



OPÉRATION COUMARINE / SOUS-MARINE

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET

DOCUMENT D'ANNALE

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 5 pages de Sujet, 3 pages de Données et 2 pages de programme Python.

NOTES IMPORTANTES

- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats respecteront l'ordre des parties proposé dans le document.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

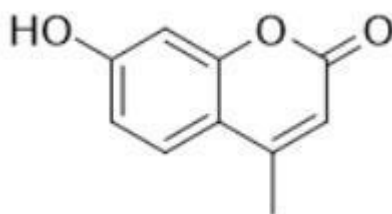
Introduction :

Dans les sports nautiques, la préservation des équipements immergés est essentielle pour maintenir leur performance et leur longévité. L'accumulation de biofilms marins sur ces surfaces sous-marines peut compromettre l'efficacité de matériel comme les coques de bateaux ou les planches de surf, augmentant la traînée dans l'eau et nécessitant des nettoyages fréquents. Pour limiter ces désagréments, des solutions innovantes et écologiques sont en plein développement, notamment grâce à l'utilisation des coumarines.

La 4-méthylumbellifère fait partie de la famille des coumarines, composés naturels issus de plantes, qui se révèlent particulièrement intéressantes pour leur capacité à empêcher la formation des biofilms sur les surfaces immergées. Contrairement aux traitements chimiques agressifs qui peuvent affecter l'environnement marin, les coumarines offrent une alternative plus respectueuse. Utilisées dans de nombreux domaines comme la cosmétique ou la pharmacie, ces molécules *antifouling* (ou antisalissure en français) empêchent l'adhérence des microorganismes sans danger pour l'écosystème.

L'épreuve comporte quatre parties :

- **Partie A** : synthèse de la 4-méthylumbellifère brute.



4-méthylumbellifère (ou 4-méthyl-7-hydroxycoumarin-2-one)

- **Partie B** : analyse de la 4-méthylumbellifère brute.

- **Partie C** : purification de la 4-méthylumbellifère.

- **Partie D** : analyse de la 4-méthylumbellifère humide.

A. Synthèse de la 4-méthylumbellifère brute

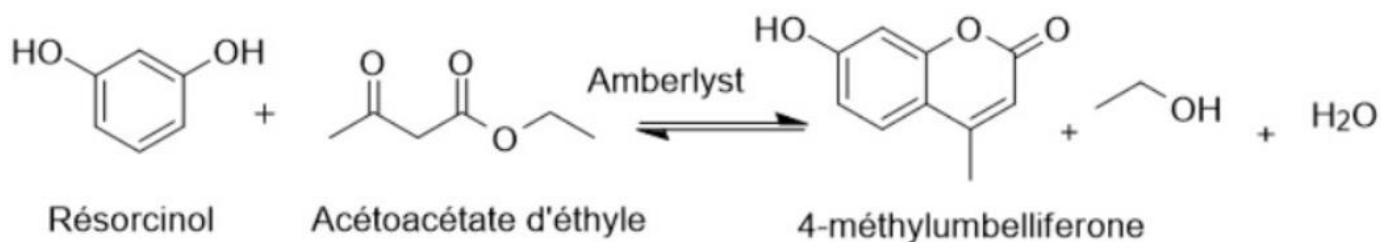


Fig. 1 : bilan de la synthèse de la 4-méthylumbellifère

- Dans un ballon bicol de 100 mL, contenant 1 g de résine Amberlyst® 15, introduire :
 - une olive magnétique,
 - 4,0 g de résorcinol (masse prépesée),
 - 5,0 mL d'acétoacétate d'éthyle.
- Adapter un montage à reflux et une ampoule de coulée.
- Porter à ébullition pendant 30 minutes. Dans cette durée, on peut observer la formation d'un solide.

Appel n°01 – À l'aide des données physico-chimiques fournies en annexe, proposer un protocole permettant de retirer la résine Amberlyst du milieu réactionnel.

Protocole distribué à l'issue de l'appel n°01 :

- Pendant le temps de réaction, préparer un montage de filtration avec un filtre métallique fourni dans un entonnoir au-dessus d'un erlenmeyer rodé de 250 mL.
 - À l'issue du temps de réaction, introduire 10 mL d'éthanol à l'aide de l'ampoule de coulée.
 - Ramener à ébullition puis retirer la plaque chauffante du montage.
 - Filtrer le contenu du bicol **encore chaud** sur le dispositif préparé en amont.
 - Rincer la résine dans le filtre avec quelques millilitres d'éthanol.
-

B. Analyse de la 4-méthylumbelliférone brute

L'analyse de la 4-méthylumbelliférone brute met en jeu une technique appelée *Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)* décrite ci-dessous :

Tout comme la Chromatographie sur Couche Mince (CCM), la Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) a pour objectifs la séparation et l'identification des constituants d'un mélange. Elle permet également la quantification des espèces, même pour de très faibles concentrations.

Le mélange étudié est introduit dans une colonne contenant une phase stationnaire (jouant un rôle assimilable à celui de la plaque en CCM). Les constituants du mélange sont ensuite entraînés par une phase mobile liquide (jouant un rôle assimilable à celui de l'éluant en CCM) et parcourent la colonne. La durée pour traverser la phase stationnaire sera différente pour chaque composant (on parle de temps de rétention).

À la sortie de la colonne, les espèces chimiques sont détectées par spectroscopie UV-visible. Chaque constituant forme alors un pic sur le chromatogramme. Les aires de ces pics (A, sans unité) sont proportionnelles à la concentration en masse du composé associé (C en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et permettent de déterminer les proportions du mélange :

$$A = k \times C$$

Dans le cas de la présente synthèse, une étude préliminaire en CLHP a permis de déterminer les temps de rétention et les coefficients « k » pour le résorcinol et la 4-méthylumbelliférone. Ces résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Molécule étudiée	Temps de rétention	Facteur « k » en $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
Résorcinol	Environ 1,15 min	19 729
4-méthylumbelliférone	Environ 1,40 min	35 230

Préparation de la solution de produit brut pour l'analyse CLHP

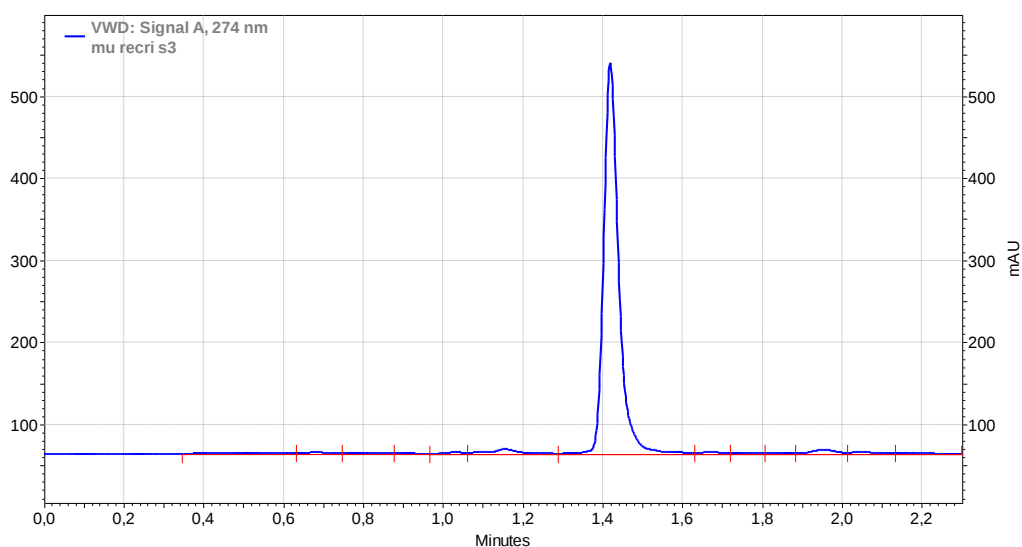
Pour optimiser les résultats d'analyse, la CLHP nécessite que les espèces aient des concentrations en masse relativement faibles (inférieures à 1 g/L).

- Appeler l'examineur pour qu'il effectue un prélèvement de 50 μL du filtrat. Ce prélèvement est introduit dans un flacon contenant 10,0 mL d'éluant.
- Diluer 50 fois la solution obtenue **avec de l'eau dédiée à la CLHP** : flacon « Eau CLHP ».
- Confier la nouvelle solution au responsable de salle pour réalisation du chromatogramme qui vous sera rapporté ultérieurement.

C. Purification de la 4-méthylumbelliférone

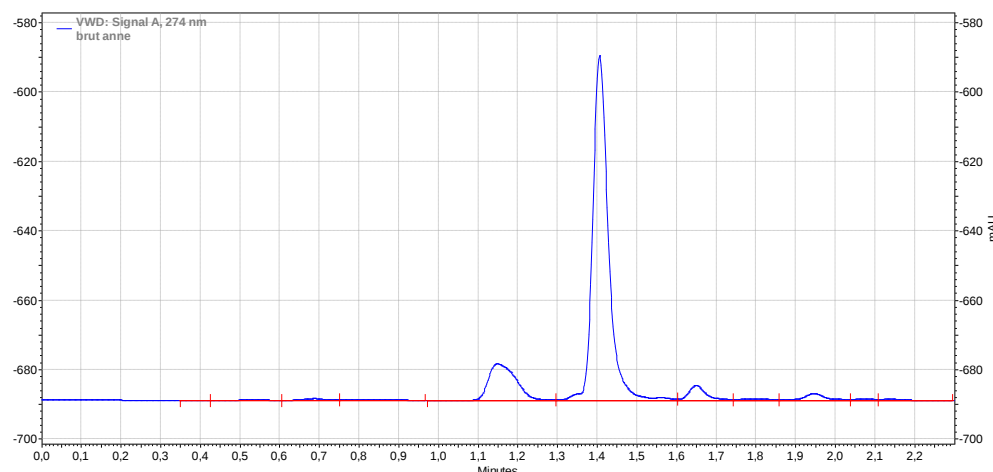
- Introduire un barreau aimanté dans l'erenmeyer de 250 mL contenant le filtrat de la partie A.
- Ajouter 20 mL d'eau distillée.
- Adapter un montage à reflux et porter le contenu à ébullition.
- Par le haut du réfrigérant, introduire à l'aide d'une pipette Pasteur de petites portions d'eau distillée jusqu'à apparition persistante d'un trouble à ébullition.
- Laisser refroidir à température ambiante puis dans un bain {eau + glace}.
- Filtrer sous vide le contenu de l'erenmeyer.
- Laver le solide avec 3 portions de 10 mL d'eau glacée.
- Essorer le solide sous vide puis le récolter dans une coupelle.
- Déterminer la masse de produit recristallisé humide.

On donne ci-dessous le chromatogramme CLHP du produit recristallisé, préparé par le jury avant l'épreuve.



Retention Time (min)	Area	Height
1,155	414 266	91 775
1,420	20 779 211	7 977 241
1,670	111 452	37 385
1,955	133 135	37 231

Pour ce document d'annale, on fournit également ci-après un chromatogramme du prélèvement avant purification.



Appel n°02 – En comparant le chromatogramme du prélèvement effectué sur votre produit avant purification avec celui du produit purifié, justifier l'intérêt de la recristallisation. Calculer ensuite la pureté du produit recristallisé.

D. Analyse de la 4-méthylumbellifère humide

La durée de l'épreuve ne permet pas de sécher entièrement le produit recristallisé. Afin de calculer le rendement de la synthèse, on souhaite déterminer le taux de matière sèche dans le produit avant séchage à l'étuve. Pour ce faire, on propose de doser une masse $m_0 = 0,10$ g de 4-méthylumbellifère humide par un titrage acido-basique avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le suivi du dosage sera réalisé par conductimétrie.

Appel n°03 – Prévoir l'allure de la courbe de conductivité en fonction du volume versé au cours du titrage. Estimer le volume équivalent théorique en supposant que la 4-méthylumbellifère est totalement pure et sèche.

- Peser environ exactement 0,10 g de solide recristallisé humide puis placer le reste à l'étuve à 100 °C.
- Dans un bécher de 250 mL, dissoudre le prélèvement dans 20 mL d'éthanol.
- Ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Titrer cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,05 mol·L⁻¹ avec un suivi conductimétrique. On prendra un point pour chaque millilitre de solution titrante versée.

La courbe de titrage sera tracée et exploitée à l'aide d'un programme Python fourni sur l'ordinateur mis à disposition.

Appel n°04 – Établir la relation permettant de calculer le pourcentage de 4-méthylumbellifère sèche engagée dans le titrage à partir de la valeur du volume équivalent. Compléter ensuite le programme Python en y insérant cette relation à la ligne adéquate.

Exploitation des résultats expérimentaux

- Exécuter le programme Python pour retrouver le taux d'humidité de la 4-méthylumbellifère humide.
- En déduire la valeur de la masse de 4-méthylumbellifère attendue après séchage à l'étuve.
- Calculer finalement la valeur du rendement de la synthèse.

Références bibliographiques

[Réf. 1] M. Pérez, M. García, D. Ruiz, J. C. Autino, G. Romanelli, G. Blustein, Mar. Environ. Res. **2016** *113*, 134-140
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.11.010>

[Réf. 2] D. M. Young, J. J. C. Welker, K. M. Doxsee, Journal of Chemical Education **2011** *88* (3), 319-321
<https://doi.org/10.1021/ed1004883>

[Réf. 3] R. M. S. Celeghini, J. H. Y. Vilegas, F. M. Lanças, J. Braz. Chem. Soc. **2001** *12* (6), 706-709
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532001000600003>

DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES ET DONNÉES DE SÉCURITÉ

MASSES MOLAIRES MOLÉCULAIRES DES ESPÈCES MISES EN JEU

Espèce chimique	Masse molaire en g·mol ⁻¹
Résorcinol	110,1
Acétoacétate d'éthyle	130,1
Éthanol	46,07
4-méthylumbellifère	176,2
Acétonitrile	41,05

DENSITÉ DE QUELQUES ESPÈCES

Espèce chimique	Densité (à 20°C)
Acétoacétate d'éthyle	1,03

TEMPÉRATURES DE CHANGEMENT D'ÉTAT À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Espèce chimique	Température de fusion	Température d'ébullition
Résorcinol	110 °C	280 °C
Acétoacétate d'éthyle	-45 °C	181 °C
Éthanol	-114 °C	79 °C
4-méthylumbellifère	181 °C	377 °C
Acétonitrile	-45 °C	82 °C

COUPLE ACIDO-BASIQUE DE LA 4-MÉTHYUMBELLIFÈRE

pK_A du couple AH / A^- : $pK_A = 7,79$ à 20°C

CONDUCTIVITÉS MOLAIRES IONIQUES

Espèce chimique	Conductivité molaire ionique
Na^+	5,01 mS·m ² ·mol ⁻¹
HO^-	19,8 mS·m ² ·mol ⁻¹
A^- (Base conjuguée de la 4-méthylumbellifère)	5,53 mS·m ² ·mol ⁻¹

DONNÉES DE SOLUBILITÉ

Espèce chimique	Solubilité dans l'eau		Solubilité dans l'éthanol		Solubilité dans le chloroforme	
	à froid	à chaud	à froid	à chaud	à froid	à chaud
Résorcinol	Très soluble	Très soluble	Très soluble	Très soluble	Soluble	Soluble
Acétoacétate d'éthyle	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Résine	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
4-méthylumbelliférone	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Très soluble	Peu soluble	Très soluble

DONNÉES DE SÉCURITÉ (Source : INRS)

NOM	DANGER
Résorcinol 	H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques
Acétoacétate d'éthyle 	H225 - Liquide et vapeurs très inflammables H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges EUH066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
Résine Amberlyst 15	N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.
4-méthylumbelliférone 	H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires Peut former des poussières à des concentrations atmosphériques combustibles P302 + P352 - EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon P337 + P313 - Si l'irritation oculaire persiste : Consulter un médecin P304 + P340 - EN CAS D'INHALATION : transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer P312 - Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise P280 - Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage P332 + P313 - En cas d'irritation cutanée : Consulter un médecin

Éthanol 	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. P210 – Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.
Chloroforme 	H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H331 - Toxique par inhalation H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges H351 - Susceptible de provoquer le cancer H361d - Susceptible de nuire au fœtus. H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée P201 - Se procurer les instructions avant utilisation. P301+P312+P330 - En cas d'ingestion : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise. Rincer la bouche. P302+P352 - En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau et au savon. P304+P340+P311 - En cas d'inhalation : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer. Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin. P305+P351+P338 - En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Eluant 	H225 - Liquide et vapeurs très inflammables H332 - Nocif par inhalation H312 - Nocif par contact cutané H302 - Nocif en cas d'ingestion H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
Solution d'hydroxyde de sodium à 0,05 mol·L⁻¹ 	H290 - Peut être corrosif pour les métaux. H315 - Provoque une irritation cutanée. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. P264 - Se laver la peau soigneusement après manipulation. P280 - Porter des gants de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage. P302 + P352 - EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau. P305 + P351 + P338 - EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P332 + P313 - En cas d'irritation cutanée: consulter un médecin.

PROGRAMME PYTHON À COMPLÉTER

Créé par jcneb, le 03/12/2024 en Python 3.7

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
```

Demander à l'utilisateur de saisir les volumes de base versés

```
volumes = list(map(float, input("Entrez les volumes de base versés séparés par des espaces ").split()))
print("Listes les volumes de base versés", *volumes)
```

Demander à l'utilisateur de saisir les valeurs de conductivité correspondantes

```
conductivités = list(map(float, input("Entrez les valeurs de conductivité correspondantes séparées par des espaces: ").split()))
print("Listes les valeurs de conductivité correspondantes", *conductivités)
```

Vérifier que les deux listes ont la même longueur

```
if len(volumes) != len(conductivités):
    print("Erreur: Les deux listes doivent avoir le même nombre d'éléments.")
    exit()
```

Demander à l'utilisateur de saisir la masse pesée

```
masse = float(input("Entrez la masse de solide pesée (en g) : "))
```

Demander à l'utilisateur de saisir la concentration de la solution titrante

```
concentration = float(input("Entrez la concentration de la solution titrante (en mol/L) : "))
```

Fonction pour séparer les listes en deux parties à partir d'une valeur donnée

```
def separer_par_valeur(liste, valeur):
    if valeur in liste:
        indice = liste.index(valeur)
        return liste[:indice + 1], liste[indice + 1:] # Inclure la valeur de séparation dans la première liste
    else:
        return liste, [] # Si la valeur n'est pas trouvée, retourne toute la liste et une liste vide
```

Séparation des données de part et d'autre du volume équivalent théorique (9.0 mL par défaut)

```
valeur_separation = round(9.0*masse/0.1)
volumes_debut, volumes_fin = separer_par_valeur(volumes, valeur_separation)
conductivité_debut, conductivité_fin = conductivités[:len(volumes_debut)], conductivités[len(volumes_debut):]
del volumes_debut[-1]
del volumes_debut[-1]
del volumes_debut[-1]
del conductivité_debut[-1]
del conductivité_debut[-1]
del conductivité_debut[-1]
del volumes_fin[0:2]
del conductivité_fin[0:2]
```

Création des dictionnaires avec volumes et conductances associés

```

donnees = {'volume': volumes, 'conductivité': conductivités}
debut = {'volume': volumes_debut, 'conductivité': conductivité_debut}
fin = {'volume': volumes_fin, 'conductivité': conductivité_fin}

def regr_lin(data):
    X = np.array(data['volume'])
    Y = np.array(data['conductivité'])
    fit = np.polyfit(X, Y, 1)
    return fit[0], fit[1]

def intersection(debut, fin):
    a1, b1 = regr_lin(debut)
    a2, b2 = regr_lin(fin)
    # Calcul du Volume équivalent
    Veq = (b2 - b1) / (a1 - a2)
    sigmaeq = a1 * Veq + b1

    print("Volume équivalent = {:.2f} mL".format(Veq))

    axe.plot([min(debut['volume']), Veq], [a1 * min(debut['volume']) + b1, sigmaeq], **prop_segments)
    axe.plot([Veq, max(fin['volume'])], [sigmaeq, a2 * max(fin['volume']) + b2], **prop_segments)
    axe.text(Veq, sigmaeq, "Volume équivalent = {:.2f} mL".format(Veq), color='black', fontsize=10, ha='left', va='bottom')
    axe.scatter(Veq, sigmaeq, s=50, marker='+', color='black')
    axe.plot([Veq, Veq], [sigmaeq, ymin], '--', color='gray', lw=0.9)
    # Calcul du pourcentage de 4-MU sèche
    pourcentage =
    print("Le pourcentage est : {:.2f} %".format(pourcentage))
    axe.text(Veq, sigmaeq, "pourcentage = {:.2f} %".format(pourcentage), color='black', fontsize=10, ha='left', va='top')

# Propriétés des graphes
prop_points = {'color': 'blue', 's': 20, 'alpha': 0.7}
prop_segments = {'color': 'red', 'lw': 1.5}

# Création du graphique
fig = plt.figure(figsize=(6, 4), tight_layout=True)
axe = plt.subplot(111)
axe.set_xlabel("V (mL)")
axe.set_ylabel(r"conductivité $\sigma$ (mS/cm)")
axe.set_title("Titration conductimétrique")

axe.text(0.01, 0.99,
        "masse de solide pesée = {:.4f} g \nsolution titrante = {:.2f} mol/L".format(masse, concentration),
        transform=axe.transAxes, va='top')

# Tracé des points
for donnees in [donnees]:
    axe.scatter(donnees['volume'], donnees['conductivité'], **prop_points)

ymin, ymax = axe.get_ylim()
axe.set_ylim(ymin, ymax)

# Calcul et tracé de l'intersection
if debut['volume'] and fin['volume']: # Vérification pour éviter une erreur si une partie est vide
    intersection(debut, fin)

plt.show()

```