

CLASSE : Terminale

EXERCICE 1 : 9 points

VOIE : ☒ Générale

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h35

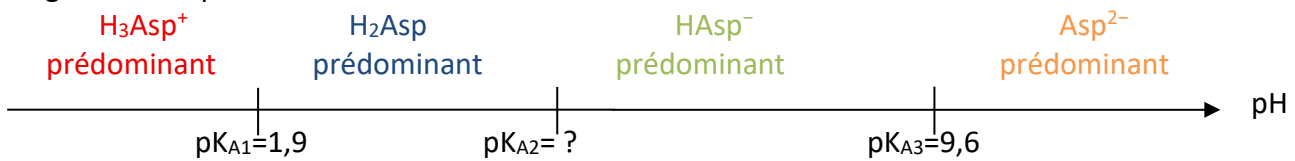
CALCULATRICE AUTORISÉE : ☒ Oui « type collège »

EXERCICE 1 : Synthèse d'un édulcorant - l'aspartame

Partie A – L'acide aspartique

1.

Diagramme de prédominance :



2.

Lorsque $[H_2Asp]_{eq} = [HAsp^-]_{eq}$

$pH = pK_{A2}$

Graphiquement $[H_2Asp]_{eq} = [HAsp^-]_{eq}$ pour $pH = 3,6$

Ainsi, $pK_{A2} = 3,6$

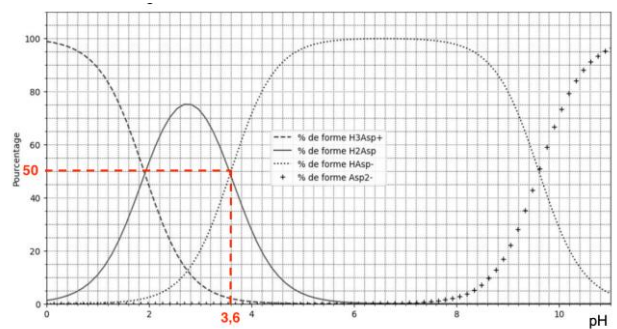


Figure 2 – Diagramme de distribution de l'acide aspartique sous ses formes H_3Asp^+ , H_2Asp , $HAsp^-$ et Asp^{2-}

3.

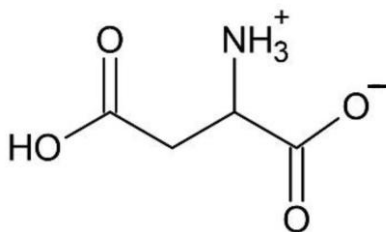
L'espèce chimique H_2Asp est la base du couple : H_3Asp^+ / H_2Asp

L'espèce chimique H_2Asp est l'acide du couple : $H_2Asp / HAsp^-$

Ainsi, l'espèce chimique H_2Asp est une espèce amphotère.

4.

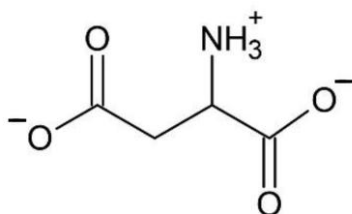
H_2Asp :



D'après le sujet : « le pK_A d'un acide carboxylique est inférieur au pK_A d'une amine »

Ainsi, le groupement le plus acide est celui d'un carboxyle : c'est donc $COOH$ qui perd le proton H^+ en premier, tandis que l'amine garde son proton H^+ .

$HAsp^-$:

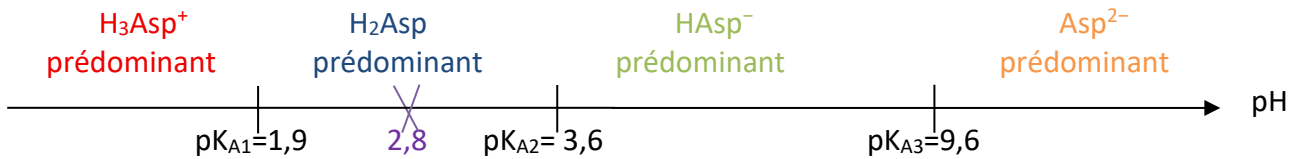


Titration pH-métrique de l'acide aspartique

5.

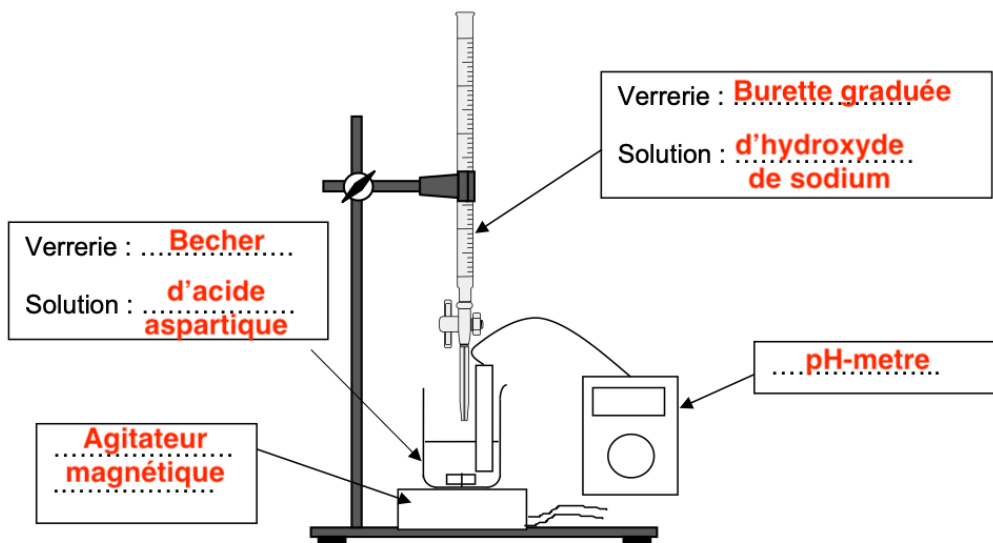
Le pH de la solution au début de l'expérience vaut 2,8

Diagramme de prédominance :



Pour pH=2,8 H₂Asp est prédominant

6.



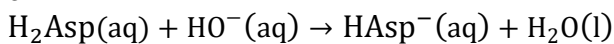
7.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

8.

On détermine graphiquement le volume à l'équivalence avec la méthode des tangentes parallèles : $V_E = 9,7$ mL

9.



A l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{Asp}}^i}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{1}$$

$$n(\text{H}_2\text{Asp}) = n_e(\text{HO}^-)$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{Asp})}{M(\text{H}_2\text{Asp})} = C_B \times V_E$$

$$m(\text{H}_2\text{Asp}) = C_B \times V_E \times M(\text{H}_2\text{Asp})$$

$$m(\text{H}_2\text{Asp}) = 0,100 \times 9,7 \times 10^{-3} \times 133$$

$$m(\text{H}_2\text{Asp}) = 0,13 \text{ g}$$

Calculer la valeur de la masse d'acide aspartique contenue dans l'échantillon est de 0,13 g.

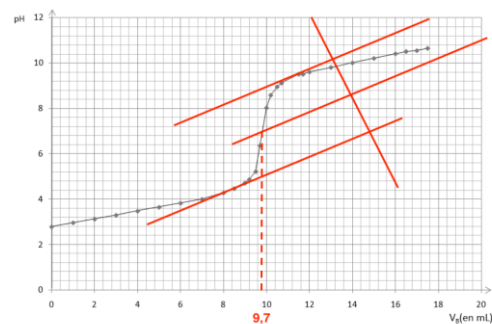


Figure 3 – Courbe expérimentale obtenue lors du titrage de l'acide aspartique

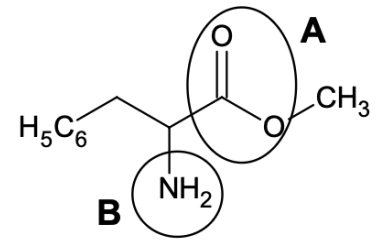
Source : d'après « Des expériences de la famille acide-base : Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie », Danielle Cachau-Herillat.

Partie B – Étude de la phénylalanine méthylée

10.

Groupe caractéristique A : Ester (dans certains livres il se nomme également Carboxyle) (non demandé : famille des ester)

Groupe caractéristique B : Amine (non demandé : famille des Amine).



11.

Une base est une espèce capable de capter un proton H^+ .

$R - \bar{N}H_2$ est une capable de capter un proton H^+ : $R - \bar{N}H_2$ est une base au sens de Brønsted.

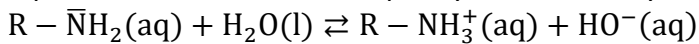
12.

$R - \bar{N}H_2$ est une capable de capter un proton H^+ pour devenir $R - NH_3^+$.

Ainsi, l'acide conjugué de $R - \bar{N}H_2$ est $R - NH_3^+$.

13.

Équation de la réaction de la phénylalanine méthylée avec l'eau.



14.

Construisons un tableau d'avancement :

$$n_{R-\bar{N}H_2}^i = C \times V$$

	$R - \bar{N}H_2(aq)$	$+H_2O(l) \rightleftharpoons$	$R - NH_3^+(aq)$	$+ HO^-(aq)$
État initial	$n_{R-\bar{N}H_2}^i = C \times V$	Solvant	0	0
État intermédiaire	$C \times V - x$	Solvant	x	x
État final	$C \times V - x_f$	Solvant	x_f	x_f

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Trouvons x_{\max} :

$$C \times V - x_{\max} = 0$$

$$x_{\max} = C \times V$$

Trouvons x_f :

$$n_{HO^-}^f = x_f$$

$$x_f = n_{HO^-}^f$$

$$x_f = [HO^-]_{eq} \times V$$

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}{(c^0)^2}$$

$$\frac{[H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}{(c^0)^2} = K_e$$

$$[HO^-]_{eq} = \frac{K_e \times (c^0)^2}{[H_3O^+]_{eq}}$$

D'où

$$x_f = \frac{K_e \times (c^0)^2}{[H_3O^+]_{eq}} \times V$$

$$\text{Or } [H_3O^+]_{eq} = c^0 \times 10^{-pH}$$

D'où

$$x_f = \frac{K_e \times (c^0)^2}{c^0 \times 10^{-pH}} \times V$$

$$x_f = \frac{K_e \times c^0}{10^{-pH}} \times V$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\frac{K_e \times c^0}{10^{-pH}} \times V}{C \times V}$$

$$\tau = \frac{K_e \times c^0}{10^{-pH} \times C}$$

$$\tau = \frac{K_e \times c^0}{C \times 10^{-pH}}$$

$$\tau = \frac{1,0 \times 10^{-14} \times 1,0}{1,0 \times 10^{-1} \times 10^{-12,9}}$$

$$\tau = 0,79$$

$$\tau = 79\%$$

Le taux d'avancement final τ de cette réaction est de 79%.

Partie C – Stratégie de synthèse

15.

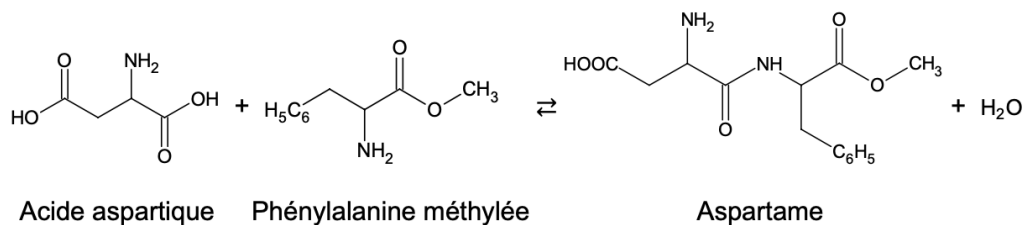
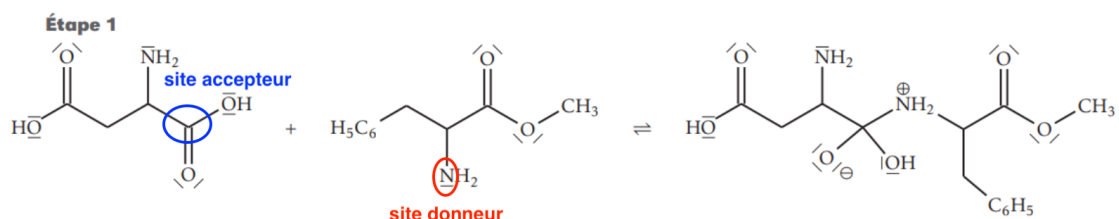


Figure 1 – Équation de réaction de formation de l'aspartame

Lors de la formation de l'aspartame, la fonction acide carboxylique réagit avec fonction amine et il se forme une liaison amide.

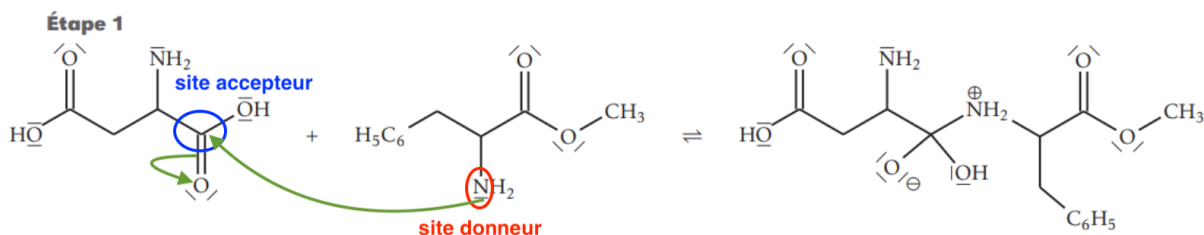
La transformation représentée correspond à une réaction de substitution.

16.



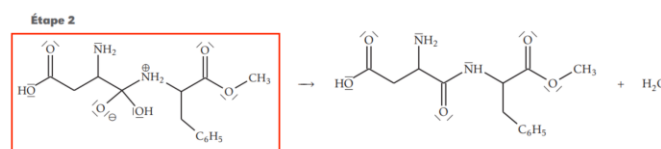
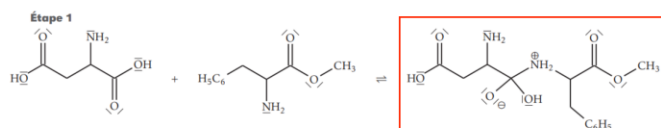
17.

Lors d'une formation de liaison, le doublet d'électrons se déplace du site donneur vers un site accepteur.
Lors d'une rupture de liaison, la flèche part de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

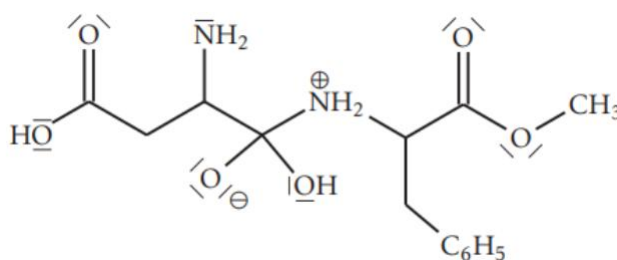


18.

L'intermédiaire réactionnel est le produit formé à la fin de l'étape 1 puis consommé en étape 2.



L'intermédiaire réactionnel de cette synthèse est :



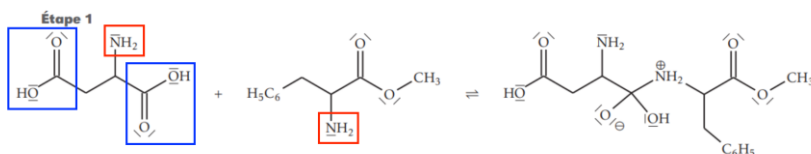
19.

La fonction acide carboxylique réagit avec fonction amine et il se forme une liaison amide.

Or il n'y a pas qu'une fonction acide carboxylique et une fonction amine.

Ainsi, d'autres réactions entre un acide carboxylique et une fonction amine que celle de l'étape 1 peut avoir lieu.

C'est pourquoi d'autres intermédiaires réactionnels sont susceptibles de se former.



20.

Pour s'assurer de la formation de l'aspartame uniquement, il faut :

- Protéger la fonction acide carboxylique et la fonction amine qu'on ne souhaite pas voir réagir
- Faire la réaction désirée
- Déprotéger ensuite la fonction acide carboxylique et la fonction amine qui avaient été protégé