



Calculatrice interdite - Calculatrice interdite - Calculatrice interdite

Exercice 1 : Spectrométrie de masse à temps de vol / 18 pts

L'Organisation Mondiale de la Santé alerte sur le commerce illicite de médicaments contrefaits qui s'étend aujourd'hui à l'échelle mondiale. On peut citer l'exemple d'un sirop contre la toux dans lequel l'un des excipients, le glycérol, a été substitué par un antigel toxique, l'éthylène glycol.

Cet exercice vous propose de vous montrer une techniques physique afin d'identifier des sirops contrefaits.

Données :

- charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- propriétés physico-chimiques du glycérol et de l'éthylène glycol :

	Glycérol ou propane-1,2,3-triol	Éthylène glycol ou éthane-1,2-diol
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Formule semi-développée	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Masse d'une molécule	$1,6 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$	$1,0 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$
Masse volumique à 25°C ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,3	1,1

Le spectromètre à temps de vol

Le spectromètre à temps de vol est un dispositif permettant d'analyser les constituants d'un mélange. Une petite quantité du mélange liquide à analyser est injectée dans une enceinte où règne un vide poussé appelée chambre d'ionisation. Le liquide se vaporise et les molécules présentes dans le gaz sont ionisées de sorte qu'elles se retrouvent sous forme d'ions mono-chargés de charge $q = e$. Ces ions pénètrent dans la chambre d'accélération où ils acquièrent une vitesse v sous l'action d'un champ électrique uniforme. Les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande que les ions les plus lourds. Les ions parcourent ensuite une distance d connue, dans une zone où ne règne pas de champ électrique (tube de vol). Un détecteur à la sortie du tube de vol permet de mesurer le temps de vol Δt , durée nécessaire aux ions pour parcourir la distance d . La mesure des temps de vol caractéristiques de chaque ion permet d'identifier les différents constituants d'un mélange.

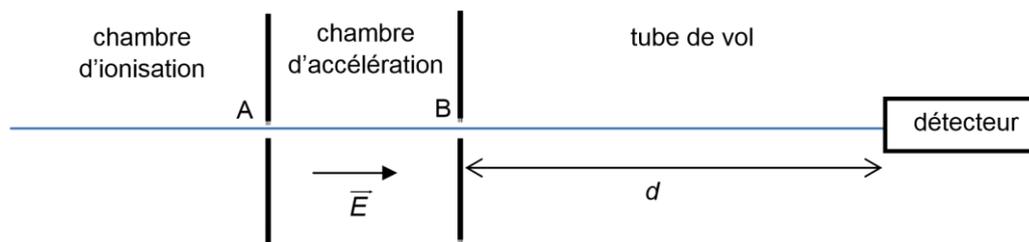


Figure 1. Schéma de principe du spectromètre à temps de vol.

1. Accélération des ions

La chambre d'accélération est constituée de deux plaques métalliques parallèles positionnées en A et B (figure 1). La distance AB est notée D. Une tension U_{AB} positive est appliquée entre ces deux plaques, produisant un champ électrique uniforme \vec{E} .

On pourra négliger l'influence du poids des ions dans la chambre d'accélération.

1.1. Pourquoi les molécules constituant le mélange doivent-elles être ionisées à l'entrée de la chambre d'accélération ?



1.2. Un ion, de charge électrique $q=+e$ et de masse m , se déplace dans la chambre d'accélération entre les deux plaques. Représenter sur le schéma (fig1), sans souci d'échelle, la force électrique F qui s'exerce sur l'ion de charge q .

1.3. En utilisant la deuxième loi de Newton, montrer que le vecteur accélération de cet ion porté par l'axe Ox est :

$$a_x = \frac{e \cdot U_{AB}}{m \cdot D}$$

1.4. En déduire l'expression de sa vitesse $V_x(t)$ et sa position $x(t)$.

1.5. En supposant qu'au temps t_A l'ion est en B et que $x(t_A) = D$, montrer que l'expression de la vitesse v_B de l'ion

$$\text{en B est : } v_B = \sqrt{\frac{2eU_{AB}}{m}}$$

1.6. En déduire l'influence de la masse de l'ion sur la valeur de sa vitesse et justifier en la citant une des phrases du texte d'introduction sur le spectromètre à temps de vol.

2. Parcours dans le tube de vol

L'ion pénètre dans le tube de vol de longueur $d = 1,50$ m avec la vitesse v_B précédente dont l'ordre de grandeur est un million de $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$. On peut considérer le mouvement de l'ion dans le tube de vol comme rectiligne uniforme.

2.1. Montrer que, dans ces conditions, la masse m de l'ion s'exprime ainsi : $m = 2eU_{AB} \left(\frac{\Delta t}{d} \right)^2$.

2.2. Le spectromètre à temps de vol est réglé avec les paramètres suivants : $U_{AB} = 25,0$ kV ; $d = 1,50$ m. On introduit un échantillon pur dans la chambre d'ionisation. Le temps de vol mesuré est : $\Delta t = 6,56$ μs . S'agit-il de glycérol ou d'éthylène glycol ?

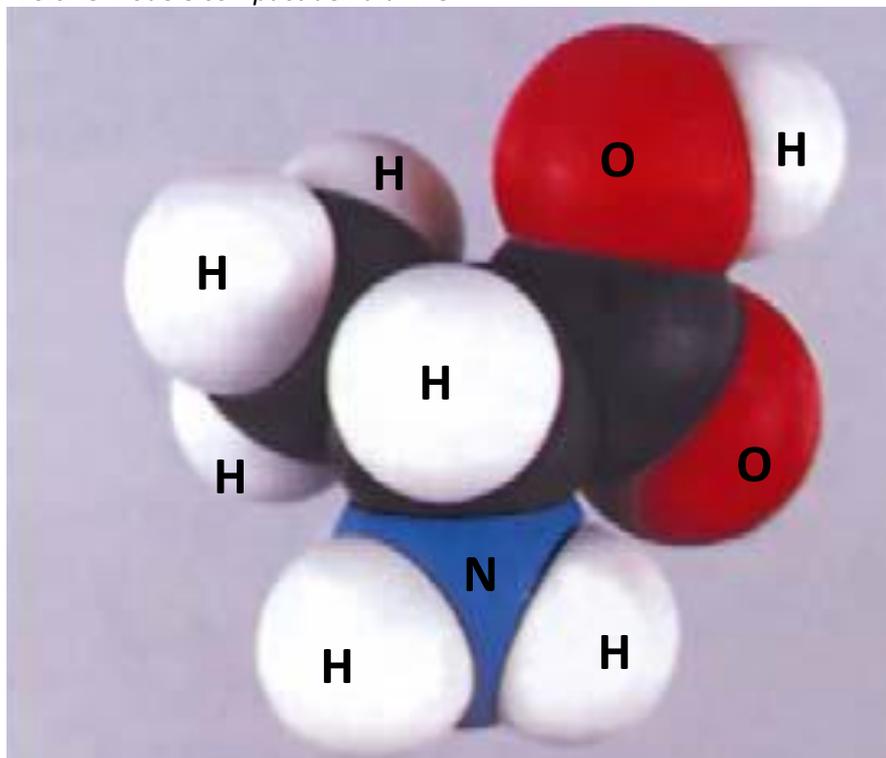
$$\text{Données : } 1,6 \times 25 = 40$$

$$(6,56 \times 1,5)^2 = 100$$

$$\left(\frac{6,56}{1,5} \right)^2 = 20$$

EXERCICE 2 : L'alanine / 5pts

Voici le modèle compact de l'alanine.



en noir : carbone

1. Etablir la représentation de Cram de ce modèle de l'alanine.
2. Représenter son énantiomère. En représentation de Cram.

EXERCICE 3 : Le lactate d'éthyle /22 pts.
Document 1 : Applications du lactate d'éthyle.

Le lactate d'éthyle est un ester hydroxylé liquide, peu volatil, combustible, soluble dans l'eau et les solvants organiques, que l'on retrouve naturellement dans plusieurs aliments et boissons. En plus d'une utilisation comme additif alimentaire, le lactate d'éthyle trouve un usage accru, souvent sous forme de mélange avec d'autres solvants, dans le décapage de pièces peintes, le nettoyage de presses d'imprimerie, la fabrication de semi-conducteurs, ainsi que le dégraissage de pièces métalliques. Le lactate d'éthyle peut être jugé comme ayant des effets peu prononcés sur l'environnement. Au total, le lactate d'éthyle semble constituer un produit de remplacement acceptable pour plusieurs solvants toxiques ou inflammables.

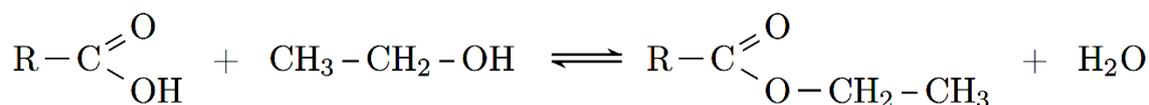
L'acide lactique est transformé en Lactate d'Ethyle (LE) par estérification en le faisant réagir avec de l'éthanol.

La fabrication du LE à partir d'acide lactique obtenu par synthèse chimique produit un mélange racémique. Sa fabrication à partir d'acide lactique obtenu par fermentation du glucose produit un seul des stéréoisomères de configuration du LE. Ce stéréoisomère est celui qui est le plus répandu actuellement dans le commerce.

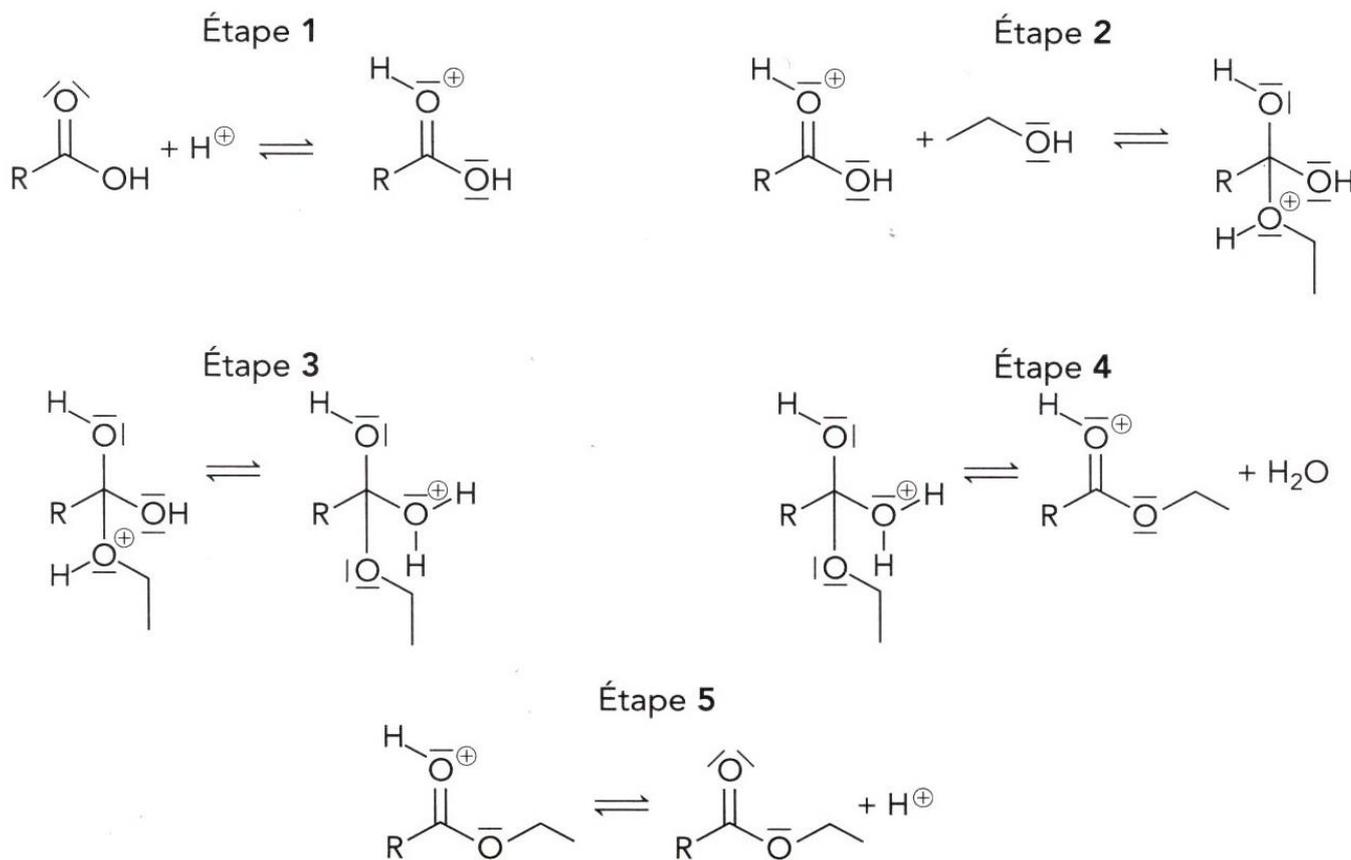
D'après Rapport 069, site IRSST - Montréal

Document 2 : Synthèse du lactate d'éthyle.

Le lactate d'éthyle est produit par estérification de l'acide lactique (noté R-CO₂H) par l'éthanol en milieu acide :



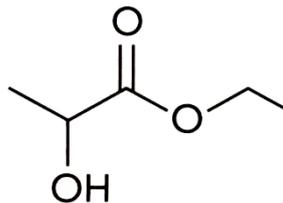
L'acide lactique est obtenu par fermentation du glucose, issu de l'hydrolyse de l'amidon de maïs par exemple, par une souche de bactéries de type *Lactobacillus* en présence d'eau, de divers éléments minéraux et d'une source d'azote organique, dans un fermenteur. Il est nécessaire de neutraliser l'acide lactique formé afin de maintenir un pH de l'ordre de 5 et de permettre l'action des bactéries.

Document 3 : Mécanisme de la réaction d'estérification.




Données :

- Formule topologique du lactate d'éthyle :



- Masses molaires (en g.mol⁻¹) : éthanol : 46,0 acide lactique : 90,0 lactate d'éthyle : 118,0
- Electronegativités : hydrogène H : 2,2 ; carbone C : 2,5 ; oxygène O : 3,4.

$$\text{Par définition du rendement : } \eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}}$$

1. Le lactate d'éthyle.

- 1.1. Représenter la molécule de lactate d'éthyle sous forme développée.
- 1.2. Pourquoi dit-on que le lactate d'éthyle est un ester hydroxylé ?
- 1.3. Donner la définition de la chiralité.
- 1.4. Le lactate d'éthyle est-il chiral ? Justifier la réponse.
- 1.5. Représenter tous les stéréoisomères de configuration du lactate d'éthyle. Préciser leurs relations de stéréoisomérisation.
- 1.6. Quel est l'intérêt de synthétiser le lactate d'éthyle à partir d'acide lactique obtenu par fermentation ?

2. Synthèse du lactate d'éthyle.

- 2.1. À quelle catégorie de réaction appartient la réaction de synthèse du lactate d'éthyle ?
- 2.2. Quel type de modification a-t-on réalisé lors de la synthèse du lactate d'éthyle ?
- 2.3. Lors de cette synthèse, on utilise une masse $m_1=1,84 \times 10^3$ kg d'éthanol et une masse $m_2=2,70 \times 10^3$ kg d'acide lactique. La masse de lactate d'éthyle alors synthétisée est égale à $m_3=2,36 \times 10^3$ kg.
Déterminer le rendement de cette synthèse sachant que l'acide lactique est le réactif limitant.
- 2.4. Pour les **étapes 2 et 4** du mécanisme de la synthèse du lactate d'éthyle (document 3 à rendre):
 - 2.4.1. préciser à quelle grande catégorie de réaction appartient chacune d'elles ;
 - 2.4.2. identifier les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons mis en jeu ;
 - 2.4.3. expliquer, à l'aide de flèches courbes, les modifications de liaisons observées.
- 2.5. Donner la définition d'un nucléophile et proposer un exemple de nucléophile à partir des réactifs de l'étape 1.
- 2.6. Quel est le rôle du milieu acide lors de l'estérification ?

EXERCICE 4 : QCM / 8pts.

Indiquer dans les cases si l'affirmation est « vrai » ou « faux »

Une réponse juste + 1 pt / une réponse fautive – 1 pt

	a)	b)	c)	d)
Question 1				
Question 2				/////
Question 3				
Question 4	/////			

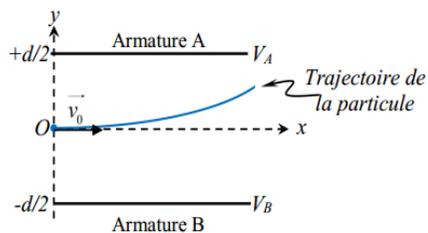
M(C) = 12 g/mol M(O) = 16,0 g/mol M(H) = 1,0 g/mol

Q1

Mouvement d'une charge électrique

Un condensateur plan est constitué de deux armatures planes horizontales distantes de d , soumises à une différence de potentiel $U_{AB} = V_A - V_B = 10 \text{ kV}$, où V_A (respectivement V_B) est le potentiel de l'armature A (respectivement B). Le champ électrostatique \vec{E} entre les armatures est uniforme, de valeur $5,0 \times 10^4 \text{ V.m}^{-1}$.

Au point O de coordonnées (0 ; 0), une particule de charge q pénètre, avec une vitesse v_0 selon l'axe (Ox), dans la zone où règne le champ électrostatique et décrit la trajectoire représentée sur le schéma ci-contre.



Donnée : Valeur absolue de la charge électrique de la particule : $|q| = e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

- a) La distance d séparant les deux armatures est de 20 cm.
- b) L'intensité de la force électrostatique est de $8,0 \times 10^{-14} \text{ N}$.
- c) La charge de la particule est positive.

d) Sachant que les équations horaires du mouvement de la particule sont $\begin{cases} x(t) = v_0 t \\ y(t) = \frac{eE}{2m} t^2 \end{cases}$, l'équation de la

trajectoire de la particule est $y(x) = \frac{eE}{mv_0^2} x^2$.

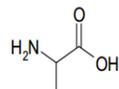
Q2

La L-alanine est l'un des 22 acides aminés codés génétiquement. Elle est hydrophobe et est le deuxième plus petit acide aminé parmi les 22 derrière la glycine. L'alanine est un acide aminé non essentiel et a été isolée dès 1879. La dénomination IUPAC est acide 2-aminopropanoïque ou acide α -aminopropionique.

On trouve également dans la nature l'énantiomère D-alanine, qui participe en particulier à la construction du peptidoglycane, le constituant principal de la paroi des bactéries. La D-alanine est formée à partir de L-alanine par l'action d'une isomérase, l'alanine racémase.

D'après Wikipédia

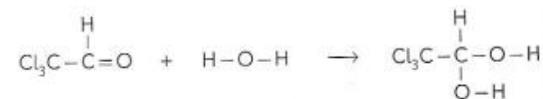
- a) La L-alanine contient un groupement acide et un groupement amide.
- b) La L-alanine a pour formule topologique :



- c) La L-alanine possède un carbone asymétrique.

Q3

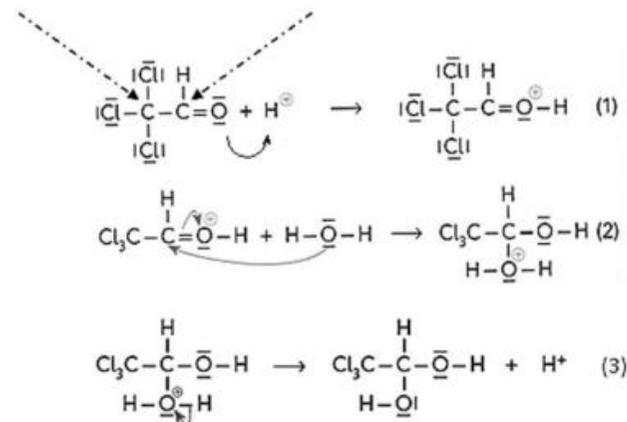
Certains pays autorisent l'utilisation de l'hydrate de chloral comme sédatif. Celui-ci est obtenu en réalisant l'hydratation en milieu acide du chloral selon la réaction bilan :



Donnée : l'électronégativité du chlore et de l'oxygène est supérieure à celle du carbone.

- a) Cette réaction est une réaction de substitution.
- b) Dans le spectre RMN de l'hydrate de chloral, on observerait 3 signaux.

Le mécanisme de la réaction correspondant à l'hydratation du chloral est le suivant :



- c) Les atomes de carbone, désignés par les flèches en pointillées, sont des sites accepteurs d'électron.
- d) Les ions hydrogène provenant de l'acide jouent le rôle de catalyseur.

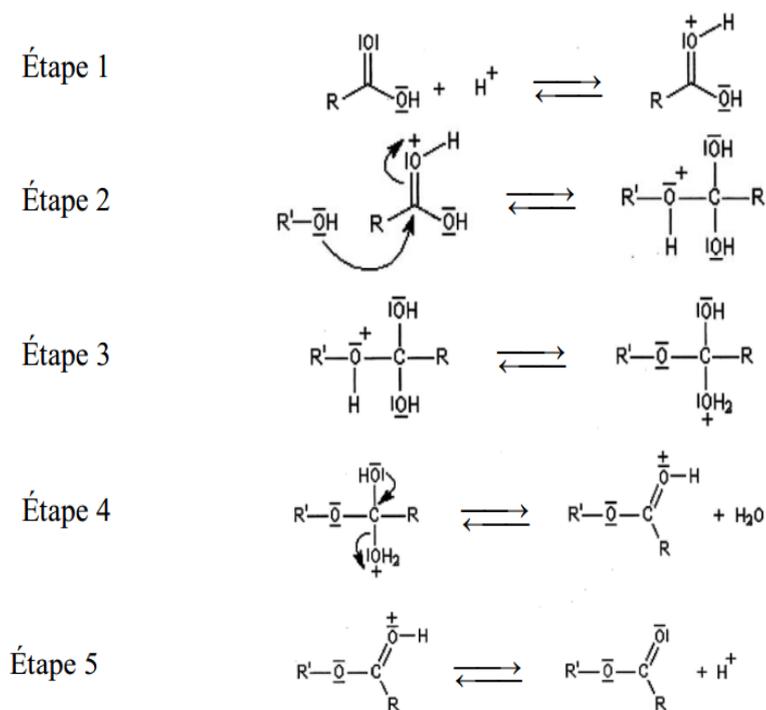
Q4

Chimie organique et mécanismes réactionnels

Le propanoate d'éthyle de formule brute $C_5H_{10}O_2$ est un liquide organique utilisé, dans l'industrie agroalimentaire, dans certains arômes fruités avec une note de rhum. Il peut être obtenu lors d'une réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool.

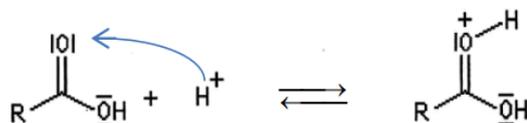
L'équation chimique modélisant la transformation s'écrit : $R-COOH + R'-OH \rightleftharpoons C_5H_{10}O_2 + H_2O$.

Le mécanisme réactionnel modélisant la réaction de synthèse du propanoate d'éthyle comporte cinq étapes :



Donnée : L'élément Oxygène est plus électronégatif que l'élément Carbone.

- L'alcool utilisé lors de la synthèse du propanoate d'éthyle est le propan-1-ol.
- Dans l'étape 1, l'atome de carbone du groupe carboxyle porte une charge partielle $-\delta$.
- La flèche courbe (proposée ci-dessous), modélisant le mouvement des doublets d'électrons, est correctement orientée.



- L'étape 4 est une élimination.



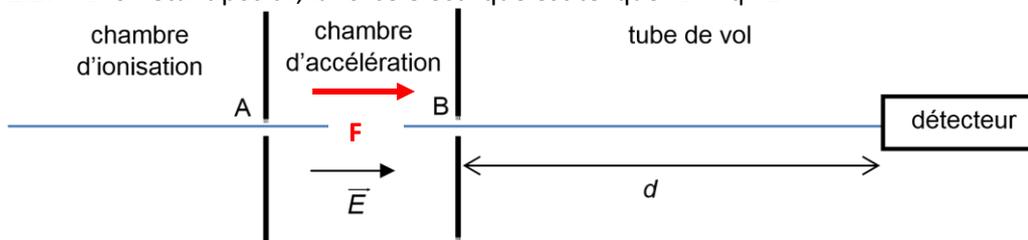
Correction de l'évaluation 5 – Sans calculatrice.

Exercice 1 : Spectrométrie de masse à temps de vol / 18 pts

1. Accélération des ions / 13 pts

1.1. + Les molécules étant électriquement neutres, il est nécessaire de les ioniser pour qu'elles soient sensibles au champ électrique et subissent la force électrique pour les accélérer.

1.2. + L'ion étant positif, la force électrique est tel que : $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$



1.3. +++ Montrer que le vecteur accélération de cet ion porté par l'axe Ox est : $a_x = \frac{e \cdot U_{AB}}{m \cdot D}$.

Le système est une particule de charge q , de masse m et de vitesse initiale v_0 .

Le système est soumis à la force électrique $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$, le poids \vec{P} négligeable

On applique la deuxième loi de Newton : $m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = q \cdot \vec{E}$

L'accélération est donnée par : $\vec{a} = \frac{e \cdot \vec{E}}{m}$

Projetons la relation vectorielle sur l'axe Ox avec $E = U / d$ on obtient : $a_x = \frac{e \cdot U_{AB}}{m \cdot D}$.

1.4. ++ En déduire l'expression de sa vitesse $V_x(t)$ et sa position $x(t)$.

Comme $a_x = \frac{dv_x}{dt}$ on a : $v_x = \frac{e \cdot U_{AB} \cdot t}{m \cdot D}$

Comme $v_x = \frac{dx}{dt}$ on a : $x = \frac{e \cdot U_{AB} \cdot t^2}{2 \cdot m \cdot D}$

1.5. +++ Au temps t_A l'ion est en B donc $x(t_A) = D : D = \frac{e \cdot U_{AB} \cdot t^2}{2 \cdot m \cdot D}$ donc $t^2 = \frac{2 \cdot m \cdot D^2}{e \cdot U}$

$$\text{et } v_B = \frac{e \cdot U_{AB}}{m \cdot D} \times \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot D^2}{e \cdot U}} \text{ soit } v_B = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot e^2 \cdot U^2 \cdot D^2}{m^2 \cdot D^2 \cdot e \cdot U}} \text{ finalement : } v_B = \sqrt{\frac{2eU_{AB}}{m}}$$

1.6.++ la vitesse est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse m donc plus la particule a une masse importante et plus sa vitesse sera faible, ce qui est cohérent avec la phrase « Les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande que les ions les plus lourds ».

2. Parcours dans le tube de vol / 5 pts

L'ion pénètre dans le tube de vol de longueur $d = 1,50$ m avec la vitesse v_B précédente dont l'ordre de grandeur est un million de $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$. On peut considérer le mouvement de l'ion dans le tube de vol comme rectiligne uniforme.

2.1. ++ Le mouvement étant uniforme la vitesse est constante : $v_B = \frac{\Delta d}{\Delta t}$ donc $v_B^2 = \frac{2 \cdot e \cdot U}{m} = \left(\frac{\Delta d}{\Delta t}\right)^2$

$$\text{soit } m = 2eU_{AB} \left(\frac{\Delta t}{d}\right)^2$$

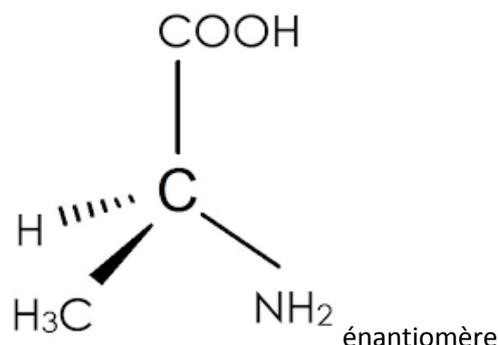
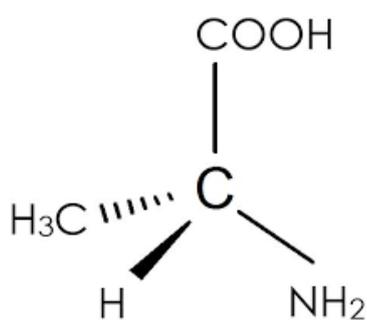
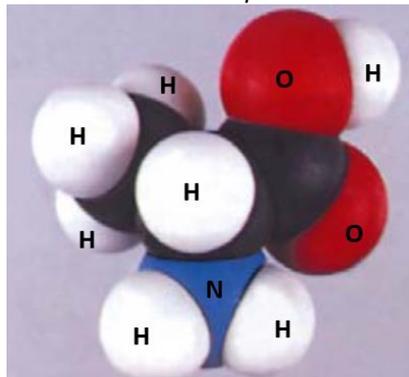
2.2. +++ Déterminons $m = 2 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 25 \cdot 10^3 \times (6,56 \cdot 10^{-6} / 1,5)^2$
 $= 2 \times 1,6 \times 25 \times 10^{-16} \times 20 \times (10^{-6})^2 = 80 \times 20 \times 10^{-28} = 16 \cdot 10^{-26} = 1,6 \cdot 10^{-25}$ kg

Il s'agit de la masse d'un ion qui correspond à une molécule ayant perdu un électron : on peut donc écrire : $m_{ion} \approx m_{molécule}$ (la masse d'un électron étant négligeable devant la masse d'un atome ou d'une molécule).

On retrouve la masse molaire du glycérol : l'échantillon pur contient donc du glycérol.

EXERCICE 2 : L'alanine / 5 pts.

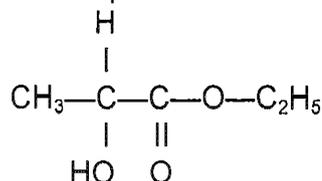
Voici le modèle compact de l'alanine.



EXERCICE 3 : Le lactate d'éthyle / 22pts.

1. Le lactate d'éthyle / 8pts.

1.1. + Représenter la molécule de lactate d'éthyle sous forme développée.

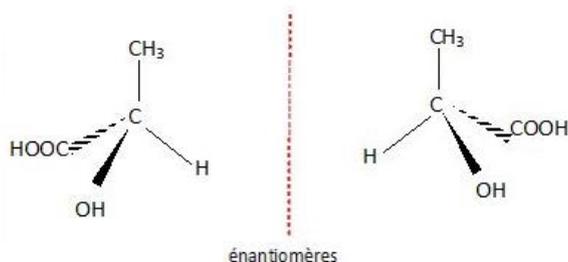


1.2. + Le lactate d'éthyle est un ester hydroxylé car il a un groupe ester et un groupe hydroxyle.

1.3. ++ Une molécule est chirale si son image dans un miroir ne lui est pas superposable.

1.4. + Le lactate d'éthyle est chiral car il comporte un carbone asymétrique (deuxième carbone).

1.5. ++ Tous les stéréoisomères de configuration du lactate d'éthyle.



1.6. + Sa fabrication à partir d'acide lactique obtenu par fermentation du glucose produit un seul des stéréoisomères de configuration du LE. Ce stéréoisomère est celui qui est le plus répandu actuellement dans le commerce.

2. Synthèse du lactate d'éthyle / 14 pts.

2.1. + La synthèse du lactate d'éthyle correspond à une substitution.

2.2. + On a réalisé une modification de groupe.

2.3. +++ Lors de cette synthèse, on utilise :

masse $m_2 = 2,70 \times 10^3$ kg d'acide lactique : $n(\text{acide}) = 2,70 \times 10^6 / 90 = 10^4$. $270/90 = 3 \cdot 10^4$ mol
L'acide lactique est le réactif limitant.

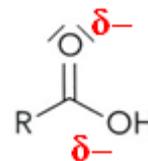
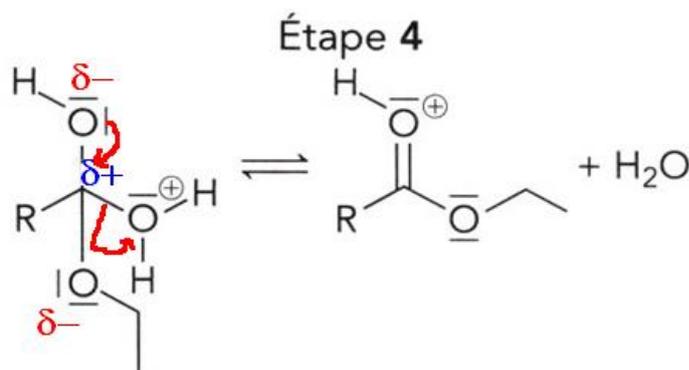
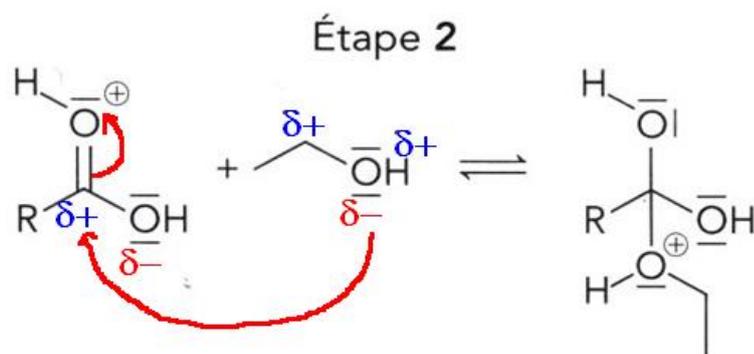
On synthétise : $m_3 = 2,36 \times 10^3$ kg $n(\text{ester}) = 2,36 \times 10^6 / 118 = 10^4$. $236/118 = 2 \cdot 10^4$ mol

Le rendement de cette synthèse : $\rho = \frac{2}{3} = 0,67$ soit 67 %

2.4. 1. ++ Catégorie de réaction de l'étape 2 : addition et de l'étape 4 : élimination

2.4.2. + les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons mis en jeu ;

2.4.3. ++ A l'aide de flèches courbes : expliquer les modifications de liaisons observées.



2.5. ++ Un site nucléophile est un site d'une molécule qui est chargé négativement est qui est donc attiré par les noyaux (site positif). Les atomes d'oxygènes sont des nucléophiles.

2.6. + Le rôle du milieu acide lors de l'estérification : catalyseur (il est restitué à la fin de la réaction)

EXERCICE 4 : QCM.

Une réponse juste + 1 pt / une réponse fausse – 1 pt

	a)	b)	c)	d)
Question 1	Vrai	Faux	Faux	Vrai
Question 2	Faux	Vrai	Vrai	////
Question 3	Faux	Faux	Vrai	Vrai
Question 4	////	Faux	Faux	Vrai

Q1.

- Vrai : $E = U/d$ donc $d = U/E = 1.10^4 / 5.10^4 = 1/5 = 0,20$ m
- Faux : $F = q \cdot E = 1,6.10^{-19} \times 5.10^4 = 8.10^{-15}$ N
- Faux : U_{AB} positif donc $V_A > V_B$: A est positif, le champ E va vers le bas. La force est vers le haut donc la charge est négative.
- vrai

Q2

- Faux : groupe carboxyle et un groupe amine.
- Vrai
- Vrai celui portant NH₂

Q3

- Faux : addition
- Faux : on aura deux signaux (2 gpt identique OH et H seul)
- Vrai : les carbones sont δ^+ (électrophile) donc accepteurs d'électrons.
- Vrai : H est à nouveau formé en fin de réaction.

Q4

- Faux, l'oxygène est δ^- donc le c est δ^+ .
- Faux, le mouvement de la flèche va toujours du site donneurs d'électrons vers l'accepteur.
- Vrai, la molécule perd des atomes.