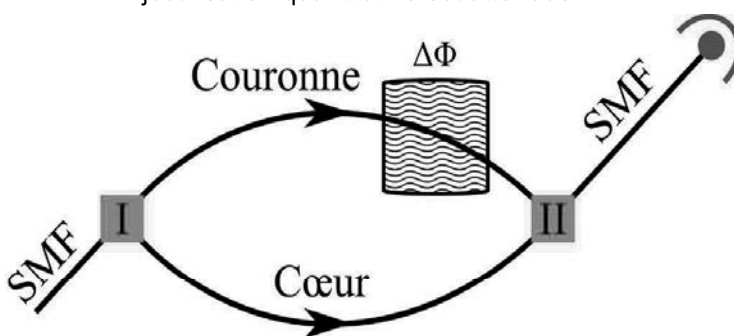


Figure 17 : Schématisation des deux chemins pris par chaque onde lumineuse

La situation peut être schématisée par un interféromètre à bras séparés tel que représenté sur la Figure 17. La différence de phase accumulée entre l'onde lumineuse passant par le cœur et celle passant par la couronne est notée $\Delta\Phi = 2\pi f\Delta\tau$ où $\Delta\tau$ correspond à la différence de temps de parcours des ondes dans chaque mode de la PCF et f la fréquence des ondes.

Les zones I et II correspondent respectivement à la partie de séparation et de recombinaison représenté sur la Figure 18.

En sortie de fibre, un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse selon la longueur

d'onde. Celle-ci peut être modélisée par :

$$I(\lambda) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\Delta\Phi) \quad (3)$$

Où I_1 et I_2 sont les intensités lumineuses de l'onde passant respectivement par le cœur ou la couronne.

¹⁰ A. M. Shrivastav, G. Sharma, A. S. Rathore, R. Jha, ACS Photonics, *Hypersensitive and Selective interferometric Nose for Ultratrace Ammonia Detection with Fast response Utilizing PANI@SnO₂ Nanocomposite*, 2018, 5, 11, 4402–4412

¹¹ J. Canning, E. Buckley, K. Lytikainen, T. Ryan, *Wavelength dependent leakage in a Fresnel-based air-silica structured optical fibre*, Optics Communications, 2002, 205, 95–99

58. Justifier que la différence de phase caractérisant l'interférence observée en sortie de fibre est :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi(n_1 - n_2)L}{\lambda}$$

59. Justifier que, pour $\lambda = \bar{\lambda} - \delta\lambda$ où $\delta\lambda \ll \bar{\lambda}$, l'intensité lumineuse puisse s'écrire :

$$I(\lambda) \approx I_m \left[1 + C \cos\left(\frac{2\pi(n_1 - n_2)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda + \psi\right) \right]$$

Où $\psi = \frac{2\pi(n_1 - n_2)L}{\bar{\lambda}}$. L'expression de I_m et de C est à donner en fonction de I_1 et I_2 .

On suppose à partir de maintenant que la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ est choisie telle que

$$\bar{\lambda} = \frac{(n_1 - n_2)L}{k} \text{ où } k \in \mathbb{Z}$$

60. Simplifier l'expression de $I(\lambda)$.

En présence d'ammoniac, l'indice optique de la couronne est modifié : $n_2 \xrightarrow{\text{ammoniac}} n_2 + \delta n$ où $\delta n \ll n_2$

61. Justifier qu'en présence d'ammoniac, la longueur d'onde λ_m pour laquelle $I(\lambda)$ atteint son premier minimum est décalée de :

$$\Delta\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{2k} \frac{\delta n}{n_1 - n_2}$$

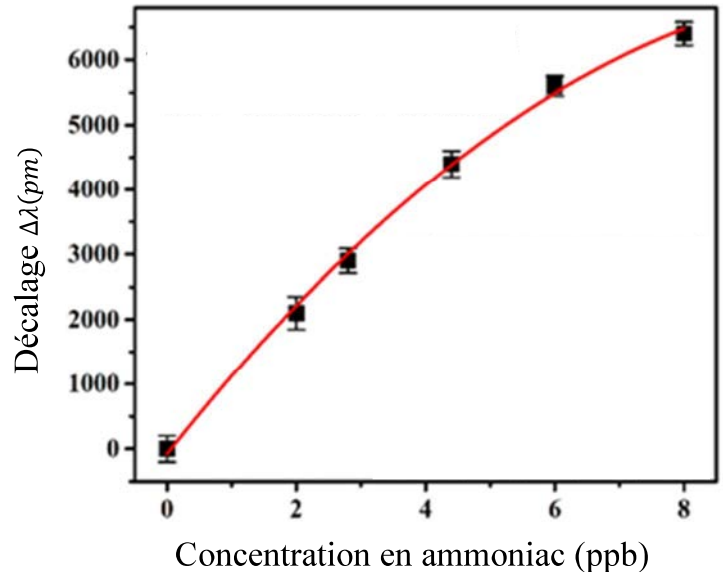
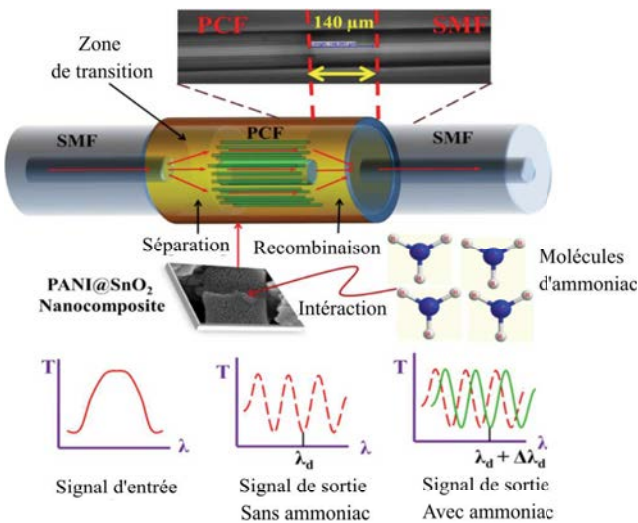


Figure 18 : (Gauche) Dispositif expérimental mettant en évidence le principe du décalage en longueur d'onde mesuré. (Droite) Évolution de la longueur d'onde en fonction de la concentration en ammoniac.

62. Montrer que la variation d'indice optique δn dépend de $\Delta\lambda$ selon :

$$\delta n = \frac{2k^2 \Delta\lambda}{L}$$

63. En supposant que $k \sim 1$, estimer la variation d'indice optique détectée par cette méthode lorsque la concentration en ammoniac est de 2 ppb. Commenter.

Pour des personnes en bonne santé, l'ammoniac est converti en urée dans le foie. L'urée est alors transportée via le flux sanguin et éliminée dans l'urine par les reins. Pour les personnes atteintes d'insuffisance rénale chronique, l'urée accumulée est dégradée par uréase salivaire en ammoniac qui se retrouve dans l'air exhalé. L'ammoniac constitue donc un marqueur d'anomalie dans l'élimination des déchets azotés. La mesure de concentration de l'ammoniac dans l'haleine peut donc être un outil simple, rapide et non invasif pour la détection de l'insuffisance rénale. [...] Pour des concentrations dans l'haleine supérieures à 1,6 ppm, la personne est malade, et pour des concentrations inférieures à 1,1 ppm, la personne est en bonne santé.

Des nez électroniques pour diagnostiquer des pathologies par analyse de composés gazeux dans l'haleine de patients. J.-L. Wojkiewicz et al. Le Bup Physique – Chimie N° 1058

64. Comparer les valeurs de concentration en ammoniac détectable par cette méthode à celles permettant de détecter une insuffisance rénale. Conclure sur l'applicabilité de cette méthode à ce type de diagnostic.

3.2. Prisme et réflexion totale

La société Aryballe, startup issue du CEA de Grenoble, propose un nez électronique NeOse Advance qui associe des nanocapteurs biochimiques greffés sur un micro-réseau optique. Les interférences entre une source de lumière et les complexes capteurs-molécules odorantes sont mesurées grâce à un photodétecteur. Chaque molécule analysée est ainsi liée à son empreinte optique et identifiée par comparaison à une base de données olfactives construite par Machine Learning.

Le principe de cette méthode repose sur un phénomène appelé résonance plasmonique que nous allons décrire qualitativement dans cette partie à l'aide des lois de la réfraction dites de Snell-Descartes. On considère donc un rayon lumineux incident sur un dioptre séparant les milieux d'indice n_1 et n_2 (voir Figure 19).

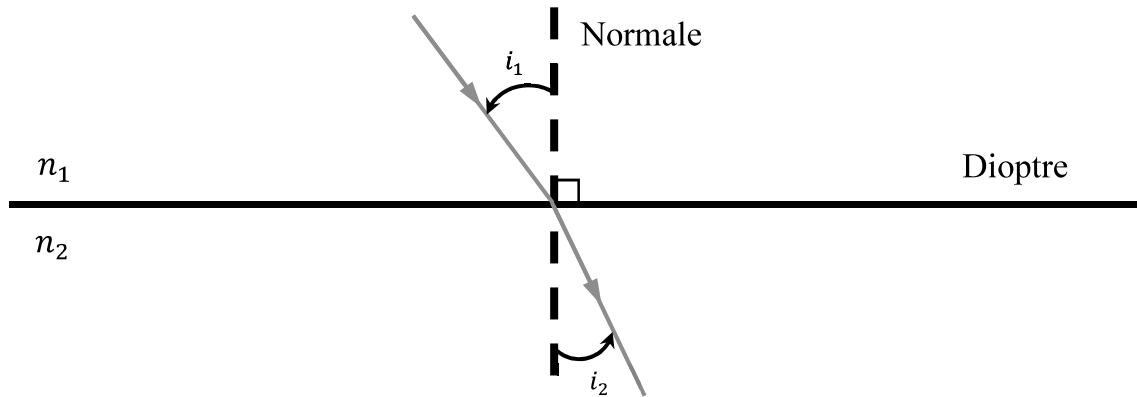


Figure 19 : Schématisation du phénomène de réfraction

65. Rappeler la seconde loi de Snell-Descartes établissant un lien entre i_1 , i_2 , n_1 et n_2 .

La fine couche d'or déposée à la surface d'un prisme¹² (voir Figure 20) peut transporter une onde électromagnétique appelée plasmon de surface. En présence d'une onde lumineuse incidente, celle-ci peut produire un tel plasmon lors de sa réfraction à travers l'interface. Il est aisé de mettre en évidence ce phénomène à condition de choisir un angle d'incidence tel que :

$$i_1 > i_{lim} = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

66. Donner la valeur de l'angle de réfraction i_2 lorsque $i_1 = i_{lim}$.

67. Expliquer alors le terme de « réflexion totale » caractérisant la situation $i_1 > i_{lim}$.

La production d'un plasmon de surface modifie la troisième loi de Snell-Descartes. Celle-ci devient :

$$n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2) + n_1 2\pi \frac{\lambda_1}{\lambda_p} \text{ pour } i_1 > i_{lim} \quad (4)$$

Où $\lambda_1 = 0.63 \mu m$ est la longueur d'onde du rayon lumineux incident et $\lambda_p \sim 10 \mu m$ est la longueur d'onde du plasmon de surface.

68. À partir de l'équation (4), expliquer pourquoi la présence d'un plasmon de surface permet d'obtenir un rayon réfracté même si $i_1 > i_{lim}$.

¹² J. S. Weerakkody, S. Brenet, T. Livache, C. Herrier, Y. Hou, A. Buhot, *Optical Index Prism Sensitivity of Surface Plasmon Resonance Imaging in Gas Phase: Experiment versus Theory*, J. Phys. Chem. C 2020, 124, 3756–3767

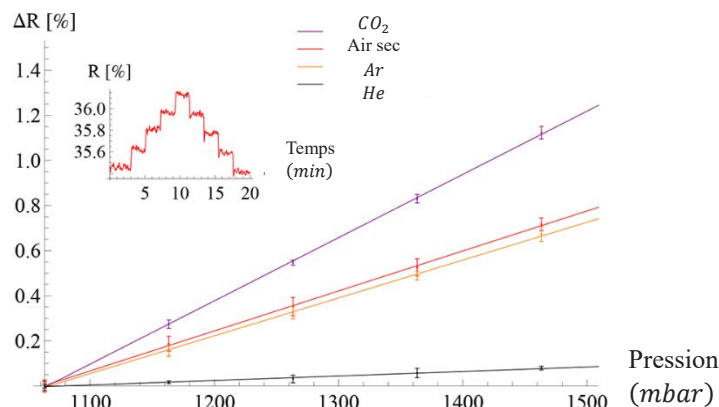
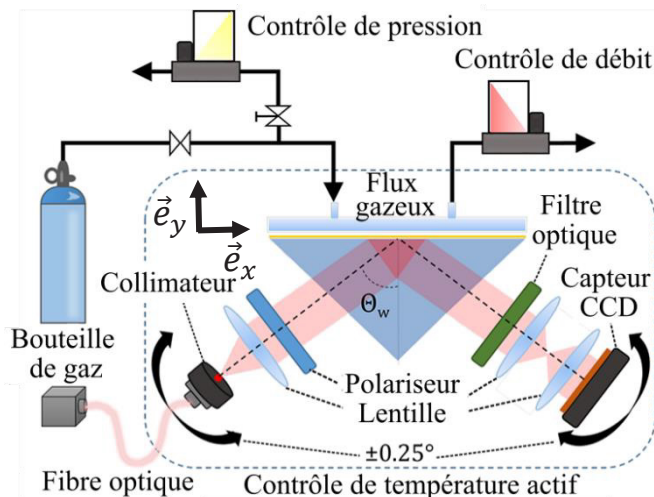


Figure 20 : (Gauche) Schématisation du dispositif expérimental permettant de mesurer la réflectivité. (Droite) Variation de réflectivité en fonction de la pression pour différentes espèces chimiques.

Le dispositif expérimental permettant d'utiliser la résonance plasmonique dans un nez électronique est représenté sur la Figure 20 (gauche). Sur ce schéma, l'angle de travail θ_w est choisi tel que $\theta_w > i_{lim}$. L'intensité de l'onde lumineuse réfléchie à la surface du prisme est mesurée par un capteur CCD après un filtre optique permettant de sélectionner précisément la longueur d'onde. La variation de réflectivité R (grandeur proportionnelle à l'intensité de l'onde réfléchie sur la base du prisme) pour différentes espèces chimiques et pour différentes pressions partielles à la surface de la couche d'or est représentée sur la Figure 20 (droite). En particulier, l'insert de cette figure met en évidence la variation mesurée en fonction du temps lorsque la pression en molécule odorante est augmentée puis diminuée sur un intervalle de temps d'une vingtaine de minutes.

69. Justifier la présence du filtre optique dans le dispositif expérimental.

70. Expliquer en quoi ce dispositif permet de supposer que la présence d'un gaz diminue la probabilité d'excitation d'un plasmon de surface.

ANNEXE 1
A RENDRE AVEC LA COPIE

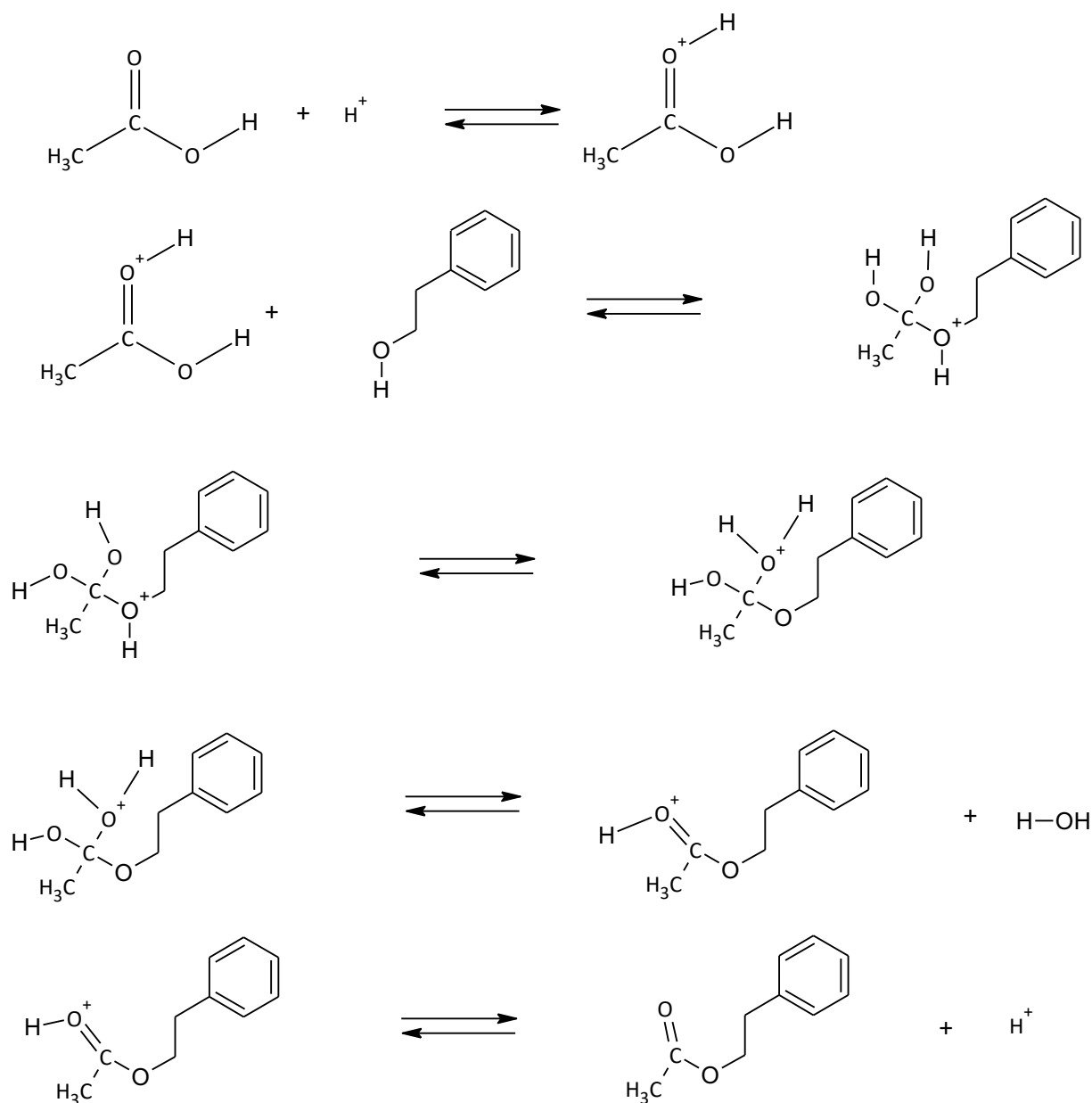


Figure 21 : Mécanisme de la synthèse

NOM DE FAMILLE (naissance) :
(en majuscules)

[illegible]

PRENOM :
(en majuscules)

[illegible]

N° candidat :

[illegible]

N° d'inscription :

--	--	--

(Les numéros figurent sur la convocation, si besoin demander à un surveillant.)

Né(e) le :

--	--	--	--



ANNEXE 2
A RENDRE AVEC LA COPIE

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	70	90	120
Véq (mL)	2,1	À compléter :	15,9	18,0	19,4	19,8	19,9	19,9	20,0
Quantité de matière d'ester (mol)									

Tableau 3 : Relevé des valeurs de pH et Volume lors du titrage

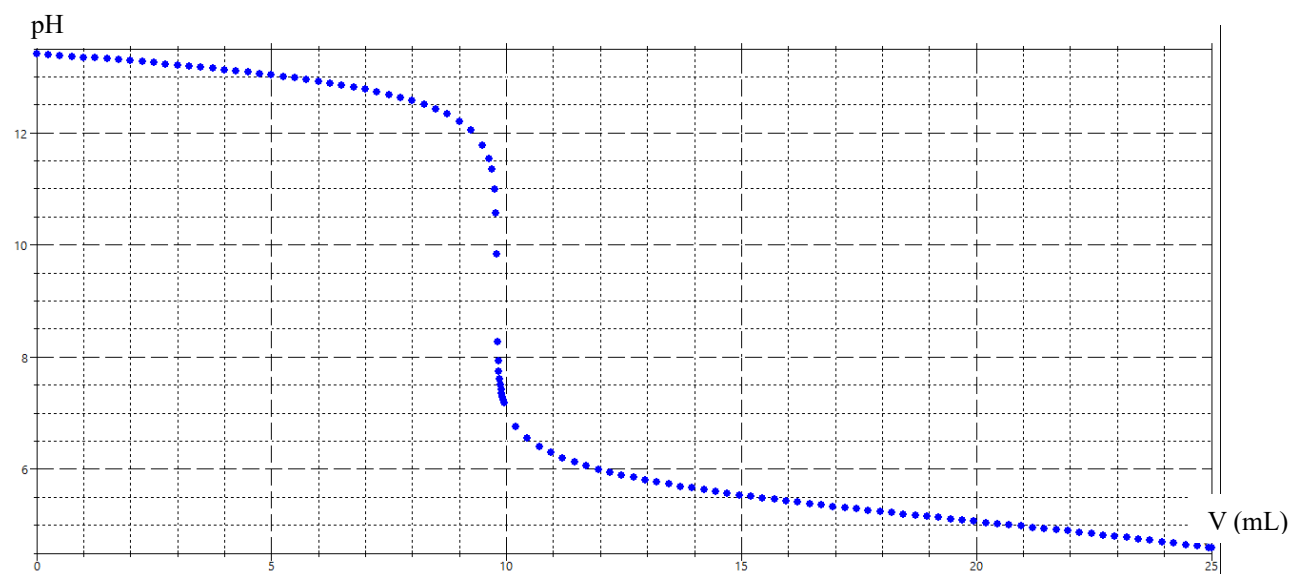


Figure 22 : Courbe de titrage à t=10 minutes

NOM DE FAMILLE (naissance) :
(en majuscules)

[illegible][illegible][illegible]

--	--	--

Né(e) le :

