

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	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT	4
1. Proposition d'un protocole pour identifier et doser l'acide inconnu (20 minutes conseillées).....	7
2. Mise en œuvre du protocole expérimental (20 minutes conseillées).....	7
3. Identification et dosage de l'acide (20 minutes conseillées)	8

ATTENTION : Proposition de correction, aucune garantie de l'exactitude des réponses proposées

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"> proposer un protocole pour identifier l'acide présent dans une solution ; mettre en œuvre la méthode réalisable avec le matériel disponible (titrage) ; exploiter les résultats obtenus afin de déterminer la nature de l'acide et déterminer la masse d'acide contenue dans une gélule.
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> Analyser (ANA) : coefficient 2 Réaliser (REA) : coefficient 2 Valider (VAL) : coefficient 2
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Tous les appareils qui doivent être connectés au secteur le sont avant l'arrivée du candidat. <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Étalonner les pH-mètres. Ouvrir un logiciel type tableur-grapheur sur chaque poste. <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Vérifier qu'aucune sauvegarde n'a été effectuée par le candidat précédent.
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Proposition d'une méthode d'identification et d'un protocole expérimental réalisable avec le matériel mis à disposition du candidat (20 minutes). Mise en œuvre du protocole expérimental (20 minutes). Détermination de la nature de l'acide et de la masse d'acide contenu dans une gélule (20 minutes). <p><u>Il est prévu deux appels obligatoires et un appel facultatif de la part du candidat</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Lors de l'appel n°1, le professeur vérifie la stratégie et le protocole proposés. Lors de l'appel n°2, le professeur vérifie le schéma du dispositif expérimental et la première mesure puis le tracé de la courbe $pH = f(V)$ réalisé avec un logiciel ou sur papier millimétré. Le professeur indiquera au candidat (sans le pénaliser) de faire des ajouts de solution titrante par pas de 0,5 mL. Lors de l'appel facultatif, le professeur n'intervient qu'en cas de demande du candidat, en situation de difficulté. <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> <p>Pour faciliter la préparation de la solution S et si l'acide fumarique a du mal à se dissoudre, on pourra chauffer légèrement la solution à environ 40 °C.</p>

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 »
- un flacon contenant 50 mL d'une solution d'acide fumarique de concentration $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ dans un flacon bouché, étiqueté « solution aqueuse S contenant l'acide inconnu H_2A »
- une pissette d'eau distillée
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- deux béchers de 50 mL
- deux béchers de 100 mL
- un agitateur magnétique
- un barreau aimanté
- une burette graduée de 25,0 mL
- une pipette jaugée de 20,0 mL
- une poire à pipeter
- une éprouvette graduée de 25 mL
- un pH-mètre étalonné et sa sonde
- du papier Joseph
- un marqueur pour la verrerie
- un support pour la sonde
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur ou du papier millimétré

Paillasse professeur

- une solution d'acide fumarique de concentration égale à $1,0 \text{ g.L}^{-1}$
- une clé USB contenant le tableau des valeurs de pH pour les candidats ne parvenant pas à effectuer les mesures, ainsi que la courbe représentant l'évolution du pH en fonction du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour les candidats ne parvenant pas à la visualiser
- prévoir une courbe $pH = f(V)$ version papier pour les candidats ne travaillant pas en salle informatique

Document mis à disposition des candidats

- une notice d'utilisation simplifiée du logiciel tableur-grapheur

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **cinq** 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

L'acide fumarique est un composé naturellement synthétisé par la peau lorsqu'elle est exposée au soleil. Lorsque ce processus est déficient, les personnes développent une maladie appelée psoriasis, qui se caractérise par des démangeaisons et une grande sécheresse cutanée. Certains laboratoires pharmaceutiques ont donc mis au point des gélules contenant de l'acide fumarique de synthèse.

Toutefois, la fabrication de l'acide fumarique doit être contrôlée car elle peut mener à l'un de ses diastéréoisomères, l'acide maléique, qui lui est toxique par ingestion.

Le but de cette épreuve est de vérifier que l'acide contenu dans les gélules est bien de l'acide fumarique et de déterminer expérimentalement la masse d'acide présent dans une gélule.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDATDocument 1 : Extrait de la notice des gélules contre le psoriasis

Dose journalière : 1 gélule

Nombre de doses par boîte : 90

Ingrédients :

Principe actif : acide fumarique, 500 mg par gélule

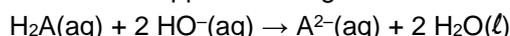
Excipients : cellulose microcristalline, stéarate de magnésium

Document 2 : Cartes d'identité de l'acide fumarique et de l'acide maléique

Nom usuel	Acide fumarique	Acide maléique									
Formule topologique											
Toxicité	Non toxique par ingestion	Toxique par ingestion									
Formule brute	$C_4H_4O_4$	$C_4H_4O_4$									
Masse molaire M_A en $g \cdot mol^{-1}$	116	116									
pK_a des couples associés	<p>L'acide fumarique et l'acide maléique sont des diacides H_2A, c'est-à-dire des espèces capables de céder deux protons H^+. Il est alors possible de définir deux couples acido-basiques et deux valeurs de pK_a.</p> <div style="text-align: center;"> <table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">$C_4H_4O_4$ H_2A</td> <td style="text-align: center;">$C_4H_3O_4^-$ HA^-</td> <td style="text-align: center;">$C_4H_2O_4^{2-}$ A^{2-}</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\xrightarrow{pK_{a1}}$</td> <td style="text-align: center;">$\xrightarrow{pK_{a2}}$</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: right;">\xrightarrow{pH}</td> </tr> </table> </div>		$C_4H_4O_4$ H_2A	$C_4H_3O_4^-$ HA^-	$C_4H_2O_4^{2-}$ A^{2-}	$\xrightarrow{pK_{a1}}$		$\xrightarrow{pK_{a2}}$	\xrightarrow{pH}		
$C_4H_4O_4$ H_2A	$C_4H_3O_4^-$ HA^-	$C_4H_2O_4^{2-}$ A^{2-}									
$\xrightarrow{pK_{a1}}$		$\xrightarrow{pK_{a2}}$									
\xrightarrow{pH}											
	$pK_{a1} = 3,03$ $pK_{a2} = 4,44$	$pK_{a1} = 1,83$ $pK_{a2} = 6,59$									

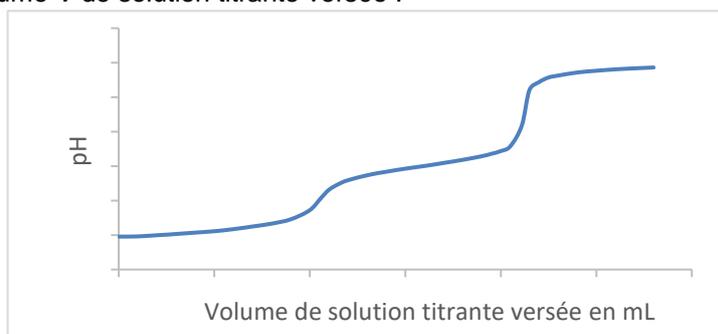
Document 3 : Titrage acido-basique d'un diacide

Le titrage d'un diacide H_2A peut être réalisé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$). On admet que la réaction support du titrage s'écrit :



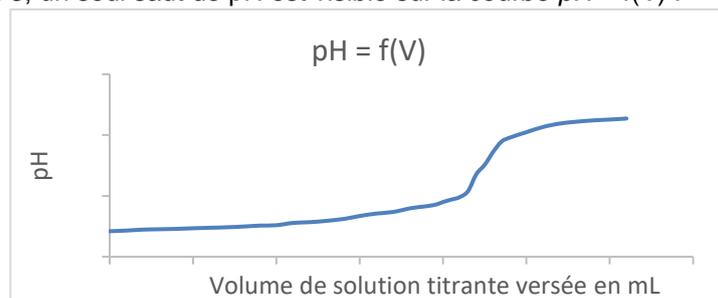
L'allure des courbes obtenues à l'issue d'un titrage pH-métrique dépend de l'écart ($pK_{a2} - pK_{a1}$) entre les deux valeurs des pK_a du diacide dosé.

- Si ($pK_{a2} - pK_{a1}$) > 3, deux sauts de pH sont visibles sur la courbe $pH = f(V)$ représentant l'évolution du pH en fonction du volume V de solution titrante versée :



On note V_E le volume équivalent mesuré au deuxième saut de pH.

- Si ($pK_{a2} - pK_{a1}$) < 3, un seul saut de pH est visible sur la courbe $pH = f(V)$:



La masse m_A (en gramme) d'acide H_2A contenu dans un volume $V = 20,0$ mL de solution S se calcule par la formule :

$$m_A = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M_A}{2} \text{ avec } C_B \text{ en mol.L}^{-1}, V_E \text{ en L et } M_A \text{ en g.mol}^{-1}$$

Matériel mis à disposition du candidat

- une calculatrice type « collège » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un flacon bouché contenant 50 mL d'une solution aqueuse S obtenue en dissolvant dans une fiole jaugée de 1,0 L, deux gélules contenant l'acide inconnu H_2A
- une pissette d'eau distillée
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹
- deux béchers de 50 mL
- deux béchers de 100 mL
- un agitateur magnétique avec un barreau aimanté
- une pipette jaugée de 20,0 mL
- une burette graduée de 25,0 mL
- une poire à pipeter
- une éprouvette graduée de 25 mL
- un pH-mètre étalonné et sa sonde
- du papier Joseph
- un marqueur pour la verrerie
- un support pour la sonde
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur ou du papier millimétré

TRAVAIL À EFFECTUER

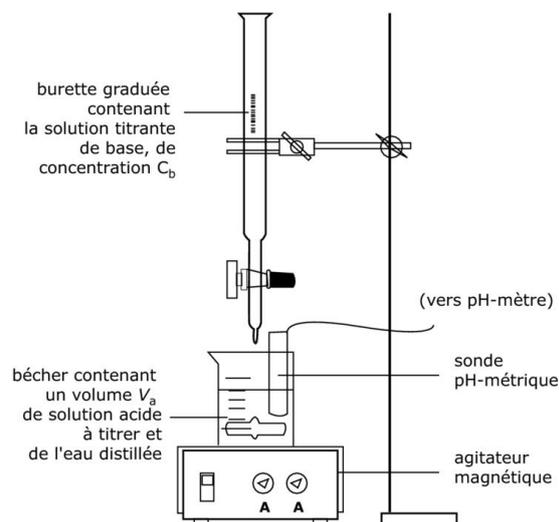
1. Proposition d'un protocole pour identifier et doser l'acide inconnu (20 minutes conseillées)

À l'aide des documents et du matériel disponible, proposer un protocole expérimental permettant de vérifier la nature de l'acide contenu dans la gélule et de déterminer la masse m_A d'acide contenu dans un volume $V = 20,0$ mL de solution S. Pour cela, schématiser le montage expérimental et expliquer comment les mesures seront exploitées.

On va réaliser un titrage par pH-métrie avec le diacide comme titré et l'hydroxyde de sodium comme titrant.

Pour cela on va :

- Prélever 20mL de solution S avec une pipette jaugée de 20mL. On place ce prélèvement dans un bécher.
- On place ce bécher au-dessus d'un agitateur magnétique et on rajoute le barreau aimanté dedans.
- On place ensuite une burette graduée au-dessus que l'on remplit d'hydroxyde.
- On introduit la sonde à pH dans le bécher.
- On commence le titrage en notant le pH de la solution à chaque mL d'hydroxyde rajouté.
- On trace la courbe du pH en fonction du volume d'hydroxyde sur regressi.
- On retrouve le volume V_E grâce à la méthode de la dérivée (si deux saut on prend le deuxième).
- On trouve la masse m_A d'acide grâce à la formule $m_A = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M_A}{2}$ du document 3.



APPEL n°1



Appeler le professeur pour lui présenter le protocole expérimental ou en cas de difficulté



2. Mise en œuvre du protocole expérimental (20 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole expérimental et appeler le professeur avant de débiter la série de mesures.

Réaliser ensuite la série de mesures.

APPEL n°2



Appeler le professeur pour vérifier le montage ou en cas de difficulté



3. Identification et dosage de l'acide (20 minutes conseillées)

En exploitant les résultats expérimentaux et les documents fournis, identifier l'acide présent dans la solution S et conclure sur la toxicité ou l'absence de toxicité de ces gélules.

Si un saut de pH $\rightarrow (pK_{a2} - pK_{a1}) < 3$ alors c'est de l'acide fumarique car $pK_{a2} - pK_{a1} = 4,44 - 3,03 = 1,41$
 \rightarrow Ce n'est pas toxique

Si deux saut de pH $\rightarrow (pK_{a2} - pK_{a1}) > 3$ alors c'est de l'acide maléique car $pK_{a2} - pK_{a1} = 6,59 - 1,83 = 4,76$
 \rightarrow C'est toxique

Calculer la masse m_A . En déduire la masse d'acide contenu dans une gélule.
La valeur trouvée est-elle cohérente avec la valeur déduite du document 1 ?

$V_E = \dots$

$m_A = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M_A}{2}$ \rightarrow Faire écart relatif pour comparer avec la valeur de 500mg donner dans l'énoncé.

APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

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