

BACCALAURÉAT SÉRIE S**Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE
Évaluation des Compétences Expérimentales****Sommaire**

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS.....	2
II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE.....	4
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT.....	5
1. Extraction de la vanilline (30 minutes conseillées).....	8
2. Dosage de la vanilline (20 minutes conseillées).....	10
3. Vérification du critère relatif à la teneur en vanilline (10 minutes conseillées).....	11

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS

Tâches à réaliser par le candidat	<p>Dans ce sujet, le candidat doit :</p> <ul style="list-style-type: none"> • choisir le solvant extracteur adéquat pour extraire la vanilline contenue dans un extrait de vanille commercial; • mesurer le <i>pH</i> de la solution obtenue afin d'en déduire la forme acide ou basique de la vanilline ; • effectuer une dilution ; • déterminer, à l'aide d'un dosage spectrophotométrique par étalonnage, la valeur de la concentration en vanilline du flacon commercial d'extrait de vanille, la droite d'étalonnage étant déjà tracée.
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> • Analyser (ANA) : coefficient 3 • Réaliser (REA) : coefficient 2 • Valider (VAL) : coefficient 1
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Manipuler la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec des gants et des lunettes. <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • préparer 250,0 mL de solution S_v dans une fiole jaugée étiquetée, selon le protocole décrit après ce tableau ; • mettre sous tension le spectrophotomètre et régler la longueur d'onde de travail de façon à ce qu'elle ne coïncide pas avec la longueur d'onde du maximum d'absorbance de l'ion vanillinate. <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • modifier la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre, de façon à ce qu'elle ne coïncide pas avec la longueur d'onde du maximum d'absorbance de l'ion vanillinate : le choix de cette longueur d'onde fait partie des points évalués au cours de l'épreuve ; • remplacer les cuves utilisées par le candidat précédent par des cuves propres. <p><u>Prévoir aussi</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • une notice d'utilisation simplifiée du spectrophotomètre ; • une solution S_v de secours correspondant à la solution obtenue à l'issue de l'extraction de la vanilline contenue dans 1 mL d'extrait de vanille et de l'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ; • une solution S_d de secours correspondant à la solution S_v diluée dix fois.
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Le candidat choisit le solvant extracteur adapté à l'extraction de la vanilline contenue dans un échantillon d'extrait de vanille du commerce. Ensuite, il mesure le <i>pH</i> de la solution S_v et en déduit le caractère acide ou basique de la vanilline. Enfin, il dilue dix fois la solution obtenue en vue d'un dosage spectrophotométrique (30 minutes). • Le candidat propose et met en œuvre une méthode permettant de doser la vanilline contenue dans la vanille liquide commerciale, sachant qu'il dispose d'une droite d'étalonnage représentant l'absorbance de solutions étalon d'ions vanillinate en fonction de leur concentration molaire (20 minutes). • Il vérifie ensuite que le pourcentage massique en vanilline du flacon « arôme Vanille Naturelle » respecte la valeur du document 1 en étant supérieur à 0,2% en masse (cf. http://www.mondevanille.com/fr/content/category/5-formes-commerciales). (10 minutes).

	<p>Il est prévu trois appels obligatoires de la part du candidat.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Lors de l'appel n°1, l'évaluateur vérifie le choix du solvant extracteur et le schéma de l'ampoule à décanter. • Lors de l'appel n°2, l'évaluateur demande au candidat de réaliser devant lui la dilution de la solution issue de l'extraction et de l'ajout de soude. • Lors de l'appel n°3, l'évaluateur vérifie le protocole proposé pour déterminer la valeur de la concentration molaire de la solution obtenue en ions vanillinate. <p>Le reste du temps, l'évaluateur observe le candidat en continu.</p>
Remarques	<p>Les fiches II et III sont à adapter en fonction du matériel utilisé par les candidats au cours de l'année.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les résultats satisfaisants ont été obtenus à partir de la solution commerciale du flacon « Arôme Vanille » de 200 mL de la marque Vahiné. • Le spectrophotomètre doit permettre des mesures dans le proche UV (340 nm) • Idéalement et si le matériel est disponible, il est préférable d'utiliser une cuve en verre spécifique (quartz) pour les mesures dans le domaine proche UV (346 nm).

Protocole de préparation de la solution S_V correspondant à la solution obtenue à l'issue de l'extraction de la vanilline contenue dans 1 mL d'extrait de vanille et de l'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium :

- placer environ 10 mL de solution saturée de chlorure de sodium dans un bécher ;
- y ajouter 1,0 mL d'extrait de vanille liquide à l'aide d'une verrerie adaptée ;
- agiter jusqu'à obtenir un mélange homogène ;
- transférer le mélange dans une ampoule à décanter ;
- y ajouter 20 mL de solvant extracteur préalablement choisi ;
- agiter modérément, laisser décanter ;
- éliminer la phase aqueuse ;
- verser, dans l'ampoule à décanter, 50 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ afin de transformer la vanilline contenue en sa base conjuguée ;
- agiter modérément, laisser décanter ;
- récupérer la phase aqueuse ;
- la transvaser dans une fiole jaugée de 250,0 mL ;
- rincer le bécher contenant la phase aqueuse avec un peu de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et introduire ce volume dans la fiole jaugée de 250,0 mL ;
- compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et agiter pour homogénéiser. La solution obtenue sera la solution notée S_V .

II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE

La version modifiable de l'ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT jointe à la version .pdf vous permettra d'adapter le sujet à votre matériel. Cette adaptation ne devra entraîner EN AUCUN CAS de modifications dans le déroulement de l'évaluation.

Paillasse candidats

- une calculette type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- une fiole jaugée de 250,0 mL contenant la solution aqueuse S_v d'ions vanillinate
- une fiole jaugée de 50,0 mL et un bouchon
- un flacon de 250 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- un bécher de 50 mL
- deux béchers de 100 mL
- une pipette jaugée de 5,0 mL et une propipette
- une pipette simple
- une pissette d'eau distillée
- un spectrophotomètre sur la paillasse professeur avec des cuves
- des feutres marqueurs
- un pH-mètre étalonné
- une paire de gants et des lunettes de protection

**Paillasse professeur**

- 250 mL de solution S_v issue de l'extraction de la vanilline et de l'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium
- 50 mL de solution S_d obtenue en diluant 10 fois la solution S_v
- un spectrophotomètre de gamme de longueur d'onde incluant le proche UV (340 nm) avec des cuves adaptées

Documents mis à disposition des candidats

- une notice d'utilisation simplifiée du spectrophotomètre.

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Ce sujet comporte **sept** feuilles individuelles 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'utilisation d'une calculatrice ou d'un ordinateur autres que ceux fournis n'est pas autorisée.

CONTEXTE DU SUJET

Si la vanille a longtemps été utilisée pour ses vertus médicinales, elle trouve également sa place dans nos cuisines. Il est possible de la trouver dans le commerce sous différentes formes : sous la forme de sucre vanillé ou encore sous la forme d'extrait de vanille.



Le but de cette épreuve est de vérifier que le flacon d'extrait de Vanille mis à disposition respecte bien la teneur minimale en vanilline pour porter l'indication « arôme de vanille ».

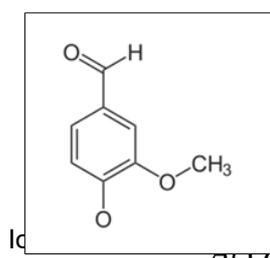
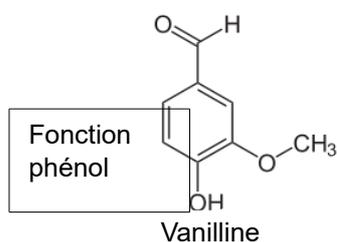
DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT**Document 1 : Extrait de vanille vendu dans le commerce**

Le flacon d'extrait de vanille dont on dispose porte l'indication « arôme de vanille ». Dans un tel flacon, la teneur minimale en vanilline doit être de 0,2 % en masse, c'est-à-dire qu'il doit contenir 2 g de vanilline pour 1 kg de produit.

Document 2 : Quelques données physico-chimiques de la vanilline

La vanilline possède une fonction phénol, à l'origine du caractère acide de cette molécule. Sa base conjuguée est l'ion vanillinate.

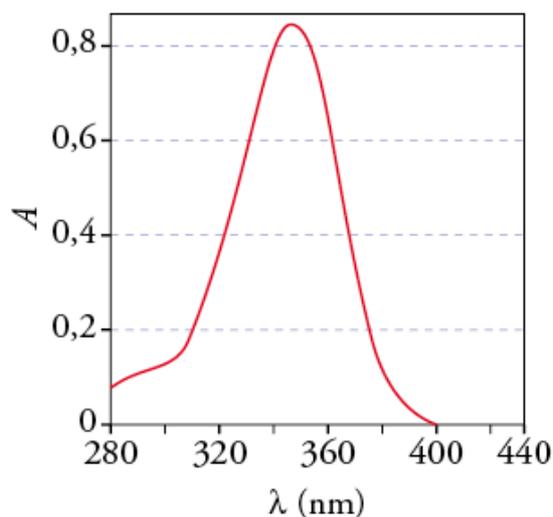
Le pK_a du couple acido-basique vanilline/ion vanillinate est égal à 7,40.



(Base conjuguée de la vanilline)

Une solution d'ions vanillinate n'est pas colorée, mais il est possible d'identifier ces ions par spectroscopie UV-visible, dans la mesure où ils absorbent dans le proche-UV.

Le spectre d'absorption d'une solution d'ions vanillinate, représentant l'absorbance A de la solution en fonction de la longueur d'onde λ , a l'allure du graphe ci-dessous :



Document 3 : Données physico-chimiques de quelques solvants organiques

	Eau	Eau salée	Cyclohexane	Éthanol	Éthanoate d'éthyle
Densité	1,00	1,13	0,779	0,789	0,897
Miscibilité avec l'eau		Oui	Non	Oui	Non
Solubilité de la vanilline	1 mg /100 mL	Très peu soluble	Soluble	Très soluble	Très soluble
Solubilité de l'ion vanillinate	Très soluble	Très soluble	Pas soluble	Pas soluble	Pas soluble
Précautions d'emploi					

Lors de l'extraction d'une espèce chimique par solvant, la quantité d'espèce récupérée est d'autant plus importante que l'opération d'extraction est réalisée plusieurs fois.

Document 4 : Loi de Beer-Lambert

Selon la loi de Beer-Lambert, si une seule espèce chimique absorbe à la longueur d'onde réglée sur le spectrophotomètre, l'absorbance A de la solution contenue dans la cuve est proportionnelle à la concentration C de l'espèce chimique absorbante présente en solution.

L'absorbance A est alors donnée par la relation suivante :

$$A = k \cdot C$$

k : coefficient de proportionnalité qui dépend des dimensions de la cuve et de l'espèce chimique absorbante en solution ;

C : concentration molaire en solution de l'espèce chimique absorbante (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les absorbances de solutions étalon en ions vanillinate (base conjuguée de la vanilline) dissous dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ont été mesurées afin d'obtenir la courbe d'étalonnage ci-dessous. Le spectrophotomètre a été réglé de manière à avoir la plus grande sensibilité.



Object 5

Matériel mis à disposition du candidat

- une calculette type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- une fiole jaugée de 250,0 mL contenant la solution aqueuse S_v d'ions vanillinate
- une fiole jaugée de 50,0 mL et un bouchon
- un flacon de 250 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- un bécher de 50 mL
- deux béchers de 100 mL
- une pipette jaugée de 5,0 mL et une propipette
- une pipette simple
- une pissette d'eau distillée
- un spectrophotomètre sur la paillasse professeur avec des cuves
- un pH-mètre étalonné
- des feutres marqueurs
- une paire de gants et des lunettes de protection

ATTENTION : IL EST POSSIBLE QUE LES RÉPONSES PROPOSÉES SOIENT FAUSSES

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Extraction de la vanilline (30 minutes conseillées)**

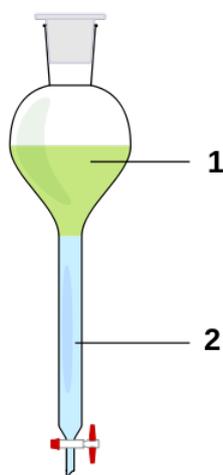
Afin de vérifier que l'extrait de vanille commercial à disposition respecte la teneur minimale en vanilline, il est possible de doser celle-ci par spectrophotométrie sous sa forme basique. Mais pour cela, il faut extraire la vanilline de la solution commerciale au préalable.

L'extrait de vanille du flacon « Arôme Vanille » est une solution aqueuse de vanilline.

À l'aide du document 3, choisir le solvant le mieux adapté pour extraire la vanilline contenue dans l'échantillon d'extrait de vanille du commerce. Justifier le choix du solvant.

On procède par élimination. On souhaite extraire la vanilline d'une solution aqueuse. La vanilline doit donc être plus soluble dans le solvant extracteur que dans l'eau. C'est le cas pour le cyclohexane l'éthanol et l'Éthanoate d'éthyle. Le solvant extracteur ne doit pas être miscible avec l'eau pour obtenir un mélange hétérogène et faciliter l'extraction. On doit donc choisir entre le Cyclohexane et l'Éthanoate d'éthyle. Ce dernier semble moins dangereux que le cyclohexane et la vanilline est plus soluble dans l'Éthanoate d'éthyle que dans le cyclohexane. On choisit donc l'Éthanoate d'éthyle.

Porter une légende sur le schéma ci-après de l'ampoule à décanter en précisant l'emplacement de la phase organique et de la phase aqueuse. Justifier.



1- phase organique. Elle contient l'Éthanoate d'éthyle et la vanilline.

2- phase aqueuse. Elle contient l'eau et le peu de vanilline non extraite restante.

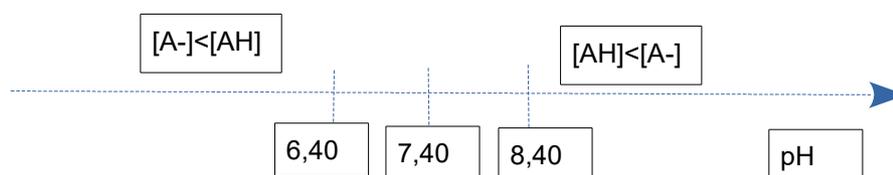
En effet, la phase organique correspond à la phase supérieure car la densité d_1 de l'Éthanoate d'éthyle est inférieure à la densité d_{eau} de l'eau : $0,897 < 1$ donc : $d_1 < d_{eau}$.

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter le choix du solvant et le schéma des phases dans l'ampoule à décanter ou en cas de difficulté	

On a extrait la vanilline contenue dans 1,0 mL d'extrait de vanille commercial en utilisant le solvant adapté puis on l'a transférée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium afin de transformer la vanilline en ion vanillinate. On obtient 250 mL d'une solution aqueuse d'ions vanillinate appelée solution S_V , disponible sur votre paillasse.

Mesurer le pH de la solution S_V . Justifier que la vanilline est sous forme d'ion vanillinate dans cette solution.

Réponse possible (non-sur) : Traçons le diagramme de prédominance de la vanilline :



On trouve un pH supérieur à 8,40. La vanilline est donc sous sa forme basique. D'après le document 4, cela correspond à l'ion vanillinate.

La solution obtenue étant encore trop concentrée pour une analyse spectrophotométrique, il est nécessaire de la diluer 10 fois.

Pour réaliser la solution diluée S_d , il faut prélever avec une pipette jaugée 5,0 mL de solution S_v et l'introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On ajoute alors la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en effectuant une agitation intermédiaire puis on complète jusqu'au trait de jauge avant d'agiter pour homogénéiser.

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour réaliser devant lui la dilution ou en cas de difficulté	

1. Dosage de la vanilline (20 minutes conseillées)

À l'aide des documents 2 et 4, proposer une méthode spectrophotométrique permettant de déterminer la valeur de la concentration de la solution S_d en ions vanillinate. Préciser la longueur d'onde de travail la plus adaptée.

On souhaite déterminer la concentration de la solution. D'après le document 2, la vanilline absorbe principalement vers 350 nm.

- A l'aide d'une pipette, introduire de l'hydroxyde de sodium dans une cuve à spectrophotomètre.
- Introduire cette cuve dans le spectrophotomètre et faire le blanc.
- Remplir aux 3/4 une autre cuve à spectrophotomètre avec la solution S_d . On s'aidera d'une pipette.
- Introduire cette cuve dans le spectrophotomètre réglé sur 350 nm.
- Reporter la valeur de l'absorbance mesurée sur la droite d'étalonnage du document 2, et y lire la concentration correspondante.

APPEL n°3		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole expérimental ou en cas de difficulté	

Mettre en œuvre la méthode proposée et en déduire la valeur de la concentration molaire C_d en ions vanillinate de la solution S_d .

En déduire la valeur de la concentration molaire en ions vanillinate de la solution S_v , nommée C_v .

La solution S_v a été diluée 10 fois pour donner la solution S_d . On a donc un facteur de dilution de 10. On a donc :

$$f = C_v/C_d$$

$$\text{donc : } C_v = C_d \cdot f$$

2. Vérification du critère relatif à la teneur en vanilline (10 minutes conseillées)

Sachant que la quantité de matière d'ions vanillinate contenue dans les 250 mL de solution S_v correspond à la quantité de matière de vanilline contenue dans 1,0 mL d'extrait de vanille et que la masse de 100 mL de vanille liquide est de 110 g, il est possible de montrer que le pourcentage massique en vanilline de la solution commerciale est relié à la concentration molaire en ions vanillinate C_v par la relation :

$$\% m = \frac{100 \times 0,250 \times 152 \times C_v}{1,10}$$

Calculer la valeur du pourcentage massique en vanilline de la solution commerciale.

Il suffit de remplacer C_v dans la formule.

Commenter la valeur du pourcentage massique obtenue. Proposer des améliorations qui permettraient d'obtenir une valeur plus proche de la valeur réelle.

On calcule l'écart relatif entre la valeur trouvée précédemment et la valeur annoncée dans le document 1 (0,2%). Si l'écart relatif est trop éloigné de la valeur annoncée, alors la valeur obtenue est très éloignée de ce qui est annoncé par le constructeur. Pour obtenir une valeur plus proche, il faudrait effectuer des mesures plus précises. On peut par exemple réaliser une double extraction liquide-liquide pour prélever plus de vanilline. On peut aussi réaliser plus de solutions étalons pour obtenir une droite d'étalonnage plus précise, et donc obtenir une concentration plus proche de la réalité.

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