Crème anesthésiante

Bac S 2018 Métropole (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

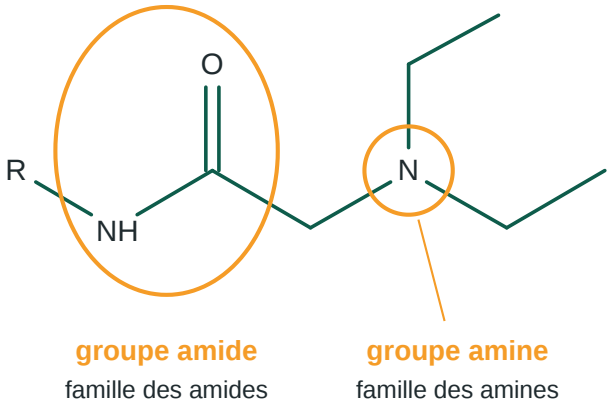
1.1 Recopier la formule topologique simplifiée de la lidocaïne (formule 2), entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles chimiques correspondantes.

La formule 2 est recopiée ci-dessous ; elle comporte deux groupes caractéristiques.

- L'ensemble $-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})^-$ (azote lié à un carbone lui-même doublement lié à un oxygène) est le groupe **amide**.
- L'atome d'azote lié à trois atomes de carbone, sans $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ voisin, est le groupe **amine**.

La lidocaïne appartient à la famille des **amides** et à celle des **amines**.

PIÈGE
Entourer séparément $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ et NH et annoncer une cétone et une amine. Un azote directement lié au carbone d'un $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ forme avec lui un seul groupe : l'amide.



1.1 · Formule 2 recopiée : groupes caractéristiques entourés

1.2 Recopier la formule semi-développée simplifiée (formule 3) et y repérer les groupes de protons équivalents responsables du quadruplet à 2,7 ppm et du triplet à 1,1 ppm. Justifier.

Données utiles triplet à $1{,}1$ ppm ; quadruplet à $2{,}7$ ppm ; singulets à $3{,}2$ ppm et $8{,}9$ ppm

Règle des $(n+1)$-uplets : des protons équivalents ayant n protons voisins (portés par les carbones voisins) donnent un signal à $n+1$ pics.

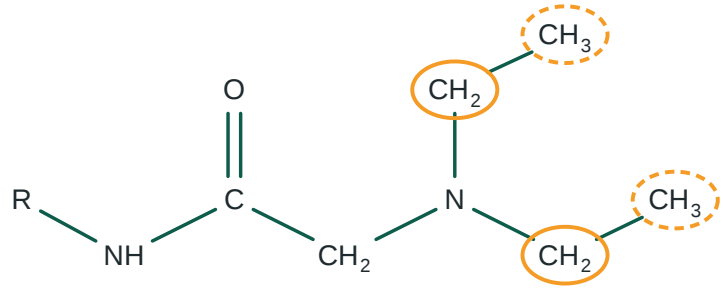
- Quadruplet : $n+1=4$, donc $n=3$ protons voisins. Seuls les protons des $\mathrm{CH_2}$ des groupes éthyle ont pour voisin un $\mathrm{CH_3}$ (l'azote, de l'autre côté, ne porte pas d'hydrogène).
- Triplet : $n+1=3$, donc $n=2$ protons voisins. Ce sont les protons des $\mathrm{CH_3}$, voisins d'un $\mathrm{CH_2}$.

Les deux groupes éthyle sont liés au même atome d'azote : ils ont le même environnement chimique et donnent les mêmes signaux.

Quadruplet à $2{,}7$ ppm : les 4 protons des deux $\mathrm{CH_2}$ des groupes éthyle. Triplet à $1{,}1$ ppm : les 6 protons des deux $\mathrm{CH_3}$.

COMPRENDRE
Le $\mathrm{CH_2}$ placé entre $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ et N n'a aucun proton voisin : c'est le singulet à 3,2 ppm. Le proton de NH donne le singulet à 8,9 ppm.

COMPRENDRE
La RMN du proton était au programme du bac S. Elle ne figure plus au programme actuel de spécialité, qui conserve les spectroscopies infrarouge et UV-visible.



quadruplet à 2,7 ppm (3 H voisins)

triplet à 1,1 ppm (2 H voisins)

1.2 · Formule 3 recopiée : protons du quadruplet (trait plein) et du triplet (tirets)

2.1.1 Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux utilisé dans l'étape 1.

Chauffer augmente la température du mélange réactionnel, qui est un facteur cinétique : la transformation est plus rapide.

Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : il n'y a pas de perte de matière (réactifs, produits, solvant).

Le chauffage à reflux accélère la transformation sans perte de matière.

PIÈGE
Ne citer qu'un seul des deux rôles. Il faut « accélérer » (rôle du chauffage) et « éviter les pertes » (rôle du reflux) pour obtenir tous les points.

2.1.2 Vérifier que le réactif A est le réactif limitant du protocole mis en œuvre.

Données utiles $n(\text{A}) = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $n(\text{diéthylamine}) = 1{,}5 \times 10^{-1}$ mol ; équation : 1 A pour 2 diéthylamine

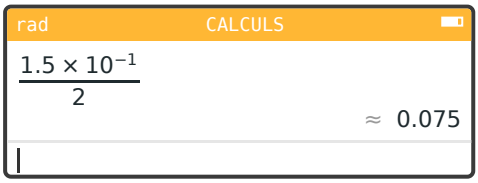
On compare les quantités initiales divisées par les nombres stœchiométriques :

$\dfrac{n(\text{A})}{1} = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol $\qquad \dfrac{n(\text{diéthylamine})}{2} = \dfrac{1{,}5 \times 10^{-1}}{2} = 7{,}5 \times 10^{-2}$ mol

$\dfrac{n(\text{A})}{1} < \dfrac{n(\text{diéthylamine})}{2}$: A est bien le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer directement $3{,}0 \times 10^{-2}$ et $1{,}5 \times 10^{-1}$ mol. La conclusion est la même ici, mais le raisonnement est faux : la diéthylamine est consommée deux fois plus vite que A.

À LA CALCULATRICE



2.1.3 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse effectuée. Commenter.

Données utiles $m_L = 5{,}6$ g ; $M(\text{L}) = 234{,}3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n(\text{A}) = 3{,}0\times10^{-2}$ mol, réactif limitant (2.1.2) ; rendement usuel supérieur à 70 %

A est limitant et l'équation indique 1 mol de lidocaïne formée par mole de A consommée : $n_{\max}(\text{L}) = n(\text{A}) = 3{,}0\times10^{-2}$ mol.

Masse maximale de lidocaïne : $m_{\max} = n_{\max}(\text{L})\times M(\text{L}) = 3{,}0\times10^{-2}\times234{,}3 = 7{,}0$ g.

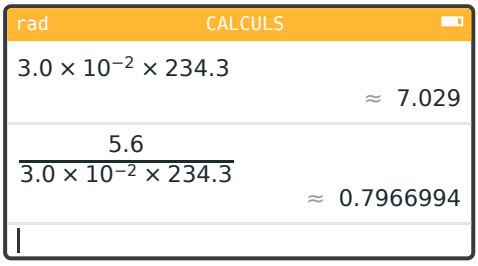
Rendement : $\eta = \dfrac{m_L}{m_{\max}} = \dfrac{5{,}6}{3{,}0\times10^{-2}\times234{,}3} = 0{,}80$

$\eta = 80\ \%$: valeur supérieure à 70 %, conforme au rendement usuel de cette synthèse.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m_L et $n(\text{A})$. Les 20 % manquants s'expliquent par les pertes lors des extractions, de la précipitation et de la filtration, ou par une transformation incomplète.

MÉTHODE
Rendement : 1) réactif limitant ; 2) quantité maximale de produit d'après l'équation ; 3) rapport obtenu / maximal, en masses ou en quantités de matière, jamais un mélange des deux.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Que représentent les flèches courbes figurant sur la première étape du mécanisme ?

Chaque flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons, depuis un site donneur vers un site accepteur. Elle traduit la formation ou la rupture d'une liaison.

COMPRENDRE
Ici la flèche (1) crée la liaison $\text{C}-\text{N}$ et la flèche (2) rompt la liaison $\text{C}-\text{Cl}$: le doublet liant devient un doublet non liant de l'ion chlorure.

2.2.2 Identifier le site accepteur et le site donneur associés à la flèche (1).

La flèche (1) part du doublet non liant de l'atome d'azote de la diéthylamine : cet atome, riche en électrons, est le site donneur.

Elle pointe vers l'atome de carbone lié au chlore. Le chlore est plus électronégatif que le carbone : la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ est polarisée et ce carbone porte une charge partielle positive δ^+.

Site donneur : l'atome N de la diéthylamine. Site accepteur : l'atome C lié à Cl.

PIÈGE
Désigner l'atome de chlore comme accepteur parce qu'il est électronégatif. Le chlore attire les électrons de la liaison ; c'est le carbone, appauvri en électrons, qui reçoit le doublet.

3.1 Vérifier que la quantité de matière de lidocaïne dans la crème étudiée est égale à $1{,}1\times10^{-4}$ mol par centimètre cube de crème.

Données utiles $\rho_c = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 2,5 % en masse de lidocaïne ; $M(\text{L}) = 234{,}3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse de $V = 1{,}0\ \text{cm}^3$ de crème : $m_c = \rho_c\times V = 1{,}0\times1{,}0 = 1{,}0$ g.

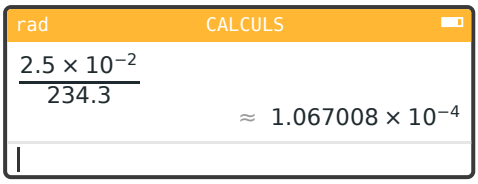
Masse de lidocaïne contenue : $m(\text{L}) = \dfrac{2{,}5}{100}\times m_c = 2{,}5\times10^{-2}$ g.

Quantité de matière : $n(\text{L}) = \dfrac{m(\text{L})}{M(\text{L})} = \dfrac{2{,}5\times10^{-2}}{234{,}3} = 1{,}1\times10^{-4}$ mol

$n(\text{L}) = 1{,}1\times10^{-4}$ mol dans $1\ \text{cm}^3$ de crème : c'est la valeur annoncée.

PIÈGE
Appliquer le pourcentage au volume. Le 2,5 % est un pourcentage en masse : il faut d'abord passer par la masse de crème grâce à la masse volumique.

À LA CALCULATRICE



3.2 Montrer qu'une épaisseur de 0,1 mm de crème sur une zone de 1 cm² de peau est suffisante pour anesthésier cette zone.

Données utiles $1{,}1 \times 10^{-4}$ mol de lidocaïne par cm^3 de crème (3.1) ; quantité suffisante : 10^{-7} mol par cm^2 de peau

Volume de crème déposé, avec $e = 0{,}1\ \text{mm} = 0{,}01$ cm : $V = S \times e = 1 \times 0{,}01 = 0{,}01\ \text{cm}^3$.

Quantité de lidocaïne apportée : $n = 1{,}1 \times 10^{-4} \times 0{,}01 = 1{,}1 \times 10^{-6}$ mol sur $1\ \text{cm}^2$ de peau.

$1{,}1 \times 10^{-6}\ \text{mol} > 10^{-7}\ \text{mol}$: la quantité apportée est environ 11 fois la quantité nécessaire, l'épaisseur de 0,1 mm suffit.

PIÈGE
Multiplier des centimètres carrés par des millimètres. L'épaisseur doit être convertie en centimètres pour obtenir un volume en cm^3.

COMPRENDRE
L'épaisseur habituelle de 1 mm apporte donc une centaine de fois la quantité utile : seule une petite partie de la lidocaïne a besoin de traverser la peau.

À LA CALCULATRICE

