

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 AU PERSONNEL DE LABORATOIRE	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT	4
1. Étude de la situation expérimentale (20 minutes conseillées)	6
2. Proposition d'un protocole expérimental (20 minutes conseillées)	6
3. Mise en œuvre du protocole expérimental (20 minutes conseillées)	7

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"> s'approprier différents documents et résultats expérimentaux pour comprendre qu'une purification d'un échantillon solide contenant de l'allantoïne est nécessaire ; proposer un protocole de purification de l'échantillon ; mettre en œuvre le protocole.
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<p>Cette épreuve permet d'évaluer les compétences :</p> <ul style="list-style-type: none"> S'approprier (APP) : coefficient 2. Analyser (ANA) : coefficient 2. Réaliser (RÉA) : 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"> Prévoir de synthétiser au laboratoire de l'allantoïne brute à l'aide du protocole fourni dans l'énoncé destiné au candidat ; il est aussi possible d'utiliser de l'allantoïne commerciale. Fournir aux candidats de l'eau chaude ainsi qu'un récipient de glace pilée au début de la manipulation. Placer 3,0 g d'allantoïne brute sur une coupelle pour chaque candidat. <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> s'assurer que les dispositifs expérimentaux sont démontés et que la verrerie est bien rangée sur chaque paillasse.
Déroulement de l'épreuve Gestion des différents appels	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Étude du problème expérimental (20 minutes). Proposition d'un protocole expérimental (20 minutes). Mise en œuvre d'un protocole expérimental (20 minutes). <p><u>Il est prévu 2 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, l'examineur vérifie la bonne compréhension du problème expérimental par le candidat. Lors de l'appel n°2, l'examineur vérifie le protocole expérimental proposé par le candidat. Lors de l'appel facultatif, l'examineur n'intervient qu'en cas de demande du candidat, en situation de difficulté. <p>Le reste du temps, l'examineur 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>Le candidat n'a pas à vérifier la pureté du produit recristallisé.</p>

II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AU PERSONNEL 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 calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- coupelle avec environ 3 g d'allantoïne brute recouverte d'un film protecteur
- spatule et coupelle de pesée
- lunettes, gants
- pissette d'eau distillée
- acétone dans une pissette par exemple
- glace pilée dans un récipient fourni au début de la manipulation
- eau chaude fournie au début de la manipulation
- un erlenmeyer d'au moins 50 mL pour réaliser la recristallisation
- barreau aimanté
- agitateur chauffant, plaque chauffante pour maintenir l'eau bouillante ou bouilloire électrique
- support élévateur
- noix, pinces en quantité suffisante
- deux béchers de 50 mL
- une balance électronique si possible pour chaque poste
- marqueur pour la verrerie
- gant de protection ou pince en bois pour manipuler la verrerie chaude
- entonnoir à solide pour introduire l'allantoïne dans l'erenmeyer
- entonnoir Büchner
- papier filtre adapté à l'entonnoir Büchner
- fiole à vide et trompe à eau
- papier filtre ou absorbant pour sécher sommairement le solide obtenu

Paillasse professeur

- allantoïne brute ou allantoïne commerciale ayant été hydratée
- acétone
- glace pilée et eau chaude à fournir aux candidats lors du début de la manipulation

Remarques

- Il faut sécher sommairement l'allantoïne obtenue par synthèse afin que la principale impureté soit de l'eau ; la masse d'allantoïne hydratée doit être suffisante pour couvrir les besoins de tous les candidats.
- Il est aussi possible d'utiliser de l'allantoïne commerciale à laquelle on ajoute de l'eau. Un séchage grossier permet d'obtenir un produit suffisamment hydraté pour l'épreuve.
- Dans l'énoncé destiné au candidat, il faut indiquer un encadrement du volume d'eau bouillante à rajouter lors de la recristallisation ; ce volume sera évalué grâce à une recristallisation effectuée préalablement en préparation. Cet intervalle devra avoir une largeur de 5 mL.
- **Protocole de synthèse de l'allantoïne** : Placer un gros barreau aimanté dans un erlenmeyer rodé de 100 mL puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, 13,6 g d'urée et 10,0 mL de solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50 % en masse. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide. Introduire lentement 1,5 mL d'acide sulfurique concentré, sous agitation magnétique. Adapter un réfrigérant ascendant. Placer l'erenmeyer dans un bain-marie. Maintenir l'agitation, le chauffage et l'ébullition de l'eau pendant 45 minutes. Le milieu réactionnel se trouble avec l'apparition d'un précipité blanchâtre au bout de 15 à 20 minutes. Refroidir ensuite dans la glace pendant quelques minutes. Récupérer le solide sous vide à l'aide d'un filtre Büchner. Rincer avec suffisamment d'eau glacée pour que les eaux de rinçage soient neutres. Sécher entre deux feuilles de papier essuie-tout. On obtient environ 8,6 g de solide.

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **quatre** 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'allantoïne est un composé chimique d'origine naturelle (végétale ou animale). On la trouve en particulier dans l'urine de veau ou la bave d'escargot. Elle est connue pour ses propriétés adoucissantes, apaisantes et cicatrisantes. Elle est très utilisée dans les industries pharmaceutiques et cosmétologiques. Elle peut être obtenue par réaction entre de l'urée et de l'acide glyoxylique.

Un contrôle qualité a été réalisé sur de l'allantoïne obtenue par synthèse. Les résultats de ce contrôle permettent cependant de conclure que cet échantillon **n'est pas pur et donc pas directement commercialisable.**

Le but de cette épreuve est de rendre l'échantillon d'allantoïne commercialisable.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT**Document 1 : Protocole de synthèse de l'allantoïne**

Placer un gros barreau aimanté dans un erlenmeyer rodé puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, introduire de l'urée et une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50 % en masse. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide. Introduire lentement, sous agitation magnétique, une solution d'acide sulfurique concentrée. Adapter un réfrigérant ascendant. Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie. Maintenir l'agitation, le chauffage et l'ébullition de l'eau pendant 45 minutes. Le milieu réactionnel se trouble avec l'apparition d'un précipité blanchâtre au bout de 15 à 20 minutes. Refroidir ensuite dans la glace pendant quelques minutes. Récupérer le solide sous vide à l'aide d'une filtration sur Büchner. Rincer avec de l'eau glacée. On obtient de l'allantoïne sous forme solide.

Document 2 : Résultat du dosage acido-basique de l'échantillon

L'allantoïne est un monoacide qui sera noté HA, de masse molaire moléculaire $M = 158,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le titrage d'une solution aqueuse d'allantoïne préparée à partir de 0,75 g de solide obtenu par la synthèse précédente est réalisé avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire égale à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est de 10,1 mL.

L'équation du dosage est : $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Document 3 : Solubilité de l'allantoïne

- solubilité dans l'eau bouillante : $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- solubilité dans l'eau à 75°C : $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- solubilité dans l'eau froide : $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- solubilité dans l'acétone à température ambiante : peu soluble

L'acétone et l'eau sont miscibles en toutes proportions.

Pour simplifier, on considère que les impuretés emprisonnées dans les cristaux d'allantoïne sont infiniment solubles à toute température dans l'eau et l'acétone.

Matériel mis à disposition

- une calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- coupelle avec environ 3 g d'allantoïne brute recouverte d'un film protecteur
- spatule et coupelle de pesée
- lunettes, gants
- pissette d'eau distillée
- acétone
- glace pilée
- eau chaude
- un erlenmeyer de 50 mL
- barreau aimanté
- agitateur chauffant ou plaque chauffante
- support élévateur, noix, pinces
- deux béchers de 50 mL
- marqueur pour la verrerie
- balance électronique
- gant de protection ou pince en bois pour manipuler la verrerie chaude
- papier filtre ou absorbant
- entonnoir à solide
- entonnoir Büchner et papier filtre adapté
- fiole à vide et trompe à eau

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Étude de la situation expérimentale** (20 minutes conseillées)

En exploitant **quantitativement** les résultats du dosage du **document 2**, expliquer pourquoi le produit n'est pas commercialisable tel quel.

D'après le doc 2, on a :

- $V_{eq} = 10,1 \text{ mL}$ et $C_b = 0,25 \text{ mol.L}$ de solution d'hydroxyde de sodium

- $M(HA) = 158,12 \text{ g/mol}$ et $m(HA) = 0,75 \text{ g}$

On calcule alors:

$$n(HA) = m(HA) / M(HA) = 0,75 / 158,12$$

$$n(HA) = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équivalence, on a $n(HA)_{titré} = n(OH^-)_{versé}$

$$\text{Donc : } m(esp)/M = C_b \times V_{eq}$$

$$\text{Donc : } m(esp) = C_b \times V_{eq} \times M$$

Calculons le pourcentage massique (rendement) pour savoir si le produit est pur ou non : si on retrouve 0,75g d'HA alors il est pur c'ad si on trouve 100% de %masse.

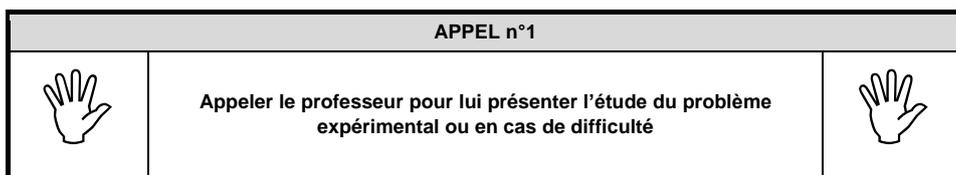
$$\%masse = m(esp) / m(HA)$$

$$\%masse = (C_b \times V_{eq} \times M) / m(HA) \times 100 = [(0,25 \times 0,0101 \times 158,12) / 0,75] \times 100$$

$$\%masse = 53\%$$

Ainsi, le produit est clairement impur car au départ on avait 0,75g de HA et finalement on a environ 0,53g de produit. Le produit n'est donc pur qu'à 53% et non à 100%.

Or le produit est commercialisable si et seulement si le produit est pur à 100%. Ici, il ne l'est pas. Il n'est donc pas commercialisable tel quel. (L'échantillon est encore trop acide. Il reste sans doute encore de l'acide glyoxylique)

**2. Proposition d'un protocole expérimental** (20 minutes conseillées)

Proposer un protocole expérimental permettant de rendre commercialisable 2,0 g du solide obtenu après la synthèse.

Pour rendre commercialisable 2,0 g du solide obtenu après la synthèse, il faut faire la recrystallisation du produit solide afin de le purifier.

On choisit comme **solvant de recrystallisation** dont le produit d'intérêt y est soluble à chaud mais insoluble ou peu soluble à froid et dont les impuretés y sont solubles à chaud **et** à froid. Ainsi (doc 3), l'allantoïne est fortement soluble dans l'eau bouillante (150 g/L) et sa solubilité est faible dans l'eau froide (5 g/L). donc, on se propose de la recrystalliser dans **l'eau bouillante**.

Le montage utilisé pour la recrystallisation est le chauffage à reflux mais ici, puisque le solvant est de l'eau bouillante, il est inutile d'utiliser le chauffage à reflux.

Commented [MN1]: Est ce qu'il faut parler des chiffres stoechio aussi ? Dire que comme c'est 1 aprtout, on a une mol de reactif = 1 mole de prduit, et donc idem pour la masse ?

Commented [JC2R1]: non c'est pas nécessaire selon moi mais il demande pas autant et puis je vois pas bien comment tu veux justifier avec ça

Commented [MN3R1]: ok... merci !

- prélever les 2,0g d'allantoïne à l'aide d'une spatule sur la coupelle de pesée et les placer dans l'erlenmeyer de 50 mL à l'aide d'un entonnoir à solide.(en faisant attention de ne pas mettre de solide sur les bords du rodage).

- ajouter le solvant choisi (eau bouillante). → cf. le choix du volume de solvant à mettre à la question 3 ci-dessous (entre 15 et 45 ml). Le solide doit se dissoudre totalement. + utiliser la pince en bois

- Attendre quelques instants que l'erlenmeyer refroidisse dans la glace pilée et de l'eau pour aller plus vite + l'agiter avec la pince (*mais les recristallisations trop rapides entraînent des résultats souvent moins bons que les recristallisations lentes, car le réseau cristallin de la molécule emprisonne les impuretés de la solution*). Les cristaux d'allantoïne purs se forment et les impuretés restent solubles. (attendre cette cristallisation à froid) + (Si cela ne va pas assez vite ajouter de l'acétone)

- filtrer le contenu froid de l'erlenmeyer avec un entonnoir Buchner et du papier filtre adapté sur une fiole à vide relié à la trompe à eau + récupérer ce qu'il reste avec un spatule pour perdre le moins de produit possible

- rincer à l'eau (pissette d'eau distillée) puis à l'acétone (permet de sécher plus vite et d'enlever potentiellement d'autres impuretés) les cristaux qui sont sur le filtre

- récupérer les 2g de cristaux purs en l'essorant au maximum entre des feuilles de papier filtre ou absorbant et en laissant sous-vide qq minutes.

- dernière étape non demandée ici : peser (rendement) puis proposer de contrôler la qualité obtenue par dosage de l'acidité et caractérisation

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole expérimental ou en cas de difficulté	

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

Mettre en œuvre le protocole expérimental.

La valeur du volume d'eau bouillante à utiliser est comprise entre mL et mL.

Le volume d'eau doit permettre de dissoudre à l'ébullition les 2g (soit : $V = m/C_m = 2/150 = 0,013 \text{ L} = 13 \text{ ml}$, donc minimum 15ml et max environ 45 ml pour pas déborder de l'erlenm et pas perdre trop par solubilité après refroidissement).

APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

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