

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2013

SCIENCES ET TECHNIQUE DE LABORATOIRE SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 5 heures

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

*Le sujet comporte quatre parties indépendantes présentées sur 28 pages, y compris celle-ci. **Les candidats doivent rédiger chacune de ces quatre parties (A, B, C et D) sur des feuilles différentes. L'annexe (page 28) est à rendre avec la copie.***

Il est souhaitable qu'un futur lauréat du concours général montre sa maîtrise dans les différents domaines de la chimie et de la physique. Il lui est donc fortement conseillé d'aborder toutes les parties.

A l'exclusion de tout autre matériel électronique, l'usage de la calculatrice est autorisé conformément à la circulaire n°99-186 du 16-11-1999.

Thème général : Sciences et investigation policière

L'investigation policière a pour objectif de déterminer les protagonistes et les circonstances d'un événement passé ayant donné lieu à un délit. Jusqu'au 19^{ème} siècle, elle faisait essentiellement appel aux qualités d'observation, de déduction et de synthèse logiques des enquêteurs dont Sherlock Holmes est la représentation parfaite. Aujourd'hui, elle se fonde aussi sur l'analyse d'indices nombreux et variés à l'aide d'outils scientifiques et de méthodes innovantes. De nombreuses séries télévisées ont vu le jour, inspirées par le caractère médiatique de certaines enquêtes.

Le sujet de cette épreuve est largement inspiré de l'épisode 18 « La théorie de Grimson » de la saison 8 de la série télévisée « Les experts ». Pour des soucis de clarté et de pédagogie, le scénario a été remanié. L'épisode relate une théorie énoncée par l'équipe d'investigation sur les liens que peuvent avoir plusieurs incidents qui, *a priori*, n'auraient rien à voir entre eux. Ces incidents sont relatés dans les parties A, B, C et D.

- A. Un couple de septuagénaires découvert sans vie**
- B. L'interpellation du mari de la voisine**
- C. Une interpellation qui tourne au drame**
- D. Des hommes au sang vert...**

A. Un couple de septuagénaires découvert sans vie

Alertée par un facteur qui avait remarqué qu'une boîte aux lettres n'était plus vidée depuis quelque temps, une équipe de police retrouve un couple de septuagénaires, M. et Mme Marteen, morts tous les deux dans leur lit. *A priori*, les Marteen auraient trouvé la mort de manière naturelle pendant leur sommeil. Cependant, ce double décès paraît suspect et l'équipe d'investigation scientifique est appelée sur place.

L'inspection permet de découvrir dans le jardin la tombe de Schrödinger, le chat des Marteen, un grand nombre d'écureuils morts et une curieuse machine à ondes électromagnétiques.

I. Premier élément de l'enquête : la machine à ondes

Visiblement, cette machine à ondes électromagnétiques était destinée à faire fuir les nuisibles du jardin, notamment les écureuils.



Madame et Monsieur Marteen avec leur machine à ondes

Pour savoir si cette machine est impliquée dans le décès des Marteen, vous allez mener votre propre étude scientifique, parallèlement à l'investigation policière.

1. Etude de l'alimentation de la machine

La machine à ondes est alimentée via un panneau solaire permettant un fonctionnement autonome de celle-ci à n'importe quel endroit du jardin.

Ce panneau solaire photovoltaïque fournit une tension continue, qui est utilisée pour alimenter l'appareil à ondes. La valeur de cette tension dépend de la quantité de lumière

reçue par le panneau. On définit la « puissance crête » comme étant la puissance électrique maximale délivrée par le panneau solaire photovoltaïque sous un ensoleillement optimal de 1000 W.m^{-2} à 25°C . La notice du constructeur de ce panneau solaire photovoltaïque figure dans le document 1 ci-dessous :

Document 1 : caractéristiques du panneau photovoltaïque de la machine à ondes

Caractéristiques électriques :

Tension à la puissance crête : $U_C = 35 \text{ V}$

Intensité à la puissance crête : $I_C = 3,0 \text{ A}$

Caractéristiques techniques :

Cellules en silicium cristallin de forme carrée

Surface du panneau $S = 67 \text{ dm}^2$

Rendement énergétique du panneau $r = 14\%$

Ces caractéristiques sont celles mesurées dans les conditions d'essai standard :

- éclairement énergétique de $1,0 \text{ kW.m}^{-2}$
- température de 25°C

Garantie de production 15 ans



Le panneau solaire photovoltaïque est composé d'un ensemble de cellules photovoltaïques branchées en série et en dérivation (branchement mixte). Chaque branche comporte le même nombre de cellules (voir schéma ci-dessous). Chaque cellule délivre une tension $U_1 = 0,50 \text{ V}$ et une intensité de courant $I_1 = 500 \text{ mA}$ quand l'ensoleillement est maximal.

n cellules photovoltaïques par branche

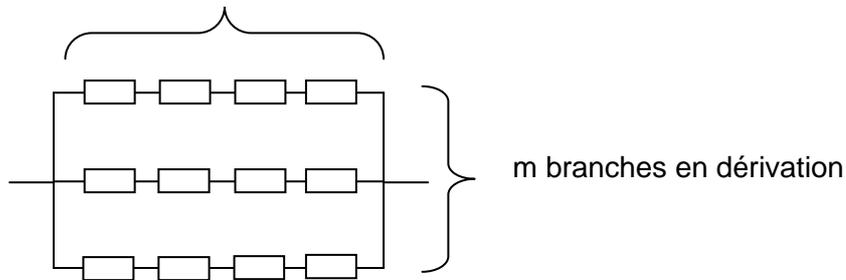


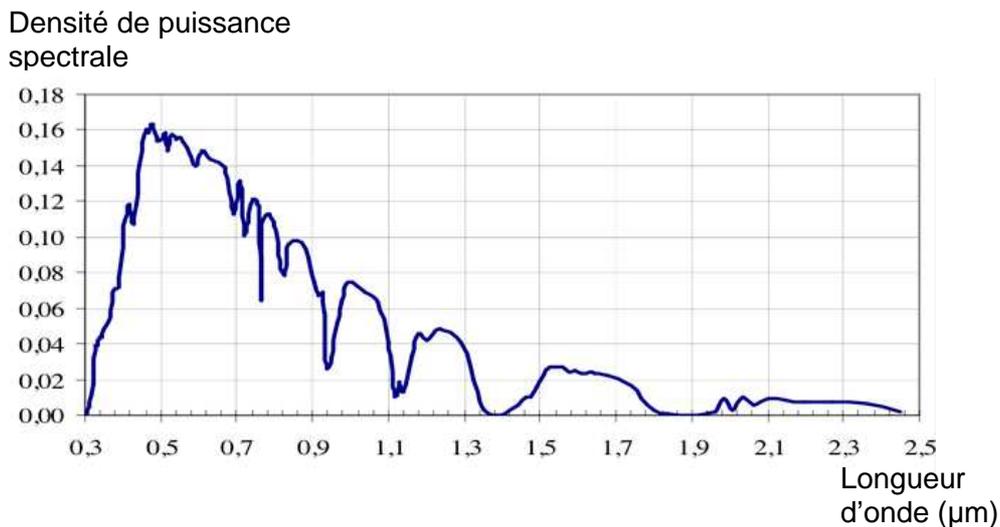
Schéma électrique de l'assemblage des cellules photovoltaïques d'un panneau solaire

1. A l'aide du document 1 et du schéma ci-dessus, évaluer le nombre m de branches en dérivation et le nombre n de cellules photovoltaïques en série par branche pour le panneau solaire étudié. En déduire le nombre N total de cellules photovoltaïques composant ce panneau solaire.
2. Déterminer la valeur de la surface s d'une cellule photovoltaïque.
3. Déterminer le rendement énergétique r_1 d'une cellule.
4. Evaluer la puissance crête P_C du panneau solaire.

5. Déterminer la puissance électrique réellement fournie par le panneau solaire dans les conditions d'essai standard et la comparer à la valeur de la puissance crête. Commenter.

Le spectre solaire représenté dans le document 2 montre de la lumière émise par le soleil comporte des radiations de longueurs d'ondes comprises entre l'ultraviolet (0,3 μm) et l'infrarouge lointain (2,5 μm), et de puissances différentes.

Document 2 : spectre solaire énergétique normalisé, enregistré au laboratoire



Données

La loi de Wien fournit la relation entre la longueur d'onde λ_{max} majoritairement émise dans le spectre d'émission d'un corps porté à une température T et sa température T exprimée en kelvin :

$$\lambda_{max}T = 2,9.10^3 \mu\text{m.K}$$

La relation entre la température T exprimée en kelvin et la température θ exprimée en degré Celsius :

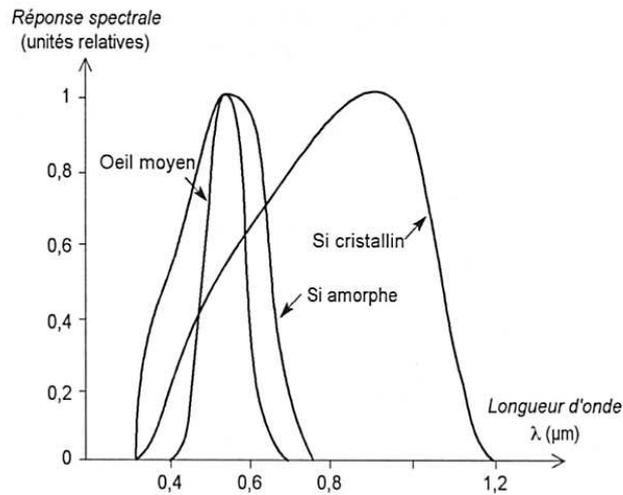
$$T = \theta + 273$$

6. A l'aide du document 2, évaluer la valeur approximative de la température de la surface du Soleil.

7. Sachant que le spectre solaire a été enregistré dans un laboratoire à la surface de la Terre, proposer une explication à l'existence des « creux » étroits qui apparaissent tout le long de ce spectre.

Une cellule photovoltaïque n'absorbe pas l'ensemble du rayonnement émis par le soleil. Tout comme l'œil humain n'est sensible qu'à une partie du spectre électromagnétique, la cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire. Le document 3 donne les courbes de réponse spectrale de l'œil humain, d'une photopile au silicium amorphe et d'une photopile au silicium cristallin.

Document 3: courbes de réponses spectrales comparées de l'œil humain, d'une photopile au silicium cristallin et d'une photopile au silicium amorphe



8. Pour quelle couleur du spectre visible l'œil humain présente-t-il un maximum de sensibilité ?
9. Les cellules photovoltaïques en silicium cristallin du panneau sont-elles sensibles au rayonnement infrarouge majoritairement émis par un homme dont la température moyenne est de 37 °C ?

2. Etude des ondes électromagnétiques émises par la machine

L'appareil à ondes, utilisé pour faire fuir les écureuils, génère des ondes électromagnétiques dont la valeur de la fréquence est de 60 Hz.

Données :

Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Valeur d'un électron-volt en joule : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

10. Une onde électromagnétique correspond à la propagation de deux grandeurs vibratoires : lesquelles ? Effectuer un schéma représentant une onde électromagnétique polarisée rectilignement à un instant t donné, en indiquant, sur le schéma, la direction de propagation de l'onde ainsi que les deux grandeurs vibratoires.

11. Les rayonnements électromagnétiques sont classés habituellement en sept domaines différents selon l'énergie qu'ils transportent.

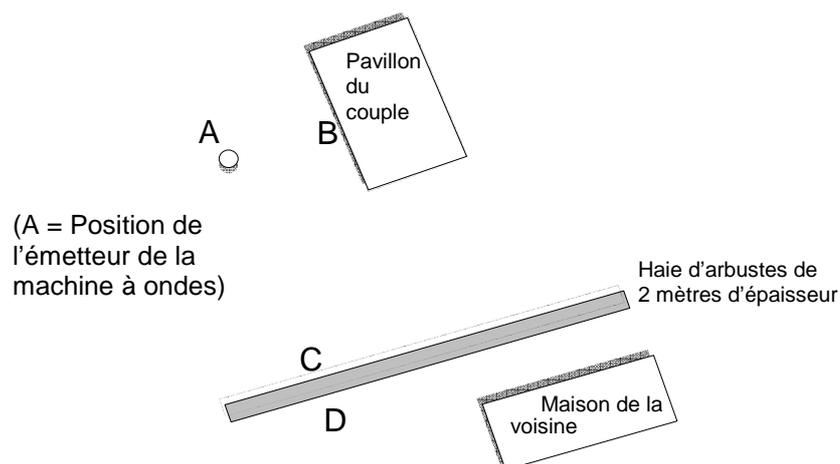
Compléter la figure de l'annexe (située en fin de sujet) avec les noms de ces sept catégories d'ondes électromagnétiques. L'annexe est à **rendre avec la copie**.

Donner au choix pour trois d'entre elles un exemple d'application dans les technologies actuelles.

12. À quelle catégorie d'onde électromagnétique appartient l'onde de 60 Hz émise par la machine ?
13. Les ondes électromagnétiques susceptibles d'avoir des effets biologiques néfastes pour l'organisme - rupture des liaisons à l'intérieur des molécules des cellules vivantes - sont dites ionisantes. Un rayonnement électromagnétique est considéré comme ionisant dès lors que l'énergie des photons qu'il transporte est supérieure à 13,6 eV. La machine à ondes peut-elle être responsable du décès du couple de septuagénaires ?

L'émetteur de la machine à ondes est placé devant l'entrée de la maison du couple (point A sur le schéma du document 4). Une haie d'arbustes sépare le jardin du couple de celui de la voisine, Mme Blank, soupçonnée du meurtre. La valeur de la puissance de l'émetteur de la machine à ondes est $P = 80 \text{ W}$. L'équipe d'investigation mesure avec un champ-mètre la valeur du champ électrique à l'entrée du pavillon du couple ; au point B, repéré sur le document 4, à une distance de 20 m de l'émetteur situé en A, ils lisent sur l'appareil $E = 1,5 \text{ V.m}^{-1}$.

Document 4 : schéma du pavillon du couple de septuagénaires et de son voisinage, réalisé par l'équipe d'investigation



14. Le champ électrique est proportionnel à la racine carrée de la puissance d'émission de la source et inversement proportionnel à l'éloignement de celle-ci. Déterminer la valeur du champ électrique au point C, situé à cinquante mètres de l'émetteur.
15. Un rayonnement électromagnétique traversant la matière est atténué de manière exponentielle selon la loi suivante : $I(x) = I_0 \exp(-\mu x)$ avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \text{coefficient d'atténuation linéique du matériau pour les photons considérés,} \\ I(x) = \text{intensité du rayonnement, proportionnelle au carré du champ électrique,} \\ I_0 = \text{intensité du rayonnement en } x = 0 \\ x = \text{épaisseur de matériau traversée.} \end{array} \right.$$

La voisine, Mme Blank, se plaint que les écureuils ont tendance à envahir son jardin lorsque la machine à ondes fonctionne. L'équipe d'investigation réalise alors une mesure du champ électrique au point D, le champ-mètre indique $8,2 \text{ mV.m}^{-1}$. En déduire le coefficient d'atténuation linéique de la haie d'arbustes de deux mètres d'épaisseur.

16. A l'aide du document 5 suivant, indiquer quels sont les avantages et les inconvénients d'un tel type d'appareil, choisi par les Marteen pour faire fuir les écureuils.

Document 5 : indications portées sur la machine à ondes

Electromagnetic rodent¹ control uses the existing wiring² within your walls to scare away insects and rodents, while turning their breeding grounds³ into hostile environments. Unlike most traditional pest repellents⁴ that require chemical sprays and hazardous toxins, our electronic pest controls are humane and completely safe to use for your family and pets. Our customers enjoy living in a pest-free and insecticide-free home.

Our unique electromagnetic technology turns normal frequency signals traveling through your wires into pulsating vibration only small pests can detect. The shifting frequency irritates the rodents' nervous systems while the aggravating vibrations disturb insects' receptors. Because the electromagnetic signals intermittently turn on and off every few second, pests are unable to build a tolerance and flee the area. Since most homes and offices have wiring running throughout their walls, this type of pest control transforms your entire establishment into a giant pest repellent.

This revolutionary technology will not affect your electronic devices and does not increase your wiring's own electromagnetic energy. If you have an insect or rodent for a pet, we recommend you do not use devices with electronic pest control.

II. Second élément de l'enquête : l'autopsie du couple

L'autopsie des Marteen révèle des doses mortelles de cyanure. Ce poison est également détecté dans le corps des écureuils retrouvés morts dans le jardin.

Le cyanure est utilisé dans les usines d'exploitations minières, les usines de métallurgie, les laboratoires de photographie, mais aussi en bijouterie pour le placage de bijoux. Or, il s'avère que la voisine des Marteen, Mme Blank, qui se plaignait de la machine à ondes, est bijoutière !

Ce placage de bijoux est réalisé par galvanoplastie, procédé basé sur le principe de l'électrolyse pour exécuter un traitement de surface sur un objet par un dépôt électrolytique ou électrodéposition et limiter ainsi la corrosion de cet objet.

17. Qu'est-ce que la corrosion ?

18. Quelle est l'utilité de déposer sur un métal un autre métal ?

19. Citer deux autres exemples de protection de matériaux susceptibles de se corroder.

Mme Blank travaille à son domicile et effectue ces traitements dans son jardin (mitoyen de celui des Marteen). L'équipe d'investigation jette alors un coup d'œil à son carnet de commandes. Un extrait de ce carnet est retranscrit dans le document 6.

¹ Rongeur

² Câblage

³ Zone de reproduction

⁴ Répulsif

Document 6 : extrait du carnet de commande de la voisine des Marteen

Vernis épargne	
999 2643	Rouge (1 Kg)
998 0738	Rouge (flacon 250ml)
999 2640	Jaune (1 L)

Divers	
999 2628	Alun de potasse (1 Kg)
999 2641	Bicarbonate de soude (1Kg)
999 2644	Bicarbonate de soude (5 Kg)
999 2625	Carbonate de soude (1 Kg)
999 2636	Charbon actif (1 Kg)
999 2631	Cyanure de potassium
999 2639	Graphite en aérosol
999 2629	Nitrate de potasse

20. Est-il légitime de soupçonner de meurtre la voisine des Marteen ?

La voisine avoue qu'elle ne s'entendait pas avec les Marteen à cause de leur machine à ondes qui faisait fuir les écureuils de leur jardin vers le sien. Elle avoue aussi avoir placé du cyanure de potassium dans une boîte déposée dans son jardin, mais elle nie formellement avoir tué le couple.

La maison des Marteen est alors davantage fouillée, notamment le dessous du lit où ils ont été retrouvés. Il apparaît alors qu'une sous-moquette a subi une combustion interne provoquée par un court-circuit provenant du sous-sol de la maison. L'équipe d'investigation y trouve l'origine de l'incendie : un câble électrique rongé...

Le document 7 extrait du Handbook of Fire Protection Engineering nous fournit la liste des produits dégagés lors d'une combustion de moquette.

Document 7 : quelques produits dégagés lors de la combustion d'une moquette d'appartement

- Le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂) : produits de combustion les plus fréquents et les plus abondants.
- L'acide cyanhydrique (HCN) : produit libéré avec les polyamides, les polyacrylonitriles, les polyacrylonitriles butadiène-styrène (ABS), les polystyrènes acrylonitrile (SAN) et les polyuréthanes et les polymères nitrés.
- Les oxydes d'azote ou les vapeurs nitreuses NO_x (NO, NO₂) : produits libérés avec les polyacrylonitriles, les polyamides et les celluloïdes.
- L'anhydride sulfureux (SO₂) et le sulfure d'hydrogène (H₂S) : produits libérés dans le cas des polysulfones et d'autres polymères soufrés.
- L'acide chlorhydrique (HCl) : produit libéré dans le cas des PVC et des synthétiques ignifugés avec du chlore (polyesters chlorés).
- L'acide fluorhydrique (HF) : produit libéré dans le cas par exemple du polytétrafluoroéthylène.
- Le styrène : produit libéré dans le cas des polystyrènes.
- L'ammoniac (NH₃) : produit libéré dans le cas de certaines combustions de polyamides ou lors de la décomposition d'engrais.
- L'acide acétique (CH₃CO₂H) et le chlore (Cl₂) dans le cas de la combustion des acétates de vinyle.

21. Proposer un scénario décrivant brièvement l'enchaînement des événements qui ont abouti à la mort des Marteen et de leur chat Schrödinger.

B. L'interpellation du mari de la voisine

Au cours de l'enquête sur le meurtre des Marteen, l'équipe d'investigation souhaite interpellier le mari de la voisine : Kyle Blank. Il est amené dans les locaux de la police, arrêté par une autre équipe pour conduite en état d'ivresse. Kyle Blank a visiblement ingurgité une grande quantité d'alcool dans la journée pour noyer son chagrin, suite à une dispute avec sa femme, le matin même.

Pour déterminer le taux d'alcoolémie, la police dispose de plusieurs méthodes qualitatives ou quantitatives, par analyse de l'air expiré ou par analyse du sang.

En effet, lorsque qu'une personne consomme une boisson alcoolisée, l'alcool (éthanol) commence à passer immédiatement dans le sang, essentiellement au niveau de l'estomac et de l'intestin, pour être distribué ensuite dans tout l'organisme. La quasi-totalité de l'alcool présent dans le sang est alors progressivement oxydée par le foie (la quantité non transformée est éliminée via l'haleine, les urines et la sueur).

I. Analyse de l'air expiré (air alvéolaire)

Le principe de cette analyse repose sur l'élimination pulmonaire de l'éthanol avec, à l'équilibre, une quantité moyenne d'éthanol identique dans 1,00 mL de sang et 2,10 L d'air expiré.

Un examen rapide, mais qualitatif et peu fiable, peut être effectué à l'aide d'un alcootest ou d'un éthylotest.

1. Principe de l'alcootest

Le principe de fonctionnement d'un alcootest est décrit dans le document 8.

Document 8 : principe de l'alcootest

Après une inspiration forcée et une apnée de 30 s pour atteindre l'équilibre sang/air, on fait passer l'air expiré, en une fois, à travers un tube contenant un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 , de gel de silice et de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. Le dégagement de chaleur, entraîné par la réaction entre l'humidité de l'air expiré et l'acide sulfurique, est alors suffisant pour que l'éthanol réduise le dichromate de potassium jaune orangé en sels verts de chrome III.

La longueur de la teinte verte est proportionnelle à la teneur en composés réducteurs (alcools, aldéhydes ...) présents dans l'air expiré. Ce système manque donc de spécificité et de précision.



22. Quels composés peut-on obtenir par oxydation d'un alcool primaire ? Décrire, pour chacun d'eux, le/les test(s) permettant de les caractériser.

23. Dans quels composés naturels potentiellement présents dans la bouche trouve-t-on la fonction aldéhyde ? En déduire une explication de la non-spécificité de l'utilisation de l'alcootest.

De plus, l'alcootest est à usage unique et présente un très gros inconvénient : le dichromate de potassium est fortement toxique, corrosif, cancérigène et dangereux pour l'environnement comme le montre le document 9 ci-dessous.

Document 9 : dichromate de potassium



24. Associer chacun des qualificatifs énoncés pour le dichromate de potassium à l'un des pictogrammes (numérotés de 1 à 5 de gauche à droite) du document 9.

2. Principe de fonctionnement de l'éthylotest

On s'intéresse maintenant au principe de fonctionnement de l'éthylotest 6810/L3 décrit dans le document 10.

Document 10 : principe de l'éthylotest 6810/L3

Dès la mise en marche, le capteur est alimenté et équilibré, le voyant vert clignote, un bip retentit et l'indication « PRÊT » s'affiche attestant de la disponibilité de l'éthylotest.

La personne souffle avec force et de façon régulière dans l'embout hygiénique buccal à usage unique. L'appareil contrôle la pression, le débit et la durée du souffle, puis prélève automatiquement en fin d'expiration 1,0 cm³ d'air alvéolaire. Quand le signal sonore continu s'arrête et que le voyant vert s'éteint, le dépistage est terminé.

L'échantillon prélevé est exposé sur le capteur qui fonctionne par oxydo-réduction. De l'aldéhyde acétique se forme à partir de l'éthanol, libérant des électrons. Le courant généré est évalué par un microprocesseur et converti en mesure proportionnelle sur l'indicateur.

Le résultat final du test apparaît en quelques secondes.



Ethylotest électronique de catégorie B – classe 1

Alcotest® 6810/L3

Appareil électronique portatif de dépistage et de contrôle de l'imprégnation alcoolique par analyse de l'air expiré.

Homologué par le Ministère de la santé, homologation N° SACS 03 120 74 A, publié au J.O. le 27 mai 2009.
Conforme à l'arrêté du 14 octobre 2008 et aux articles R 234-2 / L 234-3 / L 234-5 et L 234-9 du code de la Route.

Certifié AFNOR - Norme NFX 20 703
Classe 1 « forces de l'ordre »

Conforme la législation sociale du travail et de l'emploi

Notice d'utilisation
Carnet d'entretien
Appareil n° _____



Modèle homologué pour la Police Routière et la prévention



25. Justifier la phrase « de l'aldéhyde acétique (éthanal) se forme à partir de l'éthanol, libérant des électrons » et pourquoi « le courant généré peut donner une mesure proportionnelle sur l'indicateur ».

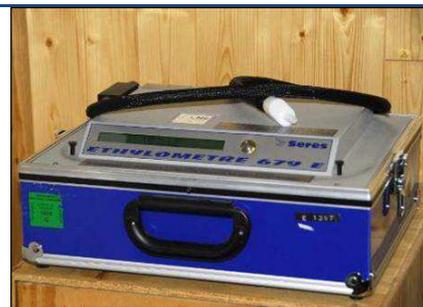
3. Principe de l'éthylomètre

Le principe de fonctionnement de l'éthylomètre est décrit dans le document 11.

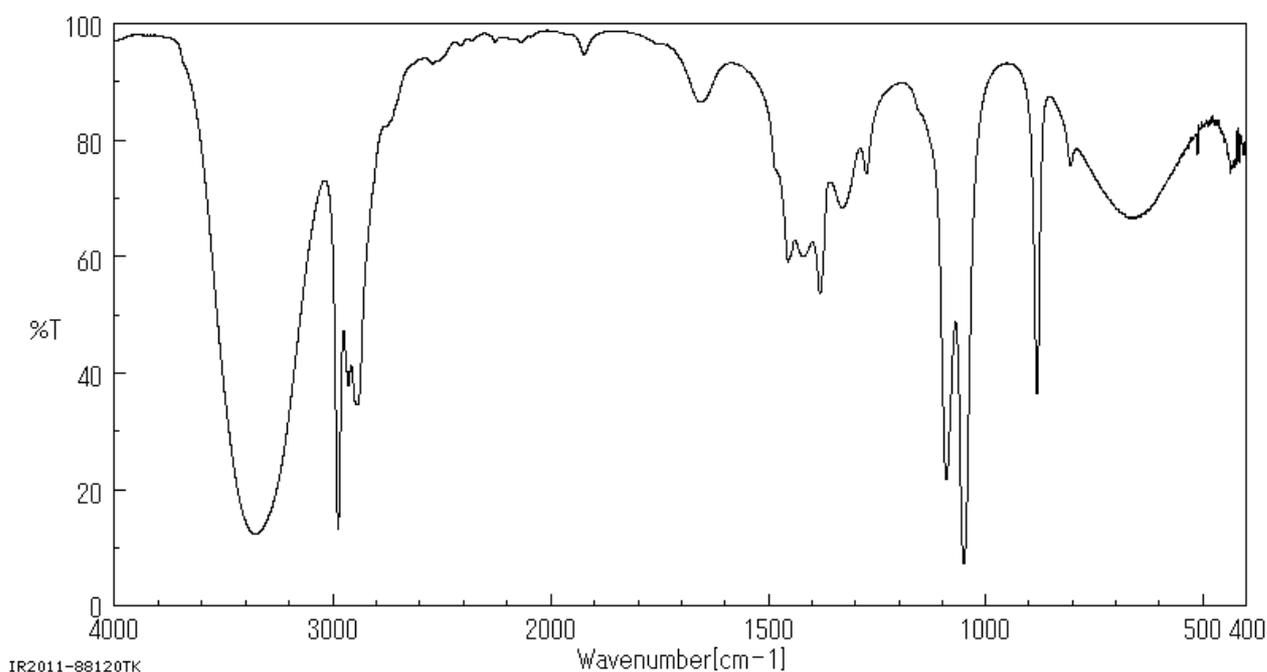
Document 11 : principe de fonctionnement d'un éthylomètre

L'éthylomètre, comme l'éthylotest, permet de mesurer la quantité d'alcool dans le souffle. La mesure est donnée généralement en grammes par litre de sang. Lorsque la quantité d'alcool dépasse le taux légal en vigueur, un signal sonore retentit.

L'éthylomètre permet d'apporter la preuve légale de l'imprégnation éthylique. Il fonctionne sur le principe de l'analyse d'un spectre Infra Rouge entre 3,3 et 3,5 μm (liaison H-C) ou à 9,5 μm (liaison O-C).



Le spectre IR de l'éthanol est reproduit ci-dessous.



Nombre d'onde (en cm^{-1})	3358	2974	2927	2887	1455	1383	1330	1274	1090	1050	881	669
Transmittance (en %)	12	13	38	35	59	54	68	74	22	7	37	67

26. Indiquer la relation entre nombre d'onde et longueur d'onde.

27. Retrouver, sur le spectre, les bandes citées dans le principe de l'appareil « entre 3,3 et 3,5 μm (liaison H-C) ou à 9,5 μm (liaison O-C) » et indiquer à quel type de vibrations correspondent ces différentes bandes.

28. Le spectre de l'éthanol présente une bande forte et large vers 3360 cm^{-1} . Indiquer à quelle vibration correspond cette bande (liaison concernée et type de vibration). Expliquer pourquoi on ne peut pas se référer à cette bande pour détecter la présence d'éthanol dans le souffle.

Document 12 : absorptions IR caractéristiques de différentes liaisons

Fonction	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité ⁵
Alcane	ν_{C-H} δ_{C-H} dans $-CH$ et $-CH_2$ δ_{C-H} dans $-CH_3$	2850-2965 1430-1490 1380-1385 et 1365-1370	F, m F F et F
Alcène	ν_{C-H} $\nu_{C=C}$ δ_{C-H} : $R_2C=CH_2$ $RCH=CHR$ (Z) $RCH=CHR$ (E)	3010-3095 1630-1670 985-1000 et 905-920 675-730 960-975	m f F et F F F
Alcyne	ν_{C-H} $\nu_{C\equiv C}$	3265-3330 2100-2250	F f
Aromatique	ν_{C-H} $\nu_{C=C}$ δ_{C-H} : monosubstitué o. disubstitué m. disubstitué p. disubstitué	3000-3100 1450-1600 690-710 et 730-770 735-770 680-725 et 750-800 790-840	f 3 à 4 bandes, v F et F F F et F F
Alcool-phénol	ν_{O-H} libre ν_{O-H} lié ν_{C-O} : alcool I ^{aire} alcool II ^{aire} alcool III ^{aire} phénol	3590-3650 3300-3550 1010-1075 1075-1150 1100-1200 1180-1260	fine, F large, F v v v v
Aldéhyde	$\nu_{C=O}$ ν_{C-H}	1720-1740 2695-2700 et 2700-2800	F m et m
Cétone	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=O}$ dans $C=C-C=O$	1650-1730 1670-1700	F F
Ester	$\nu_{C=O}$ ν_{C-O}	1735-1750 1230-1260	F m
Acide	ν_{O-H} $\nu_{C=O}$ ν_{C-O} δ_{O-H}	2500-3300 1680-1720 1075-1190 1395-1440	très large, F F m m
Amine	ν_{N-H} δ_{N-H} ν_{C-N}	3300-3500 1580-1650 1020-1250	m F à m f à m
Nitrile	$\nu_{C\equiv N}$	2220-2260	m
Divers	ν_{C-Br} ν_{C-Cl} ν_{C-I}	500-600 600-800 ≈ 500	F F F

v = vibration de valence et δ = vibration de déformation

⁵ F = fort ; m = moyen ; f = faible ; v = variable

II. Analyse du sang par la méthode chimique de Cordebard⁶

Deux méthodes, une chimique et l'autre chromatographique, sont utilisées de façon officielle pour déterminer de façon quantitative le taux d'alcool présent dans le sang.

La méthode chimique de Cordebard est la méthode officielle la plus ancienne (depuis 1955) assez longue à mettre en œuvre, mais donnant des résultats précis. Elle est décrite dans le document 13.

Document 13 : méthode de Cordebard

L'éthanol contenu dans le sang est séparé par distillation, en présence d'acide picrique qui a une action défécatrice et antimousse. Le distillat est recueilli dans une fiole jaugée contenant de l'eau distillée et placée dans un bain réfrigérant.

La solution aqueuse d'éthanol est alors mise en présence d'une solution nitrochromique (mélange d'acide nitrique et de dichromate de potassium) à froid et en excès. L'excès d'ions dichromate est dosé en retour par iodométrie. Un essai à blanc est pratiqué en parallèle par remplacement de la solution aqueuse obtenue à partir du distillat par de l'eau distillée.

Données

- Potentiels standard (en V/ESH à 298 K) des couples mis en jeu dans ce dosage :
acide éthanoïque/éthanol : 0,035 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: 1,333
 $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$: 0,530 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 0,100
- Masse molaire de l'éthanol : $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dosage de l'éthanol contenu dans le sang de Monsieur Blank

On prélève un volume $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de sang que l'on dissout dans 75 mL d'acide picrique. On distille et on récupère un volume $V_1 = 50,00 \text{ mL}$ de distillat contenant la totalité de l'alcool (le distillat est une solution aqueuse d'éthanol appelée S_1 dont la concentration molaire en éthanol est notée C_1).

Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes $V_2 = 20,00 \text{ mL}$ de distillat et $V_3 = 10,00 \text{ mL}$ d'un mélange nitrochromique de concentration molaire $C_3 = 2,17 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions dichromate. On bouche l'erlenmeyer et on laisse la réaction se dérouler 10 min, puis on ajoute un volume $V_4 = 10,0 \text{ mL}$ d'iodure de potassium de concentration molaire C_4 , telle que les ions iodure I^- soient en excès. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_5 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_5 = 10,95 \text{ mL}$.

Essai à blanc : on répète la même opération avec 5,00 mL d'eau distillée et 75 mL d'acide picrique. On traite le volume $V'_2 = 20,00 \text{ mL}$ de distillat selon le même ordre opératoire. Le dosage du diiode formé nécessite un volume $V'_5 = 16,25 \text{ mL}$ de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence.

⁶ Henri Cordebard, pharmacien né en 1891 dans la Meuse, diplômé de pharmacie en 1919 et mort à Nancy en 1977

- 29.** Faire un schéma annoté du montage de distillation. Quelles sont les précautions expérimentales à prendre pour qu'aucune trace de l'éthanol contenu dans le sang ne soit « perdue » lors de la distillation ?
- 30.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate qui conduit à la formation de l'acide éthanoïque. En déduire la relation entre la quantité de matière d'éthanol contenu dans la prise d'essai et la quantité de matière d'ions dichromate ayant réagi avec l'éthanol.
- 31.** Justifier, sans calcul, le sens d'évolution de cette réaction.
- 32.** Pourquoi, pour doser l'éthanol, est-il nécessaire d'utiliser les ions dichromate en excès ?
- 33.** Déterminer la relation entre la quantité de matière de diiode formé et la quantité de matière d'ions dichromate introduite en excès (ions dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol).
- 34.** De même, exprimer la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate en excès et la quantité de matière d'ions thiosulfate introduite à l'équivalence.
- 35.** En déduire la relation entre la quantité de matière totale d'ions dichromate, la quantité de matière d'éthanol contenue dans le volume V_2 de distillat et la quantité de matière d'ions thiosulfate introduite à l'équivalence.
- 36.** Déterminer la concentration molaire puis la concentration massique de la solution aqueuse d'éthanol S_1 .
- 37.** En déduire la concentration massique en éthanol dans le sang prélevé. Le mari de la voisine pouvait-il être considéré comme ivre ?
- 38.** Montrer, en utilisant l'essai à blanc, que la concentration en éthanol de la solution

S_1 est donnée par la formule :
$$[C_2H_5OH]_{S_1} = \frac{C_5(V'_5 - V_5)}{4V_2}$$

Quel est l'intérêt expérimental majeur de cet essai à blanc ?

C. Une interpellation qui tourne au drame

Malheureusement, l'interpellation de Kyle Blank tourne au drame. Alors qu'il tente de s'échapper lors de son interrogatoire, un premier agent de police l'asperge d'un jet de bombe lacrymogène pour arrêter sa fuite, puis un autre dégaine son TASER et tire. Kyle Blank s'embrase alors immédiatement, se transforme rapidement en torche vivante et décède des suites de ses brûlures.

L'équipe d'investigation tente alors de comprendre les causes de ce drame.

I. Mise en cause du TASER

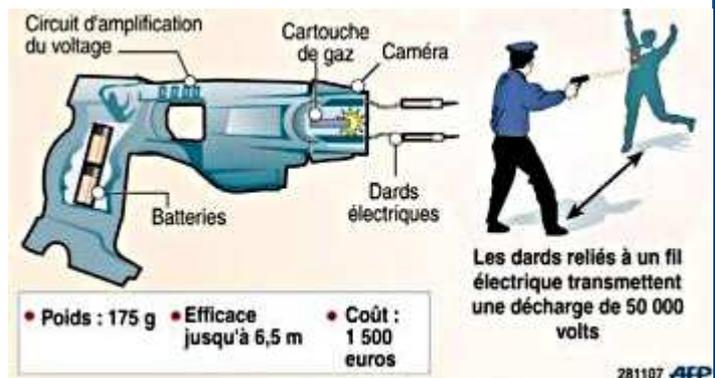
Dans un premier temps, l'équipe d'investigation met en cause un dysfonctionnement possible du TASER utilisé contre Monsieur Blank.

Les documents suivants vous serviront à mener l'étude conjointement à l'équipe d'investigation.

Document 14 : le TASER

Le TASER, acronyme de Thomas A. Swift's Electric Rifle, est une arme de poing permettant d'infliger une décharge électrique, de très faible intensité, à un individu. La durée d'une décharge ne doit pas excéder cinq secondes.

Le TASER utilise une cartouche d'air comprimé pour propulser deux électrodes à crochets qui se fixent dans les vêtements de l'individu à une portée d'environ 5 mètres. Le système nerveux de la victime ferme le circuit entre les deux électrodes qui restent reliées au pistolet par deux fins fils électriques. Traversé alors par une intensité de quelques milliampères, le système nerveux entre en contradiction avec les informations envoyées par le cerveau et l'ensemble des muscles de la cible se contracte. L'individu est alors immobilisé. Le système reste efficace même à travers plusieurs couches de vêtements et fait perdre tout contrôle musculaire à la victime.



Document 15 : données constructeur du TASER utilisé

Le système est alimenté par une batterie qui, grâce à un circuit comprenant un condensateur et une bobine, permet de générer une impulsion de 50 000 Volts.

Tension maximale à vide d'une impulsion : $E = 50\,000$ volts

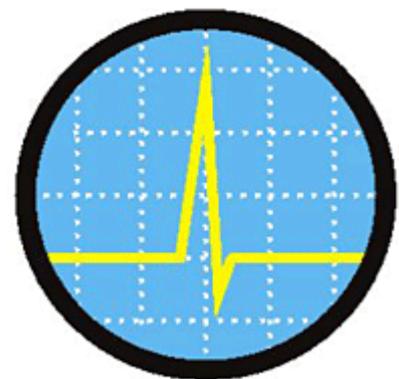
Intensité du courant circulant dans les fils fins : $I = 2,0$ mA

Durée d'une impulsion : 100 μ s

Nombre d'impulsions par seconde : 10

Durée de vie du TASER : 20 000 utilisations

Energie transmise au corps humain pendant la durée d'une impulsion : $7,6 \times 10^{-2}$ mJ



Document 16 : alimentation du TASER

Le TASER est alimenté par quatre accumulateurs Ni-MH (nickel-hydrure métallique).

Les accumulateurs Ni-MH utilisent de l'hydrure métallique MH (composé permettant de stocker de l'hydrogène) et de l'oxyhydroxyde de nickel comme électrodes.

Au cours des charges et des décharges d'une cellule d'accumulateur, différentes réactions d'oxydoréduction sont mises en jeu.

Dans le cas d'une cellule Ni-MH, les couples mis en jeu dans la réaction sont :



On lit sur chacune des piles cylindriques les caractéristiques suivantes :
capacité 1500 mAh ; énergie maximum volumique 470 Wh.dm⁻³ ;
longueur 44,5 mm ; diamètre 10,5 mm ; masse 20 g.

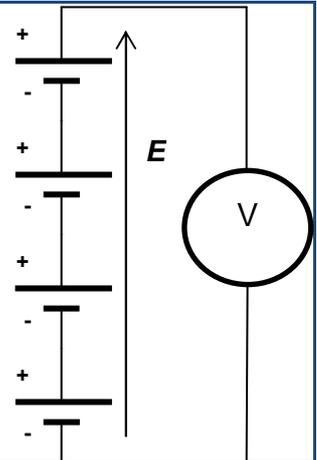


Document 17 : test de l'alimentation du TASER utilisé

Pour vérifier le bon fonctionnement du TASER, l'équipe d'investigation teste alors l'alimentation du TASER : elle place en série les quatre piles Ni-MH et mesure à l'aide d'un voltmètre la tension à vide E de cet ensemble.

Pour une meilleure précision, elle réalise 7 mesures dont les résultats sont les suivants :

Mesure	1	2	3	4	5	6	7
E (V)	4,782	4,723	4,757	4,698	4,681	4,739	4,720



1. Mise en cause de l'alimentation du TASER

Un premier travail consiste à vérifier l'alimentation du TASER utilisé lors de l'incident.

39. A l'aide du document 17, déterminer la valeur moyenne de la tension à vide E_m délivrée par l'association des quatre piles en arrondissant le résultat à quatre chiffres significatifs.

40. Déterminer l'incertitude-type $u(E)$ de la série de mesures effectuées.

Données

Ecart-type expérimental :
$$s(E) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (E_i - E_m)^2}$$
 Incertitude type :
$$u(E) = 2 \frac{s(E)}{\sqrt{N}}$$

avec E_m la valeur moyenne des mesures, E_i la valeur de la mesure i , N le nombre total de mesures.

Présenter le résultat de la mesure de la tension à vide moyenne E_m sous une forme utilisant un seul chiffre significatif pour l'incertitude.

41. D'après le document 16, quelle est la valeur de l'énergie maximale que peut fournir **une** pile Ni-MH ? En déduire la valeur de l'énergie maximale W_{max} que peut fournir l'association en série des quatre piles.

42. D'après les caractéristiques du document 16, déterminer la valeur, exprimée dans l'unité du système international, de la capacité électrique Q délivrée par **une** seule pile Ni-MH ?

43. En déduire, à l'aide de la valeur moyenne de la tension à vide E_m calculée à la question 39, la valeur de l'énergie totale W que peut fournir le bloc de quatre piles.

Cette valeur est-elle compatible avec celle prévue par le constructeur ?

44. Le constructeur indique une durée de vie du TASER limitée à 20000 utilisations. L'agent ayant utilisé son TASER contre la victime précise qu'il s'agissait de sa première utilisation. Calculer, à partir de la valeur de W , la valeur de l'énergie W_1 fournie par les quatre piles au circuit d'amplification lors d'une utilisation (on pourra supposer que le TASER délivre la même énergie lors de chaque utilisation)

45. En déduire, à l'aide des données du document 15, le rendement électrique du TASER. Que peut-on en penser ?

L'officier de Police affirme avoir chargé les piles de son TASER la veille de l'accident pendant la durée légale de vingt minutes à l'aide de son chargeur.

Document 18 : Charge d'une pile nickel-hydrure métallique (Ni-MH)

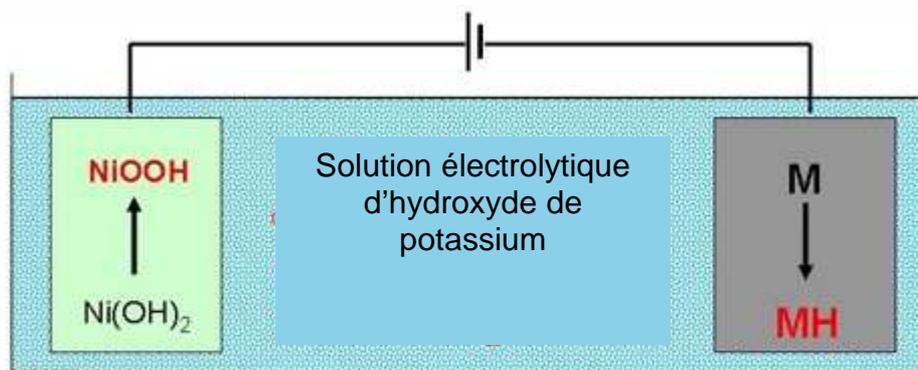


Schéma d'une batterie Ni-MH pendant la charge électrochimique.

46. A l'aide du schéma du document 18 ci-dessus et des indications du document 16, écrire les équations aux électrodes lors de la charge, en tenant compte du caractère basique de l'électrolyte. Donner la nature de la réaction électrochimique ayant lieu sur chaque électrode.

47. Etablir l'équation globale de fonctionnement lors de la charge.

48. Préciser la conversion d'énergie mise en jeu lors de la charge.

49. Déterminer la valeur de la capacité électrique accumulée par **une** pile au bout des vingt minutes de charge avec un courant d'intensité 4,5 A. Vérifier alors que la capacité de la pile n'excède pas celle indiquée dans le document 16.

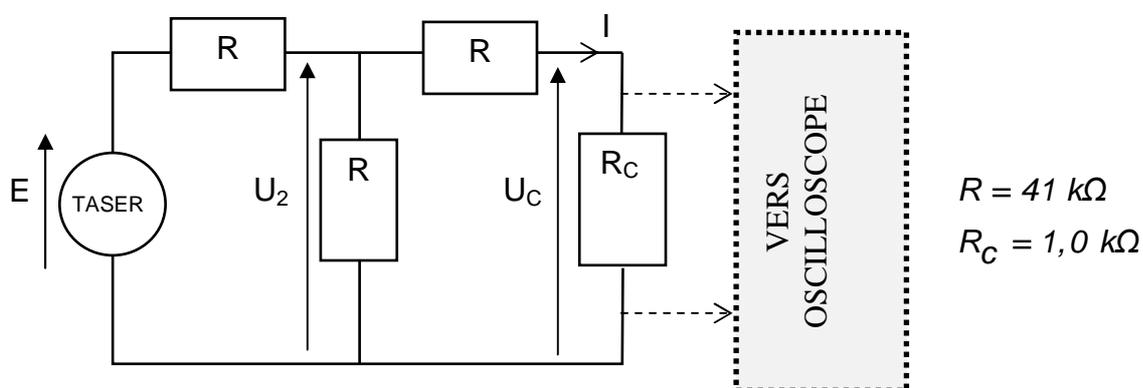
2. Analyse de la décharge du TASER

On souhaite vérifier les caractéristiques du TASER lors de son utilisation et les comparer aux données du constructeur. L'équipe d'investigation réalise alors la modélisation du circuit lors de la décharge qui figure dans le document 19.

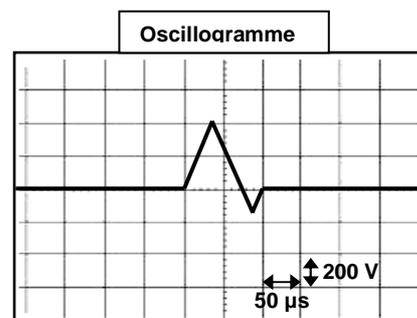
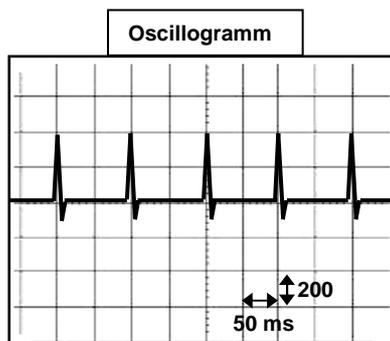
Document 19 : test de la décharge du TASER utilisé

Lors de la décharge du TASER, les crochets s'accrochent dans un premier temps aux vêtements de la cible puis sur la peau de celle-ci.

On peut ainsi modéliser le circuit récepteur par des résistances R et R_C . R_C représente la résistance du corps de la cible et les trois résistances R modélisent les différentes couches de vêtements et d'air portées par l'individu. Une bonne approximation consiste à prendre $R_C = 1,0 \text{ k}\Omega$ et $R = 41 \text{ k}\Omega$.



Afin de tester le bon fonctionnement du TASER utilisé lors de l'incident, l'équipe d'investigation enregistre, après un déclenchement du pistolet, l'évolution de la tension aux bornes de la résistance R_C à l'aide d'un oscilloscope. Les oscillogrammes obtenus sont les suivants :

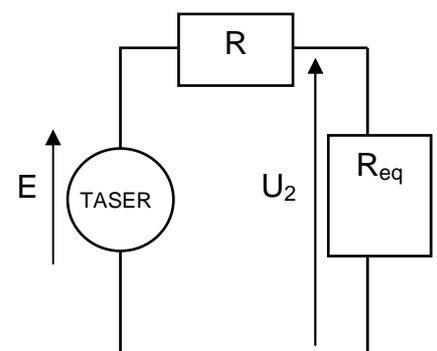


50. Exprimer U_C en fonction de R_C et I . Montrer alors que U_C peut se mettre sous la forme :

$$U_C = \frac{R_C}{R+R_C} U_2$$

51. Montrer que le circuit précédent peut se modéliser par le schéma électrique de la figure ci-contre.

Exprimer R_{eq} en fonction de R et R_C .



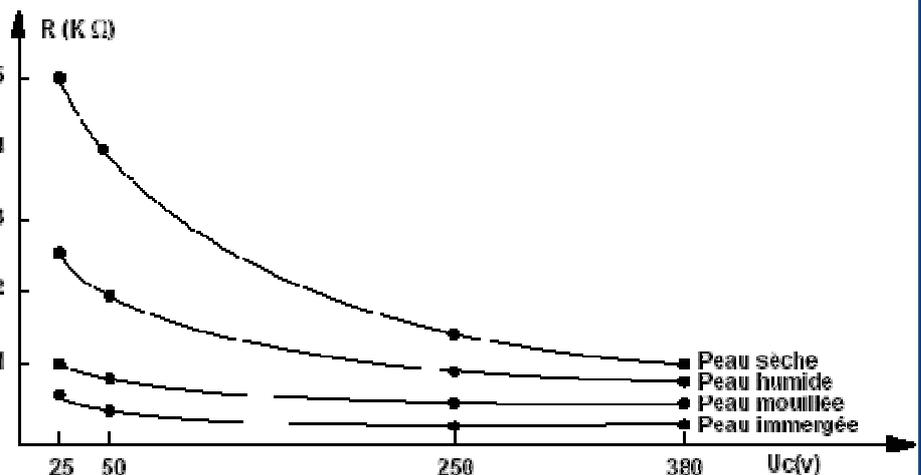
52. Par analogie avec la question 50, exprimer U_2 en fonction de E , R et R_{eq} .
53. Montrer alors que : $U_C = \frac{R_C}{3R+2R_C} E$. Déterminer alors la valeur de U_C .
54. Vérifier si la valeur de la tension U_C , mesurée à l'oscilloscope dans le document 19, coïncide bien avec la valeur calculée précédemment.
55. De même, vérifier, à l'aide de l'oscillogramme, que le nombre d'impulsions par seconde est cohérent avec celui donné par le constructeur dans le document 15. Vérifier aussi la valeur de la durée d'une impulsion.
56. Conclure quant à un dysfonctionnement possible du TASER d'après les constatations précédentes.

II. Mise en cause de l'alcool absorbé par Kyle Blank

Kyle Blank ayant absorbé une grande quantité d'alcool avant son interpellation, l'équipe d'investigation soupçonne un lien avec l'embrassement de l'homme. L'hypothèse est faite que l'alcool ou la bombe lacrymogène utilisée pour tenter d'empêcher la fuite de Kyle Blank auraient pu faire chuter la résistance R aux bornes des crochets du TASER et engendrer une surtension. L'équipe teste alors le TASER sur trois mannequins : le premier est sec, le deuxième est aspergé d'alcool et le troisième est aspergé à la fois d'alcool et du contenu de la bombe lacrymogène. Cependant, l'expérience n'est pas probante car aucun de ces mannequins ne s'embrase.

Document 20 : variation de la résistance du corps humain en fonction de la tension de contact

L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a édité un document donnant l'évolution de la résistance R d'un corps humain (exprimée en kilohms) en fonction de la tension de contact U_C à ses bornes.



57. Le document 15 donne l'énergie transmise au corps humain pendant la durée d'une impulsion lorsque l'individu est traversé par un courant d'intensité $I = 2,0 \text{ mA}$. En déduire la valeur de la tension U_C aux bornes de la cible « tasée ».
58. À l'aide du document 20, conclure quant à la pertinence de l'expérience réalisée par l'équipe d'investigation.

Finalement, l'équipe d'investigation étudie la bombe lacrymogène utilisée par l'agent de police. Sur celle-ci, est indiqué la présence d'isobutane, gaz propulseur dont les caractéristiques d'hygiène et de sécurité sont résumées dans le document 21 ci-dessous.

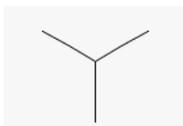
Document 21 : isobutane

Synonymes : 2-Methylpropane, 1,1-Diméthylethane, Triméthylméthane

Famille chimique : Alcane

Formule brute : C_4H_{10}

Formule topologique :



Masse molaire : $M_{C_4H_{10}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho = 0,60 \text{ kg.L}^{-1}$

Pictogrammes de danger selon la directive 67/548/CEE modifiée :



Phrases de risques selon la directive 67/548/CEE modifiée :

R45 - Peut provoquer le cancer

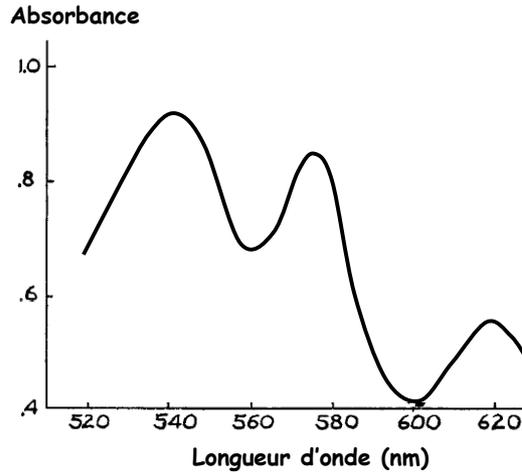
R46 - Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires

R12 - Extrêmement inflammable

59. Peut-on, à l'aide de tous les éléments recueillis, déterminer la cause de l'embrasement ? Le TASER reste-il cependant responsable de l'accident ?

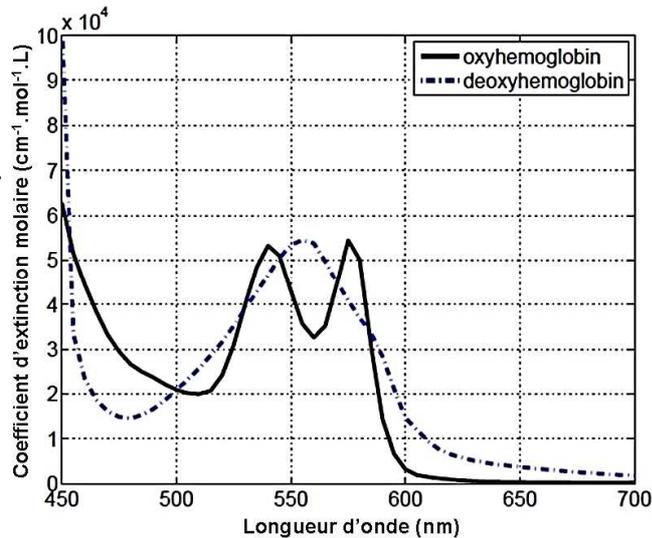
D. Des hommes au sang vert...

Lors de la recherche d'un témoin de l'embrasement de M. Blank, on découvre, sur un parking à l'écart de la ville, un corps sans vie. La victime présente une hémorragie peu banale puisque le sang qui s'est écoulé présente une couleur d'un vert assez sombre. L'examen de l'arme du crime, découverte sur place, montre des traces de ce sang ainsi que de celui de l'agresseur, également teinté en vert. Ce point commun entre agresseur et victime est sans doute un élément déterminant dans la découverte de l'agresseur. Une hypothèse est émise : si l'agresseur et la victime ont le sang vert, c'est qu'ils ont absorbé la même substance (volontairement ou involontairement) avant le drame. Il pourrait s'agir d'une prise de médicaments ou de substances illicites, ou bien d'une intoxication. Il convient de trancher cette question afin d'avoir plus d'informations sur les liens entre l'agresseur et la victime. On procède donc à l'analyse du sang anormalement coloré des deux protagonistes. Le sang est préalablement traité par centrifugation pour en extraire les pigments. La solution obtenue est analysée par spectrophotométrie d'absorption et on obtient le spectre d'absorption reproduit ci-après.

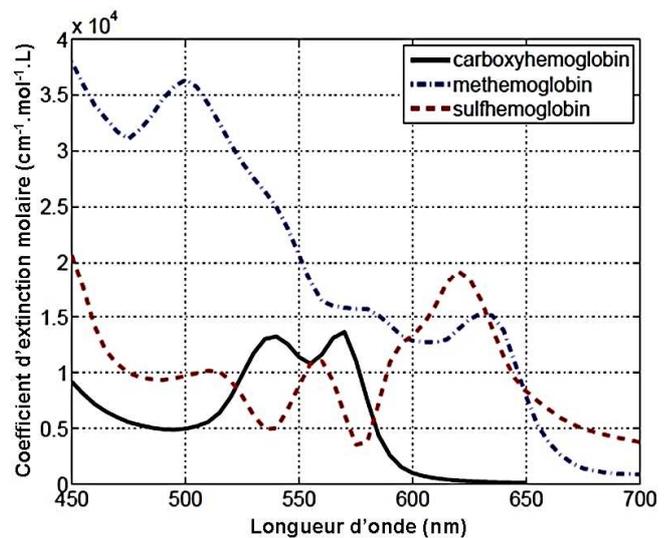


Le document 22 fournit les spectres des pigments fonctionnels et détériorés classiquement rencontrés dans le sang.

Document 22 : coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde



Pigments fonctionnels



Pigments détériorés

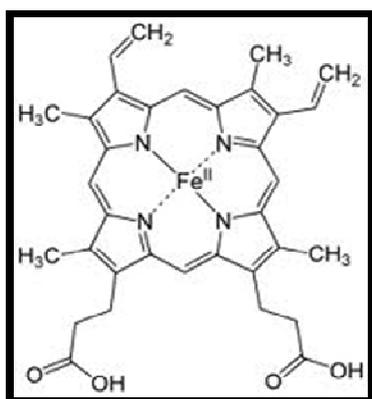
L'oxyhémoglobine et la déoxyhémoglobine sont les formes fonctionnelles de l'hémoglobine, protéine assurant le transport du dioxygène dans le sang. Elles sont constituées de quatre sous-unités protéiques ayant chacune en leur sein une structure hémique, complexe de fer au degré d'oxydation +II. Dans la déoxyhémoglobine, le fer est complexé par un ligand cyclique appelé hème représenté ci-après.

Dans l'oxyhémoglobine, une molécule de dioxygène se coordonne sur le fer en plus du ligand azoté cyclique.

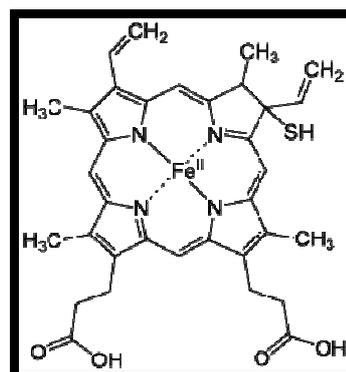
La carboxyhémoglobine est un pigment détérioré au sein duquel le fer est coordonné par une molécule de monoxyde de carbone, responsable d'une intoxication souvent mortelle.

La structure de la méthémoglobine est proche de celle de la déoxyhémoglobine mais le fer est au degré d'oxydation +III, ce qui le rend incapable de réaliser le transport du dioxygène.

Enfin, la sulfhémoglobine (représentée ci-après) présente une dégradation de la structure hémique, un groupe –SH ayant été introduit dans l'hème.



Déoxyhémoglobine



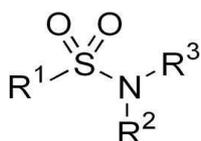
Sulfhémoglobine

60. Comment doit-on procéder pour réaliser l'analyse spectrale proposée. Nommer le matériel nécessaire et préciser les différentes opérations à effectuer.

61. À l'aide du spectre d'absorption obtenu et du document 22, montrer que le pigment responsable de la coloration du sang est la sulfhémoglobine (une analyse exhaustive des cinq spectres du document 22 n'est pas demandée).

62. La présence de la sulfhémoglobine doit être confirmée par une autre analyse. Proposer une technique en argumentant sa pertinence.

L'origine de la sulfhémoglobine doit maintenant être déterminée. Elle se forme dans deux cas principaux : l'absorption d'une grande quantité de sulfure d'hydrogène H_2S (gaz malodorant et hautement toxique) ou la surconsommation de produits de la famille des sulfonamides :



Sulfonamide

Les groupes R^i , $i \in \{1,2,3\}$, sont des groupes alkyles

Les liaisons $S=O$ sont à l'origine de deux bandes d'absorption assez fortes en spectroscopie infrarouge : l'une entre 1140 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} et l'autre entre 1300 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} .

63. À l'aide des extraits de la fiche toxicologique fournis dans le document 23, montrer qu'une inhalation de H_2S ne peut raisonnablement pas produire de sulfhémoglobine en quantité notable chez un sujet, surtout s'il a les capacités physiques de se rendre sur un parking et de s'y battre avec un autre sujet présentant des symptômes analogues.

Document 23 : fiche toxicologique du sulfure d'hydrogène

UTILISATIONS

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants. Il sert également pour la production d'eau lourde dans l'industrie nucléaire et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais.

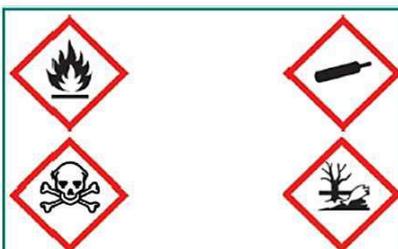
SOURCES D'EXPOSITION

Les sources naturelles de sulfure d'hydrogène sont variées ; il est notamment présent dans le charbon, le pétrole et le gaz naturel et se forme par fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses.

Par ailleurs, de nombreuses activités industrielles peuvent dégager du sulfure d'hydrogène résultant de réactions chimiques sur des composés soufrés.

En dehors des utilisations de ce gaz, il existe donc de nombreuses circonstances au cours desquelles les travailleurs peuvent être exposés, en particulier les suivantes :

- captage et épuration du gaz naturel ;
- raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- vulcanisation du caoutchouc ;
- fabrication de la viscosse ;
- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide.



SULFURE D'HYDROGÈNE

DANGER

H 220 – Gaz extrêmement inflammable.

H 330 – Mortel par inhalation.

H 400 – Très toxique pour les organismes aquatiques.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-977-3.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

À température ambiante et pression atmosphérique, le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur fétide caractéristique (« œuf pourri »). La sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air ; il peut même arriver que l'odeur décelable à de très faibles concentrations (0,02 à 0,1 ppm) s'atténue ou même disparaisse à forte concentration (anesthésie de l'odorat au-dessus de 100 ppm).

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité suraiguë, aiguë

Les effets observés sont essentiellement liés aux propriétés irritantes et anoxiantes de ce gaz. Aux concentrations supérieures à 1000 ppm, le décès survient de façon très rapide en quelques minutes. À partir de 500 ppm, une rapide perte de connaissance est suivie d'un coma parfois convulsif, accompagné de troubles respiratoires (dyspnée et cyanose), d'un œdème pulmonaire, de troubles du rythme cardiaque (brady- ou tachycardie, fibrillation) et de modifications tensionnelles (hypotension le plus souvent). Si l'exposition n'est pas interrompue, la mort survient rapidement.

Par contre, si le sujet peut être retiré de la zone polluée et correctement traité, la récupération est le plus souvent rapide mais peut être marquée par une encéphalopathie réversible et des séquelles neuropsychiques (trouble du comportement, amnésie, hallucinations...) ou respiratoires (fibrose).

Au cours de ces intoxications, on note une acidose métabolique intense.

Des formes plus discrètes se caractérisent, dès 100 ppm, par une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires se traduisant par une conjonctivite, une rhinite, une dyspnée, voire un œdème pulmonaire retardé. Ces manifestations peuvent s'accompagner de céphalée, nausée, sialorrhée et perte de connaissance brève.

Dans un cas, des effets oculaires ont été rapportés ; il s'agissait d'une kératite et d'un œdème papillaire avec hémorragie rétinienne, qui furent réversibles.

Toxicité subaiguë, chronique

Les signes observés ne sont pas spécifiques et intéressent divers organes, en particulier :

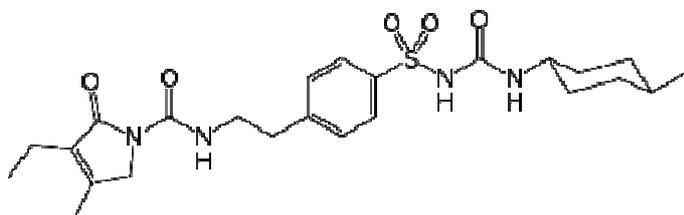
- le système nerveux : céphalée, fatigue, insomnie, perte de la libido, troubles de la mémoire, ataxie et mouvements choréo-athétosiques ;
- l'œil : quelques heures après le début d'une exposition à de faibles doses apparaissent une irritation oculaire, avec sensation de brûlure, un inconfort et une photophobie ; dans quelques cas, un œdème cornéen peut survenir se traduisant par un halo autour des objets ; ces signes régressent 24 à 72 heures après l'arrêt de l'exposition ;
- le système digestif, dont l'atteinte est caractérisée par nausée, anorexie, douleurs abdominales et éventuellement diarrhée.

Enfin l'exposition répétée au sulfure d'hydrogène peut être à l'origine de bronchites irritatives et d'une irritation cutanée qui entraîne souvent un érythème douloureux et prurigineux.

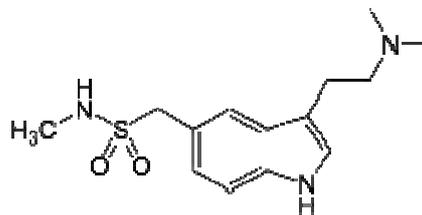
Chez les femmes exposées de façon chronique, le taux d'avortements spontanés serait un peu plus élevé que dans la population générale.

On s'intéresse donc à une possible surconsommation de produits contenant le groupe sulfonamide. Il existe plusieurs médicaments correspondant à ce critère. Le document 24 en fournit quelques exemples courants.

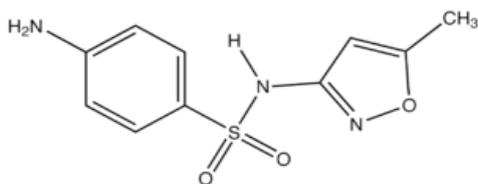
Document 24 : exemples de produits contenant le groupe sulfonamide



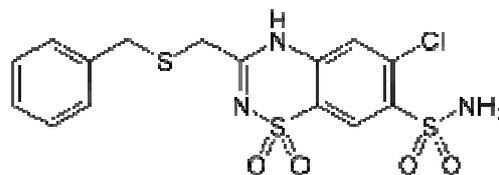
glimepiride (antidiabétique)



sumatriptan (antimigraineux)

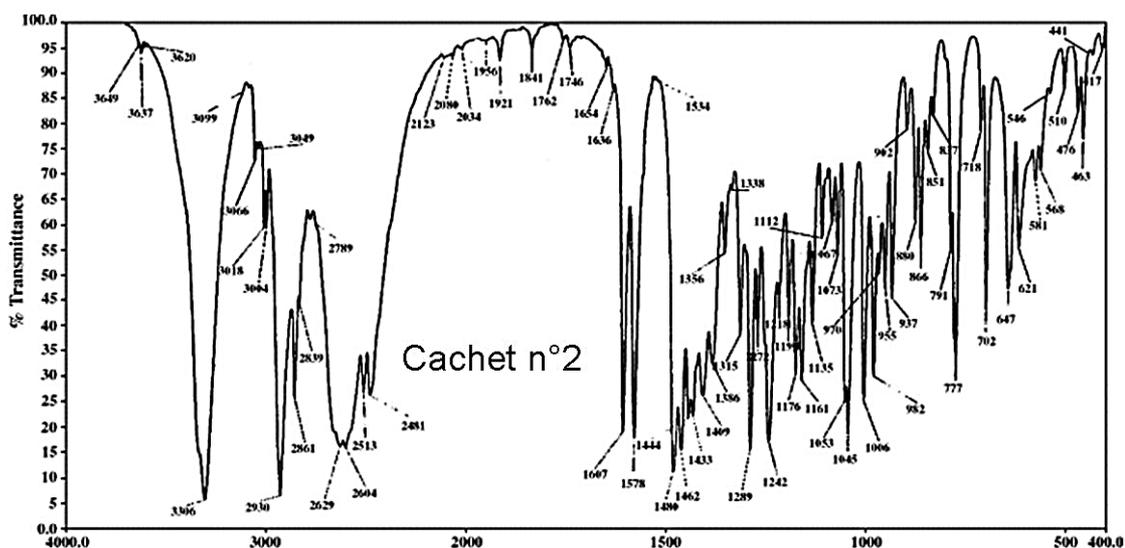
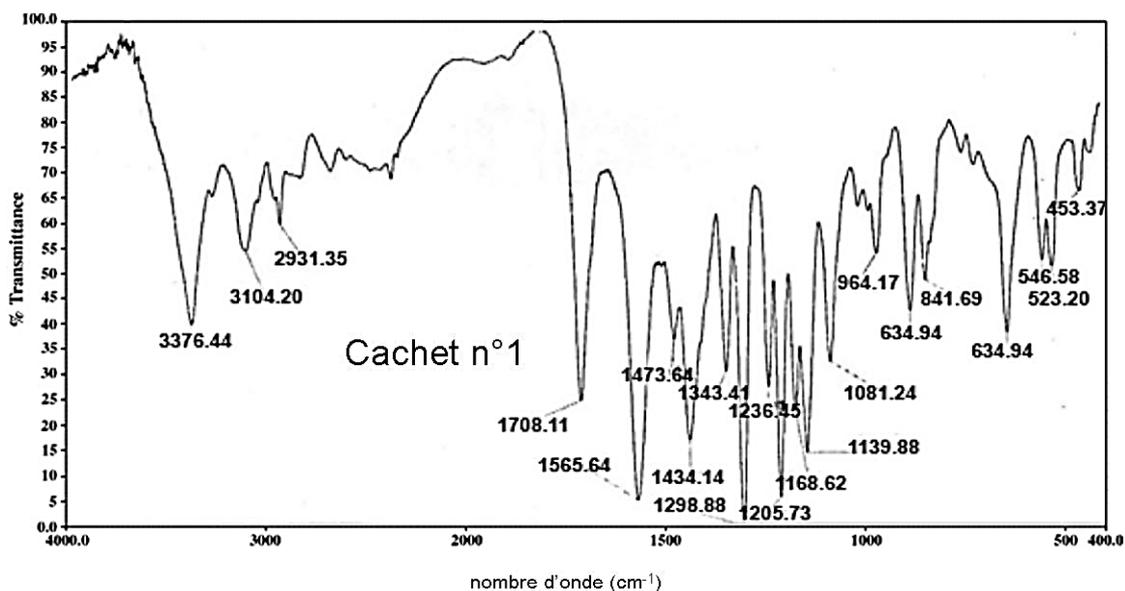


sulfaméthoxazole (anti-infectieux)



benzothiazide (diurétique)

L'analyse par spectroscopie infrarouge du contenu de deux lots de cachets retrouvés au domicile d'un suspect donne les spectres reproduits ci-après :



64. Lequel de ces cachets constitue-t-il une piste pour confondre le meurtrier ?

Le cachet en question contient du sumatriptan ($M = 295,4 \text{ g.mol}^{-1}$). Ce composé est connu pour conduire à la formation de sulfhémoglobine pour une ingestion allant au-delà de 200 mg/jour. Les cachets contiennent environ $m_C = 50 \text{ mg}$ de principe actif.

Suite à la prise d'un cachet, la masse m de principe actif présente dans le sang évolue au cours du temps t . En effet plusieurs phénomènes entrent en jeu : la dissolution progressive du cachet, le transfert du principe actif dans le sang, l'élimination des résidus métabolisés *via* les urines.

L'évolution temporelle de la masse m de principe actif s'exprime approximativement par la relation :

$$m = \frac{\alpha m_C}{\beta - \alpha} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha m_C}{\beta - \alpha} \exp(-\beta t) \text{ avec } \alpha = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ et } \beta = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Après absorption d'un cachet, il faut environ trois heures pour que la masse de principe actif dans le sang atteigne sa valeur maximale voisine de 15 mg.

65. Donner l'allure qualitative de la courbe représentant l'évolution de m en fonction du temps.

66. En évaluant le volume de sang d'un individu adulte, calculer la concentration maximale atteinte dans le sang par l'ingestion d'un cachet contenant 50 mg de principe actif.

67. À la concentration précédente, la spectroscopie infrarouge permet-elle de détecter le sumatriptan dans le mélange sanguin ? On justifiera qualitativement la réponse en s'appuyant sur le document 25.

Document 25 : plages de concentrations des quelques constituants du sang humain

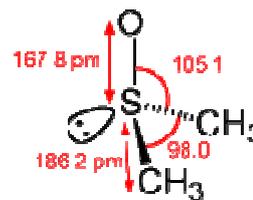
constituant	concentration (mmol.L ⁻¹)
cholestérol	3 – 5
hémoglobine	2 – 2,5
acide urique	0,2 – 0,4
triglycérides	0,7 – 1,7
vitamine C	0,02 – 0,09

On cherche à savoir si la sulfhémoglobine de la victime a la même origine que celle de l'agresseur. La présence de sumatriptan dans le sang de la victime pourrait constituer un indice important et expliquer le lien entre les deux personnes. Souffrant des mêmes migraines, ils pourraient suivre le même traitement, à dose plus élevée que celle préconisée par les médecins, et l'un pourrait être le fournisseur des suppléments d'antimigraineux de l'autre.

Pour extraire le sumatriptan du sang, on peut utiliser ses propriétés acido-basiques. Une fois les protéines extraites par centrifugation, on obtient le plasma. On peut ensuite extraire le sumatriptan du plasma à l'aide d'un solvant organique.

68. En examinant la polarité de la molécule de sumatriptan, indiquer les solvants susceptibles d'être utilisés pour cette extraction dans liste ci-dessous :

- diméthylsulfoxyde (DMSO) représenté ci-contre :
- cyclohexane
- eau
- éthanol



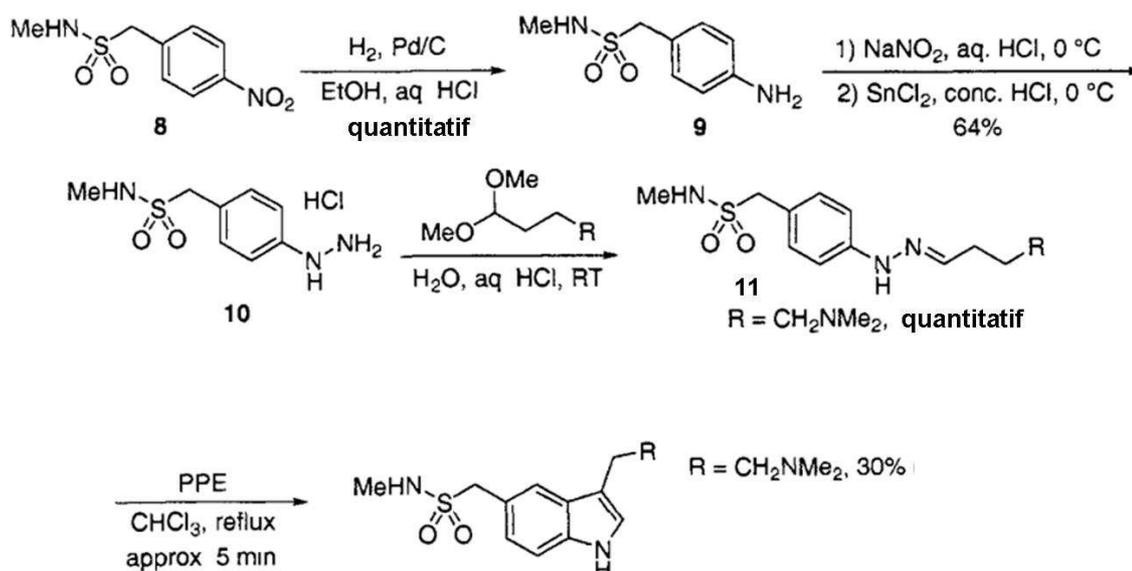
69. Le sumatriptan est basique. Identifier le groupe caractéristique (groupe fonctionnel) responsable de cette basicité.

70. Le pK_A de la fonction responsable des propriétés acido-basiques du sumatriptan est voisin de 10. À quel pH doit-on se placer pour que le sumatriptan puisse être soluble dans un solvant organique ?

In fine, l'analyse montre bien que l'origine de la sulfhémoglobine des deux protagonistes est bien l'antimigraineux pris en surdose.

Le sumatriptan peut être synthétisé selon le schéma de synthèse du document 26.

Document 26 : synthèse du sumatriptan

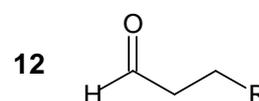


PPE = ester de polyphosphate
RT = room temperature (température ambiante)

71. Évaluer le rendement de la synthèse du sumatriptan à partir du composé **8**.

72. Dans quel processus naturel rencontre-t-on des polyphosphates ? Donner la formule d'un diphosphate. Par analogie avec les esters d'acide carboxylique, proposer une formule topologique pour un ester éthylique de diphosphate.

Le réactif carboné permettant le passage de **10** à **11** est en équilibre avec le composé **12** représenté ci-contre :



- 73.** L'équilibre précédent est analogue à un équilibre existant au sein de substances naturelles. Quelles sont ces substances ? Comment nomme-t-on le groupe caractéristique (fonction) que possède le réactif carboné permettant le passage de **10** à **11** ?
- 74.** Nommer le groupe caractéristique présent dans le composé **12**.
- 75.** Expliquer pourquoi le composé **12** est un électrophile.
- 76.** La formation de **11** à partir de **10** utilise l'électrophilie de **12**. Identifier le site nucléophile du composé **10**.

Fin de l'épreuve

Annexe à rendre avec la copie

Spectre électromagnétique gradué en longueur d'onde

