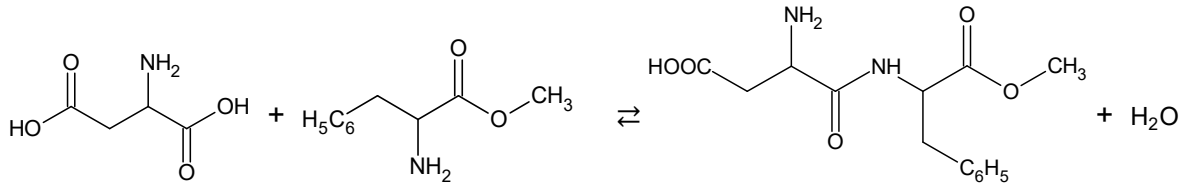
EXERCICE I – SYNTHÈSE D'UN ÉDULCORANT : L'ASPARTAME (9 points)

L'aspartame remplace le sucre dans des régimes hypocaloriques. Il est synthétisé à partir d'acide aspartique et de phénylalanine méthylée.



Acide aspartique Phénylalanine méthylée Aspartame

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

L'objet de cet exercice est d'étudier les propriétés acido-basiques des espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'aspartame, puis la stratégie à envisager pour le synthétiser.

Les parties A, B et C de cet exercice sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

Données :

- L'acide aspartique existe en solution aqueuse sous quatre formes que l'on note : H_3Asp^+, H_2Asp, $HAsp^-$ et Asp^{2-}.
- Les valeurs des pK_A des couples acide-base de ces quatre formes sont :

pK_{A_1}	pK_{A_2}	pK_{A_3}
1,9	?	9,6

- Extrait du diagramme de distribution :

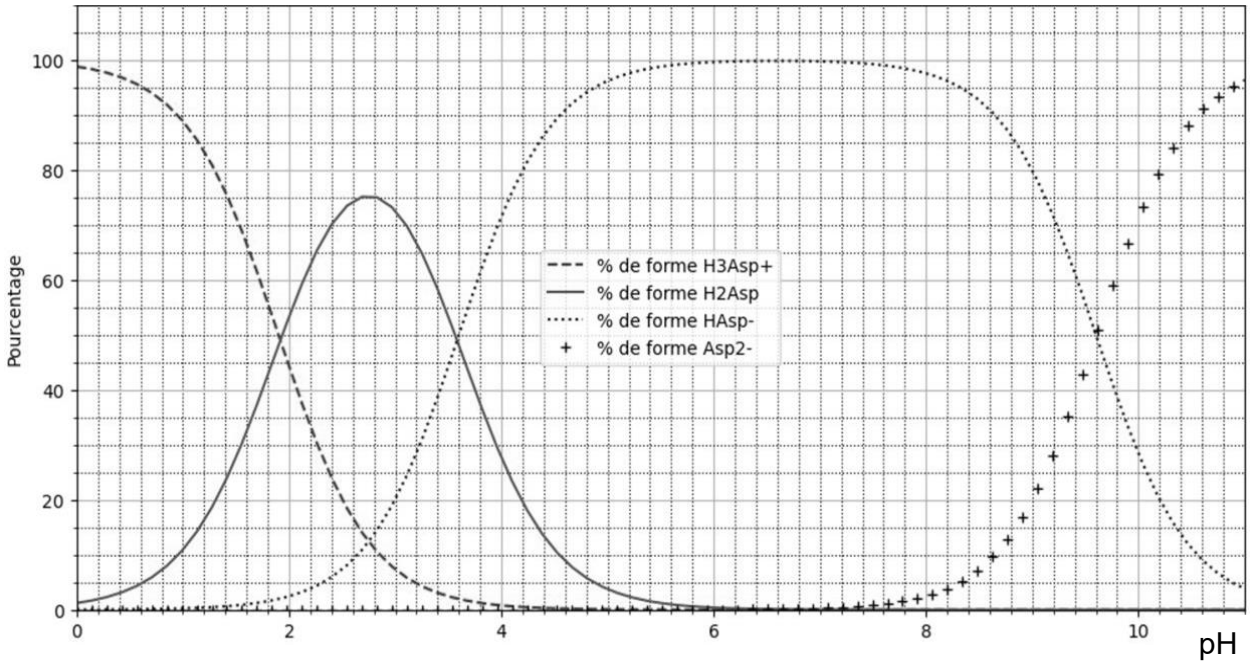
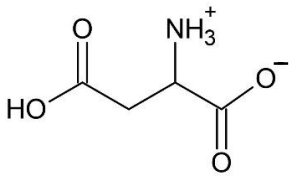


Figure 2 – Diagramme de distribution de l'acide aspartique sous ses formes H_3Asp^+, H_2Asp, $HAsp^-$ et Asp^{2-}



- La formule topologique de H_2Asp en solution aqueuse est :
- $M(H_2Asp) = 133\ g \cdot mol^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$.
- Couple acide-base : $H_2O(\ell)$ /$HO^-(aq)$.
- Concentration standard : $c^\circ = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$.
- Électronégativités selon Pauling :
  $\chi(H) = 2{,}20$; $\chi(C) = 2{,}55$; $\chi(N) = 3{,}00$ et $\chi(O) = 3{,}44$.

Partie A – L'acide aspartique

1. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide aspartique et faire apparaître les quatre formes associées.

2. Déterminer, en justifiant, la valeur de pK_{A_2}.

3. Justifier que H_2Asp est une espèce amphotère.

4. Sachant que le pK_A d'un acide carboxylique est inférieur au pK_A d'une amine, représenter la formule topologique de $HAsp^-$ correspondant à la perte d'un proton sur la molécule H_2Asp.

Titrage pH-métrique de l'acide aspartique

On souhaite déterminer la masse d'acide aspartique contenue dans un échantillon du commerce dont la masse est de 250 mg.

On dissout la totalité de l'échantillon dans 100 mL d'eau distillée sans variation de volume. Le pH de la solution au début de l'expérience vaut 2,8. Le titrage est effectué en introduisant des volumes de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^+(aq) + HO^-(aq))$ de concentration en quantité de matière $C_b = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}$. On verse un volume maximal de réactif titrant de 17,5 mL.

5. Justifier la forme prédominante de l'acide aspartique dans la solution au début du titrage.

6. Réaliser le schéma légendé du montage mis en œuvre pour réaliser le titrage.

L'équation de la réaction support du titrage mis en œuvre s'écrit :

$$H_2Asp(aq) + HO^-(aq) \rightarrow HAsp^-(aq) + H_2O(\ell)$$

7. Définir l'équivalence.

La courbe du titrage est donnée sur la **figure 3** de **l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE page 11/11**.

8. Déterminer graphiquement, à l'aide de **la figure 3** de **l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE page 11/11**, la valeur du volume équivalent V_E de solution d'hydroxyde de sodium.

9. Calculer la valeur de la masse d'acide aspartique contenue dans l'échantillon.

Partie B – Étude de la phénylalanine méthylée

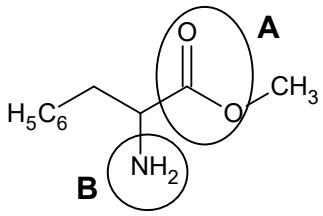


Figure 4 – Formule topologique de la phénylalanine méthylée

10. Nommer les groupes caractéristiques **A** et **B** entourés sur la **figure 4**.

Pour la suite de l'exercice, on note la phénylalanine méthylée R-$\overline{N}H_2$.

11. Justifier, à partir de la structure de R-$\overline{N}H_2$, son caractère basique au sens de Brønsted.

12. En déduire la formule de l'acide conjugué de R-$\overline{N}H_2$.

13. Établir l'équation de la réaction de la phénylalanine méthylée avec l'eau.

Soit un volume V = 1,00 L d'une solution S de phénylalanine méthylée de concentration en quantité de matière $c = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}. Le pH de cette solution est égal à 12,9.

14. Calculer le taux d'avancement final τ et conclure sur la force de la base, la phénylalanine méthylée.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche. Toute démarche pertinente, même non aboutie, sera valorisée.

Partie C – Stratégie de synthèse

On souhaite créer une liaison entre l'acide aspartique et la phénylalanine méthylée pour obtenir l'aspartame selon l'équation de réaction donnée **figure 1** en début d'exercice.

15. Identifier en expliquant, parmi les catégories suivantes, celle à laquelle appartient cette transformation : oxydoréduction, acide-base, addition, élimination, substitution.

16. Sur l'étape 1 de la **figure 5** de **l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE page 11/11**, faire apparaître les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons des réactifs impliqués lors de la synthèse.

17. Représenter, sur l'étape 1 de la **figure 5** de **l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE page 11/11**, les flèches courbes de l'acte élémentaire correspondant à l'obtention de l'intermédiaire réactionnel.

18. Identifier, en justifiant, l'intermédiaire réactionnel de cette synthèse.

19. Justifier que d'autres intermédiaires réactionnels sont susceptibles de se former.

20. Proposer une stratégie à adopter pour s'assurer de la formation de l'aspartame uniquement.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

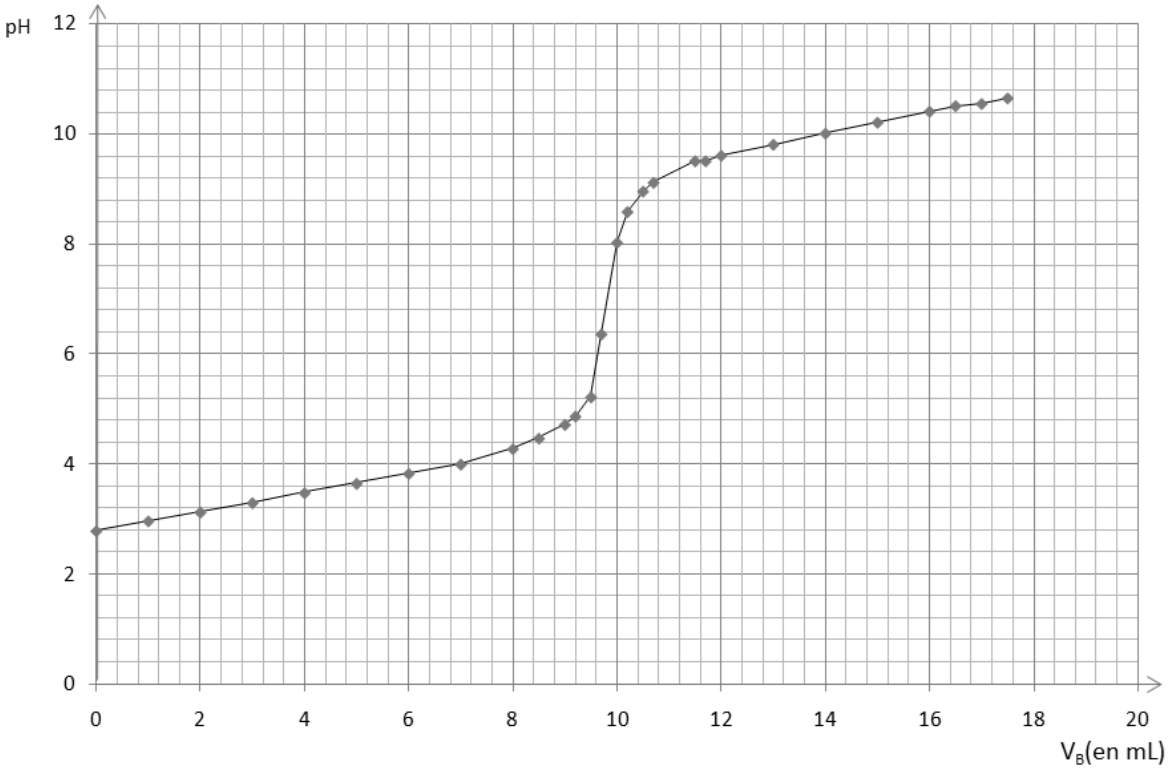


Figure 3 – Courbe expérimentale obtenue lors du titrage de l'acide aspartique

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

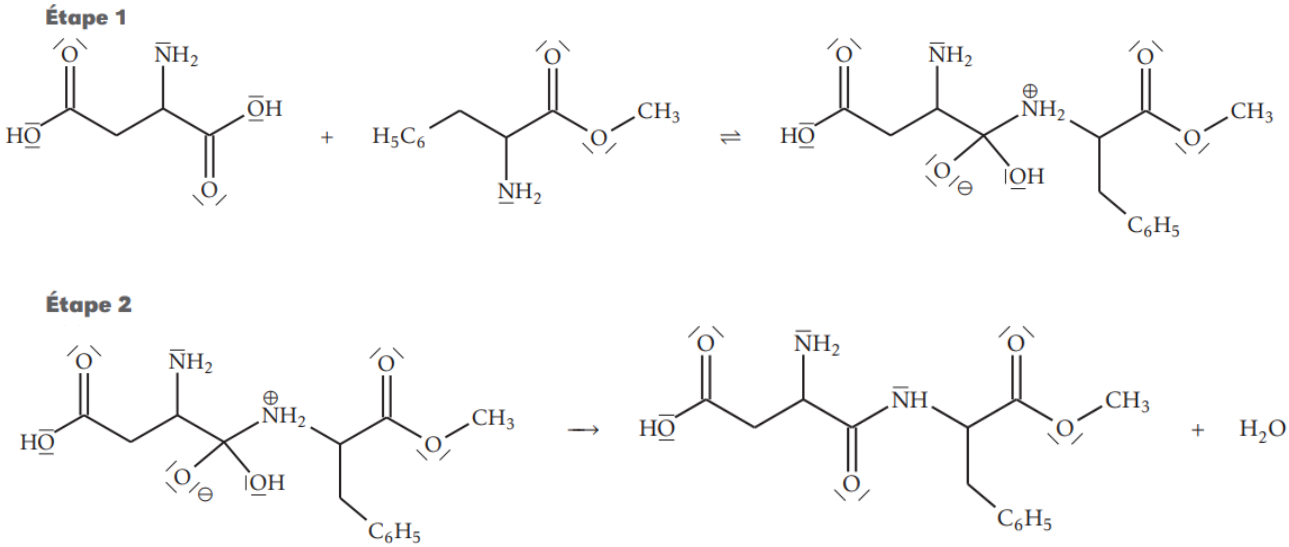


Figure 5 – Mécanisme réactionnel simplifié de la synthèse de l'aspartame