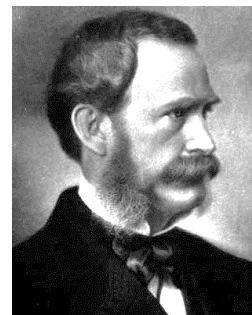


EXERCICE I - L'ANESTHÉSIE DES PRÉMICES À NOS JOURS (9 points)

Pendant longtemps la chirurgie a été confrontée au problème de la douleur des patients. Ne disposant d'aucun produit permettant de la soulager, le médecin ne pouvait pratiquer une opération « à vif » du patient.

L'éther diéthylique était connu depuis le XVI^{ème} siècle, mais ce n'est qu'en 1840 que William T.G. Morton eut l'idée de l'utiliser afin d'endormir un patient. Et il fallut attendre l'automne 1846 pour que, dans deux amphithéâtres comblés, le docteur John Warren, assisté de William Morton, réussisse deux opérations chirurgicales indolores pour les patients. L'anesthésie venait de naître et allait permettre un essor bien plus rapide de la chirurgie ...



William Morton
(1819-1868)

Données :

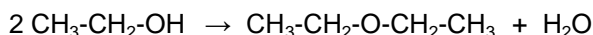
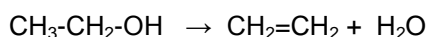
Composé	Éthanol	Éther diéthylique ou Ether	Eau	Éthylène ou Ethène
Formule brute	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O	H ₂ O	C ₂ H ₄
Température d'ébullition sous une pression de 1 bar (en°C)	78	35	100	-104
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	46	74	18	28

- Masse volumique d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$;
- Masse volumique de l'éthanol : $\rho_{\text{éthanol}} = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$;
- Masse volumique de l'éther diéthylique : $\rho_{\text{éther}} = 0,71 \text{ g.mL}^{-1}$;
- L'eau et l'éther ne sont pas miscibles ;
- La température du laboratoire est de 20°C.

Partie A : Synthèse de l'éther diéthylique

1. Choix d'un protocole

La synthèse de l'éther diéthylique peut se faire par déshydratation de l'éthanol. Cependant selon les conditions opératoires choisies, la déshydratation peut aboutir à deux produits différents. Les deux équations de réaction correspondantes sont les suivantes :



La température joue un rôle important dans l'orientation de la réaction : une température moyenne favorise la formation de l'éther diéthylique, une température élevée celle de l'éthylène.

On étudie deux protocoles possibles de déshydratation :

Conditions opératoires 1 : on fait passer à 300°C des vapeurs d'éthanol sur de l'alumine ;

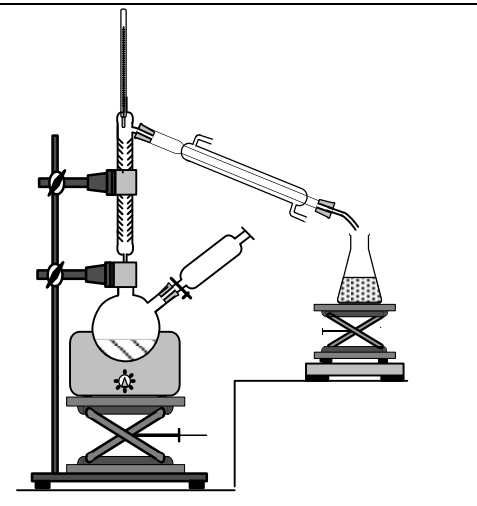
Conditions opératoires 2 : on chauffe l'éthanol à 140°C en présence d'un acide fort.

Compléter le tableau donné en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

2. Analyse du protocole retenu

Pour synthétiser l'éther diéthylique, on suit le protocole expérimental suivant :

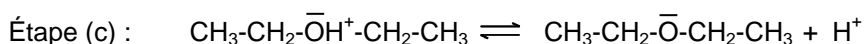
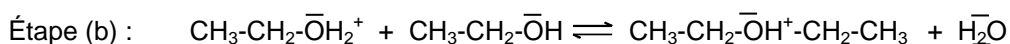
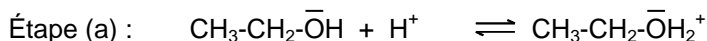
- réaliser un montage de distillation fractionnée dans lequel un ballon bicol supporte une colonne à distiller ainsi qu'une ampoule de coulée ;
- verser 25 mL d'éthanol dans le ballon et placer dans l'ampoule de coulée 10 mL d'un acide fort, l'acide sulfurique concentré ;
- sous agitation, verser goutte à goutte l'acide sulfurique dans le mélange, puis chauffer ;
- récupérer le distillat lorsque la température en tête de colonne est à 35°C ;
- verser le distillat dans une ampoule à décanner, ajouter une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$;
- récupérer la phase contenant l'éther diéthylique.



- 2.1. Pourquoi faut-il mettre l'Erlenmeyer de récupération du distillat dans un bain de glace ?
- 2.2. Malgré les précautions prises, la formation d'éthylène peut avoir lieu de façon minoritaire mais pour autant on ne le trouve pas dans le distillat. À l'aide des données, proposer une explication.
- 2.3. Calculer la quantité de matière d'éthanol introduite dans le ballon et la masse attendue d'éther diéthylique.
- 2.4. Le distillat obtenu présente un caractère acide. Quelle étape du protocole permet d'éliminer les traces acides du distillat ? Justifier.
- 2.5. Où se trouve l'éther diéthylique dans l'ampoule à décanner ? Justifier.

3. Étude du mécanisme de la synthèse de l'éther diéthylique

Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de déshydratation conduisant à l'éther diéthylique est proposé ci-dessous. Il comporte trois étapes.



- 3.1. À l'aide de vos connaissances sur les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons, expliquer l'étape (a) du mécanisme.
Recopier l'équation de l'étape (a) et faire apparaître la flèche courbe schématisant le transfert électronique.
- 3.2. En observant les équations des étapes (a) et (c), justifier que l'acide sulfurique n'est pas un réactif dans cette synthèse. Quel peut alors être son rôle dans la synthèse ?

4. Techniques d'analyse des espèces chimiques intervenant dans la réaction

Les techniques utilisées sont la spectroscopie infrarouge IR et la spectrométrie RMN du proton.

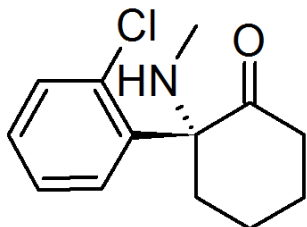
On donne (pages suivantes) deux spectres RMN du proton et deux spectres infrarouge (IR) correspondant à l'éther diéthylique et à l'éthanol ainsi qu'une table de données de spectroscopie infrarouge IR.

Associer chaque spectre infrarouge IR et RMN à la molécule correspondante en justifiant.

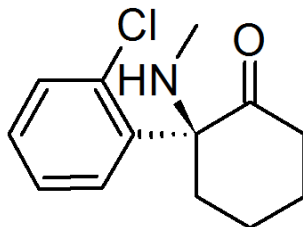
Attribuer un signal en RMN à chaque groupe de protons chimiquement équivalents et justifier sa multiplicité pour chacun des signaux.

Partie B : Un remplaçant de l'éther diéthylique

À l'heure actuelle, du fait de son extrême inflammabilité, de ses nombreux effets secondaires, de sa toxicité ainsi que du risque élevé de dépendance qu'il entraîne, l'éther diéthylique n'est pratiquement plus utilisé comme anesthésiant, et d'autres molécules beaucoup plus spécifiques l'ont remplacé. C'est le cas par exemple de la kétamine, qui contient un mélange équimolaire des deux molécules ci-dessous.



Molécule A



Molécule A'

5. Etude des molécules de la kétamine

5.1. Reproduire la formule topologique de la molécule A. Entourer et identifier les groupes caractéristiques présents dans cette molécule.

5.2. Quelle est la différence entre les molécules A et A' ?

6. Utilisation médicale de la kétamine

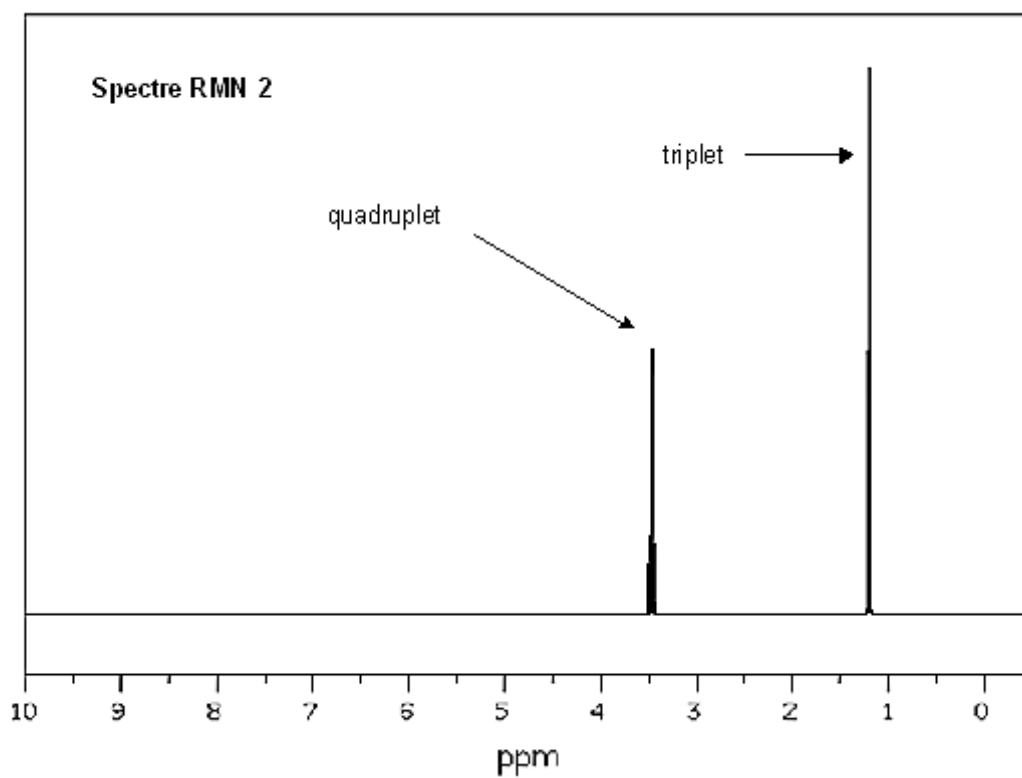
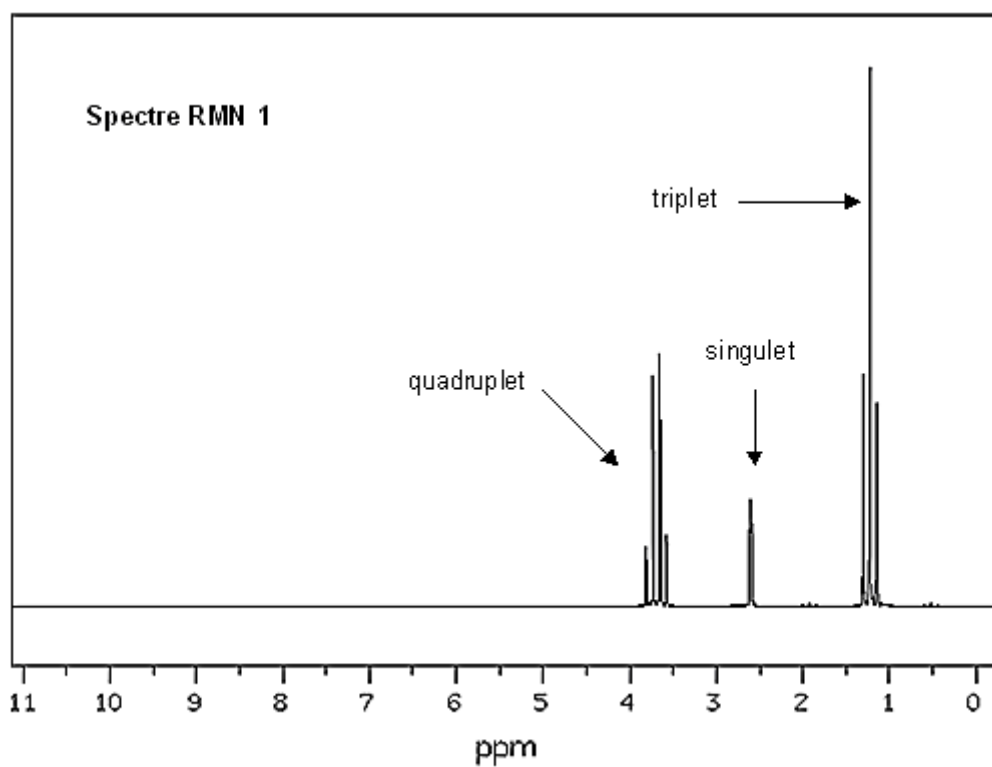
Du fait de son action rapide, la kétamine est principalement utilisée en médecine d'urgence. Elle est le plus souvent administrée via une injection intraveineuse unique avec une dose de l'ordre de 2 mg par kg de corps humain et sa demi-vie d'élimination est de 2 à 4 heures.

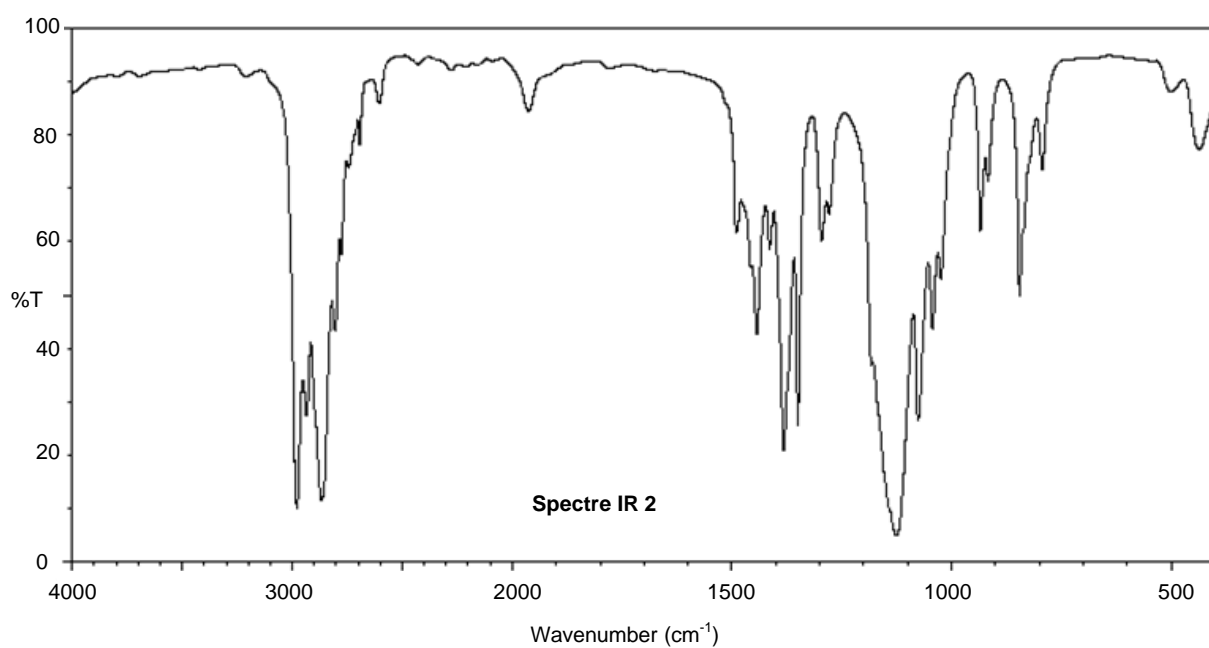
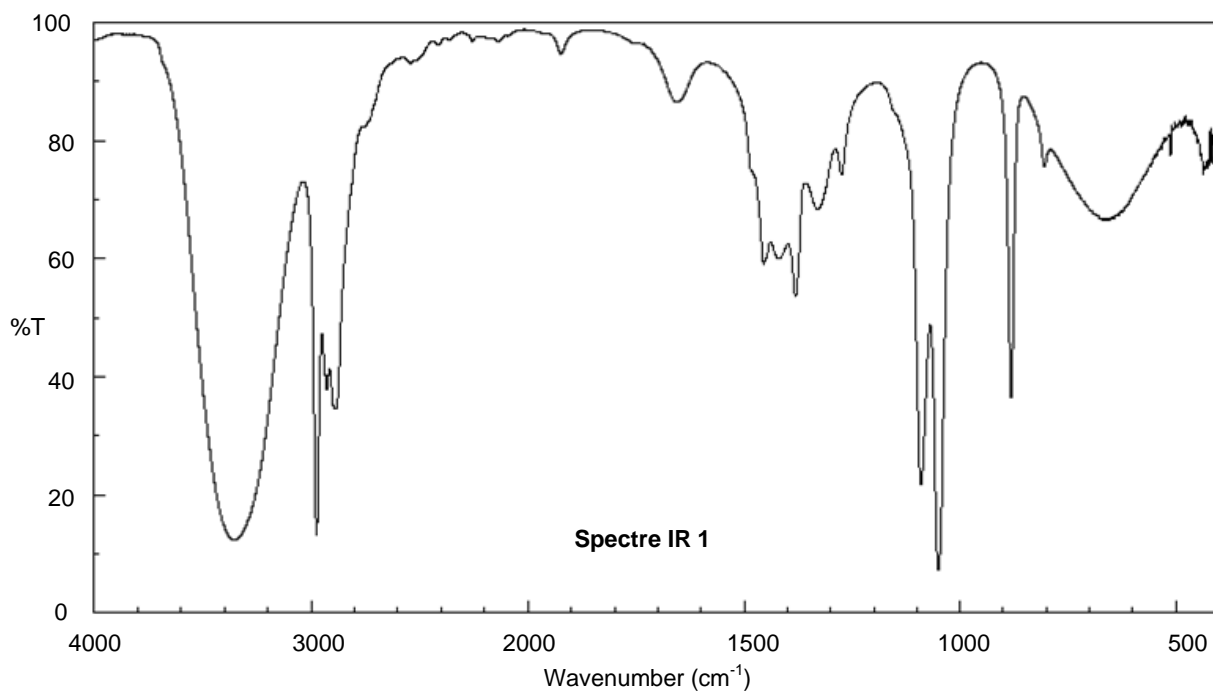
Par analogie avec le temps de demi-réaction défini en cinétique chimique, proposer une définition au terme de « demi-vie d'élimination » donné dans le texte.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

Conditions opératoires	Température (°C)	Nom du produit obtenu	Catégorie de la réaction en chimie organique
1	300		
2	140		





Liaison	C-C	C-O	O-H (acide carboxylique)	C-H	O-H (alcool)
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	2500-3200	2800-3000	3200-3700

Table de données pour la spectroscopie IR

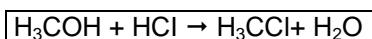
EXERCICE II - AUTOUR DES TISSUS (5 points)

Document 1 : Composés halogénés

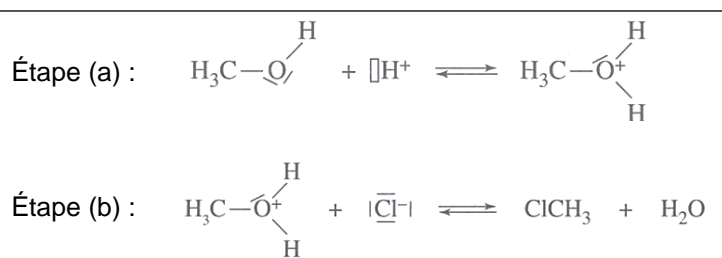
L'innovation en matière textile ne cesse de se développer. Pour des raisons de sécurité, de nouveaux types de textiles ininflammables et possédants une bonne tenue thermique sont conçus. Ainsi, des retardateurs de flamme sont ajoutés aux fibres textiles. Les composés halogénés sont une des principales familles de retardateurs de flamme.

Les composés halogénés peuvent être synthétisés à partir d'alcools à l'aide d'une réaction d'halogénéation des alcools.

- Équation de réaction :



- Mécanisme de la réaction :



Document 2 : Tableau périodique partiel des éléments et électronégativité de Pauling

H 2,2																	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,0	C 2,55	N 3,04	O 3,44	* 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm	Sm 1,17	Eu	Gd 1,2	Tb	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb	Lu 1		
**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Document 3 : Les polyamides

Les polyamides occupent une place très importante dans notre société. Ce type de polymère est notamment utilisé dans l'industrie textile. En effet, les fibres obtenues sont très résistantes comme dans le cas du Nylon. Découvert en 1935 par Wallace Hume Carothers, le Nylon est aussi appelé PA 6-6. Il est mondialement connu : il est utilisé pour tisser les toiles de parachutes, les bas non filables et les poils de brosse à dents.

D'après Bernier J. - C., Jacques Sy R:A, La grande aventure des pyramides, l'Actualité chimique, N° spécial, « *Fibres et textiles chimiques : Matériau du XXIe siècle* », 2012, n°360-361, p.11.

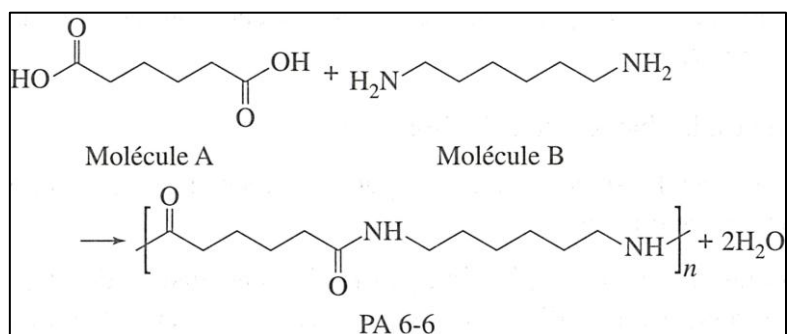
Partie I : Généralités

1. Définir l'électronégativité.
2. Le **document 2** présente l'électronégativité de Pauling de quelques éléments du tableau périodique. Existe-t-il d'autres échelles d'électronégativité ?
3. D'après le **document 2**, comment évolue l'électronégativité au sein :
 - a. d'une colonne du tableau périodique ?
 - b. d'une ligne du tableau périodique ?

Vous vous appuyerez sur les colonnes et parties de ligne du tableau périodique qui vous sont les plus familières pour répondre à cette question.

Partie II Synthèse du Nylon ou PA 6-6

Le Nylon est synthétisé selon l'équation de réaction suivante :



1. On considère la molécule A aussi appelée acide adipique. À quelle famille chimique appartient cette molécule ?
2. Comparer l'électronégativité des atomes liés par une double liaison dans la molécule A.
3. La double liaison est-elle polarisée ? Justifier. Si tel est le cas, en déduire la polarisation de la double liaison en vous appuyant sur un dessin.
4. En vous appuyant sur la polarisation de la liaison que vous avez indiquée à la question précédente, en déduire le site donneur de doublet d'électrons portant une charge partielle δ^- . Le schématiser sur un dessin.
5. En déduire le site accepteur de doublet d'électrons. Celui-ci porte une charge partielle δ^+ que vous indiquerez sur le dessin de la question précédente.
6. À quelle famille chimique appartient le PA 6-6 ?

Le Nylon est une des fibres polymères les plus connues. D'autres fibres polyamides sont utilisées pour le textile, comme le Rilsan ou le Kevlar. Ce dernier est très connu pour sa capacité à résister aux chocs et sa légèreté. D'autres types de propriétés peuvent être apportés aux textiles par ajout d'adjuvants textiles.

Partie III Synthèse de retardateurs de flamme pour les textiles

1. Comment s'appelle la molécule appartenant à la famille des alcools du **document 1** ?
2. De la même manière que pour la **Partie II** déterminer la polarisation de la liaison simple C — O pour la molécule présentant un groupe hydroxyle.
3. En déduire les charges partielles pour les deux atomes de la liaison simple C — O.
4. Quelle est la charge totale de l'ion H⁺ ?
5. Identifier les liaisons qui sont rompues ou créées lors de l'**étape (a)** du mécanisme réactionnel.
6. Recopier sur votre copie l'**étape (a)** du mécanisme d'halogénéation et représenter, à l'aide d'une flèche courbe, le mouvement d'un doublet d'électron du site donneur de doublet d'électrons vers le site accepteur de doublet d'électrons lors de l'**étape (a)**.

Le type de réaction présenté **document 1** permet de passer de la famille des alcools à la famille des dérivés halogénés. Or, en raison du rendement faible mis en jeu, ce type de réaction ne permet pas la synthèse en grande quantité de dérivés halogénés. D'autres types de réactions sont utilisés pour synthétiser ces dérivés. Cependant, pour des raisons environnementales et économiques, de nouveaux types d'adjuvants sont actuellement développés, par exemple des composés phosphorés ou des nanoparticules.