

## DST n°7

### Remarques :

- Pour chaque réponse, il est attendu 1) une réponse littérale puis 2) l'application numérique avec le nombre de chiffres significatifs cohérent avec les données
- Toute réponse doit être argumentée. Et, on rappelle qu'une succession de formules mathématiques ne constitue pas un raisonnement.
- Laisser de la place en début de copie pour le correcteur et utiliser une copie par exercice
- Des annexes accompagnent ce sujet

### CHIMIE

## Thriller autour du Propofol et de la Lidocaïne !

[http://physique.ac-orleans-tours.fr/lycee/terminale/terminale\\_s/](http://physique.ac-orleans-tours.fr/lycee/terminale/terminale_s/)

Soit un extrait d'un article de journal :

« Le Propofol est un anesthésique à courte durée d'action.

L'injection de Propofol peut être douloureuse dans près de 70 % des cas. La douleur peut-être minimisée si l'injection est faite sur une grosse veine du bras ou si elle est accompagnée de Lidocaïne. Le Propofol à doses importantes provoque un arrêt respiratoire qui peut avoir des conséquences fatales.

Cet anesthésique est impliqué dans le décès du millionnaire M. X :

Au fur et à mesure de l'enquête, les accusations se portent toutes sur son médecin personnel, qui lui aurait injecté du Propofol et du sédatif lorazepam (=Temesta). Les médecins légistes parlent alors d'« homicide accidentel » lié aux médicaments. Selon l'institut médico-légal, ces deux médicaments seraient à l'origine de la mort du millionnaire. Mais il aurait été trouvé aussi, lors de l'autopsie, les médicaments suivants : midazolam, diazepam, lidocaïne et éphédrine. »

Jacques Michel, un élève de terminale S, féru de sciences et d'énigmes se demande comment la police scientifique peut identifier des molécules lors d'une autopsie. (**Remarque ML : mais quel est le fossile qui ose dire que l'on prend les élèves de Terminale S d'aujourd'hui pour des demeurés !**)

Il se documente rapidement et apprend qu'il est possible grâce à un spectrographe de masse de remonter à la formule brute de la molécule étudiée puis d'en déterminer sa structure grâce aux spectres IR et RMN.

Il décide alors de s'intéresser (par cet après-midi d'hiver de grand froid) aux spectres IR et RMN. Ces spectres mettent-ils en jeu une technique similaire aux spectres du visible, comme appris précédemment dans ses études ? Comment à partir des spectres IR et RMN, la police scientifique a-t-elle pu identifier le Propofol ou les autres molécules trouvées lors de l'autopsie de M. X ?

### Les spectres infra rouge et RMN

1. Les fréquences de vibrations moléculaires sont comprises entre  $0,6 \times 10^{13}$  Hz et  $12 \times 10^{13}$  Hz soit  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Montrer cette correspondance.
2. Montrer que les fréquences de vibrations de ces liaisons sont du même ordre de grandeur que les ondes infrarouges.
3. Quelle(s) information(s) peuvent apporter un spectre infra rouge ? Les spectres IR permettent-ils d'obtenir la structure d'un composé ?
4. La RMN est-elle basée sur le même principe de fonctionnement que la spectroscopie infra rouge ?
5. Quelle indication peut fournir un spectre RMN ?

## Application : Des spectres à la formule développée

### La Lidocaïne et ses spectres : mise en correspondance

1.A. Etude du spectre RMN de la lidocaïne (voir formule semi-développée dans le doc. 1 de l'annexe) :

1.A.a. Quels hydrogènes peuvent être considérés comme équivalents ?

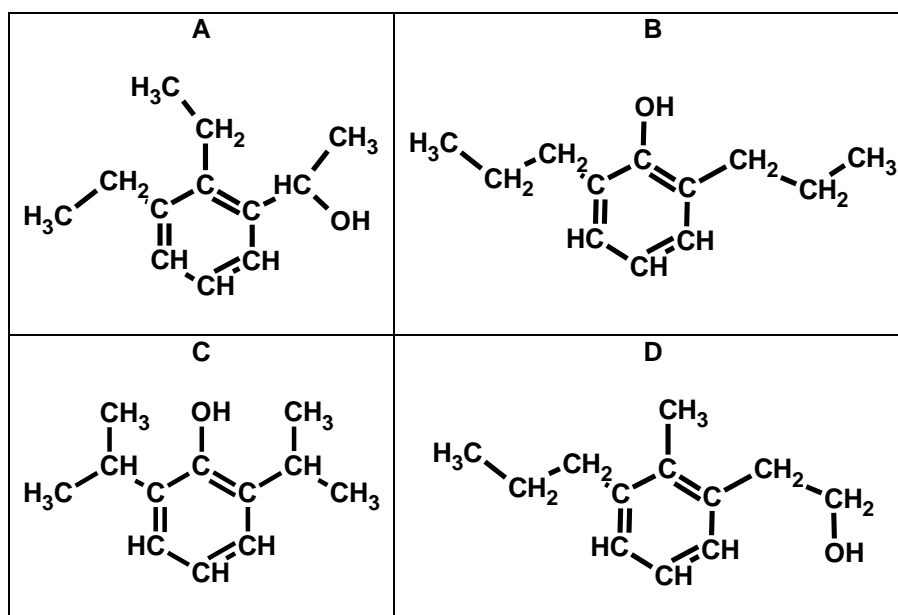
1.A.b. Les trois hydrogènes du cycle apparaissent sous la forme d'un seul pic, comme s'ils étaient équivalents et n'avaient aucuns voisins. Pourquoi ?

1.A.c. Mettre en correspondance le spectre avec la formule développée de la lidocaïne. Expliquer.

1.B. Etude du spectre IR : Indiquer les groupements d'atomes responsables des pics IR indiqués sur le spectre.

### A la recherche de la formule du Propofol

En utilisant un spectrophotomètre de masse, on observe que le Propofol, composé aliphatique, est constitué des éléments carbone, hydrogène, oxygène. Sa formule moléculaire est  $C_{12}H_{18}O$ . Le but de l'exercice est de déterminer quelle structure, parmi les quatre suivantes, est celle du Propofol.



2.A. Quelles informations nous apportent les bandes B1 et B2 du spectre infra rouge ?

2.B. Sur le spectre RMN du propofol, on observe un ensemble de pics aux alentours de 7 ppm dus aux 3 hydrogènes du cycle placés comme les 3 hydrogènes du cycle de la lidocaïne. Pourquoi n'observe-t-on pas alors un seul pic comme celui présent dans le spectre RMN de la lidocaïne ?

2.C. Choisir, parmi les quatre structures proposées ci-dessus, la formule développée du Propofol. Associer chacun des hydrogènes de la molécule avec les pics du spectre RMN.

### Détermination des proportions d'un mélange Propofol/Lidocaïne

Soit un flacon correspondant à un mélange de Lidocaïne et de Propofol. On désire déterminer la proportion en chacune de ces 2 molécules dans le mélange.

Pour cela, on effectue le spectre RMN du mélange et on obtient un spectre pouvant être décrit par le tableau suivant : (les  $h_i$  représentent les hauteurs correspondantes dans la courbe d'intégration)

$\delta$ (ppm)	Nb. de pics	$h_i$
8,9	1 pic	2 mm
$\approx 7$	massif	18 mm
4,9	1 pic	4 mm
$\approx 3,2$	massif	18 mm

$\delta$ (ppm)	Nb. de pics	$h_i$
2,7	4 pics	8 mm
2,2	1 pic	12 mm
$\approx 1,15$	massif	60 mm

Remarque : les massifs résultent de la superposition des pics de chacune des deux molécules ; ils sont inexploitable.

1. Attribuer les pics observés aux molécules concernées.

2. Pour combien de mm intègre un hydrogène de lidocaïne sur ce spectre ? Même question pour un hydrogène de Propofol.

3. En déduire la proportion de chacune des molécules dans le mélange.

## PHYSIQUE

### I Fentes de Young

La lumière d'un laser de longueur d'onde  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  est envoyée sur deux fentes verticales identiques de hauteur  $b$  de largeur  $a$ , distantes d'une longueur  $L$ .

On obtient l'image ci-dessous sur l'écran situé à une distance  $D = 4,00 \text{ m}$  des fentes.

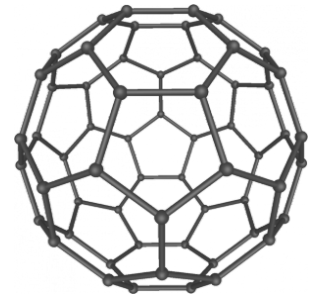


- Deux phénomènes caractéristiques des ondes se produisent ici.
  - Quels sont ces phénomènes ?
  - Analyser l'image (éventuellement en la reproduisant sur la copie) en précisant la contribution de chaque phénomène.
- On mesure un écart angulaire  $\theta = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$ .
  - Quel phénomène est caractérisé par l'écart angulaire ?
  - Exprimer puis calculer la largeur  $a$  des fentes.
- On mesure une distance  $9,5 \text{ cm}$  entre 11 franges sombres. La distance  $i$  entre deux franges sombres est donnée par la relation  $i = \frac{\lambda \cdot D}{a}$ .
  - Que peut-on dire des deux ondes lumineuses issues des deux fentes au niveau des franges lumineuses ?
  - Calculer la distance  $L$  entre les deux fentes.
- Indiquer ce qui se passe sur l'écran lorsque l'on modifie les paramètres suivants (les autres paramètres expérimentaux restant inchangés)
  - On écarte les fentes
  - On diminue la largeur des fentes
  - On remplace le laser rouge par un laser vert .

### II Onde –Corpuscule : Expérience d'interférence avec des molécules de Fullerène C60

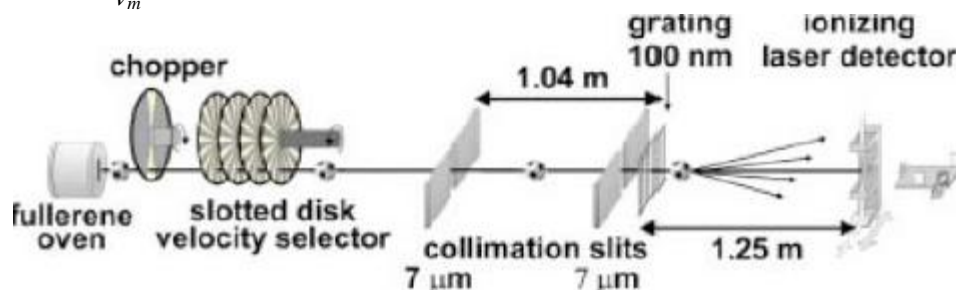
O. Nairz, M. Arndt, A. Zeilinger ; « Quantum interference experiments with large molecules » A.. J. Phys. 71 (4), avril 2003

Soit la molécule de Fullerène ci-contre ayant une masse  $m = 1,2 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$  et une taille  $d$  de l'ordre du  $\text{nm}$ .



**Dispositif :** Le dispositif expérimental est décrit sur la figure ci-dessous. Il est constitué d'une source qui contient un gaz constitué de molécules de fullerène C60 à une température de l'ordre de  $900 \text{ K}$ , ce qui correspond à une vitesse moyenne  $v_m$  de  $200 \text{ m/s}$

avec une largeur relative  $\frac{\Delta v}{v_m}$  de  $60 \%$



Interférences avec du C<sub>60</sub> (Am. J. Phys.71 (4), avril 2003)

L'élément diffractant est constitué par un réseau (grating) de pas  $d = 100 \text{ nm}$ , et  $a$ , la largeur d'une fente est de l'ordre de  $55 \text{ nm}$ . L'observation est réalisée dans un plan situé à une distance  $L = 1,25 \text{ m}$ , le détecteur utilise un

laser à argon qui ionise les molécules. La résolution spatiale du détecteur est de l'ordre de  $8\ \mu\text{m}$  ce qui est suffisant pour observer la figure d'interférence.

*Résultats:* La figure ci-dessous montre la figure d'interférence-diffraction observée. Elle fixe également les échelles de distances.

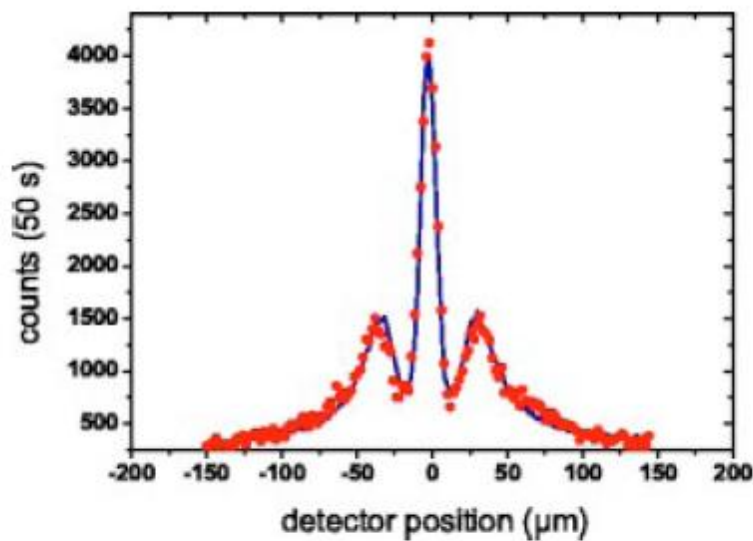


Fig. 6. Far-field diffraction of  $\text{C}_{60}$  using a thermal beam of  $\bar{v} = 200\ \text{m/s}$  with a velocity spread of  $\Delta v/v \sim 60\%$ . The absence of higher order interference fringes is due to the poor spectral coherence.

*Diffraction avec du  $\text{C}_{60}$  (Am. J. Phys. 71 (4), avril 2003)*

**Questions :**

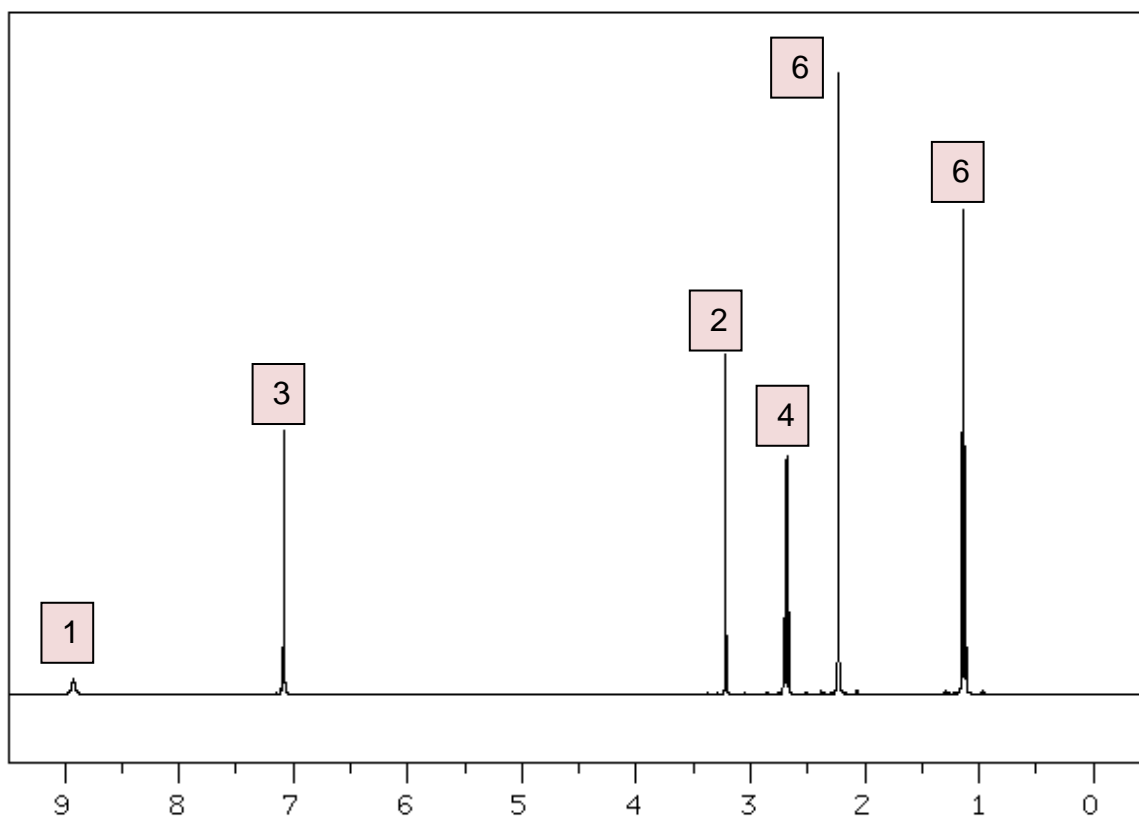
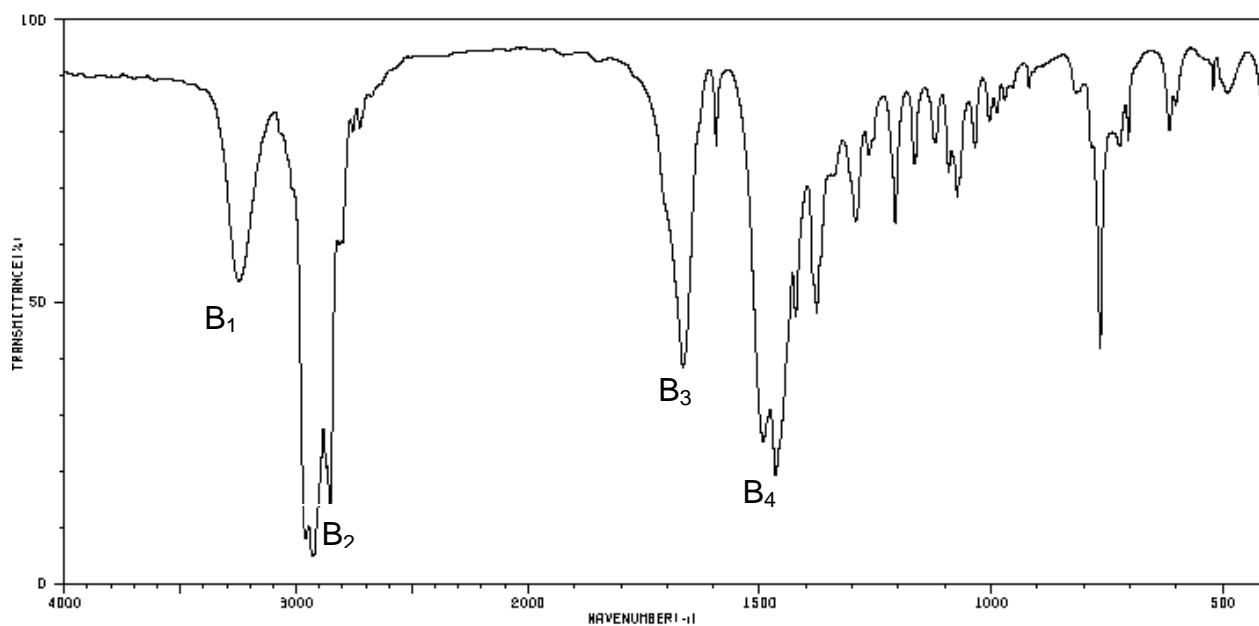
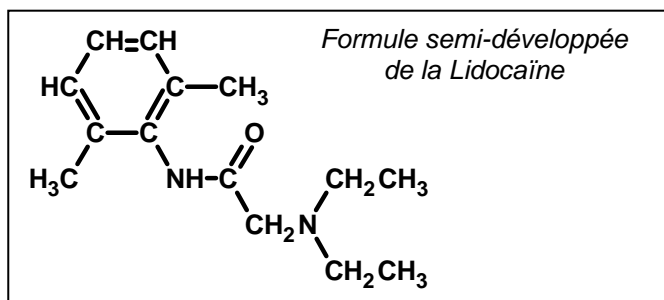
1. Interpréter le phénomène d'interférence – diffraction avec les atomes de Fullerène  $\text{C}_{60}$
2. On lit quelquefois dans la littérature: « Pour observer le phénomène de diffraction, il faut que les dimensions du trou ou de l'obstacle placé sur le trajet des ondes soit du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'onde » Que dire de cette assertion dans le cas de l'expérience décrite ci-dessus.
3. L'ordre de grandeur de l'interfrange observé ci-dessus est-il cohérent avec les autres données du dispositif. (*On attend une rédaction soignée du raisonnement*)
4. Préciser ce que mesure le détecteur dans le dispositif.
5. La figure d'interférence-diffraction peut-elle être observée en quelques secondes d'observations comme pour l'expérience des fentes de Young observée avec de la lumière visible.

**Donnée :** constante de Planck  $h \approx 6,62606957 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$ ,

## Annexes pour l'exercice de chimie

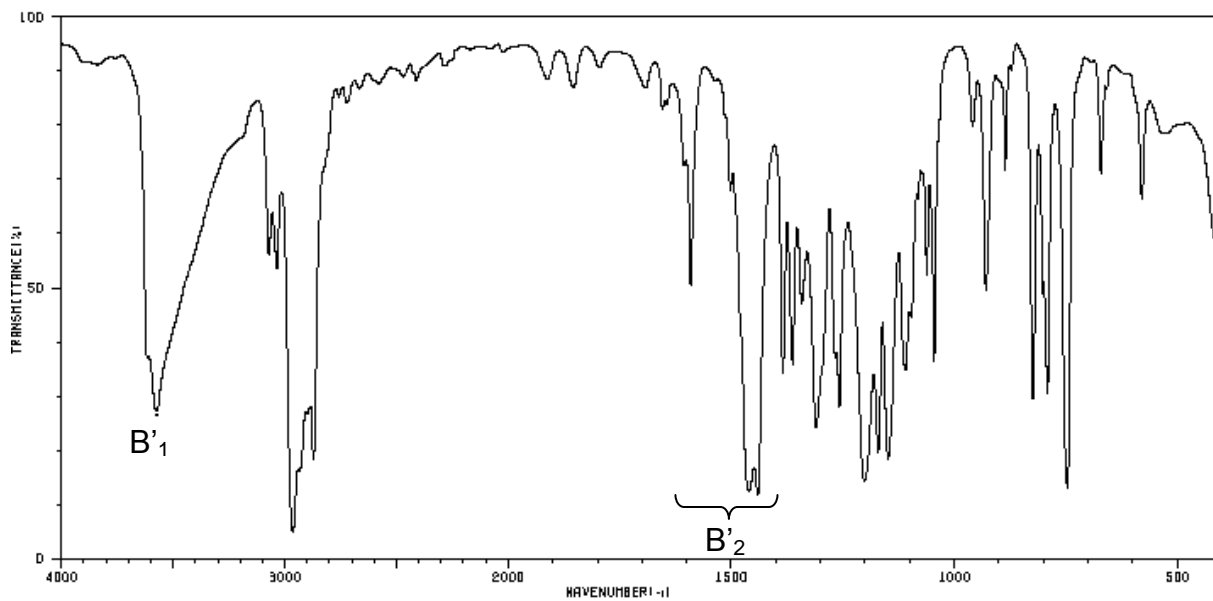
### Document 1

#### Spectres IR et RMN de la Lidocaïne

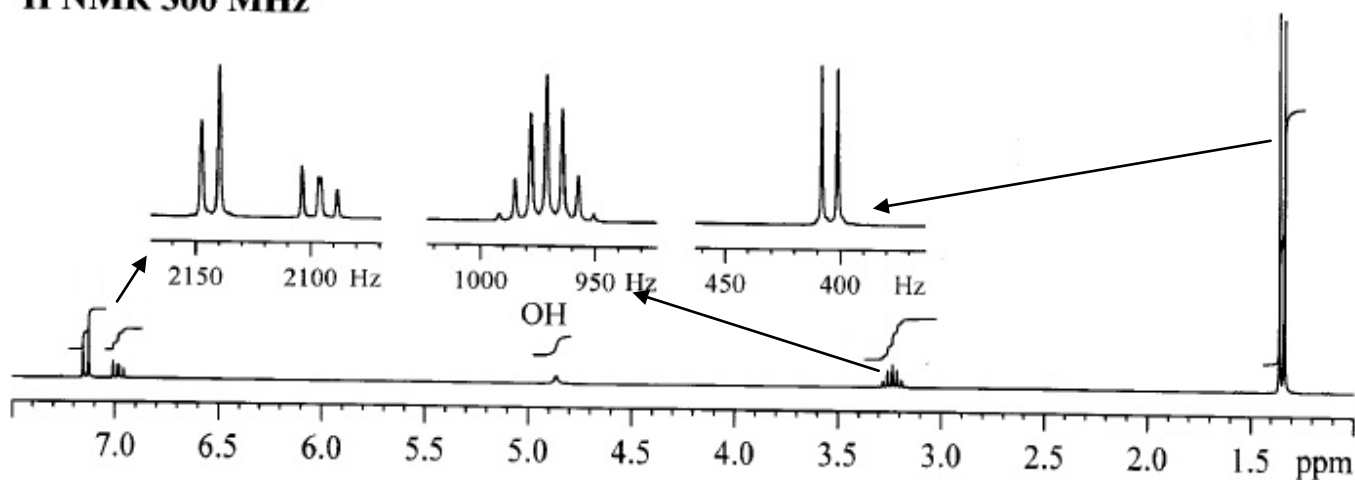


X : indique en mm  $h_i$  d'intégration      ppm

**Spectres IR et RMN du Propofol**



**<sup>1</sup>H NMR 300 MHz**



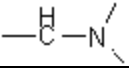
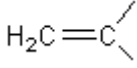
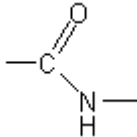
### Document 3

#### Nombres d'onde d'absorption en IR

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
liaison C-H	de 2850 à 3100
double liaison C=C	vers 1650 cm <sup>-1</sup>
double liaison C=C aromatique	3 à 4 bandes entre 1450 cm <sup>-1</sup> et 1600 cm <sup>-1</sup>
liaison O-H libre	entre 3500 et 3700 cm <sup>-1</sup>
liaison O-H liée (liaison hydrogène)	entre 3100 et 3500 cm <sup>-1</sup>
liaison C=O des cétones aliphatiques	entre 1650 et 1740 cm <sup>-1</sup>
	entre 1070 et 1220 cm <sup>-1</sup>
liaison C=O des cétones aromatique	entre 1650 et 1725 cm <sup>-1</sup>
	entre 1210 et 1325 cm <sup>-1</sup>
liaison C=O des aldéhydes	entre 1650 et 1740 cm <sup>-1</sup>
liaison C-H de CHO	entre 2700 et 2900 cm <sup>-1</sup>
liaison O-H des acides carboxyliques	entre 2900 et 3300 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amides	entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amides substituées	entre 3050 et 3400 cm <sup>-1</sup>
liaison C-N	entre 1020 et 1220 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amines primaires	1 <sup>ère</sup> bande entre 3300 et 3500 cm <sup>-1</sup> 2 <sup>ème</sup> bande entre 3200 et 3400 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amines secondaires	entre 3100 et 3500 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amines primaires	entre 1550 et 1650 cm <sup>-1</sup>
liaison N-H des amines secondaires	entre 1500 et 1600 cm <sup>-1</sup>

### Document 4

## Déplacements chimiques en RMN

Type de proton	$\delta$ en ppm
-CH-C	0,8 à 1
-CH-C-C-X	0,8 à 1,2
-CH-C-Ar	1 à 1,8
-CH-C=C-	1,6 à 2,2
-CH-C-CN	2 à 3
	2,1 à 3
-CH-Ar	2,3 à 3,4
-CH-N	2,2 à 2,8
-CH-C=O	2 à 2,7
HC $\equiv$ C —	2,3 à 3,2
-CH-X	2,5 à 4
-CH-O	3 à 4
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3
-CH-O-C=O	3,7 à 4,8
R-NH-	1 à 5
	4,5 à 5,3
R-OH	1 à 6
Ar-H	6 à 8
	6 à 9
R-CHO	9,5 à 9,9
R-COOH	10 à 13