Techniques de détection de médicaments contrefaits

Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **9,5 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 À quelle famille de composés organiques appartiennent le glycérol et l'éthylène glycol ?

Les deux molécules portent des groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$ liés à des atomes de carbone tétraédriques.

Le glycérol et l'éthylène glycol appartiennent à la famille des **alcools**.

COMPRENDRE
Les noms officiels le confirment : la terminaison « ol » désigne un alcool, « triol » et « diol » indiquent trois et deux groupes hydroxyle.

1.2 Quelles caractéristiques communes au glycérol et à l'éthylène glycol rendent possible la contrefaçon d'un sirop ?

D'après le tableau, les deux espèces sont des liquides transparents, incolores, au goût sucré. Leurs indices de réfraction sont aussi très voisins ($1{,}47$ et $1{,}44$).

Même aspect et même goût : à l'œil et en bouche, rien ne distingue le sirop contrefait du sirop authentique.

1.3 Proposer une interprétation de la grande différence de température d'ébullition entre les deux molécules.

Données utiles $\theta_{éb}(\text{glycérol}) = 290\ ^\circ\mathrm{C}$; $\theta_{éb}(\text{éthylène glycol}) = 197\ ^\circ\mathrm{C}$

Chaque groupe $-\mathrm{OH}$ permet à une molécule d'établir des liaisons hydrogène avec ses voisines. Le glycérol possède trois groupes $-\mathrm{OH}$, l'éthylène glycol seulement deux.

Les molécules de glycérol sont donc plus fortement liées entre elles dans le liquide : il faut apporter davantage d'énergie pour les séparer lors du passage à l'état gazeux.

Plus de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le glycérol, donc une température d'ébullition nettement plus élevée ($290\ ^\circ\mathrm{C}$ contre $197\ ^\circ\mathrm{C}$).

PIÈGE
L'ébullition ne casse aucune liaison covalente : ce sont les interactions entre molécules qui sont rompues. Il faut écrire « liaisons hydrogène intermoléculaires ».

2.1 Citer deux techniques expérimentales non spectroscopiques permettant de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol.

Données utiles fusion : $17{,}8\ ^\circ\mathrm{C}$ et $-13{,}7\ ^\circ\mathrm{C}$; masse volumique : $1{,}3$ et $1{,}1\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$

On exploite les grandeurs du tableau qui diffèrent nettement d'une espèce à l'autre :

- mesure de la température de fusion : placé vers $5\ ^\circ\mathrm{C}$, le glycérol se solidifie alors que l'éthylène glycol reste liquide ;
- mesure de la masse volumique : on pèse un volume connu de liquide (fiole jaugée et balance).

Deux techniques possibles : mesure de la température de fusion et mesure de la masse volumique (ou de la température d'ébullition).

PIÈGE
La réfractométrie est un mauvais choix : les deux indices ($1{,}47$ et $1{,}44$) sont trop proches pour conclure facilement.

2.2.1 Quelle information sur une molécule un spectre infrarouge permet-il d'obtenir ?

Chaque bande d'absorption d'un spectre infrarouge est associée à un type de liaison ($\mathrm{O-H}$, $\mathrm{C-H}$, $\mathrm{C=O}$, $\mathrm{C-O}$…).

Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons de la molécule, donc sur ses groupes caractéristiques.

2.2.2 La spectroscopie infrarouge est-elle pertinente pour repérer un sirop contrefait à l'éthylène glycol ? Justifier.

Le glycérol et l'éthylène glycol contiennent exactement les mêmes types de liaisons : $\mathrm{O-H}$, $\mathrm{C-H}$, $\mathrm{C-O}$ et $\mathrm{C-C}$. Leurs spectres infrarouges présentent donc les mêmes bandes caractéristiques.

Non : la spectroscopie infrarouge n'est pas pertinente, les deux alcools ayant les mêmes liaisons et donc des spectres très semblables.

COMPRENDRE
L'infrarouge distingue des fonctions différentes (alcool, cétone, acide…), pas deux molécules de la même famille dont seule la chaîne carbonée change.

2.3.1 La RMN du proton permet-elle de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol ? Le spectre de la figure 1 est-il celui du glycérol ou de l'éthylène glycol ?

Le nombre de signaux d'un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents.

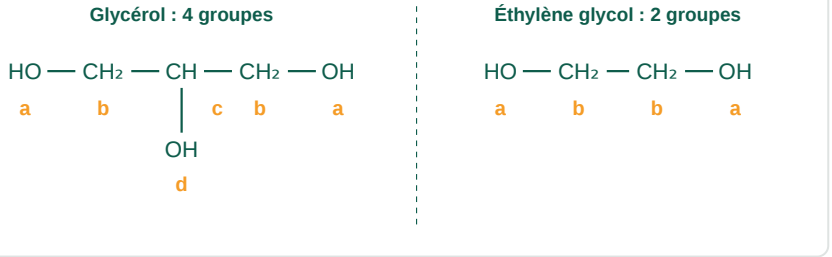
- Éthylène glycol $\mathrm{HO-CH_2-CH_2-OH}$ (molécule symétrique) : les quatre protons des deux $\mathrm{CH_2}$ sont équivalents, les deux protons des OH aussi, soit **2 signaux**.
- Glycérol : les deux $\mathrm{CH_2}$; le CH central ; les deux OH des extrémités ; le OH central, soit **4 signaux**.

Les deux spectres n'ont pas le même nombre de signaux : la RMN permet de distinguer les deux espèces. Le spectre de la figure 1 ne présente que deux signaux.

Oui, la RMN les distingue ; la figure 1 est le spectre de l'**éthylène glycol** (2 signaux, contre 4 pour le glycérol).

COMPRENDRE
Les deux $\mathrm{CH_2}$ de l'éthylène glycol sont voisins mais équivalents : ils ne se couplent pas, d'où un singulet et non un triplet.

COMPRENDRE
La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité de terminale ; la spectroscopie infrarouge, elle, y est toujours.



2.3.1 · Groupes de protons équivalents (une lettre par groupe)

2.3.2 Justifier que la RMN du proton est mal adaptée à l'analyse d'un mélange contenant un grand nombre d'espèces chimiques.

Dans un mélange, chaque espèce apporte ses propres signaux. Le spectre obtenu est la superposition de tous ces signaux, dont certains se recouvrent, et rien n'indique à quelle espèce appartient chacun d'eux.

Le spectre d'un sirop (nombreuses espèces) comporte trop de signaux superposés pour être attribués : il n'est pas exploitable.

3.1.1 Pourquoi les molécules du mélange doivent-elles être ionisées à l'entrée de la chambre d'accélération ?

Une molécule est électriquement neutre ($q = 0$) : elle ne subit aucune force électrique dans le champ $\vec{E}$. Une fois ionisée, elle porte la charge $q = e$ et subit la force $\vec{F} = q\,\vec{E}$.

Seule une particule chargée subit la force électrique $\vec{F} = q\,\vec{E}$: l'ionisation est indispensable pour que le champ accélère les particules.

3.1.2 En supposant la vitesse de l'ion nulle en A, montrer que sa vitesse en B est $v_B = \sqrt{\dfrac{2eU_{AB}}{m}}$.

Données utiles $E_C(B) - E_C(A) = W_{AB}(\vec{F})$; $\vec{E} \cdot \overrightarrow{AB} = U_{AB}$; $q = e$

La force électrique $\vec{F} = e\,\vec{E}$ est constante (champ uniforme), son travail entre A et B vaut :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \overrightarrow{AB} = e\,\vec{E} \cdot \overrightarrow{AB} = e\,U_{AB}$$

Comme $v_A = 0$, $E_C(A) = 0$ et la relation de l'énoncé devient :

$$\frac{1}{2}\,m\,v_B^2 - 0 = e\,U_{AB} \quad \text{soit} \quad v_B^2 = \frac{2\,e\,U_{AB}}{m}$$

$v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$, qui est bien l'expression attendue.

MÉTHODE
Théorème de l'énergie cinétique : 1) exprimer le travail de chaque force ; 2) écrire $\Delta E_C = \sum W$; 3) isoler la vitesse. Le poids, négligé ici, n'apparaît pas.

3.1.3 En déduire l'influence de la masse de l'ion sur sa vitesse et citer la phrase du texte d'introduction qui le justifie.

Dans $v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$, e et U_{AB} sont les mêmes pour tous les ions et m est au dénominateur : v_B diminue quand m augmente.

Plus l'ion est lourd, plus sa vitesse en B est faible, en accord avec le texte : « Les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande que les ions les plus lourds. »

PIÈGE
v_B n'est pas inversement proportionnelle à m mais à $\sqrt{m}$: un ion quatre fois plus lourd est seulement deux fois plus lent.

3.2.1 Montrer que la masse de l'ion s'exprime par $m = 2eU_{AB}\left(\dfrac{\Delta t}{d}\right)^2$.

Données utiles $v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$ (3.1.2)

Dans le tube de vol, le mouvement est rectiligne uniforme : l'ion parcourt la distance d pendant Δt à la vitesse constante $v_B = \dfrac{d}{\Delta t}$.

En élevant au carré et en utilisant la question 3.1.2 :

$$\left(\frac{d}{\Delta t}\right)^2 = \frac{2\,e\,U_{AB}}{m}$$

$m = 2\,e\,U_{AB}\left(\dfrac{\Delta t}{d}\right)^2$, qui est bien l'expression attendue.

COMPRENDRE
m est proportionnelle à Δt^2 : mesurer un temps de vol revient à peser l'ion. C'est le principe de l'appareil.

3.2.2 Avec les réglages indiqués, le temps de vol mesuré pour un échantillon pur est de 6,56 µs. S'agit-il de glycérol ou d'éthylène glycol ?

Données utiles $U_{AB} = 25{,}0\ \text{kV}$; $d = 1{,}50\ \text{m}$; $\Delta t = 6{,}56\ \mu\text{s}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; $M = 92{,}1$ et $62{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse de l'ion (3.2.1), avec $U_{AB} = 25{,}0 \times 10^3\ \text{V}$ et $\Delta t = 6{,}56 \times 10^{-6}\ \text{s}$:

$$m = 2 \times 1{,}60 \times 10^{-19} \times 25{,}0 \times 10^3 \times \left(\frac{6{,}56 \times 10^{-6}}{1{,}50}\right)^2 = 1{,}53 \times 10^{-25}\ \text{kg}$$

La masse de l'électron arraché est négligeable : l'ion a pratiquement la masse de la molécule. Masse molaire correspondante :

$$M = m \times N_A = 1{,}53 \times 10^{-25} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 9{,}21 \times 10^{-2}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M = 92{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'échantillon est du **glycérol**.

PIÈGE
Conversions obligatoires : kV en V et µs en s. Le résultat sort en kilogrammes, donc M en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$: multiplier par 1000 avant de comparer au tableau.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : m et M sont donnés avec trois chiffres.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2 \times 1.60 \times 10^{-19} \times 25.0 \times 10^{3} \times \left(\frac{6.56 \times 10^{-6}}{1.50}\right)^{2}$
$\approx 1.530084 \times 10^{-25}$

$1.53 \times 10^{-25} \times 6.02 \times 10^{23}$
≈ 0.092106

3.2.3 L'appareil distingue deux espèces si leurs temps de vol diffèrent de plus de 20 ns. Permet-il de distinguer un sirop authentique de sa contrefaçon ?

Données utiles $M(\text{éthylène glycol}) = 62{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta t(\text{glycérol}) = 6{,}56\ \mu\text{s}$ (3.2.2) ; $U_{AB} = 25{,}0\ \text{kV}$; $d = 1{,}50\ \text{m}$

On calcule le temps de vol de l'ion issu de l'éthylène glycol. Avec $m = \frac{M}{N_A}$, la relation de 3.2.1 donne :

$$\Delta t = d\sqrt{\frac{M}{2\,N_A\,e\,U_{AB}}}$$

$$\Delta t = 1{,}50 \times \sqrt{\frac{62{,}1 \times 10^{-3}}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19} \times 25{,}0 \times 10^{3}}}$$

soit $\Delta t = 5{,}39 \times 10^{-6}\ \text{s} = 5{,}39\ \mu\text{s}$.

Écart avec le glycérol : $6{,}56 - 5{,}39 = 1{,}17\ \mu\text{s}$, soit $1{,}17 \times 10^{3}\ \text{ns}$.

L'écart de $1{,}17\ \mu\text{s}$ est très supérieur à $20\ \text{ns}$: la technique distingue le sirop authentique de sa contrefaçon.

PIÈGE
M doit être en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($62{,}1 \times 10^{-3}$).
Comparer ensuite dans la même unité : $1{,}17\ \mu\text{s}$ valent $1170\ \text{ns}$, pas $1{,}17\ \text{ns}$.

MÉTHODE
Autre voie plus rapide : Δt est proportionnel à $\sqrt{M}$, donc $\Delta t' = 6{,}56 \times \sqrt{62{,}1 \div 92{,}1} = 5{,}39\ \mu\text{s}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.50 \times \sqrt{\frac{62.1 \times 10^{-3}}{2 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 25.0 \times 10^{3}}}$
$\approx 5.386341 \times 10^{-6}$

$6.56 - 5.39$
≈ 1.17