Spécialité : Synthèse de la lidocaïne

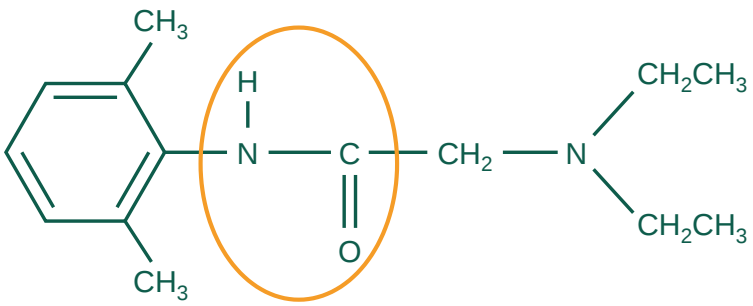
Bac S 2010 La Réunion (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 La lidocaïne est un amide. Recopier sa formule et entourer le groupe caractéristique amide.

Le groupe amide associe un carbone doublement lié à un oxygène et un azote directement lié à ce carbone (voir la formule recopiée).

Groupe amide : $-CO-NH^-$, entre le cycle et le groupe CH_2.

PIÈGE
La molécule contient deux atomes d'azote. Celui de droite, lié seulement à des carbones tétraédriques, appartient à un groupe amine : il ne faut pas l'entourer.



1 · Formule de la lidocaïne, groupe amide entouré

2 Choisir dans la liste la verrerie à utiliser pour mesurer les volumes V_2 et V_3. Justifier.

Données utiles $V_2 = 10{,}0$ mL de diéthylamine (réactif) ; $V_3 = 50$ mL de toluène (solvant)

$V_2 = 10{,}0$ mL est donné au dixième de millilitre : c'est le volume d'un réactif, il doit être mesuré avec précision, donc avec une verrerie jaugée.

$V_3 = 50$ mL est donné au millilitre près : le toluène n'est que le solvant, une verrerie graduée suffit.

V_2 : pipette jaugée de 10 mL ; V_3 : éprouvette graduée de 50 mL.

PIÈGE
La fiole jaugée de 50 mL sert à préparer une solution, pas à délivrer un volume. Un bécher n'est pas un instrument de mesure : ses graduations sont seulement indicatives.

COMPRENDRE
Le nombre de chiffres donnés dans l'énoncé indique la précision attendue : « 10,0 mL » appelle une verrerie jaugée, « 50 mL » une verrerie graduée.

3.1 Indiquer, parmi les trois montages proposés, celui qui représente un chauffage à reflux.

Dans un chauffage à reflux, le réfrigérant est vertical, placé directement au-dessus du ballon chauffé, et aucun récipient ne recueille de liquide.

C'est le montage (3).

COMPRENDRE
Les montages (1) et (2) possèdent un réfrigérant incliné qui conduit le liquide condensé vers un autre récipient : ce sont des montages de distillation.

3.2 Quel est l'intérêt de ce type de montage ?

Chauffer accélère la transformation, car la température est un facteur cinétique. Les vapeurs formées se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : il n'y a aucune perte de matière.

Le chauffage à reflux accélère la réaction sans perte de réactifs ni de produits.

PIÈGE
Deux idées sont attendues : la durée de réaction diminue (facteur cinétique) et la matière est conservée. Écrire que le chauffage « augmente le rendement » n'est pas la réponse attendue.

4 D'après le chromatogramme, à partir de quelle date peut-on considérer avec certitude que la réaction est terminée ? Justifier.

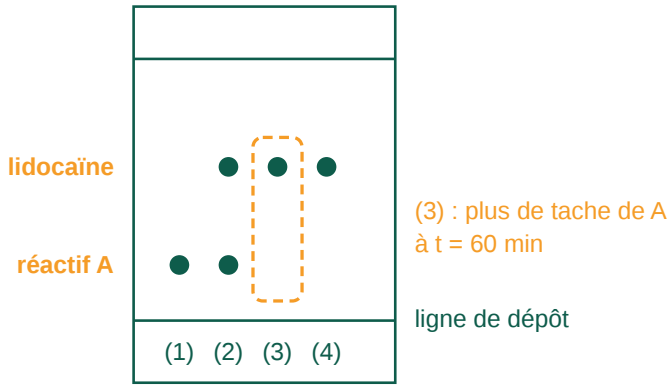
Données utiles dépôts (1) à (4) prélevés à $t_1 = 0$ min ; $t_2 = 20$ min ; $t_3 = 60$ min ; $t_4 = 90$ min

Le dépôt (1), à $t_1 = 0$, ne contient que le réactif A : la tache basse est celle de A, la tache haute celle de la lidocaïne.

À $t_2 = 20$ min, les deux taches sont présentes : il reste du réactif A. À $t_3 = 60$ min, la tache de A a disparu, il ne reste que celle de la lidocaïne ; il en est de même à t_4.

La réaction est terminée de façon certaine à partir de $t_3 = 60$ min.

COMPRENDRE
La réaction a pu se terminer entre 20 et 60 min, mais aucun prélèvement ne le montre. « Avec certitude » impose de retenir le premier dépôt sans tache de A.



4 · Chromatogramme du sujet, annoté

5 Dans l'étape 2 du protocole, à quoi sert le sulfate de magnésium anhydre ?

Après l'extraction, la phase organique contient encore un peu d'eau. Le sulfate de magnésium anhydre est un solide desséchant : il capte cette eau, puis il est retiré par filtration.

Il sèche la phase organique (élimination des traces d'eau).

6 Pendant la deuxième étape de l'extraction, quelle gamme de température choisir pour évaporer la totalité du pentane et cristalliser la lidocaïne ?

Données utiles pentane : $\theta_{éb} = 36$ °C ; lidocaïne : $\theta_{fus} = 68$ °C

Le pentane s'évapore entièrement si la température dépasse sa température d'ébullition : $\theta > 36$ °C.

La lidocaïne est solide si la température reste inférieure à sa température de fusion : $\theta < 68$ °C.

$36\ ^\circ\text{C} < \theta < 68\ ^\circ\text{C}$

PIÈGE
Pour la lidocaïne, la grandeur utile est la température de fusion (68 °C) et non la température d'ébullition (180 °C) : on veut un solide, pas seulement éviter qu'elle s'évapore.

7.1 Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement versés.

Données utiles $m_1 = 4{,}0$ g ; $M_A = 197{,}7\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_2 = 10{,}0$ mL ; $\rho_2 = 0{,}707\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_2 = 73{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réactif A (solide) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_A} = \dfrac{4{,}0}{197{,}7} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Diéthylamine (liquide) : sa masse est $m_2 = \rho_2 V_2$, donc

$$n_2 = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} = \frac{0{,}707 \times 10{,}0}{73{,}0} = 9{,}68 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (20 mmol) ; $n_2 = 9{,}68 \times 10^{-2}$ mol (96,8 mmol)

PIÈGE
Le toluène est le solvant, pas un réactif : sa quantité de matière n'est pas demandée. Avec ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, le volume reste en mL.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{4.0}{197.7}$ ≈ 0.02023268

$\frac{0.707 \times 10.0}{73.0}$ ≈ 0.09684932

COMPRENDRE

Chiffres significatifs : $m_1 = 4{,}0$ g en compte deux, donc n_1 aussi. Pour n_2, toutes les données en comptent trois.

7.2 Construire le tableau d'avancement.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x mol, chaque produit en gagne x (voir tableau).

État final si la transformation est totale : $n_1 - x_{max}$; $n_2 - x_{max}$; x_{max} ; x_{max}.

Équation de la réaction		A + diéthylamine = lidocaïne + HCl			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n_1	n_2	0	0
En cours	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État final (total)	x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

7.2 · Tableau d'avancement de la synthèse

7.3 Montrer que la quantité de matière de lidocaïne que l'on devrait théoriquement obtenir est 20 mmol.

Données utiles $n_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 9{,}68 \times 10^{-2}$ mol (7.1)

Si A est limitant : $n_1 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Si la diéthylamine est limitante : $n_2 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 9{,}68 \times 10^{-2}$ mol.

On retient la plus petite valeur : A est le réactif limitant et $x_{max} = n_1$.
D'après le tableau, $n_{théo}(\text{lidocaïne}) = x_{max}$.

$n_{théo} = x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol $= 20$ mmol, valeur attendue.

MÉTHODE

Réactif limitant : annuler tour à tour chaque quantité finale de réactif, puis garder le plus petit x_{max}. La quantité maximale de produit se lit ensuite dans la dernière ligne du tableau.

7.4 Calculer la quantité de matière de lidocaïne obtenue expérimentalement.

Données utiles $m = 3{,}8$ g ; $M(\text{lidocaïne}) = 234{,}3$ g · mol^{-1}

$$n_{exp} = \frac{m}{M(\text{lidocaïne})} = \frac{3{,}8}{234{,}3}$$

$n_{exp} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol $= 16$ mmol

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.8}{234.3}$ ≈ 0.01621852

7.5 Définir et calculer le rendement de cette synthèse.

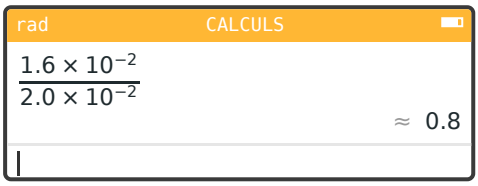
Données utiles $n_{\text{exp}} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol (7.4) ; $n_{\text{théo}} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (7.3)

Le rendement est le rapport de la quantité de produit réellement obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale et sans perte :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}} = \frac{1{,}6 \times 10^{-2}}{2{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}80$$

$\eta = 0{,}80$, soit un rendement de 80 %.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Un rendement est toujours inférieur ou égal à 1. Il se calcule par rapport au réactif limitant (A), jamais par rapport à la diéthylamine en excès.

COMPRENDRE
Le chromatogramme montre que A est entièrement consommé : les 20 % manquants ne viennent pas d'une réaction incomplète, mais des pertes lors des extractions, de la filtration et des transvasements.