

## DST n°7

## Correction

## 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/)

## 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.

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda \times f \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c}. \text{ Or } c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} = 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}, \text{ donc pour } f = 12 \times 10^{13} \text{ Hz, on a } \lambda^{-1} = 4000 \text{ cm}^{-1} \text{ et}$$

pour  $f = 0,6 \times 10^{13} \text{ Hz}$ , on a  $\lambda^{-1} = 200 \text{ cm}^{-1}$

2. Montrer que les fréquences de vibrations de ces liaisons sont du même ordre de grandeur que les ondes infrarouges.

$$\lambda \text{ (IR)} > 700 \text{ nm. Or } \lambda^{-1} = 4000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{4000} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ m} = 2500 \text{ nm} > 700 \text{ nm et } \lambda^{-1} =$$

$$200 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{200} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ cm} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ m} = 50 \times 10^{-6} \text{ m} = 50000 \text{ nm} > 700 \text{ nm.}$$

3. Quelle(s) information(s) peuvent apporter un spectre infra rouge ? Les spectres IR permettent-ils d'obtenir la structure d'un composé ?

Les spectres infrarouges ne permettent pas d'obtenir la structure du composé. Par contre, ils nous donnent des informations sur la nature des groupes fonctionnels, sur la géométrie de molécules simples, les forces de liaisons et sur les interactions intra et inter moléculaires.

4. La RMN est-elle basée sur le même principe de fonctionnement que la spectroscopie infra rouge ?

La RMN est basée sur l'étude de la réponse des noyaux à une excitation magnétique. La spectroscopie IR est basée sur l'absorption des molécules d'un rayonnement IR.

5. Quelle indication peut fournir un spectre RMN ?

Un spectre RMN donne des indications sur le positionnement des protons d'une molécule les uns par rapport aux autres

## Application : Des spectres à la formule développée

## La Lidocaïne et ses spectres : mise en correspondance

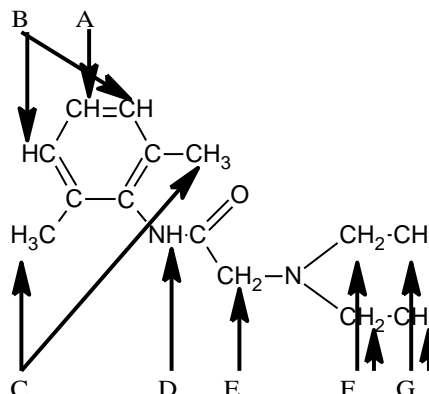
1.A. Etude du spectre RMN de la lidocaïne (voir formule semi-développée dans le doc. 1 de l'annexe) :

1.A.a. Les hydrogènes des groupements  $\text{CH}_2$ , notés F sur la figure sont équivalents. De même pour les hydrogènes des groupements  $\text{CH}_3$  notés G et ceux notés C. Les hydrogène B sont équivalents entre eux, tout comme les hydrogène notés E.

Quelques détails sont donnés sur :

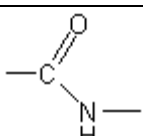
[http://www.biosite.dk/leksikon/lidocain\\_uk.htm](http://www.biosite.dk/leksikon/lidocain_uk.htm)

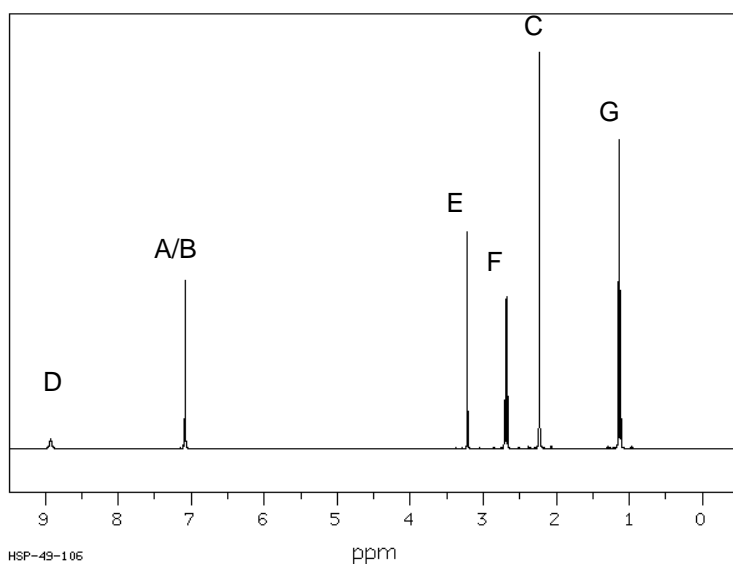
1.A.b. Les protons notés A et B apparaissent comme équivalents car la résolution du spectromètre RMN n'est pas assez fine pour séparer les pics qui ont des déplacements chimiques très proches. Il en est de même pour les constantes de couplage



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

Le nombre de pics observés permet de déduire le nombre d'hydrogènes voisins. Le nombre d'hydrogènes concernés est proportionnel à l'intégration. Dans le cas de la lidocaïne, la molécule contient 22 hydrogènes

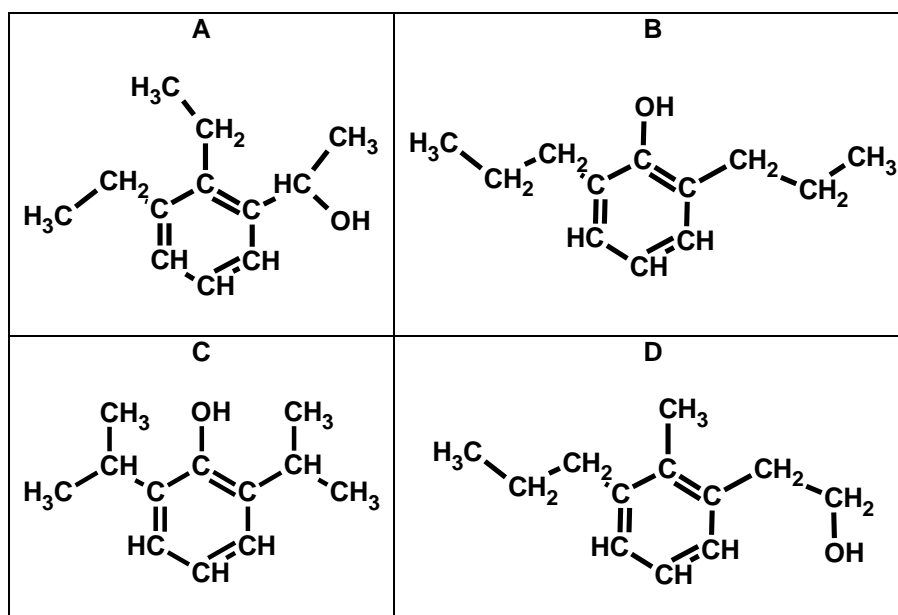
	$\delta$ (ppm)	Nombres de pics observés	Nombre de voisins	Intégration	Nombre d'hydrogènes concernés	Type de proton
A/B	7,1	1 pic : 1 singulet	0 voisin	3 mm	3	Ar-H
C	2,2	1 pic : 1 singulet	0 voisin	6 mm	6	-CH-Ar
D	8,9	1 pic : 1 singulet	0 voisin	1 mm	1	
E	3,2	1 pic : 1 singulet	0 voisin	2 mm	2	-CH-C=O à côté d'un groupe attracteur (N ici)
F	2,7	4 pics : 1 quadruplet	3 voisins	4 mm	4	-CH-N
G	1,1	3 pics : 1 triplet	2 voisins	6 mm	6	-CH-C
				Total : 22mm	Nombre total d'hydrogène : 22	



1.B.  $B_1$  : N-H à  $3200/3300\text{ cm}^{-1}$  ;  $B_2$  : liaisons C-H ;  $B_3$  : C=O à  $1650\text{ cm}^{-1}$  ;  $B_4$  : doubles liaisons C=C aromatiques

### 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 ?

$B'_1$ : O-H à  $3550\text{ cm}^{-1}$ ;  $B'_2$ : doubles liaisons C=C aromatiques

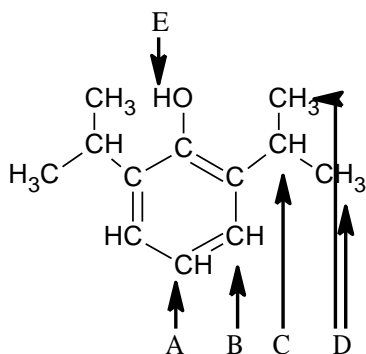
2.B. Sur le spectre RMN du propofol, on observe un ensemble de pics aux alentours de 7 ppm dus aux 3 hydrogènes du cycle placés comme les 3 hydrogènes du cycle de la lidocaïne. Pourquoi n'observe-t-on pas alors un seul pic comme celui présent dans le spectre RMN de la lidocaïne ?

Si les 3 hydrogènes ne réagissent pas comme ceux de la lidocaïne, c'est qu'ils n'ont pas le même environnement.

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.

	$\delta$ (ppm)	Nombres de pics observés	Nombre de voisins	Intégration	Nombre d'hydrogènes concernés	Type de proton
A	7,0	3 pics : un triplet	2 voisins	0,25 cm	1	Ar-H
B	7,15	2 pics : un doublet	1 voisin	0,5 cm	2	Ar-H
C	3,2	7 pics : un septuplet	6 voisins	0,5 cm	2	-CH-Ar
D	1,3	2 pics : un doublet	1 voisin	3,3 cm	12	-CH-C-Ar
E	4,9	1 pic : un singulet	0 voisin	0,25 cm	1	-OH
				Total : 4,8 cm environ soit 0,27 cm environ/H	nombre total d'hydrogène : 18	

La formule développée du Propofol est donc la formule C :



(avec les symétriques à gauche de B, C, D)

## 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 :

$\delta$ (ppm)	Nb. de pics	$h_i$
8,9	1 pic	2 mm
$\approx 7$	massif	18 mm
4,75	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.

- Attribuer les pics observés aux molécules concernées.
- Pour combien de mm intègre un hydrogène de lidocaïne sur ce spectre ? Même question pour un hydrogène de Propofol.

$\delta$ (ppm)	Intégration	Question 3.1.	Nombre de H concernés	Question 3.2.
		Molécule concernée		$h_i$ correspondant à 1 H
8,9	2 mm	Lidocaïne	1	1 H intègre pour 2 mm
4,9	4 mm	Propofol	1	1 H intègre pour 4 mm
2,7	8 mm	Lidocaïne	4	1 H intègre pour 2 mm
2,2	12 mm	Lidocaïne	6	1 H intègre pour 2 mm

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

Une molécule de Lidocaïne intègre deux fois moins qu'une molécule de Propofol : le propofol est donc deux fois plus abondant dans le mélange, soit 67 % de Propofol et 33 % de Lidocaïne.

*Pour information, le sujet devrait être accompagné de la grille ci-dessous afin que chaque élève puisse s'auto-évaluer et faire un « bilan de compétences ».*

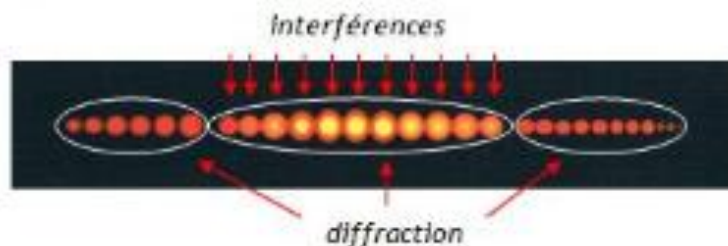
*Bon courage.... aux courageux !*

**Compétences et barème**

Questions	Compétences/Connaissances	Barème
<b>1. Les spectres IR et RMN</b>		<b>/ 7 points</b>
1.	Mobiliser ses connaissances et Utiliser un modèle	1,5
2.	Exploiter des informations, valider	1,5
3.	Mobiliser ses connaissances	1
4.	Mobiliser ses connaissances	2
5.	Mobiliser ses connaissances	1
<b>2. Application : Des spectres à la formule développée</b>		<b>/ 9 points</b>
1. La lidocaïne et ses spectres		
1.A.a	Mettre en œuvre un raisonnement	1
1.A.b	Identifier les sources d'erreur	1
1.A.c	Mettre en œuvre un raisonnement	2
1.B.	Exploiter des informations	1
2. A la recherche de la formule du propofol		
2.A.	Exploiter des informations	1
2.B.a	Exercer son esprit critique	1
2.B.b	Exploiter des informations	1
2.C.	Mettre en œuvre un raisonnement	1
<b>3. Détermination des proportions d'un mélange propofol / lidocaïne</b>		<b>/ 4 points</b>
1.	Exploiter des informations	1
2.	Maîtriser des compétences mathématiques	1
3.	Maîtriser des compétences mathématiques	2

## PHYSIQUE I Fentes de Young

1. a) Sur l'image observée, il y a superposition de deux phénomènes : **la figure d'interférences des deux fentes modulées par la figure de diffraction d'une fente**
- b. Soit les contributions suivantes : sont entourées les franges lumineuses de la figure de diffraction, à l'intérieur desquelles on trouve les franges de la figure d'interférences



2. Soit l'écart angulaire  $\theta = 1,6 \cdot 10^{-2}$  rad
  - a. L'écart angulaire correspond généralement au repérage d'un point sur l'écran dans le phénomène de diffraction (*mais il s'agit d'une « habitude », on pourrait très bien définir un écart angulaire pour repérer un point dans une figure d'interférence !*) : l'écart angulaire correspond manifestement au repérage de la frange centrale (*bien que cela ne soit pas écrit explicitement dans le sujet !*).
  - b. Mais, il y a une ambiguïté manifeste : s'agit-il de l'écart angulaire de :

- de la moitié de la frange centrale ? Et dans ce cas :  $i = \frac{\lambda \cdot D}{a} \Leftrightarrow \theta = \frac{i}{D} = \frac{\lambda}{a}$

(ce qui correspondrait à un  $i_{\text{diff}} = D \cdot \theta = 6,4 \cdot 10^{-2}$  m)

$$\Rightarrow a = \frac{\lambda}{\theta} = \frac{632,8 \cdot 10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ m (2 CS !)}$$

- de la frange centrale **totale** ? Et dans ce cas,  $\theta$  correspond à  $2i$  :  $i = \frac{\lambda \cdot D}{a} \Leftrightarrow \theta = \frac{2i}{D} = \frac{2\lambda}{a}$

(ce qui correspondrait à un  $i_{\text{diff}} = \frac{D \cdot \theta}{2} = 3,2 \cdot 10^{-2}$  m)

$$\Rightarrow a = \frac{2\lambda}{\theta} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ m (2 CS !)}$$

*Remarque (ML) : Le texte du sujet a été repris à partir d'un document et conservé sous sa forme originelle : la formulation est (comme indiqué ci-dessus) ambiguë : ce genre de situation peut arriver le jour du Bac !*

*Il faut, dans ce cas, apporter une réponse claire qui permette de lever l'ambiguïté. La correction sera alors obligée de tenir compte de la pertinence de la réponse ! Ainsi, dans le cas présent, la correction acceptera les deux réponses ci-dessus sous réserve que les explications données soient clairement exprimées.*

3. Figures d'interférence
  - a. Au niveau des franges lumineuses, les deux ondes lumineuses sont en phase : on dit qu'elles interfèrent de façon constructive
  - b. Au niveau des franges sombres, les deux ondes lumineuses sont en opposition de phase : on dit qu'elles interfèrent de façon destructive
4. La formule étant donnée, le calcul est une honte mais donc attention **AUX PIEGES !**
  - **PIEGE 1 : 11 franges sombres correspondent à 10 interfranges !**
  - **PIEGE 2 : les chiffres significatifs !**

$$L = \frac{\lambda \cdot D}{i} = \frac{632,8 \cdot 10^{-9} \times 4,00 \times 10}{9,5 \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m (2 CS !)}$$

*Remarque ML : l'image de l'écran de l'énoncé montre  $i_{\text{diff}} \approx 5-6$   $i_{\text{interf}}$  soit  $i_{\text{diff}} \approx 5-6$  cm avec  $i_{\text{diff}} \approx 1$  cm donc, dans la réponse à la question 2.b., c'est sans doute la première hypothèse qu'il faut retenir !*

5. *Remarque ML : Dans la réponse à ces questions, il s'agit de bien différencier ce qui change respectivement dans les deux figures (interférences et diffraction)*

A. on écarte les fentes  $\Leftrightarrow L$  croît  $\Rightarrow$  l'interfrange de la figure d'interférence diminue, on verra plus de franges lumineuses dans la figure de diffraction qui reste inchangée.

B. On diminue la largeur des fentes  $\Leftrightarrow a$  diminue  $\Rightarrow$  l'interfrange de la figure de diffraction augmente, la position des franges lumineuses de la figure d'interférences est inchangée mais leur luminosité augmente lors que l'on s'éloigne de la frange centrale.

C. laser rouge  $\Rightarrow$  laser vert  $\Leftrightarrow \lambda$  diminue  $\Rightarrow$  les franges de la figure d'interférences sont plus rapprochées et la figure de diffraction est moins étalée mais l'évolution est proportionnelle puisque  $i_{\text{diff}}$  et  $i_{\text{interf}} \propto \lambda$

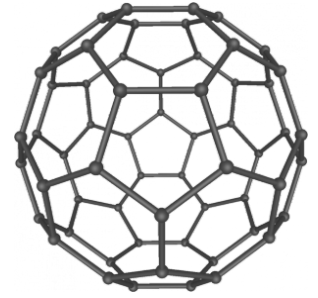
## II Onde –Corpuscule : Expérience d'interférence avec des molécules de Fullerène C60

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

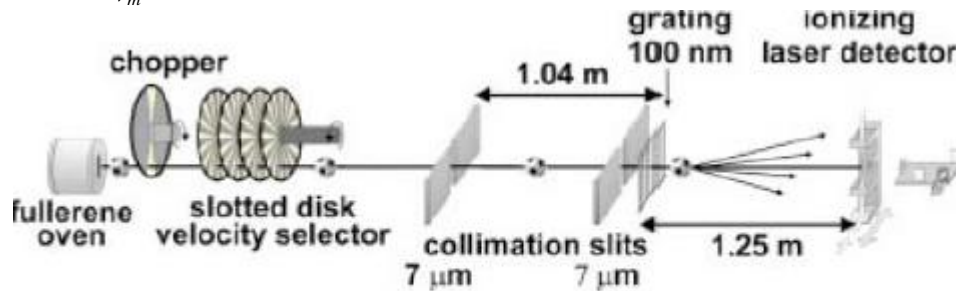
le site de la manip :

<http://www.univie.ac.at/qfp/research/matterwave/c60/index.html#Motivation>

Soit la molécule de Fullerène ci-contre ayant une masse  $m = 1,2 \cdot 10^{-24}$  kg et une taille  $d$  de l'ordre du 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 K, ce qui correspond à une vitesse moyenne  $v_m$  de 200 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  $d = 100$  nm, et  $a$ , la largeur d'une fente est de l'ordre de 55 nm. L'observation est réalisée dans un plan situé à une distance  $L = 1,25$  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.

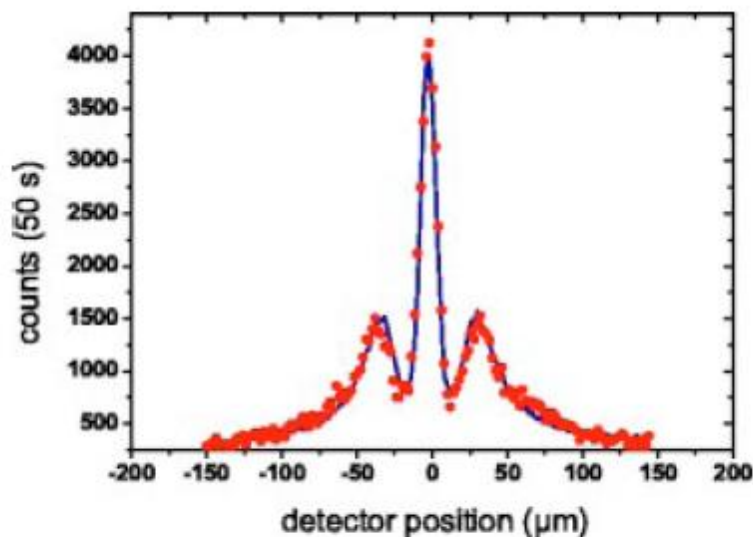


Fig. 6. Far-field diffraction of C<sub>60</sub> using a thermal beam of  $\bar{v} = 200$  m/s with a velocity spread of  $\Delta v/v \sim 60\%$ . The absence of higher order interference fringes is due to the poor spectral coherence.

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

**Questions :**

- Interpréter le phénomène d'interférence – diffraction avec les atomes de Fullerène C60  
*Selon l'hypothèse de de Broglie, à toute particule, on peut associer une onde dont la longueur d'onde est associée à la quantité de mouvement suivant la relation  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$  (ici  $p = m.v$  formule de la mécanique classique puisque les atomes des Fullerène ont une vitesse négligeable devant  $c$ , la célérité de la lumière)*

$$AN : \lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1,2 \cdot 10^{-24} \cdot 200} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2,8 \text{ pm}$$

*On peut remarque que cette longueur d'onde n'a rien à voir avec les dimensions de la molécule (de l'ordre du nm d'après l'énoncé, ordre de grandeur habituel des dimensions d'une molécule)*

- 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.

*Donc ici  $\lambda = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}$  et  $a$  de l'ordre de  $55 \text{ nm}$  soit  $\frac{a}{\lambda}$  de l'ordre  $2,0 \cdot 10^4$  : cette assertion est*

*manifestement erronée ! Par contre, la figure de diffraction est d'autant plus étalée que  $a$  est petit.*

- 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)

*D'après la formule de l'interfrange de la figure d'interférence  $i = \frac{\lambda \cdot L}{d}$  soit  $i = \frac{2,8 \cdot 10^{-12} \cdot 1,25}{100 \cdot 10^{-9}} = 35 \mu\text{m}$*

*Cette valeur correspond à peu près à ce qui est observé*

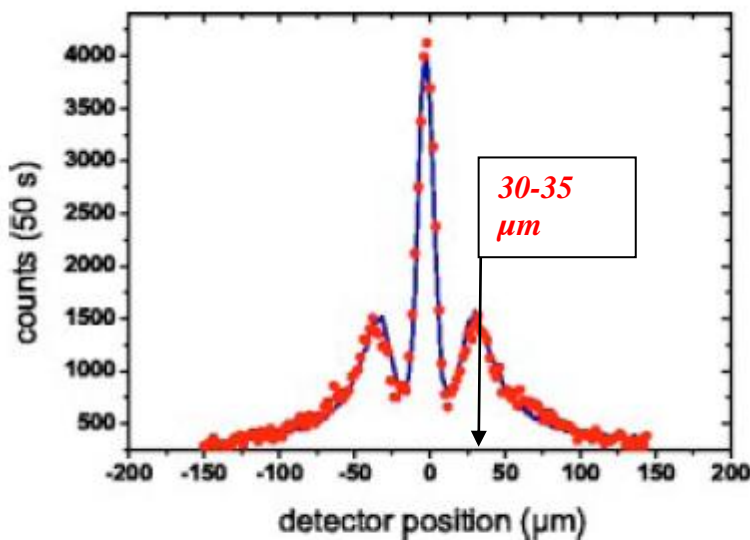


Fig. 6. Far-field diffraction of C<sub>60</sub> using a thermal beam of  $\bar{v} = 200 \text{ m/s}$  with a velocity spread of  $\Delta v/v \sim 60\%$ . The absence of higher order interference fringes is due to the poor spectral coherence.

Attention à la formule  $i = \frac{\lambda \cdot D}{a}$  qui devient, avec les données de l'énoncé,  $L \Leftrightarrow D$  et  $a \Leftrightarrow d = 100 \text{ nm}$

(distance entre les fentes)

- Préciser ce que mesure le détecteur dans le dispositif.  
*Le détecteur mesure des impacts individuels des molécules...*
- 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.  
*... donc pour observer la figure de diffraction- interférence, il faut attendre une durée suffisante pour qu'elle se constitue (en ordonnée : nb de détection par séquence de 50 s)*

*Remarque : dans la video vue en cours, on voit la figure d'interférences se constituer au fur et à mesure des impacts des particules.*

## Informations complémentaires pour le professeur

### Spectre RMN de la lidocaïne

Le spectre fourni de la lidocaïne est obtenu à 400 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ .

Dans ces conditions une constante de couplage de 7 Hz apparaît sur le spectre comme environ 0,02 ppm. De plus, pour la lidocaïne, les deux types de protons, bien que non-équivalents, ont, d'après des logiciels de simulation, quasiment le même déplacement chimique. Il n'en demeure pas moins qu'ils sont non-équivalents, ce qui se remarque sur le spectre par un épaulement du pic : on voit ce qui semble être une superposition de deux signaux.

Un grand champ permet d'éloigner les massifs les uns des autres, de diminuer la largeur des pics et leur espacement dans les structures fines. Il faut alors pouvoir zoomer sur un massif pour voir clairement sa structure fine, ce que nous ne pouvons faire ici.

### Spectre RMN du propofol

Pour le propofol, cette fois, les deux types de protons n'ont pas le même déplacement chimique et donc il est normal de voir deux massifs : un doublet d'intégration 2 et un triplet d'intégration 1.