

CLASSE : Terminale

VOIE : ☒ Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h35

EXERCICE 1 : 9 points

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : ☒ Oui « type collège »

EXERCICE 1 : Synthèse d'une Coumarine

1. Étude de l'acide sulfamique par pH-métrie

Q1.

Réaction entre l'acide fort AH et l'eau (réaction totale) :

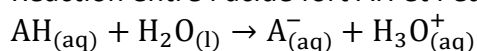


Tableau d'avancement :

État	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightarrow \text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
Initial	$C \times V$	solvant	0	0
Intermédiaire	$C \times V - x$	solvant	x	x
Final	$C \times V - x_f$	solvant	x_f	x_f

La réaction est totale, l'acide fort AH est entièrement consommé à l'état final :

$$C \times V - x_f = 0$$

$$x_f = C \times V$$

Or

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^{+})_f}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = \frac{C \times V}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = C$$

Or

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f}{c^0}\right)$$

D'où :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C}{c^0}\right)$$

Q2.

Lors d'une dilution, la quantité de matière en acide sulfamique se conserve :

$$C \times V' = C_1 \times V_1$$

$$V' = \frac{C_1 \times V_1}{C}$$

$$V' = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 100,0}{1,0 \times 10^{-1}}$$

$$V' = 10,0 \text{ mL}$$

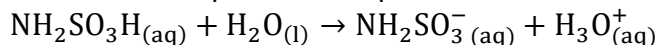
Protocole expérimental permettant de préparer la solution S_1 :

- Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL de la solution mère.
- Introduire le prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

- Ajouter au ¾ de l'eau distillée et homogénéiser.
- Ajuster avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Homogénéiser.

Q3.

L'acide sulfamique a un comportement d'acide fort, la réaction avec l'eau est totale :



Q4.

D'après la Figure 2, on obtient une droite passant par l'origine.

Calculons le coefficient directeur :

$$k = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$$

$$k = \frac{6 - 0}{5,8 - 0}$$

$$k = 1,0$$

Ainsi :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_n}{C_0}\right)$$

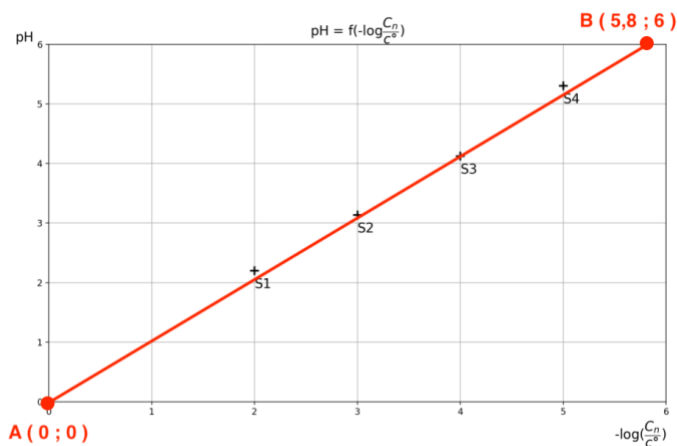


Figure 2. Évolution de la valeur du pH en fonction de $-\log\left(\frac{C_n}{C_0}\right)$

Or, d'après la Q1, si l'acide sulfamique se comportait comme un acide fort, la relation attendue serait :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_n}{C_0}\right)$$

L'allure expérimentale de la Figure 2 est compatible avec cette relation : l'acide sulfamique peut être considéré comme un acide fort.

2. Synthèse d'une coumarine en présence d'acide sulfamique

Q5.

Données : Table de données pour la spectroscopie infrarouge

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
O - H	3500 - 3700	Forte, fine
O - H acide carboxylique	2500 - 3200	Forte à moyenne, large
C = O	1650 - 1740	Forte
C - O	1040 - 1300	Forte à moyenne
N - H	1560 - 1640	Forte à moyenne

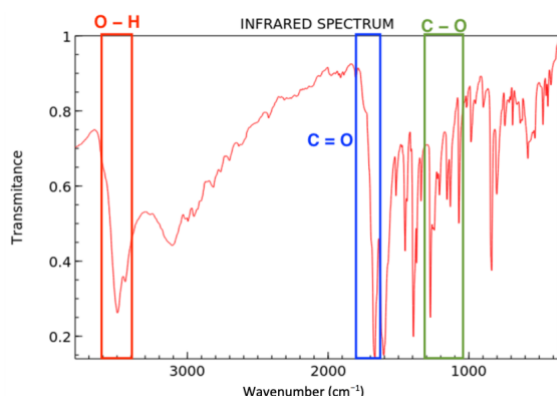
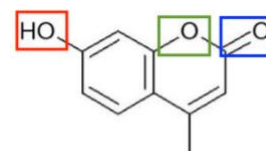


Figure 3. Spectre infrarouge du produit obtenu



composé A

Le spectre infrarouge du produit obtenu (Figure 3) présente :

- une bande forte et fine comprise entre 3500 et 3700 cm⁻¹, caractéristique de la liaison O-H ;
- une bande forte entre 1650 et 1740 cm⁻¹, caractéristique de la liaison C=O ;
- plusieurs bandes d'intensité forte à moyenne entre 1040 et 1300 cm⁻¹, caractéristiques des liaisons C-O ;

La molécule de 7-hydroxy-4-méthylcoumarine (composé A) possède une liaison O-H, C=O et C-O.

Le spectre infrarouge obtenu est donc compatible avec la structure du composé A.

Q6.

Calculons les quantités de matière introduites :

$$n_r = \frac{m_r}{M_r}$$

Or

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\frac{m}{V} = \rho$$

$$m_r = \rho_R \times V_R$$

$$n_r = \frac{\rho_R \times V_R}{M_r}$$

Or

$$d_R = \frac{\rho_R}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\frac{\rho_R}{\rho_{\text{eau}}} = d$$

$$\rho_R = d \times \rho_{\text{eau}}$$

$$n_r = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times V_R}{M_r}$$

$$n_r = \frac{1,08 \times 1000 \times 11,1 \times 10^{-3}}{110}$$

$$n_r = 1,09 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{AE}} = \frac{m_{\text{AE}}}{M_{\text{AE}}}$$

$$n_{\text{AE}} = \frac{14,2}{130}$$

$$n_{\text{AE}} = 1,09 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$x_{\text{max}1} = \frac{n_r}{1} = \frac{1,09 \times 10^{-1}}{1} = 1,09 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$x_{\text{max}2} = \frac{n_{\text{AE}}}{1} = \frac{1,09 \times 10^{-1}}{1} = 1,09 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$x_{\text{max}} = x_{\text{max}1} = x_{\text{max}2}$: les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

La quantité de matière maximale de composé A pouvant être formée est :

$$m_{\text{max}}(A) = n_{\text{max}}(A) \times M_A$$

$$m_{\text{max}}(A) = x_{\text{max}} \times M_A$$

$$m_{\text{max}}(A) = 1,09 \times 10^{-1} \times 176$$

$$m_{\text{max}}(A) = 19,2 \text{ g}$$

Le rendement de la synthèse est :

$$\eta_1 = \frac{m}{m_{\text{max}}(A)}$$

$$\eta_1 = \frac{12,4}{19,2}$$

$$\eta_1 = 0,646$$

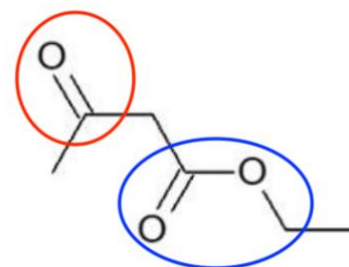
$$\eta_1 = 64,6 \%$$

3. Synthèse d'une coumarine en présence d'acide paratoluènesulfonique

Q7.

L'acétoacétate d'éthyle possède deux groupes caractéristiques :

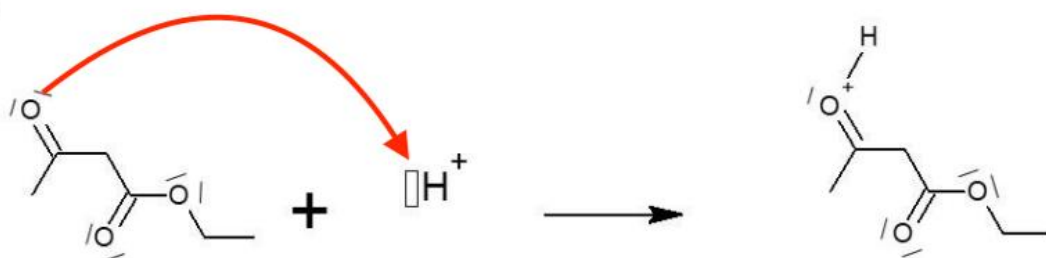
- un groupe carbonyle C=O situé entre deux groupes carbonés (CH₃–CO–CH₂–), correspondant à la famille des cétones ;
- un groupe –C(=O)–O– reliant la chaîne principale à un groupe éthyle, correspondant à la famille des esters.



acétoacétate
d'éthyle

Q8.

Étape 1 :



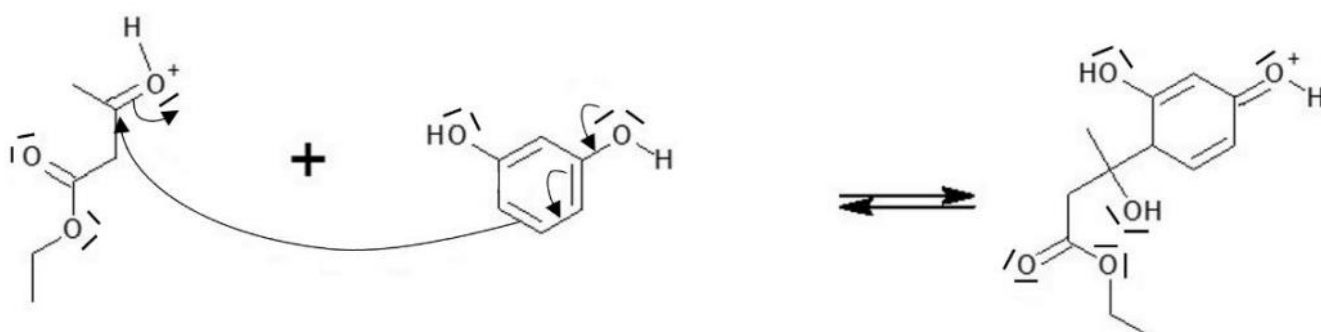
Il s'agit d'une formation entre l'atome d'oxygène vers l'ion hydrogène : la flèche va du site donneur au site accepteur.

L'atome d'oxygène avec ses doublets non liants est le site donneur et l'ion hydrogène avec sa charge positive est le site receveur.

Ainsi, la flèche vas de l'atome d'oxygène vers l'ion hydrogène.

Q9.

Étape 2 :



À l'étape 2, deux réactifs se combinent pour donner un produit : il s'agit d'une réaction d'addition.

Q10.

Un catalyseur est une espèce chimique, qui accélère la réaction sans modifier l'état final du système chimique.

Q11.

Le composé A est insoluble dans l'eau. L'ajout d'eau permet au composé A de cristalliser. Nous pouvons ainsi le récupérer sous forme solide.

Q12.

En supposant que la transformation n'est pas totale, il reste du le résorcinol, l'acétoacétate d'éthyle et l'APTS.

Le résorcinol, l'acétoacétate d'éthyle et l'APTS sont solubles dans l'éthanol.

Lors de la recristallisation dans le mélange éthanol-eau, ce sont donc le résorcinol, l'acétoacétate d'éthyle et l'APTS. C'est ce qui sont éliminées du solide, ce qui explique la perte de masse observée.

Q13.

Le montage utilisant une pression réduite et un entonnoir de Büchner est le montage B.

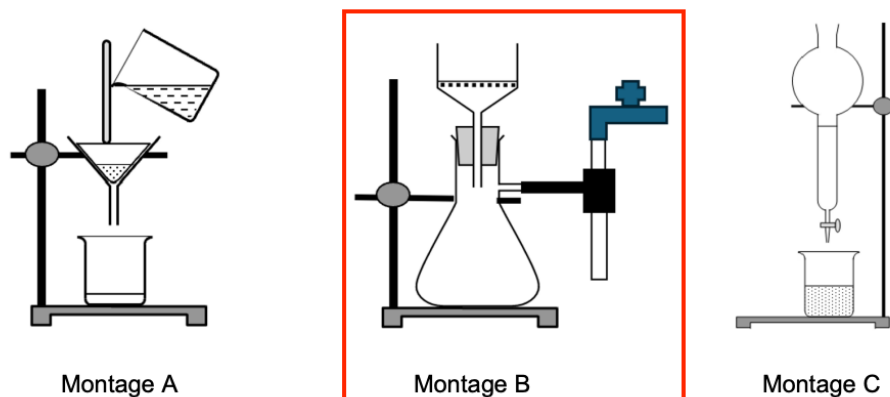


Figure 5. Montages proposés pour la filtration des cristaux obtenus

Q14.

$$n_r = \frac{m_r}{M_r}$$

$$n_r = \frac{2,20}{110}$$

$$n_r = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{AE} = \frac{m_{AE}}{M_{AE}}$$

$$n_{AE} = \frac{2,60}{130}$$

$$n_{AE} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_{\max 1} = \frac{n_r}{1} = \frac{2,00 \times 10^{-2}}{1} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_{\max 2} = \frac{n_{AE}}{1} = \frac{2,00 \times 10^{-2}}{1} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$x_{\max} = x_{\max 1} = x_{\max 2}$: les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Q15.

Les réactifs étant en proportions stœchiométriques :

$$n_{\max}(A) = x_{\max} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{\max}(A) = n_{\max}(A) \times M_A$$

$$m_{\max}(A) = x_{\max} \times M_A$$

$$m_{\max}(A) = 2,00 \times 10^{-2} \times 176$$

$$m_{\max}(A) = 3,52 \text{ g}$$

$$\eta_2 = \frac{m_A}{m_{\max}(A)}$$

$$\eta_2 = \frac{2,0}{3,52}$$

$$\eta_2 = 0,568$$

$$\eta_2 = 56,8 \%$$

Q16.

La synthèse en présence d'acide sulfamique présente un meilleur rendement ($\eta_1 = 64,6 \%$, $\eta_2 = 56,8 \%$), mais nécessite une température plus élevée et une durée de réaction plus longue ce qui la rend plus consommatrice en énergie.

La synthèse en présence d'acide paratoluènesulfonique s'effectue à une température plus faible et pour une durée plus courte. C'est une méthode plus économe en énergie et plus simple à mettre en œuvre, mais avec un rendement inférieur.