

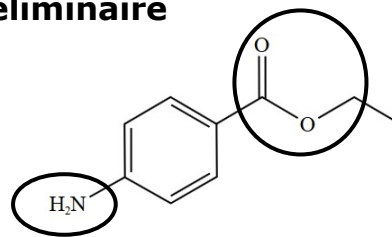
**Exercice I : Sans douleur ou presque**

/18 =&gt;

/9

sujet Antilles juin 2015 : **SYNTHÈSE D'UN ANESTHÉSIQUE : LA BENZOCAÏNE****1. Étude bibliographique préliminaire****3,5****1.1.**

Groupe caractéristique : amino  
Famille : amine



Groupe caractéristique : ester  
Famille : ester

\*  
\*

**1.2.** La molécule de benzocaïne ne possède pas de doubles liaisons C=C, elle ne peut pas présenter de diastéréoisomères Z/E.

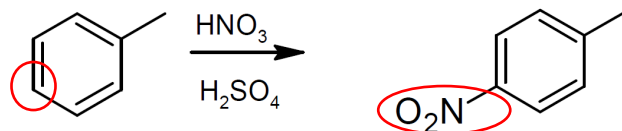
De plus elle ne possède pas d'atomes de carbone asymétriques (ce qui peut impliquer des énantiomères et/ou des diastéréoisomères selon leur nombre).

En conclusion, la molécule de benzocaïne ne présente pas de stéréoisomères de configuration (énantiomères ou diastéréoisomères).

\* \*

**1.3.1.** Lors de l'étape (a) de la synthèse de la benzocaïne, un atome d'hydrogène (qui n'apparaît pas dans l'écriture topologique) est remplacé par un groupe d'atomes NO<sub>2</sub>. Ce qui classe cette réaction dans la catégorie des réactions de substitution.

\* \*



**1.3.2.** Un catalyseur est une espèce chimique qui **diminue la durée d'une réaction chimique**.

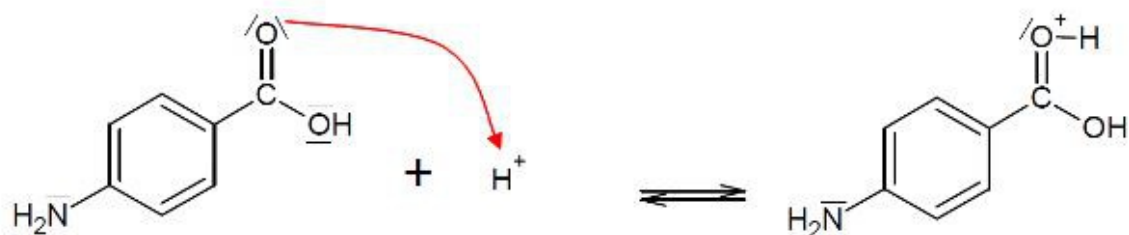
Au cours de la réaction, un catalyseur est consommé lors d'une étape puis régénéré lors d'une étape ultérieure : il n'est pas consommé par la réaction (on le constate au document 2 où H<sup>+</sup> est consommé à l'étape (1) puis régénéré à l'étape (5)).

\*

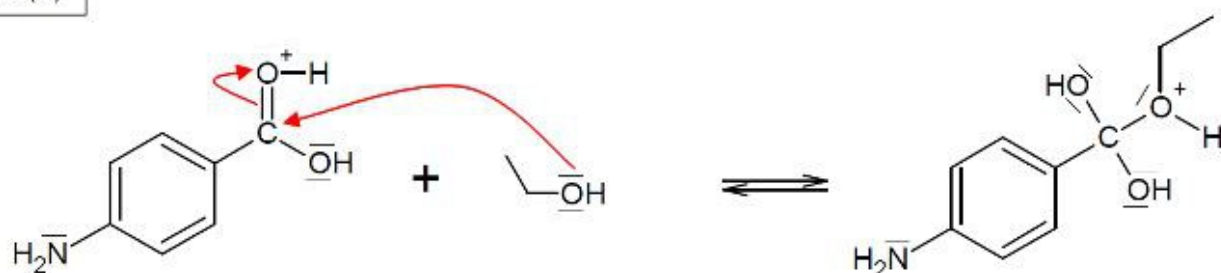
De plus, un catalyseur est **sélectif** : son action est spécifique à une réaction donnée.

## 1.4 Mécanisme réactionnel

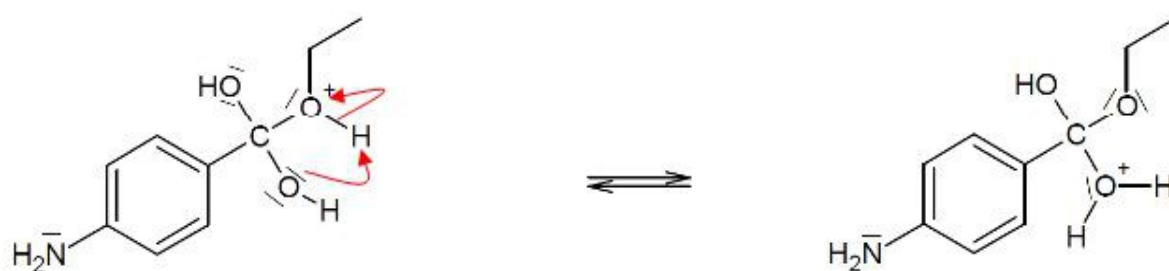
Étape (1)



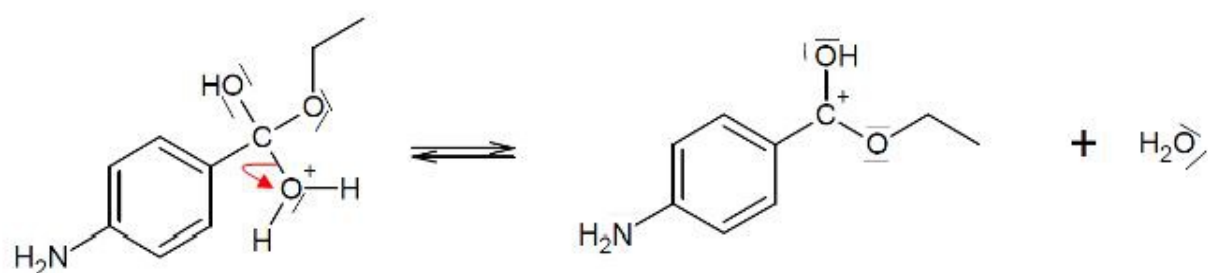
Étape (2)



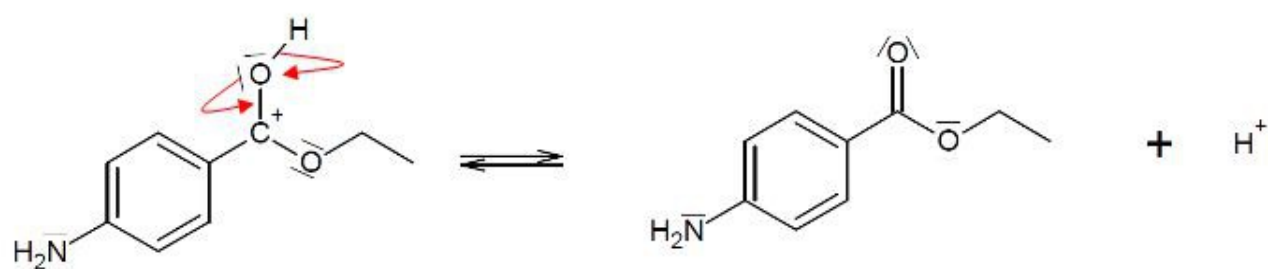
Étape (3)



Étape (4)



Étape (5)

\*  
\*  
\*  
\*

## 2. Vérification de la pureté du réactif

6

**2.1.1.** On souhaite déterminer la pureté de l'acide 4-aminobenzoïque  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  mais celui-ci peut exister sous plusieurs formes en fonctions du pH comme le montre le diagramme de prédominance suivant :

\*



\*

Initialement, la solution S a un pH égal à 3,8, comme  $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$  donc c'est bien la forme  $\text{NH}_3^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-_{(\text{aq})}$  qui prédomine et c'est donc sous cette forme que l'acide 4-aminobenzoïque est titré.

*Rq : cette forme est un amphion (ou zwitterion) qui provient d'une autoprotonation de la molécule  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  qui possède un groupe acide  $\text{COOH}$  et un groupe base  $\text{NH}_2$ .*

**2.1.2.** À la fin du titrage, le pH est proche de 12,5 ; l'espèce chimique dosée se trouve donc sous sa forme d'anion  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$  (cf 2.1.1.).

\*

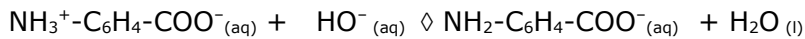
\*

**2.1.3.** Espèce titrante : l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  (base forte)

Espèce titrée : l'amphion  $\text{NH}_3^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$  (qui se comportera comme un acide ici)

L'équation chimique de la réaction support du titrage est donc :

\*



**2.2.** En utilisant la méthode des tangentes parallèles, on trouve  $V_E = 14,5 \text{ mL}$  (*tracé non exigée car la courbe n'est pas à rendre en Annexe*)

\*

\*

**2.3.** L'équivalence est définie par le changement de réactif limitant.

À l'équivalence, le réactif titré (noté AH pour simplifier) et le réactif titrant  $\text{HO}^-$  ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage : il n'en reste donc plus.

\*

\*

On peut écrire à l'équivalence :

$$\begin{aligned} \frac{n(\text{AH})_{\text{titré}}}{1} &= \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versée}}}{1} \\ C \cdot V_{\text{titré}} &= C_B \cdot V_E \\ C &= \frac{C_B \cdot V_E}{V_{\text{titré}}} \\ C &= \frac{5,00 \cdot 10^{-1} \cdot 14,5}{50,0} = 0,145 \text{ mol.L}^{-1} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

\*

(2 CS demandé dans l'énoncé)

*Rq : cette valeur est cohérente avec la valeur plus précise donnée à la question suivante.*

**2.4.** Il faut déterminer la pureté du réactif contenu dans le flacon.

Notons A4 l'acide 4-aminobenzoïque.

\*

\*

$$\text{D'après les données, pureté} = \frac{m(\text{acide 4-aminobenzoïque})_{\text{titré}}}{m(\text{échantillon})} = \frac{m(\text{A4})}{m(\text{échantillon})}$$

$$\text{Soit ici : pureté} = \frac{n(\text{A4})_{\text{titré}} \cdot M(\text{A4})}{m(\text{échantillon})} = \frac{C \cdot V_{\text{titré}} \cdot M(\text{A4})}{m(\text{échantillon})}$$

$$\text{pureté} = \frac{1,44 \cdot 10^{-1} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 137,1}{1,00} = 0,987 = 98,7\%$$

La pureté de l'échantillon étant supérieure à 98%, il peut être utilisé dans la synthèse envisagée.

### 3. Réalisation de la dernière étape de la synthèse et détermination de son rendement

6,5

3.1. Déterminons d'abord le réactif limitant.

$$\text{Pour l'éthanol, noté Et : } n(\text{Et})_i = \frac{m(\text{Et})_i}{M(\text{Et})} = \frac{r(\text{Et}) \cdot V(\text{Et})_i}{M(\text{Et})}$$

$$n(\text{Et})_i = \frac{0,79 \cdot 20,0}{46,0} = 3,43 \cdot 10^{-1} \text{ mol} = 343 \text{ mmol}$$

$$\text{Pour l'acide 4-aminobenzoïque noté A4 considéré pur. } n(\text{A4})_i = \frac{m(\text{A4})_i}{M(\text{A4})}$$

$$n(\text{A4})_i = \frac{1,50}{137,1} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 10,9 \text{ mmol} \quad (\text{stockée en mémoire})$$

En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de réaction (cf. étape (d) doc.1) :

On a  $\frac{n(\text{Et})_i}{1} > \frac{n(\text{A4})_i}{1}$  donc l'acide 4-aminobenzoïque est le réactif limitant.

$$\text{En notant Be la benzocaïne, on peut donc écrire ici : } \frac{n(\text{Be})_{\text{max}}}{1} = \frac{n(\text{A4})_i}{1}$$

$$\text{Ainsi, } m_{\text{théorique}} = n(\text{Be})_{\text{max}} \cdot M(\text{Be}) = n(\text{A4})_i \cdot M(\text{Be}) \quad m_{\text{théorique}} = 1,09 \cdot 10^{-2} \cdot 165,2 = 1,81 \text{ g}$$

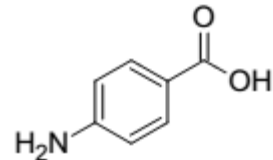
Le sujet annonce 1,80 g. Cette différence de 0,01 g n'est pas significative. Notre valeur est en accord avec celle annoncée.

3.2. Par définition du rendement :  $\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}}$

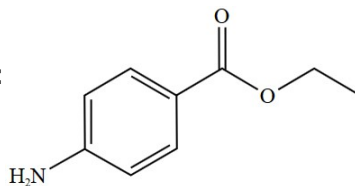
$$\text{Ici } \eta = \frac{n(\text{Be})_{\text{exp}}}{n(\text{Be})_{\text{max}}} = \frac{\frac{m(\text{Be})_{\text{exp}}}{M(\text{Be})}}{\frac{m(\text{Be})_{\text{max}}}{M(\text{Be})}} = \frac{m(\text{Be})_{\text{exp}}}{m(\text{Be})_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{expérimental}}}{m_{\text{théorique}}} \quad (\text{avec les notations de l'énoncé})$$

$$\eta = \frac{0,81}{1,80} = 0,45 = 45 \%$$

4.1. L'un des spectres est celui de l'acide 4-aminobenzoïque :



tandis que l'autre est celui de la benzocaïne :



Pour pouvoir attribuer ces 2 spectres, il faut chercher les différences entre ces 2 molécules : une fonction acide carboxylique pour la 1<sup>ère</sup>, une fonction ester pour la 2<sup>de</sup>.

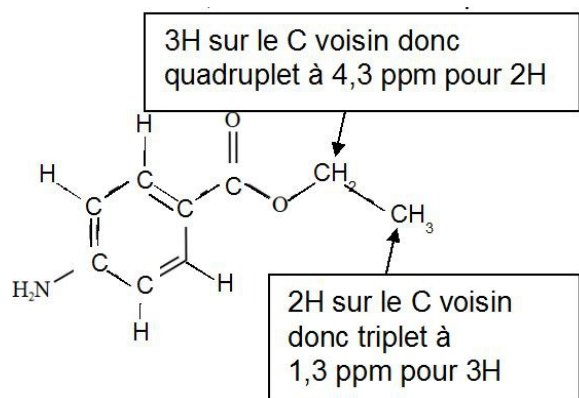
La différence du nombre d'onde pour la liaison C=O ester et C=O acide n'est pas suffisamment importante pour attribuer les spectres.

On retrouve dans le spectre 1, une bande large pour la liaison O-H acide carboxylique de l'acide 4-aminobenzoïque entre 2500 et 3200 cm<sup>-1</sup>. Cette liaison n'est pas présente dans le spectre 2.

Donc le spectre de la benzocaïne est le spectre 2, et celui de l'acide 4-aminobenzoïque est le spectre 1.

4.2 Si l'estérification de l'acide 4-aminobenzoïque s'est bien déroulée, on doit obtenir le spectre de RMN de la benzocaïne.

Les signaux caractéristiques du groupe éthyle de l'ester sont présents et permettent de conclure que l'estérification s'est bien déroulée.



\*\*

\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

**1. Preuve de l'expansion de l'Univers**

1.1. Spectre NGC 691 :  $\lambda = 5315 \text{ \AA}$

« redshift »  $z = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$

$z = \frac{5315 - 5268}{5268} = 8,922 \times 10^{-3} = 9 \times 10^{-3}$

Remarque : Une erreur de lecture d'un angstrom entraine une variation de  $z = 0,2 \times 10^{-3}$ . Il est raisonnable d'arrondir  $z$  à  $9 \times 10^{-3}$

1.2. Vitesse d'éloignement de la galaxie NGC 691 par rapport à la Terre

$V = c \cdot \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = c \cdot z \qquad V = 2,99792 \times 10^8 \times 9 \times 10^{-3} = 3 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$

1.3.  $V = c \cdot z$  et  $z = \frac{H_0 d}{c}$  donc  $V = c \cdot \frac{H_0 d}{c}$

$V = H_0 \cdot d$  avec  $H_0 = \text{Cte}$ , on vérifie que  $V$  est proportionnelle à  $d$ .

1.4. D'après le document 1,  $V = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = c \cdot z$

Le document 2 indique que pour les objets lointains  $z$  vaut entre 4 et 5.

On aurait alors  $4c < V < 5c$ , or aucun objet ne peut se déplacer plus vite que la lumière.

**Donc l'expression n'est pas applicable dans tous les cas.**

**2. Détection d'une étoile double « spectroscopique ».**

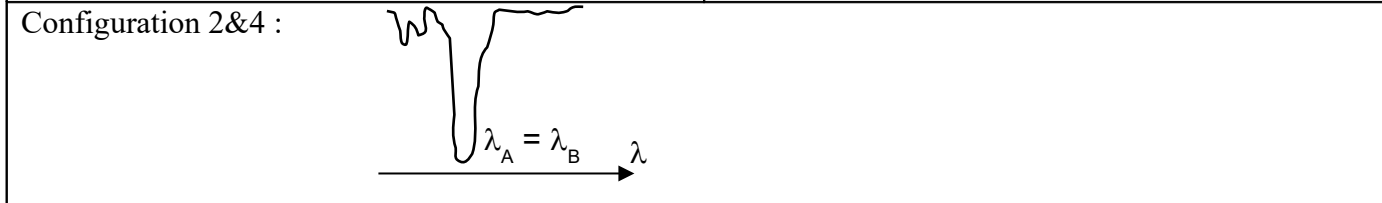
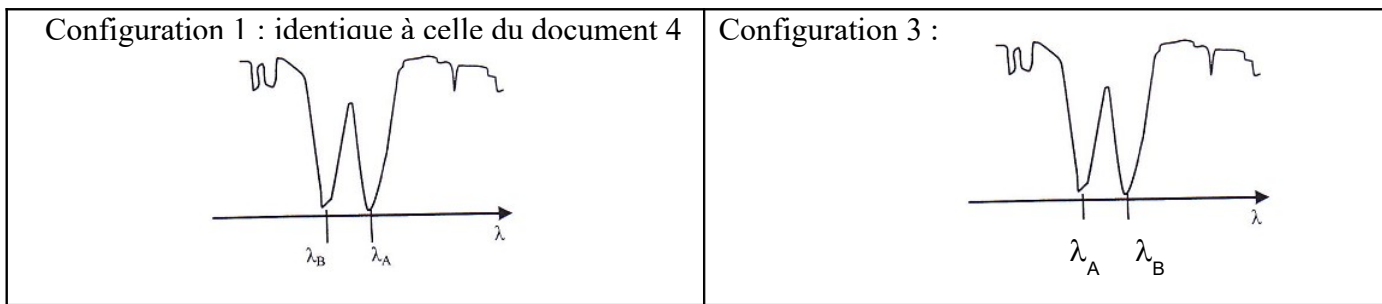
2.1. Le document 1 montre que lorsqu'une source lumineuse s'éloigne de l'observateur alors la longueur d'onde de la lumière perçue augmente.

Comme l'étoile A s'éloigne  $\lambda$  augmente.

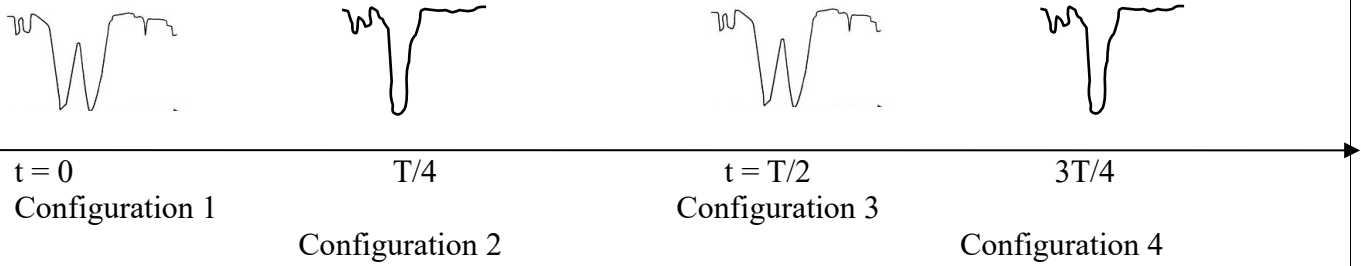
L'étoile B se rapproche alors  $\lambda$  diminue.

Finalement  $\lambda_A > \lambda_B$ . (voir remarque ci-après)

2.2. Relation entre $\lambda_A$ et $\lambda_B$	$\lambda_A = \lambda_B$	$\lambda_A > \lambda_B$	$\lambda_A < \lambda_B$
Configuration(s)	2 et 4	1	3



Pour passer de la configuration 1 à 3 les étoiles ont parcouru la moitié de leur orbite, il s'est alors écoulé une durée égale à  $T/2$ .



**L'évolution temporelle des spectres est égale à  $T/2$ .**

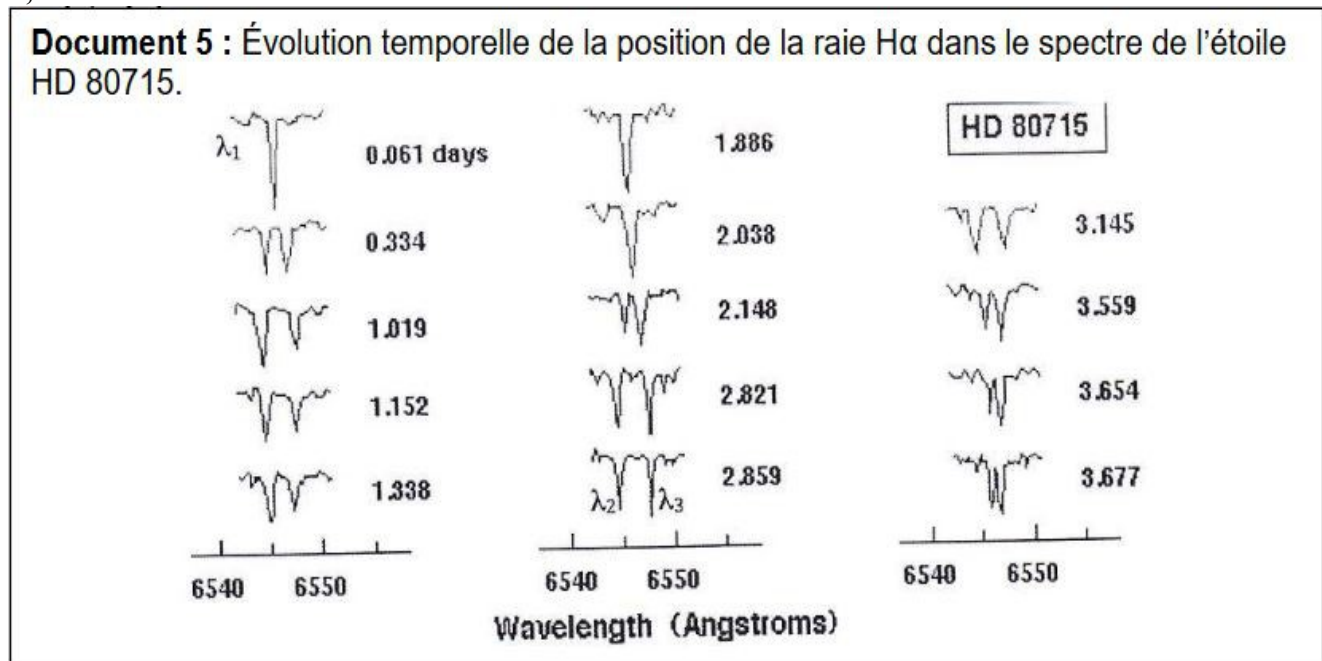
Remarque 2.1. & 2.2. :

Le centre de gravité du système {étoile A+ étoile B} est en mouvement par rapport à la Terre (il s'éloigne ou se rapproche, le sujet ne le dit pas). Dès lors l'effet Doppler se manifeste dans toutes les configurations.

Mais le centre de gravité de l'étoile A ne possède pas le même mouvement par rapport à la Terre que le centre de gravité de l'étoile B, dès lors l'effet Doppler ne se manifeste pas identiquement pour l'étoile A et pour l'étoile B.

Si l'on fait l'hypothèse que le centre de gravité de l'étoile double (système {étoile A+ étoile B}) s'éloigne de la Terre alors le centre de l'étoile A s'éloigne plus vite que ne le fait le centre de l'étoile B ce qui explique que  $\lambda_A > \lambda_B$ .

### 2,3



Le document 5 montre que l'on retrouve la situation de la date « 0,061 days » aux dates « 1,886 » et « 2,038 ».

Dans le premier cas :  $T / 2 = 1,886 - 0,061 = 1,825$  donc  $T = 2 \times 1,825 = 3,650$  jours.

Dans le second cas :  $T / 2 = 2,038 - 0,061 = 1,977$  donc  $T = 2 \times 1,977 = 3,954$  jours.

En valeur moyenne,  $T = (3,954 + 3,650) / 2 = 3,802$  jours.

La période de l'évolution temporelle de la position de la raie H $\alpha$  est proche de 3,8 jours.

Remarque : On a considéré que l'alignement exact des raies avait lieu à la date 0,061 d, puis que l'alignement suivant avait sans doute lieu entre les dates 1,886 et 2,038 d.

## Métropole – Juin 2015 : MICRO-TEXTURATION DE SURFACE PAR UN LASER FEMTOSECONDE

## 1. Domaine d'émission du laser femtoseconde

1.1. On calcule la longueur d'onde centrale du laser, sachant que  $\nu_0 = 375$  THz,

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{3,0 \times 10^8}{375 \times 10^{12}} = 8,0 \times 10^{-7} = \mathbf{800 \text{ nm}} > 780 \text{ nm} \text{ le laser émet dans le domaine de l'infrarouge.}$$

1.2. On calcule la longueur d'onde minimale produite par le laser :  $\nu_{\max} = \nu_0 + \frac{\Delta\nu}{2}$

$$\nu_{\max} = 375 + \frac{100}{2} = 425 \text{ THz}$$

On en déduit la longueur d'onde  $\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}}$

$$\lambda_{\min} = \frac{3,0 \times 10^8}{425 \times 10^{12}} = 7,06 \times 10^{-7} \text{ m} = 7,1 \times 10^2 \text{ nm}$$

$620 \text{ nm} < \lambda_{\min} < 780 \text{ nm}$  le laser émet aussi dans le rouge, il apparaît donc rouge.

## 2. Caractéristiques d'une impulsion du laser femtoseconde

2.1. Soit l'énergie délivrée par le laser lors d'une impulsion :

$$E = P_{\text{crête}} \cdot \tau$$

$$E = 1,0 \times 10^9 \times 150 \times 10^{-15} = 150 \times 10^{-6} \text{ J} = \mathbf{0,15 \text{ mJ}}$$

2.2. On suppose que tous les photons ont la même énergie égale à  $h \cdot \nu_0$  (ce qui n'est pas le cas puisque le laser n'est pas monochromatique).

Soit N le nombre de photons produit lors d'une impulsion :

$$N = \frac{E}{h \cdot \nu_0}$$

$$N = \frac{0,15 \times 10^{-3}}{6,63 \times 10^{-34} \times 375 \times 10^{12}} = \mathbf{6,0 \times 10^{14} \text{ photons.}}$$

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

\*\*

3. Soit  $F$  la fluence du laser :

(« obtenue en divisant l'énergie d'une impulsion laser par la surface circulaire gravée (en  $\text{cm}^2$ ) »)

$$F = \frac{E}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{4 \cdot E}{\pi \cdot D^2}$$

Le diamètre vaut  $98 \mu\text{m}$ , soit  $98 \times 10^{-6} \times 10^2 = 9,8 \times 10^{-3} \text{ cm}$

$$F = \frac{4 \times 0,15 \times 10^{-3}}{\pi \times (9,8 \times 10^{-3})^2} = 2,0 \text{ J/cm}^2.$$

Sur la courbe page 9 on peut lire que pour une fluence de  $2,0 \text{ J/cm}^2$ , le taux d'ablation (= profondeur de la cavité gravée par une seule impulsion) est de  $100 \text{ nm/impulsion}$ . Soit  $n$  le nombre d'impulsions nécessaire pour obtenir une profondeur de  $6 \mu\text{m} = 6 \times 10^3 \text{ nm}$  :

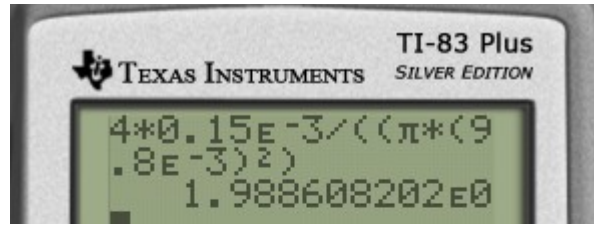
$$n = \frac{6 \times 10^3}{100} = 60 \text{ impulsions.}$$

La période des impulsions est de  $T = \frac{1}{f} = \frac{1}{1,0 \times 10^3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s} = 1,0 \text{ ms}$ .

$$\Delta t = n \cdot T$$

$$\Delta t = 60 \times 1,0 = \mathbf{60 \text{ ms.}}$$

**Remarque : En réalité, il faut  $59T + \tau = 59 \times 1,0 \times 10^{-3} + 150 \times 10^{-15} = 59 \text{ ms}$ .**



\* \*

\* \*

