

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.

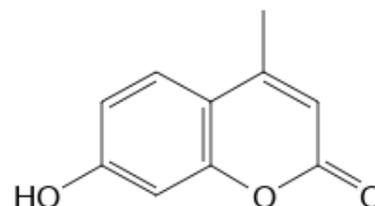
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

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.

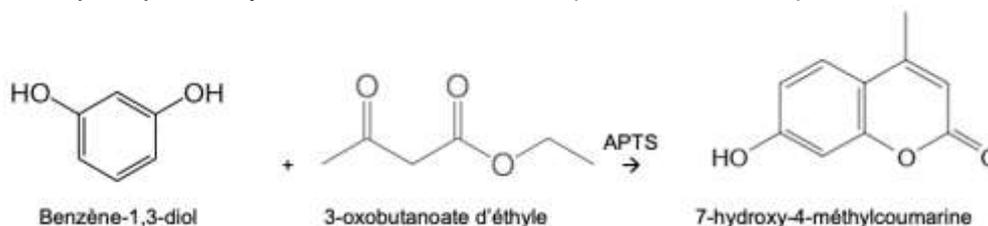
La formule topologique de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est donnée ci-contre :



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

INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT**Équation symbolisant la réaction chimique**

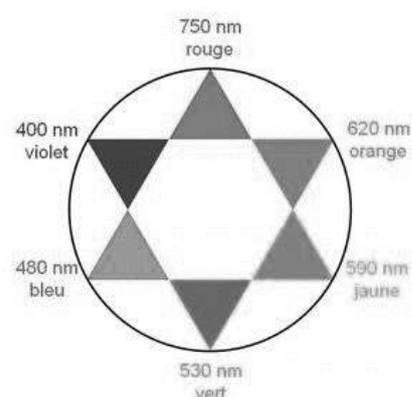
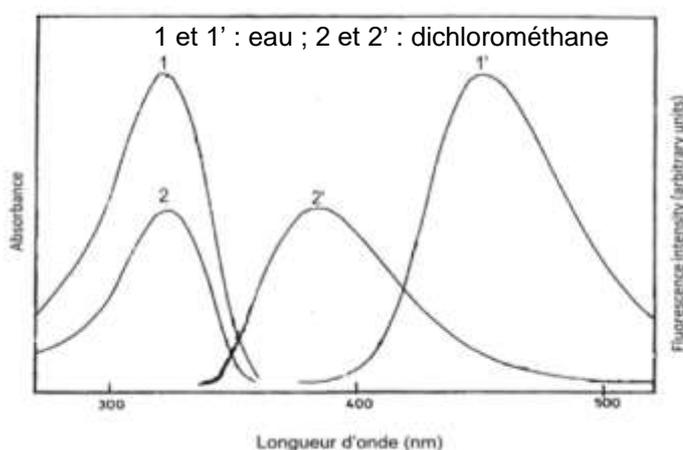
La synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est modélisée par la réaction d'équation :

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

- Préparer dans un cristalliseur 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.

Phénomène de fluorescence

Lorsqu'une espèce 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 $\lambda_{\text{excitation}}$.

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

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

Données utiles

Nom	Benzène-1,3-diol	3-oxobutanoate d'éthyle	Acide paratoluènesulfonique (APTS)	7-hydroxy-4-méthylcoumarine
Formule	C ₆ H ₆ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₃	C ₇ H ₈ O ₃ S	C ₁₀ H ₈ O 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·mol⁻¹)	110	130	172	176
Température de fusion (°C)	110	- 45°C	106	194 - 195

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine** (30 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole fourni en respectant les consignes de sécurité qui s'imposent.

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

APPEL facultatif		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

2. Récupération du solide (15 minutes conseillées)

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

On fait une filtration car le produit obtenu est solide :

Placer un filtre papier dans un entonnoir et le placer ensuite par-dessus un erlenmeyer ou un bécher.

Verser le mélange réactionnel à travers le filtre et recueillir le résidu solide dans le filtre qui correspond au produit.

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.

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

L'éthanol est un solvant plus adapté.

Si l'on met la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine solide (obtenue grâce à la première cristallisation) dans de l'eau, celle-ci ne pourra pas se dissoudre dans l'eau (7-hydroxy-4-méthylcoumarine étant insoluble dans l'eau) et donc ne pourra pas recristalliser.

Cependant, si on rajoute les cristaux de 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans de l'éthanol chaud, les cristaux pourront se dissoudre et ensuite recristalliser après refroidissement de l'éthanol.

La recristallisation ne sera pas effectuée.

3. Analyse du produit obtenu (15 minutes conseillées)

3.1. À partir du graphique fourni, 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 longueurs d'ondes de émissions par la fluorescence d'une espèce sont supérieurs aux longueurs d'ondes d'excitation.

On en déduit que la courbe 1' correspond au spectre de fluorescence de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine dans l'eau et que la courbe 1 à son spectre d'excitation.

(Justification pour question 3.2 non demandée) L'espèce restitue une fluorescence maximale pour une absorption de lumière excitante maximale. On doit donc choisir la longueur d'onde excitante pour laquelle l'absorbance est maximale, qui va donc restituer la longueur d'onde qui correspond au maximum du spectre de fluorescence.

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 : $\lambda_{\text{excitation}} = 320$ (lumière UV)
- la longueur d'onde de la lumière fluorescente émise : $\lambda_{\text{fluorescence}} = 450$ (Bleu)

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.

Si la solution dans le tube à essai émet une lumière bleu-violette après être éclairée par la lumière UV, notre hypothèse de la question 3.2 est vérifiée.

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