Synthèse d'une Coumarine

Bac 2026 Polynésie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Montrer que, pour une solution aqueuse d'un acide fort AH de concentration apportée C, le pH s'exprime par $\mathrm{pH} = -\log\left(\dfrac{C}{c^\circ}\right)$.

Un acide fort réagit totalement avec l'eau :

$$\mathrm{AH\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

La transformation est totale et l'eau est en excès : tout l'acide apporté est consommé, donc $n(\mathrm{H_3O^+})_f = n(\mathrm{AH})_{\text{apporté}}$. En divisant par le volume de la solution : $[\mathrm{H_3O^+}] = C$.

Or, par définition, $\mathrm{pH} = -\log\left(\dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right)$.

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{C}{c^\circ}\right)}$$

PIÈGE
Écrire seulement la définition du pH ne suffit pas : il faut justifier $[\mathrm{H_3O^+}] = C$ par le caractère total de la réaction.

COMPRENDRE
Pour un acide faible, la réaction avec l'eau est limitée : $[\mathrm{H_3O^+}] < C$, donc le pH est supérieur à $-\log(C/c^\circ)$. C'est ce critère qui sert à la question Q4.

Q2 Calculer le volume V' de solution S à prélever et détailler le protocole de préparation de la solution $\mathrm{S_1}$.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 100{,}0\ \mathrm{mL}$

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $C \times V' = C_1 \times V_1$, donc

$$V' = \frac{C_1 \times V_1}{C} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 100{,}0}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 10\ \mathrm{mL}$$

Protocole :

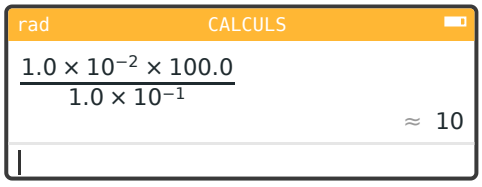
- verser un peu de solution S dans un bécher et prélever $10{,}0$ mL avec une pipette jaugée de $10{,}0$ mL munie d'une propipette ;
- introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de $100{,}0$ mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher et agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

$V' = 10$ mL, prélevés à la pipette jaugée et dilués dans une fiole jaugée de $100{,}0$ mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : une dilution précise exige de la verrerie jaugée (pipette et fiole).

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C et C_1. La solution est diluée 10 fois : $V_1/V' = C/C_1 = 10$, ce qui donne le résultat sans calculatrice.

À LA CALCULATRICE



Q3 Écrire l'équation modélisant la réaction entre l'acide sulfamique et l'eau.

L'acide sulfamique cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, qui joue le rôle de base (couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$) :

$$\boxed{\mathrm{NH_2SO_3H\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow NH_2SO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}}$$

COMPRENDRE
Flèche simple si l'on admet que l'acide est fort (réaction totale), ce que la question Q4 vérifie. La charge et les éléments sont conservés de part et d'autre.

Q4 À l'aide de la figure 2, vérifier que l'acide sulfamique peut être considéré comme un acide fort.

Données utiles figure 2 : $S_1\ (2;2{,}2)$, $S_2\ (3;3{,}1)$, $S_3\ (4;4{,}1)$, $S_4\ (5;5{,}3)$

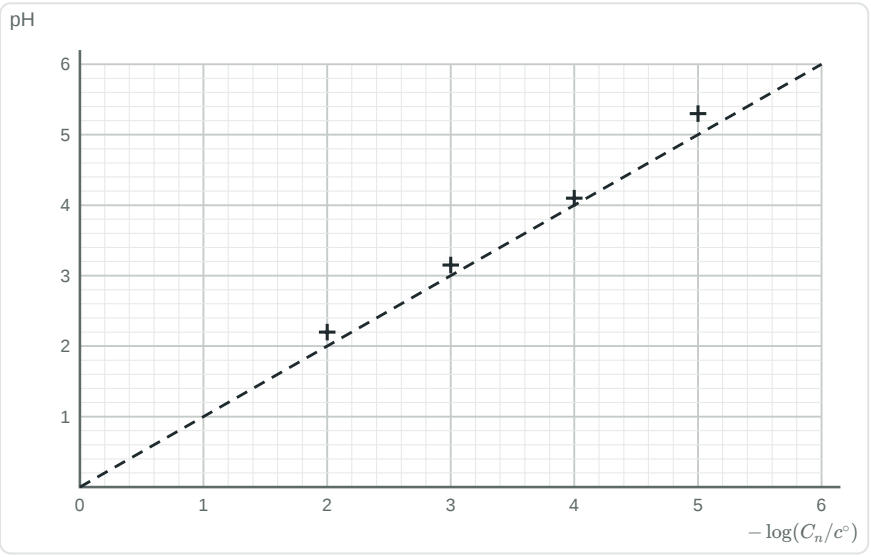
Pour un acide fort, $\mathrm{pH} = -\log\left(\dfrac{C_n}{c^\circ}\right)$ (Q1) : les points doivent être sur la droite passant par l'origine et de coefficient directeur 1.

Lecture de la figure 2 : pour $-\log(C_n/c^\circ) = 2$; 3 ; 4 ; 5, on lit $\mathrm{pH} \approx 2{,}2$; 3,1 ; 4,1 ; 5,3.

Les quatre points sont alignés et très proches de cette droite, l'écart restant de l'ordre de 0,1 à 0,3 unité de pH.

Aux incertitudes de mesure près, $\mathrm{pH} = -\log\left(\dfrac{C_n}{c^\circ}\right)$: l'acide sulfamique se comporte comme un acide fort.

MÉTHODE
Pour valider un modèle avec un graphique : tracer la droite prévue par le modèle, puis comparer la position des points expérimentaux à cette droite, en citant des valeurs lues.



Q4 · Figure 2 du sujet, avec la droite d'équation $\mathrm{pH} = -\log(C_n/c^\circ)$ en tirets

Q5 Montrer que le spectre infrarouge du produit obtenu est compatible avec la structure de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine (composé A).

Données utiles $\mathrm{O{-}H}$: 3500 à 3700 $\mathrm{cm^{-1}}$; $\mathrm{C{=}O}$: 1650 à 1740 $\mathrm{cm^{-1}}$; $\mathrm{C{-}O}$: 1040 à 1300 $\mathrm{cm^{-1}}$

La molécule A comporte un groupe hydroxyle (liaison $\mathrm{O{-}H}$) et un groupe ester (liaison $\mathrm{C{=}O}$ et liaisons $\mathrm{C{-}O}$).

Sur le spectre, on repère :

- une bande forte vers 3500 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{O{-}H}$;
- une bande très forte vers 1650 à 1700 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{C{=}O}$;
- des bandes fortes entre 1040 et 1300 $\mathrm{cm^{-1}}$ (vers 1080 et 1280 $\mathrm{cm^{-1}}$) : liaisons $\mathrm{C{-}O}$.

Les bandes des liaisons $\mathrm{O{-}H}$, $\mathrm{C{=}O}$ et $\mathrm{C{-}O}$ sont présentes : le spectre est compatible avec la structure du composé A.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche et l'ordonnée est une transmittance : une bande d'absorption est un creux, pas un sommet.

COMPRENDRE
« Compatible » ne veut pas dire « prouvé » : un spectre infrarouge renseigne sur les liaisons présentes, pas sur l'enchaînement complet des atomes.

Q6 Calculer la valeur du rendement η_1 de cette synthèse.

Données utiles $V_R = 11{,}1$ mL ; $d = 1{,}08$; $m_{AE} = 14{,}2$ g ; $m = 12{,}4$ g ; $M_R = 110$, $M_{AE} = 130$, $M_A = 176\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quantités de matière initiales, avec $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$:

$$n_R = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times V_R}{M_R} = \frac{1{,}08 \times 1{,}00 \times 11{,}1}{110} = 0{,}109\ \text{mol}$$

$$n_{AE} = \frac{m_{AE}}{M_{AE}} = \frac{14{,}2}{130} = 0{,}109\ \text{mol}$$

L'équation indique qu'une mole de résorcinol réagit avec une mole d'acétoacétate d'éthyle pour former une mole de A. Les réactifs sont en proportions stœchiométriques : $n_{\text{max}} = 0{,}109$ mol.

Masse maximale de A : $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_A = 0{,}109 \times 176 = 19{,}2$ g

$$\eta_1 = \frac{m}{m_{\text{max}}} = \frac{12{,}4}{19{,}2} = 0{,}646$$

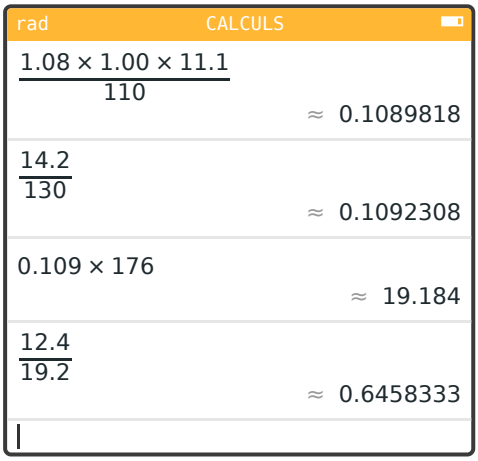
$\eta_1 = 0{,}646$, soit environ 65 %

PIÈGE
Diviser directement le volume V_R par la masse molaire. Il faut d'abord la masse : $m_R = d \times \rho_{\text{eau}} \times V_R = 12{,}0$ g.

COMPRENDRE
L'« acétylacétate d'éthyle » du tableau est l'acétoacétate d'éthyle de l'équation. La masse volumique de l'eau n'est pas rappelée par le sujet : on prend $1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

MÉTHODE
Rendement : 1) quantités initiales ; 2) réactif limitant ; 3) quantité puis masse maximale de produit ; 4) rapport masse obtenue sur masse maximale.

À LA CALCULATRICE

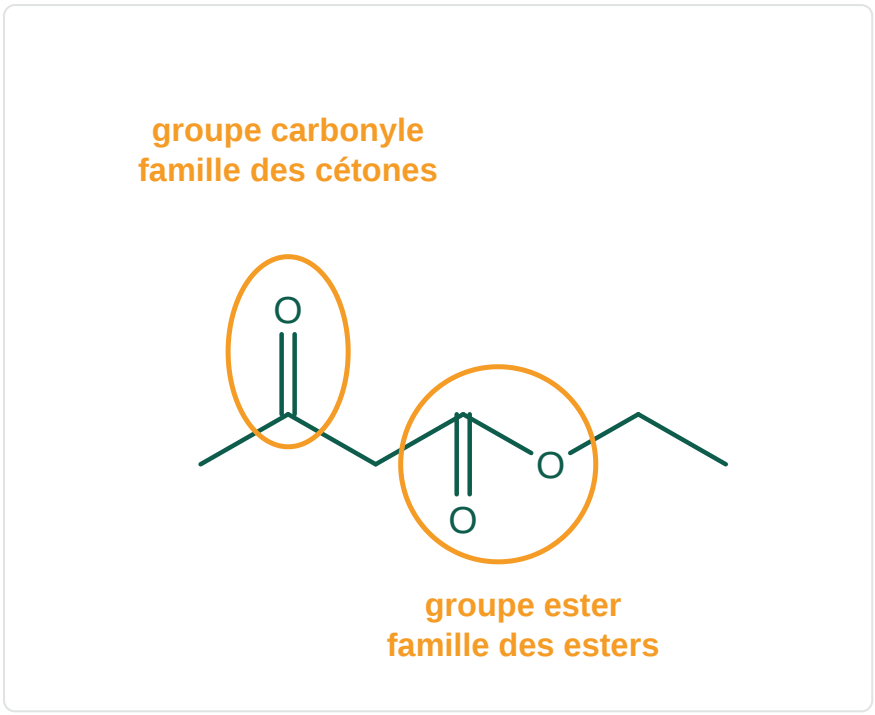


Q7 Recopier la formule topologique de l'acétoacétate d'éthyle, entourer les deux groupes caractéristiques et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

Voir la formule recopiée ci-dessous : le groupe $\text{C}{=}\text{O}$ lié à deux atomes de carbone est un groupe carbonyle ; le groupe $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}$ est un groupe ester.

Groupe carbonyle : famille des cétones. Groupe ester : famille des esters.

PIÈGE
Entourer seulement le $\text{C}{=}\text{O}$ de l'ester et le nommer « cétone » : dans un ester, le carbone du $\text{C}{=}\text{O}$ est aussi lié à un atome d'oxygène, qu'il faut entourer avec lui.



Q7 · Acétoacétate d'éthyle : les deux groupes caractéristiques entourés

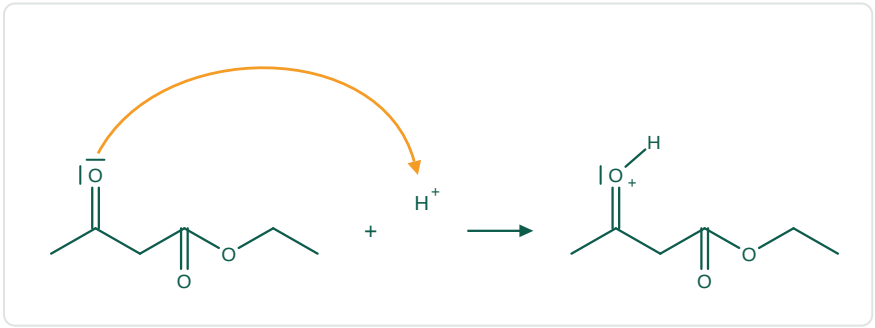
Q8 Recopier l'étape 1 du mécanisme et y placer la flèche courbe expliquant le mécanisme.

L'atome d'oxygène du groupe carbonyle porte des doublets non liants : c'est un site donneur de doublet d'électrons. L'ion H^+ est un site accepteur.

La flèche courbe part d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène et pointe vers l'ion H^+ : la liaison $O-H$ se forme.

Flèche courbe : du doublet non liant de l'oxygène du carbonyle vers H^+ (voir le schéma).

PIÈGE
Dessiner la flèche de H^+ vers l'oxygène. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du site donneur, jamais d'une charge positive.



Q8 · Étape 1 : la flèche courbe (en orange) part d'un doublet non liant de l'oxygène et pointe vers H^+

Q9 Identifier la catégorie de réaction de l'étape 2 parmi : addition, élimination ou substitution.

Dans l'étape 2, deux espèces réagissent pour n'en former qu'une seule : le cycle du résorcinol se fixe sur l'atome de carbone du groupe $C=O$, dont la double liaison devient une liaison simple. Aucun groupe d'atomes n'est libéré.

L'étape 2 est une addition.

MÉTHODE
Compter les espèces : deux réactifs donnent un produit, c'est une addition ; un réactif donne deux produits, c'est une élimination ; deux réactifs donnent deux produits, c'est une substitution.

Q10 Donner la définition d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une transformation sans figurer dans l'équation de la réaction : consommé puis régénéré, il se retrouve intact en fin de transformation.

COMPRENDRE
Le catalyseur ne modifie pas l'état final : il ne change pas le rendement, seulement la durée. Ici, H^+ consommé à l'étape 1 est restitué plus loin dans le mécanisme.

Q11 Indiquer le rôle de l'eau dans la cristallisation du produit brut recueilli dans la boîte de Pétri.

Données utiles dans l'eau : composé A insoluble ; APTS soluble

Le composé A est insoluble dans l'eau : l'ajout d'eau froide au mélange réactionnel le fait passer à l'état solide, il cristallise.

L'APTS est soluble dans l'eau : il reste dissous, comme l'éthanol formé qui est miscible à l'eau, et part avec le filtrat lors de la filtration et des rinçages.

L'eau fait cristalliser le composé A, qui y est insoluble, et retient en solution l'APTS.

COMPRENDRE
Le solide est dit « brut » car le résorcinol et l'acétoacétate d'éthyle restants, eux aussi insolubles dans l'eau, ne sont pas éliminés à ce stade.

Q12 En supposant que la transformation n'est pas totale, indiquer les espèces éliminées du solide après recristallisation dans le mélange éthanol-eau.

Données utiles tableau des solubilités dans l'eau et dans l'éthanol

La transformation n'étant pas totale, il reste du résorcinol et de l'acétoacétate d'éthyle. Insolubles dans l'eau, ils accompagnent le composé A dans le solide brut.

Ces deux espèces sont solubles dans l'éthanol, alors que le composé A y est peu soluble à froid : au refroidissement, A recristallise seul et les deux réactifs restent dans le solvant.

Espèces éliminées : le résorcinol et l'acétoacétate d'éthyle n'ayant pas réagi (ainsi que d'éventuelles traces d'APTS).

COMPRENDRE
La perte de masse vient de ces impuretés, mais aussi d'un peu de composé A resté dissous à froid : d'où la consigne d'utiliser très peu de solvant.

Q13 Indiquer, parmi les montages A, B et C de la figure 5, celui utilisant une pression réduite et un entonnoir de Büchner.

Le montage B comporte un entonnoir Büchner posé sur une fiole à vide, elle-même reliée à une trompe à eau qui aspire l'air et crée la pression réduite.

Le montage A est une filtration simple, par gravité ; le montage C utilise une ampoule munie d'un robinet et ne comporte pas de filtre.

C'est le montage B.

COMPRENDRE
L'aspiration rend la filtration plus rapide et essore le solide, qui est récupéré plus sec qu'avec une filtration par gravité.

Q14 À l'aide des données du protocole, vérifier que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

Données utiles $m_r = 2{,}20$ g ; $m_{AE} = 2{,}60$ g ; $M_r = 110\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{AE} = 130\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n_r = \frac{m_r}{M_r} = \frac{2{,}20}{110} = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

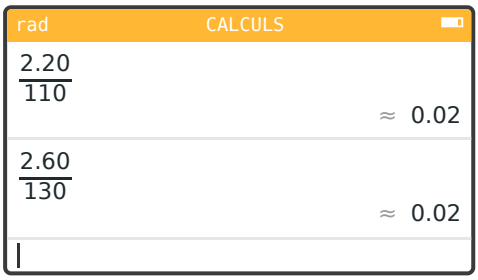
$$n_{AE} = \frac{m_{AE}}{M_{AE}} = \frac{2{,}60}{130} = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Dans l'équation de la réaction, les nombres stœchiométriques du résorcinol et de l'acétoacétate d'éthyle valent tous les deux 1 : le mélange est stœchiométrique si $\frac{n_r}{1} = \frac{n_{AE}}{1}$.

$n_r = n_{AE} = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

PIÈGE
Comparer les masses (2,20 g et 2,60 g) au lieu des quantités de matière. L'APTS, catalyseur, n'entre pas dans cette comparaison.

À LA CALCULATRICE



Q15 Calculer la valeur du rendement η_2 de cette synthèse.

Données utiles $m_A = 2{,}0$ g ; $M_A = 176\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n_r = n_{AE} = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol (Q14)

Le mélange est stœchiométrique (Q14) et une mole de chaque réactif donne une mole de A : $n_{\text{max}} = n_r = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol.

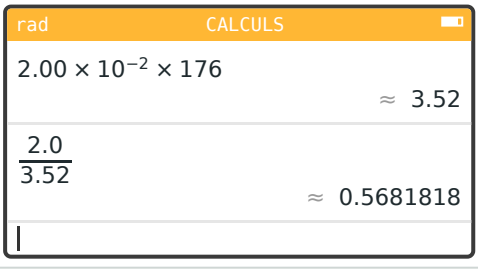
Masse maximale de A : $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_A = 2{,}00 \times 10^{-2} \times 176 = 3{,}52$ g

$$\eta_2 = \frac{m_A}{m_{\text{max}}} = \frac{2{,}0}{3{,}52} = 0{,}57$$

$\eta_2 = 0{,}57$, soit $57\ \%$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement, car $m_A = 2{,}0$ g n'en a que deux. Un rendement est toujours inférieur ou égal à 1 : sinon, le produit est encore humide ou impur.

À LA CALCULATRICE



Q16 Discuter d'un avantage et d'un inconvénient de chaque voie de synthèse.

Données utiles voie 1 : 20 min à 130 °C, $\eta_1 \approx 65\ \%$ (Q6) ; voie 2 : 10 min à 60 °C, $\eta_2 = 57\ \%$ (Q15)

Voie 1, avec l'acide sulfamique :

- avantage : le rendement est le meilleur ($65\ \%$ contre $57\ \%$) ;
- inconvénient : il faut chauffer à 130 °C pendant 20 minutes, ce qui coûte plus d'énergie et de temps.

Voie 2, avec l'APTS :

- avantage : la synthèse se fait à température modérée (60 °C, simple bain-marie) et en 10 minutes seulement, elle est plus économe en énergie ;
- inconvénient : le rendement est plus faible, on obtient moins de produit pour une même quantité de réactifs.

La voie 1 donne plus de produit mais demande plus d'énergie et de temps ; la voie 2 est plus douce et plus rapide mais son rendement est moindre.

MÉTHODE
Pour comparer deux synthèses, s'appuyer sur des valeurs du sujet : rendement, durée, température, et éventuellement sécurité ou coût. Un argument sans chiffre rapporte rarement tous les points.