

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

**Épreuve pratique de l'enseignement de spécialité physique-chimie
Évaluation des Compétences Expérimentales**

Cette situation d'évaluation fait partie de la banque nationale.

ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Cette situation d'évaluation comporte **cinq** pages sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses. Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.

En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.

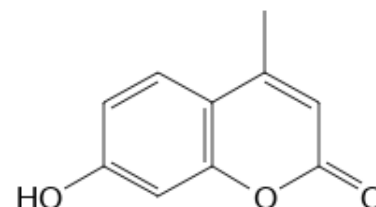
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

L'usage de calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

CONTEXTE DE LA SITUATION D'ÉVALUATION

Certains scorpions possèdent une propriété étonnante : ils sont fluorescents ! Deux composés au moins, présents dans la cuticule des scorpions, sont responsables de ce phénomène : la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine et la β -carboline.

La formule topologique de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est donnée ci-contre :

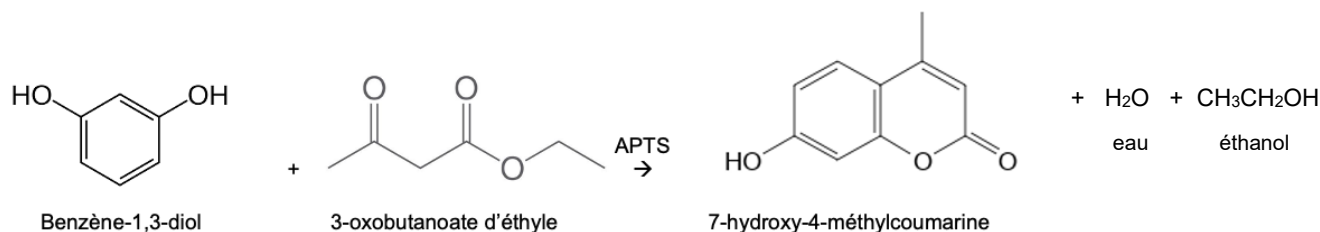


Le but de cette épreuve est de synthétiser la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT

Équation modélisant la réaction chimique

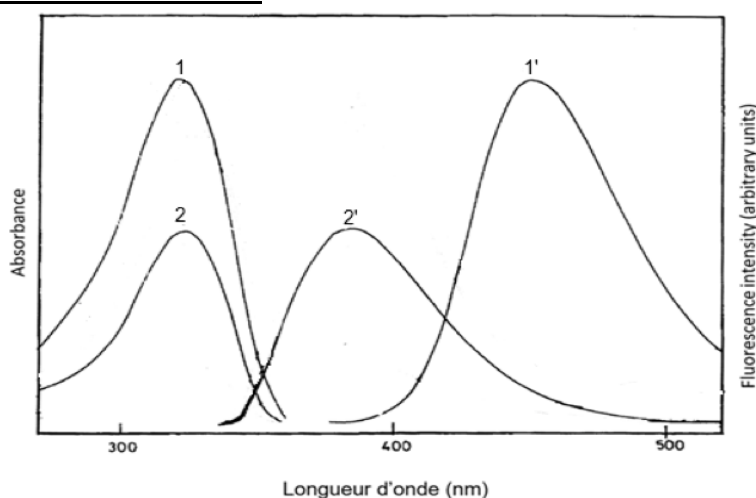
La synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est modélisée par la réaction d'équation :



Protocole de synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine

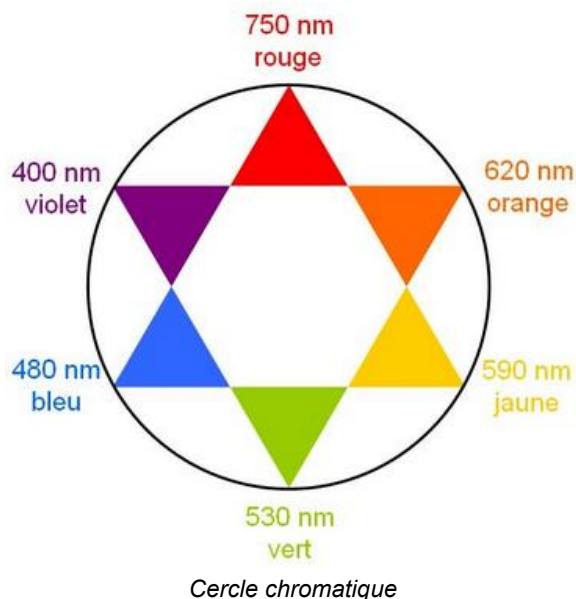
- Préparer dans un cristallisateur un bain-marie d'eau tiède dont la température doit être autour de 60-70 °C.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL contenant 2,20 g de benzène-1,3-diol (résorcinol) préalablement pesé, introduire un barreau aimanté, puis :
 - 2,5 mL de 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle) prélevé à la pipette graduée en verre ;
 - 0,18 g d'APTS déjà pesé dans un flacon étiqueté.
- Adapter un réfrigérant à air sur le col de l'erlenmeyer.
- Placer l'erlenmeyer, muni du réfrigérant à air, dans le bain-marie pendant une durée de 10 minutes en mettant sous agitation magnétique forte.
- Laisser ensuite refroidir à l'air libre pendant environ 5 minutes.
- Enlever le réfrigérant à air, puis, sous agitation magnétique, ajouter progressivement 15 mL d'eau distillée.
- Placer l'erlenmeyer environ 5 minutes dans un bain glacé pour achever la cristallisation.
S'il se forme une pâte, la gratter avec une baguette de verre dans l'erlenmeyer afin de faire apparaître les cristaux.

Spectres d'excitation et de fluorescence de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans différents solvants



Dans l'eau : courbes 1 et 1'
Dans le dichlorométhane : courbes 2 et 2'

D'après *Journal of photochemistry and photobiology A : chemistry*, Volume 46, Issue 3, March 1989



Phénomène de fluorescence

Lorsqu'une espèce chimique fluorescente est excitée par une source lumineuse de longueur d'onde $\lambda_{\text{excitation}}$, elle restitue l'énergie absorbée sous forme d'une lumière de longueur d'onde $\lambda_{\text{fluorescence}}$, en général supérieure ou égale à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excitation}}$.

Données utiles

Nom	Benzène-1,3-diol	3-oxobutanoate d'éthyle	Acide paratoluènesulfonique (APTS)	7-hydroxy-4-méthylcoumarine
Formule	$C_6H_6O_2$	$C_6H_{10}O_3$	$C_7H_8O_3S$	$C_{10}H_8O_3$
Pictogrammes de sécurité				
Solubilité	Insoluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol	Non miscible avec l'eau Miscible avec l'éthanol	Soluble dans l'eau et l'éthanol	Très peu soluble dans l'eau à chaud et à froid Peu soluble à froid dans l'éthanol mais soluble à chaud
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	110	130	172	176
Température de fusion ($^{\circ}C$)	110	- 45 $^{\circ}C$	106	194 - 195



TRAVAIL À EFFECTUER

1. Synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine (30 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole mis à disposition en respectant les consignes de sécurité qui s'imposent.

A faire expérimentalement.

Durant les temps d'attente de ce protocole, répondre aux questions des parties 2 et 3, 2.1, 2.2, 3.1. et 3.2.

APPEL facultatif		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

2. Récupération du solide (15 minutes conseillées)



2.1. Proposer un protocole expérimental permettant d'isoler le solide obtenu. Dresser la liste du matériel nécessaire.

Pour isoler le solide obtenu, on procède à une filtration sous vide.

Protocole

1. Fixer en premier la fiole à vide sur la potence à l'aide d'une pince.
2. Positionner l'entonnoir Büchner sur la fiole.
3. Positionner un filtre adapté à l'intérieur de l'entonnoir.
4. Humidifier le filtre avec de l'eau glacée (solvant de lavage).
5. Installer la trompe à eau à la sortie d'un robinet, et la relier à la fiole à vide.
6. Ouvrir le robinet pour faire le vide dans la fiole.
7. Introduire le mélange à filtrer dans l'entonnoir.
8. Rincer le solide.
9. Une fois la filtration terminée, retirer en premier le tuyau de la fiole, puis arrêter le robinet.

Liste du matériel nécessaire : fiole à vide, pince, noix, entonnoir Büchner, papier filtre.

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole ou en cas de difficulté	

Terminer la synthèse et isoler le solide à partir du protocole proposé, après qu'il a été validé par l'examineur.

Laver le solide recueilli avec 5 mL d'eau froide.

2.2. Une purification par recristallisation est nécessaire. Indiquer, en justifiant, quel solvant - eau ou éthanol - est ici le plus adapté. Justifier.

La 7-hydroxy-4-méthylcoumarine synthétisée est :

- très peu soluble dans l'eau à froid et à chaud.
- peu soluble à froid dans l'éthanol mais soluble à chaud.

On cherche à éliminer les impuretés constituées des réactifs restants à savoir le 3-oxo-butanoate d'éthyle et le benzène -1,3-diol qui sont solubles dans l'éthanol à froid et à chaud.

L'éthanol à froid est donc le solvant à choisir pour la recristallisation.

Remarque : La recristallisation ne sera pas effectuée.

3. Analyse du produit obtenu (15 minutes conseillées)

3.1. À partir des spectres fournis, identifier :

- la courbe qui correspond au spectre d'excitation de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau ;
- la courbe qui correspond au spectre de fluorescence de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau.

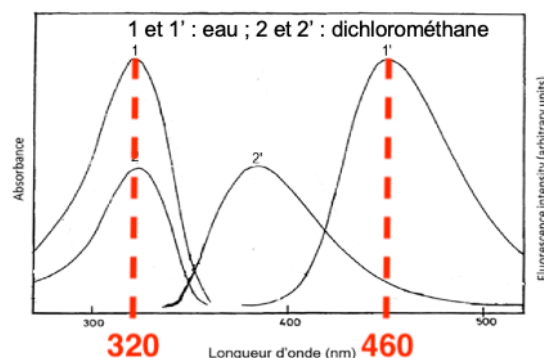
Justifier ces choix.

Les courbes 1 et 1' Sont les spectres d'excitation et de fluorescence de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau.
D'après les données : $\lambda_{\text{fluorescence}}$ est en général supérieure ou égale à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excitation}}$.

Or $\lambda_{1'}$ est supérieure à λ_1 .
Ainsi, $\lambda_{1'} = \lambda_{\text{fluorescence}}$ et $\lambda_1 = \lambda_{\text{excitation}}$.

La courbe qui correspond au spectre d'excitation de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau ; est la courbe 1.



La courbe qui correspond au spectre de fluorescence de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau est la courbe 1'.



3.2. On souhaite que la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine fluoresce dans l'eau.

Déterminer :

- la longueur d'onde d'excitation qu'il faut choisir : $\lambda_{\text{excitation}} = \dots 320 \text{ nm} \dots$
- la longueur d'onde de la lumière fluorescente émise : $\lambda_{\text{fluorescence}} = \dots 460 \text{ nm} \dots$

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter les réponses ou en cas de difficulté	

3.3. On souhaite vérifier, de façon qualitative, si la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine synthétisée est bien fluorescente.

Pour cela, mettre en œuvre le protocole suivant :

- Dissoudre, dans un tube à essais contenant environ 5 mL d'eau, une pointe de spatule de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine synthétisée.
- Éclairer sous une lampe UV. Observer.

Noter l'observation et la confronter à la réponse apportée à la question 3.2.

La 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est bien fluorescente. Elle émet une lumière bleue après excitation.
Les observations sont en accord avec la réponse à la question 3.2.

Défaire le montage et ranger la paille avant de quitter la salle.