

Devoir du samedi 6 février 2016

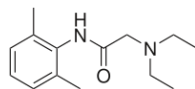
Le barème est donné à titre indicatif.

La clarté de l'expression, la rédaction et la présentation correcte des données, des calculs et des raisonnements rentreront pour une part très importante dans l'appréciation des copies.

Si le candidat s'aperçoit d'une erreur d'énoncé, il continue de composer en expliquant les initiatives qu'il juge nécessaire de prendre.

Exercice 1 : étude d'un anesthésiant (8,5 points)

Document 1 : présentation de la lidocaïne



La lidocaïne est un anesthésique local du groupe des amino-amides, dont l'effet est rapide (au bout d'une minute) et de longue durée (environ une heure). Le mécanisme d'action est basé sur l'inhibition de l'influx nerveux par fixation de la molécule activée sur un récepteur spécifique du canal sodique dans la membrane qui entoure la fibre nerveuse.

La lidocaïne est utilisée, seule ou en association par exemple à l'adrénaline dans la prise en charge d'anesthésies locales, par exemple chez le dentiste ou lors de petite chirurgie cutanée de surface et en odontostomatologie.

D'après l'article du VIDAL

Document 2 : protocole pour la préparation de la lidocaïne d'un laboratoire universitaire

Journal of Chemical Education (Vol 76. No. 11 November 1999), traduction depuis le site http://jvince.free.fr/prof_vince/docs/TS/D/D3_ACT_2015.pdf

La préparation de la Lidocaïne - Thomas J. Reilly, Department of Chemistry and Biochemistry, Loyola Marymount University, 7900 Loyola Blvd., Los Angeles, CA

La synthèse de la 2-(diéthylamino)-N-(2,6-diméthyl-phényl)acétamide, connue couramment sous le nom Lidocaïne ou Xylocaïne, est utilisée depuis des années dans notre laboratoire de chimie organique en support de cours sur les réactions des amines. Elle illustre en effet de manière pertinente l'acylation et l'alkylation des amines. Les opérations sont simples, les rendements élevés, et les propriétés thérapeutiques d'anesthésiant local de la lidocaïne sont bien connues des étudiants, ce qui contribue à capter leur attention. Le protocole décrit ici est basé sur le brevet d'origine avec seulement une modification pour permettre l'isolement du produit brut par un étudiant moyen lors d'une séance de 3 heures.



Protocole

ATTENTION : La 2,6-Diméthylaniline est toxique et facilement absorbée par la peau. Le chlorure de chloroacétyle est toxique et corrosif. Ces réactifs doivent être prélevés directement à l'aide de pipettes automatiques. Au cas où ces substances seraient présentes hors des récipients, les étudiants doivent porter des gants et travailler sous hotte.

1^{ère} phase : synthèse de la N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide

La 2,6-diméthylaniline (3,0 mL ; 2,9 g ; 24,4 mmol) est ajoutée à 15 mL d'acide acétique glacial dans un erlenmeyer de 125 mL puis on ajoute le chlorure de chloroacétyle (2,0 mL ; 2,85 g ; 25,1 mmol) et 25 mL d'une solution aqueuse d'acétate de sodium semi-saturée.

ATTENTION : L'acide acétique glacial est très corrosif et peut provoquer de graves brûlures.

La précipitation de l'amide est instantanée. Le mélange est agité vigoureusement avec 60 mL d'eau froide et filtré sous pression réduite. Le résidu doit être obtenu le plus sec possible sur le Büchner et utilisé immédiatement pour la seconde phase.

2^e phase : synthèse de la 2-(Diéthylamino)-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide

L'amide est placé dans un ballon rond de 50 mL contenant de la diéthylamine (7,5 mL ; 5,29 g ; 72,5 mmol) et 25 mL de toluène. Le tout est chauffé à reflux pendant une heure. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante et transféré dans un entonnoir filtrant où il est lavé quatre fois avec 50 mL d'eau, afin d'éliminer l'excès de diéthylamine. La phase organique est extraite avec 20 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹ et lavée à nouveau une fois avec 20 mL d'eau. La phase aqueuse est évacuée dans un erlenmeyer de 125 mL puis neutralisée dans un bain d'eau glacée avec de la soude à 3 mol.L⁻¹ en agitant et en maintenant la température inférieure à 20 °C.

Le produit cristallise en grains solides blancs et est récupéré par filtration sous pression réduite. Il est lavé avec de l'eau froide, séché à la main avec du papier puis à l'air. On obtient 4,1 g de produit, la température de fusion mesurée vaut 64–66 °C (température de fusion théorique : 67–69 °C), ce qui donne un rendement de 72%.

Recristallisation

La lidocaïne est très soluble dans tous les solvants organiques courants mais elle peut être recristallisée dans de l'hexane chauffé en utilisant 1 mL de solvant par gramme de produit. Le produit cristallise alors et après filtration la mesure de sa température de fusion donne une valeur entre 65 et 67 °C (théorique : 67–69 °C).

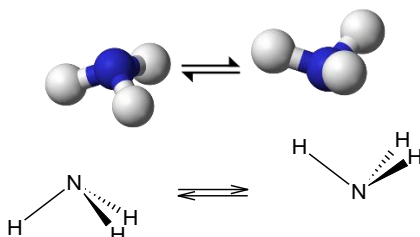
Document 3 : Données expérimentales et électronégativités

Substance	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g.mL ⁻¹)	Toxicité
Diéthylamine	73,14	55	0,707	Inflammable, Irritant
2,6-diméthylaniline	121,2	215	0,97	Toxique
Lidocaïne	234,3	180		
Toluène	92,0	110	0,866	Inflammable, Toxique

Electronégativités : $\chi(H) \approx \chi(C) < \chi(N) < \chi(O)$

Document 4 : équations des deux étapes de la synthèse : voir annexe**Document 5 : spectre RMN du produit de la synthèse : voir annexe****Document 6 : spectre IR du produit de la synthèse : voir annexe****Document 7 : chiralité des amines et dérivés**

L'atome d'azote, dans les molécules, a une géométrie de type pyramidale aplatie : il porte trois groupes d'atomes et un doublet non liant. Si les trois groupes présents sur l'atome d'azote sont différents, en comptant le doublet non liant comme quatrième groupes fictif différent aussi des trois autres, la molécule présente une asymétrie, en théorie, au niveau de l'atome d'azote. On pourrait ainsi obtenir deux énantiomères en présence d'un seul azote asymétrique. Ceci est possible à très basse température, mais à température standard, il existe un effet connu sous le nom "d'effet parapluie". Il y a alors une inversion de configuration comme si la molécule se retournait à la façon d'un parapluie en cas de grand vent. Cas de l'effet parapluie sur l'ammoniac :



Cette inversion est telle qu'elle a lieu plus de 1000 fois par seconde à température ambiante, ce qui empêche toute chiralité pour les composés type amine dans la vie quotidienne.

A propos de la réaction :

- 1) Sur l'annexe, entourer et nommer les groupes caractéristiques identifiables dans le réactif A et le produit C de la 1^{ère} étape et dans le réactif E de la 2^{ème} étape.
- 2) D'après le texte, comment nomme-t-on la molécule E ?
- 3) A quels types de réaction correspond chacune des 2 étapes ? Aucune justification n'est attendue.
- 4) Par des flèches courbes qu'on justifiera, indiquer le mouvement des doublets d'électrons rendant compte de la deuxième étape.

Sécurité :

- 5) Quelles précautions faut-il prendre lors de cette synthèse ?

A propos du protocole lors de la 2^{ème} étape :

- 6) Quelle verrerie doit-on utiliser pour mesurer le volume $V = 25$ mL de toluène ? Justifier.
- 7) Pourquoi utilise-t-on un montage à reflux ?
- 8) Pourquoi la température de fusion du produit sec après la 1^{ère} filtration n'est-elle que de 64-66 °C ?
- 9) a) Quel est l'intérêt de la recristallisation ?
b) Quel solvant est utilisé ? Pourquoi à chaud ?
c) Pourquoi le volume de solvant doit-il être minimal ?
- 10) Le produit obtenu à l'issue des deux étapes est-il pur ?
- 11) Les spectres IR et RMN proposés du produit obtenu sont-ils en accord avec l'obtention de lidocaïne ? Justifier.

Rendement

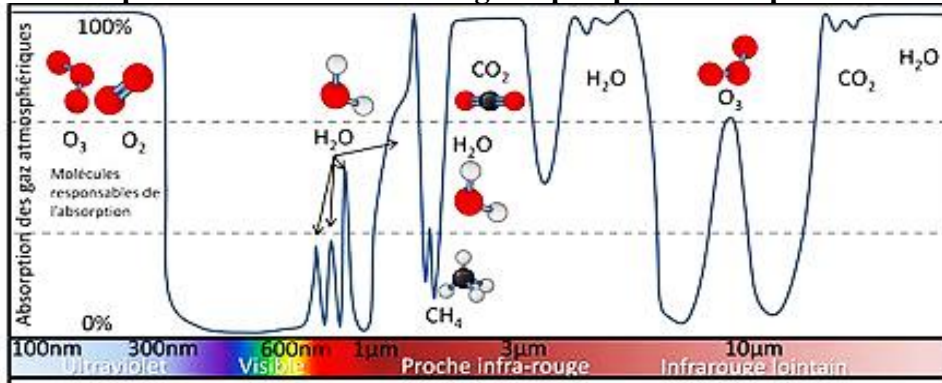
- 12) Retrouver par le calcul le rendement indiqué dans la publication.

Molécule de Lidocaïne

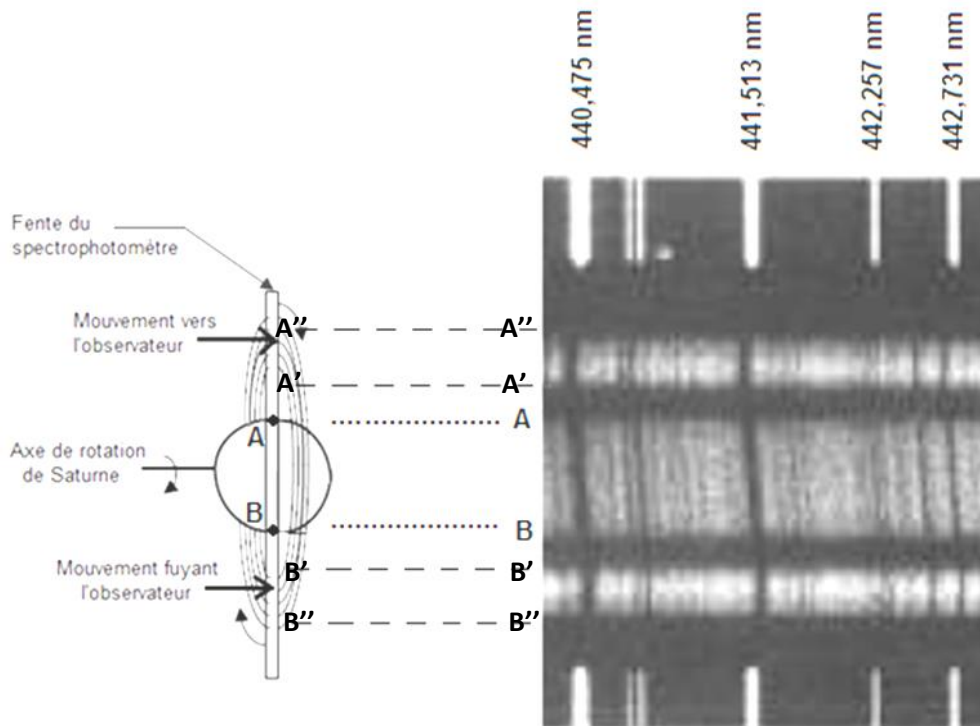
- 13) A l'aide de schémas et d'un texte d'une dizaine de lignes maximum, faire une synthèse permettant de savoir si la lidocaïne pourrait présenter une chiralité sous certaine(s) condition(s) qu'on explicitera. On n'hésitera pas à nommer des grands groupes d'atomes -A₁, -A₂, -A₃ etc. par exemple.

Exercice 2 : autour du spectre de Saturne (11,5 points)

Document 1 : absorption des ondes électromagnétiques par l'atmosphère



Document 2 : spectre de Saturne obtenu le 24 juillet 1962 à l'observatoire de Haute Provence



Note : les raies de l'élément fer sont données comme référence, en blanc, en haut et en bas du spectre, avec les valeurs au-dessus.

Partie 1 : effet Doppler et astrophysique

- Des ondes électromagnétiques arrivent en permanence depuis l'atmosphère sur Terre. Citer un exemple de telles ondes appartenant aux UV, aux IR et aux radiofréquences en précisant la nature de la source.
- Les ondes UV et IR sont nécessairement correctement observées au-dessus de l'atmosphère. Pour quelle(s) raison(s) ? Qu'en est-il du visible ?
- Lorsque la source est en mouvement par rapport à la Terre avec un certain vecteur vitesse, la fréquence perçue est modifiée par rapport à la fréquence émise. C'est l'effet Doppler. Sachant que l'effet Doppler ne se manifeste pas lorsque le vecteur vitesse de la source est perpendiculaire à la direction de visée, compléter le tableau de l'annexe où deux sources A et B émettent à la même fréquence en justifiant uniquement la configuration 1.
- L'effet Doppler est aussi rencontré lorsqu'une planète renvoie la lumière du Soleil vers la Terre. Cela se manifeste sur son spectre avec des raies obliques et un décalage des longueurs d'ondes absorbées par rapport au centre de chacune d'elle (absence d'effet Doppler au centre du spectre d'après la question 3)), notamment quand Soleil, Terre et planète sont alignés dans cet ordre avec des raies inclinées. Le document 2 a été obtenu dans ces conditions.

Suivant que le point (obstacle qui réfléchit la lumière venant du Soleil) à la surface de la planète se rapproche ou s'éloigne de la Terre, la fréquence détectée sur Terre provenant de ce point est différente. $f = f_0 \left(1 + \frac{2v_{ob}}{c}\right)$ où f est la fréquence de l'onde détectée par le récepteur, f_0 est la fréquence de l'onde émise, v_{ob} est la vitesse de l'obstacle lorsqu'il s'approche du récepteur et c est la célérité de la lumière dans le vide ; lorsque l'obstacle s'éloigne du récepteur à la vitesse v_{ob} , on peut établir la formule : $f = f_0 \left(1 - \frac{2v_{ob}}{c}\right)$.

Par ailleurs, la vitesse à la surface de Saturne est très faible devant la célérité de la lumière dans le vide. Dans ce cas, on a les approximations suivantes :

$$\frac{1}{1 + \frac{2v_{ob}}{c}} \approx 1 - \frac{2v_{ob}}{c} \qquad \frac{1}{1 - \frac{2v_{ob}}{c}} \approx 1 + \frac{2v_{ob}}{c}$$

- En utilisant les approximations données, exprimer les longueurs d'onde dans le vide λ_A et λ_B d'une onde lumineuse monochromatique diffusée au niveau des points A et B en fonction de la longueur d'onde, λ_0 , de l'onde incidente, de la vitesse v_A de rotation de A et B, et de la célérité c de la lumière dans le vide.
- Ces expressions restent valables pour un couple de points A' et B' qui se situeraient de part et d'autre de la planète au niveau de l'anneau le plus interne ou pour un couple A'' et B'' qui se situeraient de part et d'autre de la planète au niveau de l'anneau le plus externe. Sans aucun calcul (mais avec schéma simplifié d'une des raies du spectre par exemple) :

- Montrer que les anneaux sont en mouvement
- Montrer qu'ils tournent dans le même sens que Saturne sur elle-même.

- Déduire que le décalage en longueur d'onde $\lambda_{B'} - \lambda_{A'} = \Delta\lambda$ de l'onde lumineuse monochromatique diffusée aux points A' et B' vérifie l'équation ($v_{A'}$ correspondant à la vitesse du point A' et B') :

$$\Delta\lambda = \frac{4v_{A'}}{c} \lambda_0 \text{ (équation 1)}$$

- Grâce à un logiciel d'images, on a pu déterminer la valeur de $\Delta\lambda$. Indiquer succinctement mais proprement le principe d'utilisation d'un tel logiciel pour obtenir cette grandeur.
- On obtient $\Delta\lambda = 0,1$ nm pour la bande noire correspondant à $\lambda_0 = 441,513$ nm, avec la précision du logiciel. Pourquoi peut-on, dans le calcul de $v_{A'}$, utiliser la valeur 441 nm pour λ_0 ? Déterminer $v_{A'}$.
- Quelle choix de longueur d'onde du spectre visible donné par Saturne aurait-il été plus judicieux d'utiliser pour améliorer ces calculs ? Justifier.

Partie 2 : deux modèles pour les anneaux

Les anneaux de Saturne ont été découverts par Galilée avec sa lunette astronomique mais la nature annulaire n'a été confirmée que plus tard. Deux modèles furent envisagés :

- 1^{er} modèle : les anneaux sont constitués de roches qui sont indépendantes les unes des autres et qui évoluent autour de la planète comme des satellites indépendants les uns des autres.
- 2^{ème} modèle : les anneaux forment un disque rigide non déformable troué en son centre (où se trouve Saturne) et sont dits « d'un seul tenant ». Ils ont tous alors même période de révolution.

- Etude du 1^{er} modèle.

On considère une roche sur un des anneaux. On étudie son mouvement dans le référentiel saturnocentrique. On désigne par R le rayon de son orbite supposé constant (les anneaux sont des cercles). M_{Sat} désignera la masse de Saturne.

- En utilisant une loi de la mécanique et des approximations que l'on introduira, montrer que le mouvement de cette roche est uniforme.

- La vitesse v de cette roche est donnée par la formule suivante : $v = \sqrt{\frac{G \times M_{Sat}}{R}}$

- Démontrer, à partir de l'expression de la force gravitationnelle, que $[G] = L^3 M^{-1} T^{-2}$
- En déduire que la formule donnée pour v est homogène.
- Démontrer cette formule.

- On indice par A' et A'' les grandeurs relatives à deux roches se trouvant respectivement sur l'anneau interne et sur l'anneau externe de Saturne. Déterminer le rapport des vitesses $\frac{v_{A''}}{v_{A'}}$ en fonction des rayons des trajectoires $R_{A'}$ et $R_{A''}$. En déduire l'ordre de $v_{A'}$ et $v_{A''}$ pour ce modèle.

- Etude du 2^{ème} modèle

Montrer que dans ce cas, $\frac{v_{A''}}{v_{A'}} = \frac{R_{A''}}{R_{A'}}$

- En exploitant l'équation 1 de la partie I et en observant attentivement le spectre du document 2, trouver quel est le modèle à retenir pour les anneaux de Saturne. Justifier sans calcul numérique.

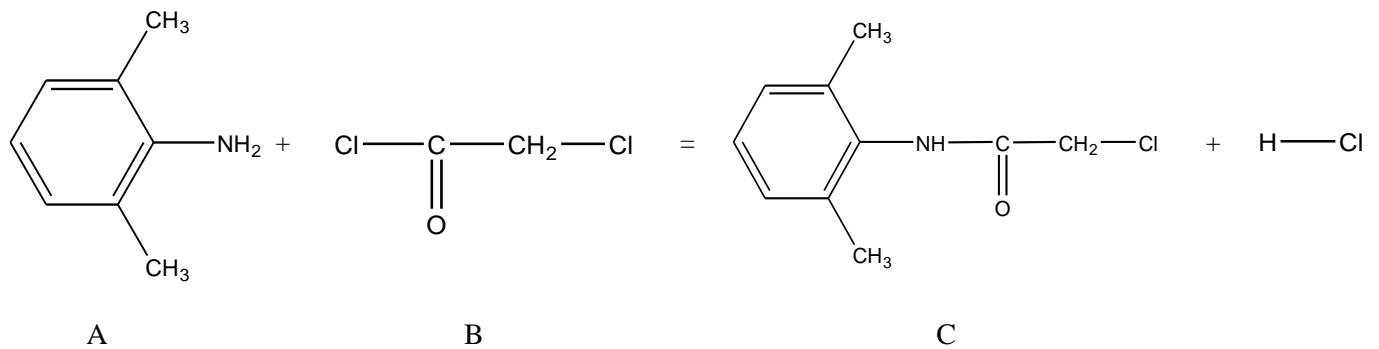
Partie 3 : masse de Saturne

(bonus, à ne traiter que si l'ensemble des autres questions est achevé) En utilisant des résultats précédents et le document 2 (dont les dimensions relatives sont respectées) et le fait que le diamètre de Saturne vaut environ 100 000 km, trouver la masse de la planète. On donne $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ unités du SI.

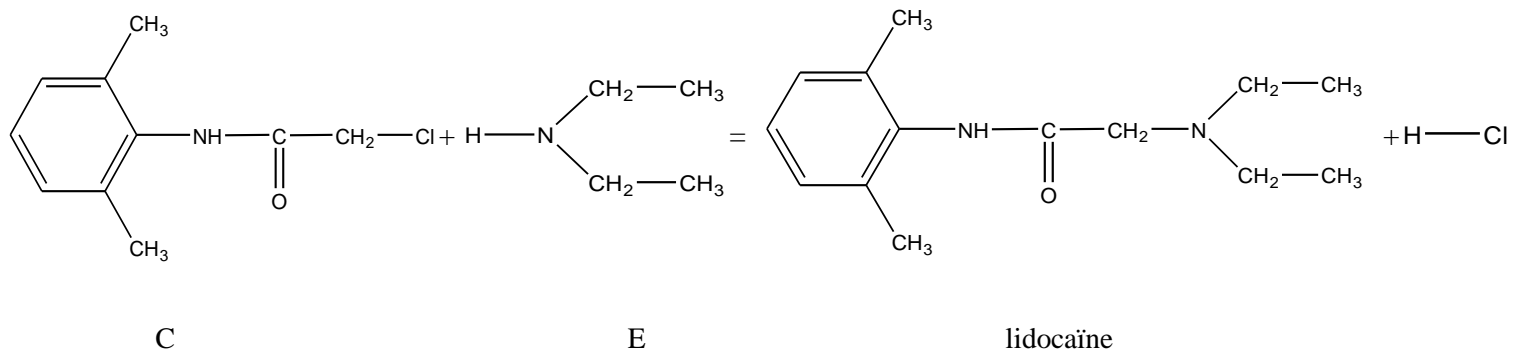
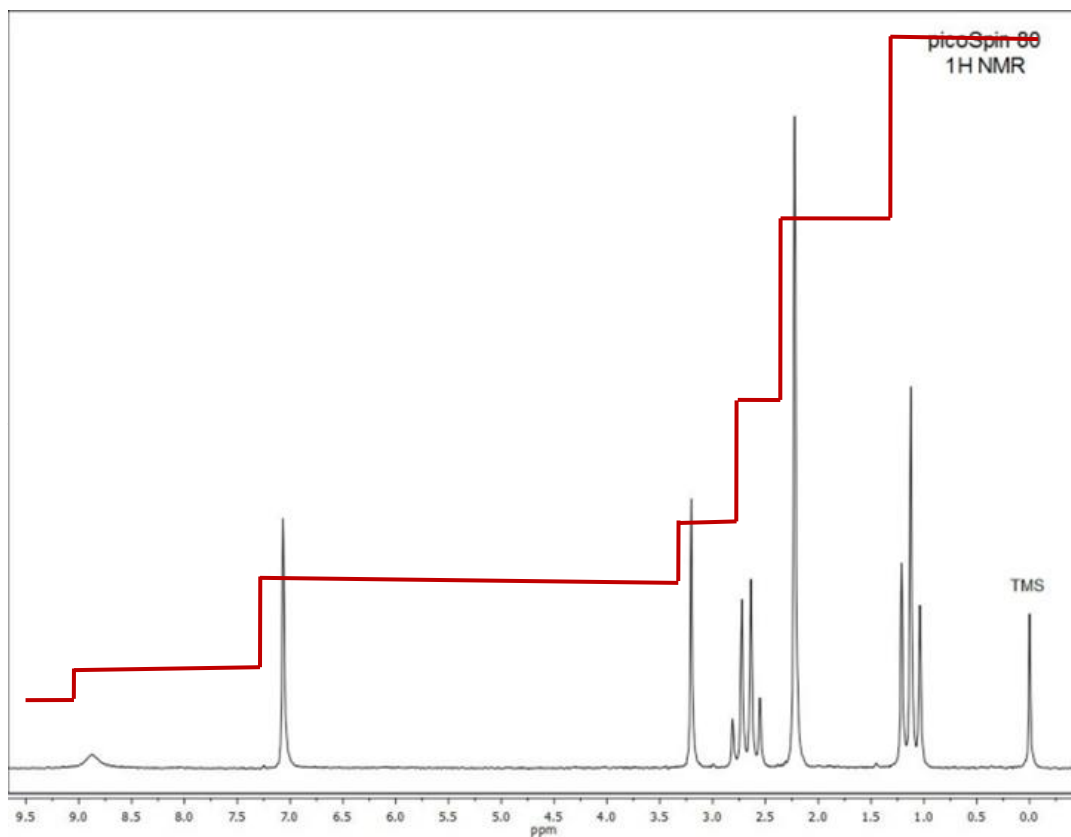
Exercice 1

Document 4 : équations des deux étapes de la synthèse : voir annexe

1ère étape :



2ème étape :

**Document 5 : spectre RMN du produit final obtenu**

Remarque : tous les protons du cycle benzénique () apparaissent réunis, sous la forme d'un seul signal et sans voisin.

Document 6 : spectre IR du produit final obtenu

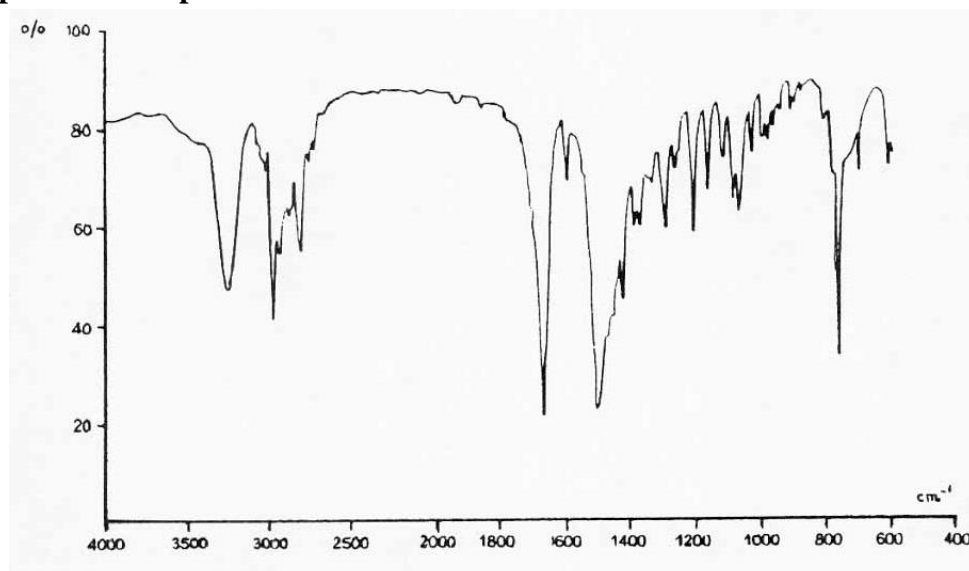


Table spectroscopique IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

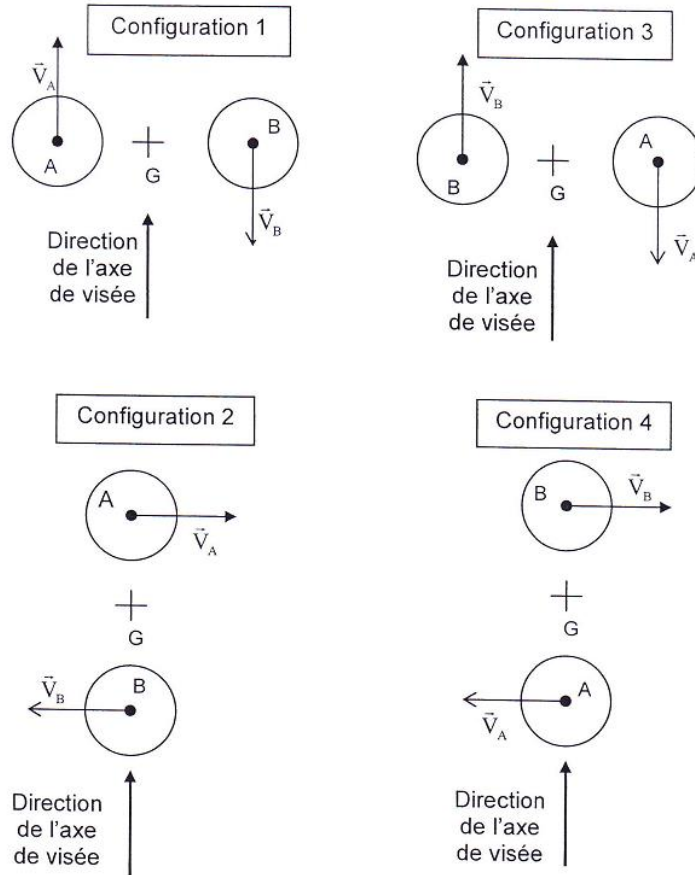
C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Exercice 2

Pour chaque proposition, indiquer la (les) configurations correcte(s).

Relation entre λ_A et λ_B	$\lambda_A = \lambda_B$	$\lambda_A > \lambda_B$	$\lambda_A < \lambda_B$
Configuration(s)			



Sur ces schémas, l'observateur n'est pas représenté car il est à une très grande distance.