

IIIb. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **six** 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 de la calculatrice est autorisée.

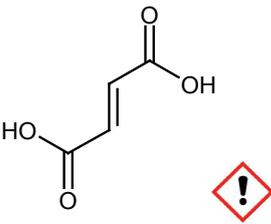
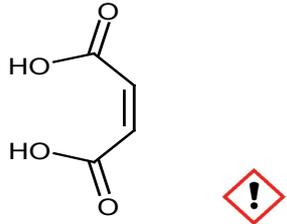
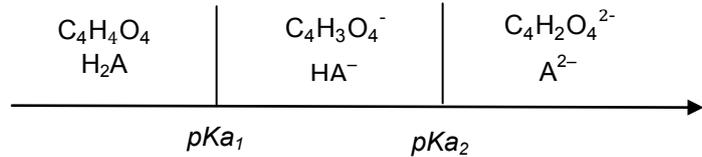
CONTEXTE DU SUJET

L'acide fumarique et l'acide maléique sont diastéréoisomères (Z) et (E). Le premier est utilisé pour ses effets thérapeutiques dans le traitement du psoriasis ou encore dans l'industrie alimentaire, comme régulateur de pH. L'autre, dont l'ingestion est à proscrire, sert à synthétiser des résines.

Des diastéréoisomères ont, contrairement aux énantiomères, des propriétés physico-chimiques différentes. Mais des étudiants se posent la question de savoir si ces deux espèces chimiques sont si faciles que cela à différencier du point de vue chimique. Pour cela, ils demandent au préparateur du laboratoire de chimie de leur fournir l'un des acides en solution aqueuse, sans leur préciser sa nature chimique.

Le but de cette épreuve est d'aider ces étudiants à déterminer la nature de l'acide donné par le préparateur.

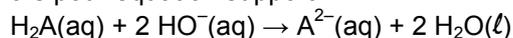
DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDATDocument 1 : Cartes d'identité de l'acide fumarique et de l'acide maléique

Nom usuel	Acide fumarique	Acide maléique
Nom en nomenclature systématique	Acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque	Acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque
Formule topologique		
Formule brute	$C_4H_4O_4$	$C_4H_4O_4$
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	116	116
pK_a des couples associés	<p>L'acide fumarique et l'acide maléique sont des diacides, 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> 	
	$pK_{a1} = 3,03$ $pK_{a2} = 4,44$	$pK_{a1} = 1,83$ $pK_{a2} = 6,59$
Température de fusion	287°C	134°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	6,3 $g \cdot L^{-1}$	780 $g \cdot L^{-1}$

Document 2 : Titrage acido-basique d'un diacide

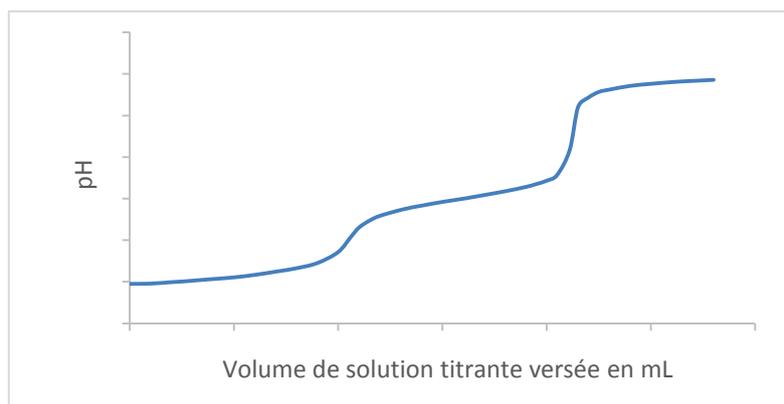
Le titrage d'un diacide H_2A peut être réalisé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$).

La réaction support du titrage a alors pour équation support :

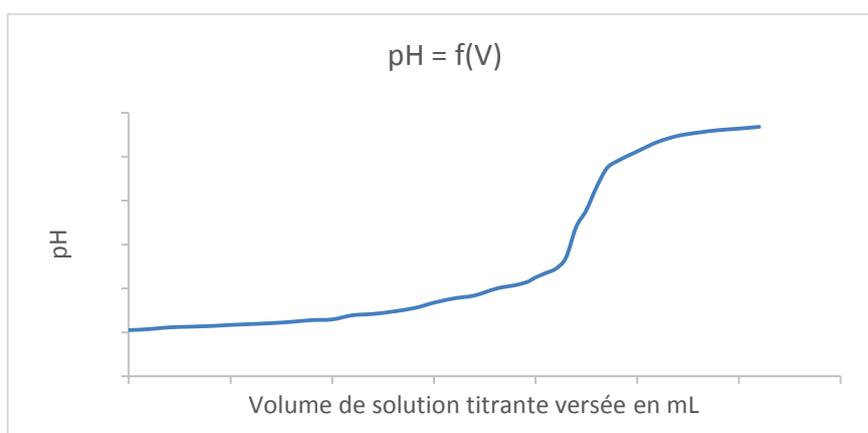


L'allure des courbes obtenues à l'issue d'un titrage pH-métrique dépend de l'écart ($pK_{a_2} - pK_{a_1}$) entre les deux valeurs des pK_a du diacide dosé.

- Si ($pK_{a_2} - pK_{a_1}$) > 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.



- Si ($pK_{a_2} - pK_{a_1}$) < 3, un seul saut de pH est visible sur la courbe $pH = f(V)$

**Matériel mis à disposition**

- un flacon bouché contenant 50 mL d'une solution aqueuse obtenu en dissolvant, dans l'eau et dans une fiole de 1,0 L, une masse de 4,0 g d'acide inconnu H_2A ;
- une pissette d'eau distillée ;
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- deux béchers de 50 mL ;
- deux béchers de 100 mL ;
- un agitateur magnétique avec 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 du papier Joseph pour essayer l'électrode ;
- un marqueur pour la verrerie ;
- un support pour l'électrode ;
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur ou du papier millimétré.

- 1.2 Schématiser le montage expérimental permettant de mettre en œuvre le protocole proposé. Préciser notamment la verrerie utilisée, les concentrations et les volumes prélevés dans le cas où ces grandeurs sont connues.

--

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter le schéma du montage 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.

APPEL n°3		
	Appeler le professeur pour vérifier le montage	

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

- 3.1 En exploitant les résultats expérimentaux et les documents fournis, identifier l'acide présent dans la solution.

.....

.....

.....

1. Proposition d'une méthode pour identifier l'acide (20 minutes conseillées)

La compétence **ANALYSER** est mobilisée et évaluée dans cette partie.

Attention, il est impératif de remarquer que la compétence ANALYSER est affectée d'un fort coefficient et qu'elle est évaluée dans la partie 3.

L'examineur attend que les différentes tâches de ces parties soient réalisées avant d'associer un niveau à cette compétence.

Avant l'appel n°1, l'examineur devra suivre attentivement, en continu, la progression du candidat pour l'orienter éventuellement, mais se gardera d'intervenir trop tôt, afin de laisser le candidat mûrir sa réflexion.

Les critères retenus pour l'évaluation de la compétence **ANALYSER** sont les suivants :

- proposer une stratégie pour répondre à la problématique ;
- concevoir un protocole expérimental.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie, au cours de l'**appel n° 1** :

- que le candidat propose le titrage compte tenu du matériel disponible ;
- qu'il propose de déterminer le nombre de sauts de pH visibles sur la courbe de dosage ;
- qu'il indique qu'il faut :
 - prélever précisément un volume de solution aqueuse de l'acide inconnu H_2A ;
 - rincer la burette avec la solution titrante ;
 - relever le pH de la solution avec un pH-mètre étalonné après chaque mL versé de solution titrante ;
 - tracer la courbe $pH = f(V)$.

Si la méthode proposée n'est pas réalisable avec le matériel proposé mais est cohérente, l'examineur orientera le candidat vers la méthode adéquate sans le pénaliser.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie, au cours de l'**appel n° 2** que :

- le schéma expérimental comprend :
 - une burette graduée contenant la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ;
 - un bécher contenant la solution aqueuse d'acide inconnu H_2A avec un barreau aimanté placé sur un agitateur magnétique ;
 - un pH-mètre.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier de lui-même. Ensuite, l'examineur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle. Enfin, si le candidat ne parvient toujours pas à progresser dans sa tâche, l'examineur peut lui apporter une solution totale.

Exemples de solutions partielles pour la compétence ANALYSER lors de l'appel n°1

- **Solutions partielles destinées à aiguiller l'élève sur la méthode à suivre**

Solution partielle 1

L'examineur propose au candidat de rechercher les différentes grandeurs permettant de distinguer les deux acides.

Solution partielle 2

L'examineur rappelle au candidat que l'acide fourni est en solution aqueuse.

Solution partielle 3

Aucune balance et aucun banc Köfler est mis à disposition.

Solution partielle 4

L'examineur rappelle au candidat qu'il dispose d'une burette et d'un pH-mètre.

- Solutions partielles destinées à aiguiller l'élève sur le protocole à suivre

Solution partielle 5

Un titrage du diacide par la soude doit être réalisé.

Solution partielle 6

La solution titrante doit être versée dans la burette.

Solution partielle 7

Le volume de solution à doser doit être prélevé avec une verrerie de précision.

Solution partielle 6

Relever les valeurs de pH de la solution du bécher à chaque ajout de solution titrante. La solution titrante sera ajoutée dans le bécher mL par mL.

Exemple de solution totale pour la compétence ANALYSER lors de l'appel n°1

- Solution totale pour la méthode à suivre

Solution totale

Pour identifier les deux acides, il faut réaliser le titrage de la solution d'acide inconnu. Si la courbe présente deux sauts de pH , l'acide présent est l'acide maléique.

- Solution totale pour le protocole à suivre

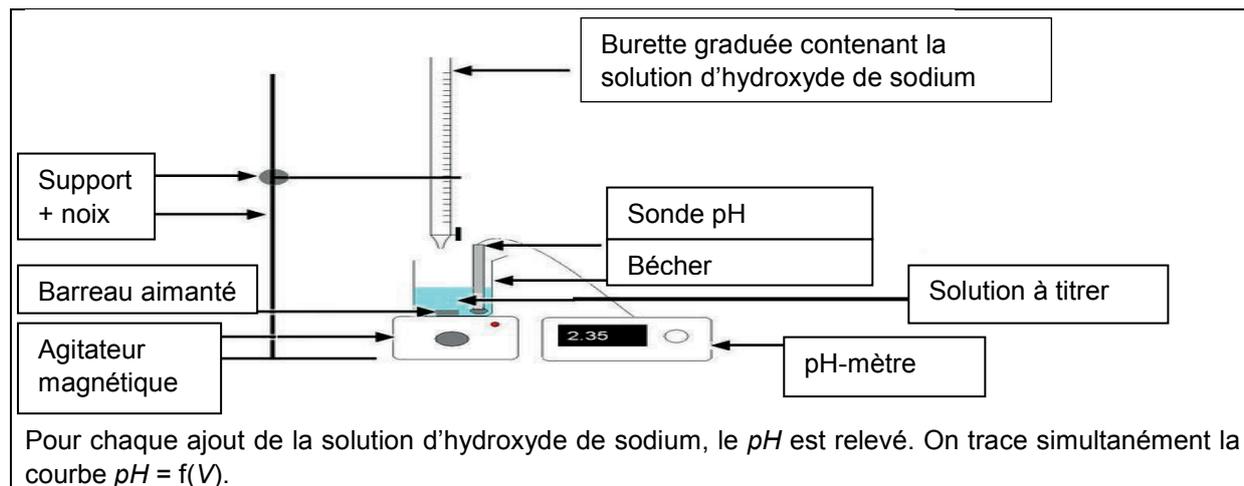
Solution totale

Pour réaliser le titrage du diacide inconnu par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium :

- Rincer la burette avec la solution titrante (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium).
- Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro de la burette.
- A l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL, verser 20,0 mL de solution de diacide à doser dans un bécher de 50 mL.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique.
- Plonger la sonde du pH-mètre préalablement étalonné dans le bécher en veillant à ce que l'électrode plonge bien dans la solution.
- Lancer l'agitation.
- Mesurer la valeur du pH avant l'ajout de solution titrante.
- Ajouter la solution titrante mL par mL, et relever, à chaque ajout, le pH de la solution du bécher.
- Tracer, à l'aide d'un tableur-grapheur, la courbe d'évolution $pH = f(V)$.
- Déterminer le nombre de sauts de pH de la courbe obtenue : Si elle comporte un seul saut de pH , il s'agit de l'acide fumarique, si elle en comporte deux, il s'agit de l'acide maléique.

Exemple de solution totale pour la compétence ANALYSER pour l'appel n°2**Solution totale**

Pour identifier les deux acides, le candidat doit réaliser un titrage en précisant qu'il faut prélever un volume précis de solution d'acide inconnu.



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

La compétence **RÉALISER** est mobilisée et évaluée dans cette partie.

Attention, il est impératif de remarquer que la compétence RÉALISER est affectée d'un fort coefficient.

Les critères retenus pour l'évaluation de la compétence **RÉALISER** sont les suivants :

- évoluer avec aisance dans l'environnement du laboratoire ;
- suivre un protocole ;
- respecter les règles de sécurité ;
- organiser son poste de travail.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur observe en continu le travail expérimental du candidat et vérifie lors de l'**appel n°3** :

- le prélèvement correct de l'acide inconnu à l'aide d'une pipette jaugée de 20,0 mL ;
- le rinçage et le remplissage correct de la burette ;
- l'agencement du dispositif ;
- le rinçage et le séchage de l'électrode du pH-mètre avant son utilisation ;
- le relevé des valeurs de pH en fonction du volume de base ajouté ;
- l'utilisation correcte du tableur-grapheur.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier de lui-même. Ensuite, l'examineur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle. Enfin, si le candidat ne parvient toujours pas à progresser dans sa tâche, l'examineur peut lui apporter une solution totale.

Exemples de solutions partielles pour la compétence RÉALISER

Solution partielle 1

Il faut prélever, avec une pipette jaugée, 20,0 mL de la solution à titrer dans un bécher.

Solution partielle 2

Il faut remplir la burette de solution d'hydroxyde de sodium et « faire le zéro ».

Solution partielle 3

On relève le pH en fonction du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée tout en maintenant une agitation appropriée.

Solution partielle 4

Il faut réduire les volumes de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium lorsque l'on s'approche du saut de pH .

Remarque 1 : Dans la mesure où la courbe de titrage pH-métrique ne sera pas utilisée pour évaluer la concentration du diacide, le candidat peut se limiter avec faire des mesures de pH tous les millilitres.

Remarque 2 : Préciser que le candidat peut arrêter de relever les valeurs de pH au voisinage de 19 mL de solution titrante versée.

Exemple de solution totale pour la compétence RÉALISER

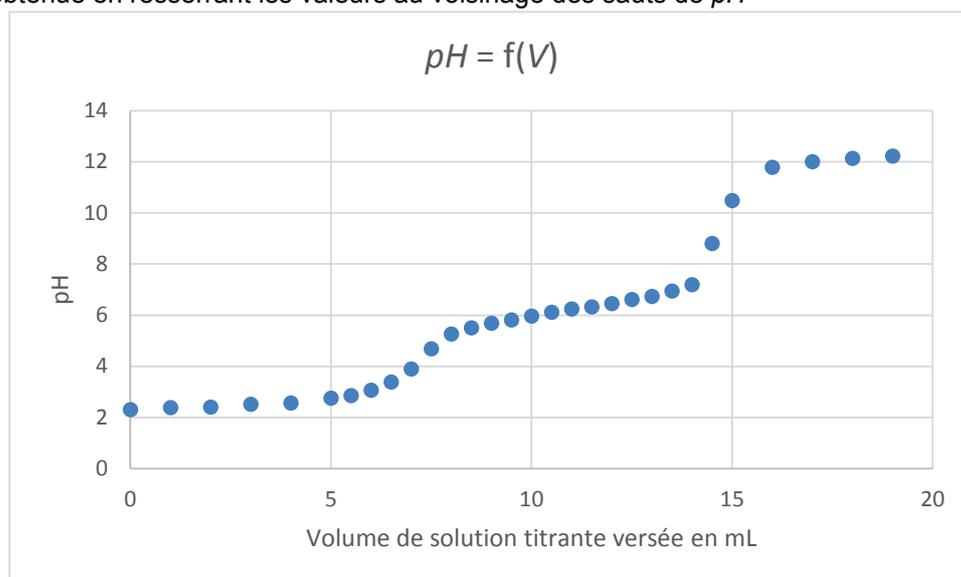
Solution totale

L'examinateur fournit au candidat des mesures réalisées dans les mêmes conditions (sur clé USB).

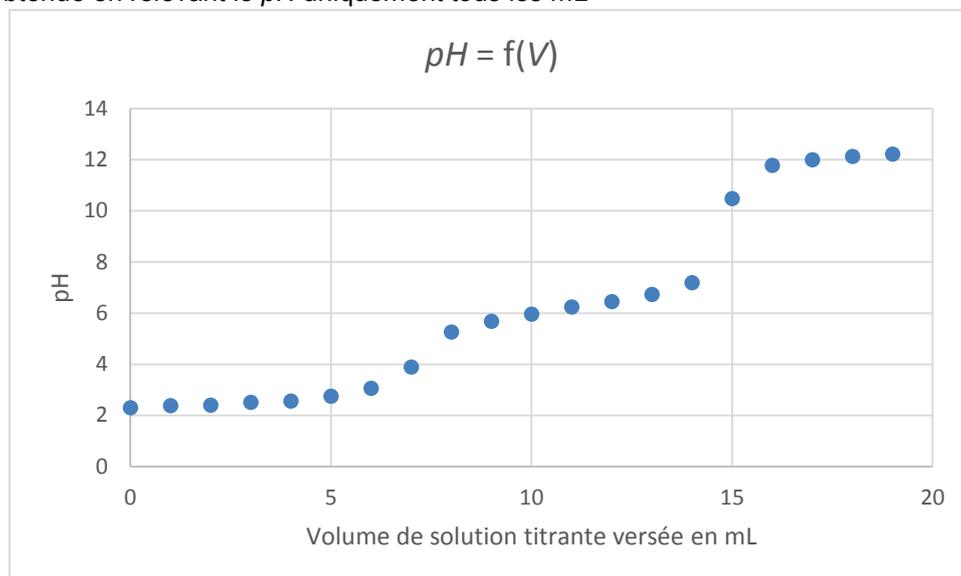
V	0	1	2	3	4	5	5,5	6
pH	2,3	2,38	2,40	2,51	2,56	2,75	2,85	3,06
V	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
pH	3,38	3,89	4,68	5,26	5,50	5,68	5,81	5,96
V	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14
pH	6,11	6,24	6,32	6,45	6,61	6,73	6,94	7,19
V	14,5	15	16	17	18	19		
pH	8,80	10,48	11,78	12	12,13	12,22		

Solution totale

Courbe obtenue en resserrant les valeurs au voisinage des sauts de pH



Courbe obtenue en relevant le pH uniquement tous les mL



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

Les compétences **VALIDER** et **ANALYSER** sont mobilisées et évaluées dans cette partie.

Attention, il est impératif de remarquer que la compétence ANALYSER est affectée d'un fort coefficient.

Le critère retenu pour l'évaluation de la compétence **VALIDER** est le suivant :

- exploiter et interpréter des observations, des mesures.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie que :

- le candidat compare les données des documents 1 et 2 avec les résultats expérimentaux afin de conclure sur la nature de l'acide présent dans le flacon.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier de lui-même. Ensuite, l'examineur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle. Enfin, si le candidat ne parvient toujours pas à progresser dans sa tâche, l'examineur peut lui apporter une solution totale.

Exemples de solutions partielles pour la compétence VALIDER**Solution partielle 1**

Il faut tenir compte des documents fournis et indiquer que l'acide présent dans la solution est l'acide maléique.

Solution partielle 2

Le flacon doit contenir de l'acide fumarique pour être utilisé dans le traitement du psoriasis.

Exemple de solution totale pour la compétence VALIDER à destination de l'examineur

La solution totale correspondant à la dernière compétence évaluée est donnée à titre d'information et ne doit pas être fournie au candidat.

Solution totale :

Le laboratoire dispose d'une solution d'acide maléique et non d'acide fumarique, dans la mesure où la courbe du titrage pH-métrique comporte deux sauts de pH. Il n'est donc pas possible de traiter le psoriasis avec l'acide disponible au laboratoire.

Les critères retenus pour l'évaluation de la compétence **ANALYSER** sont les suivants :

- proposer une stratégie pour répondre à la problématique ;
- concevoir un protocole.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie :

- que le candidat propose d'utiliser la différence de solubilité des deux acides pour les identifier ;
- qu'il suggère d'utiliser un banc Köfler pour mesurer la température de fusion.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à se rectifier de lui-même. Ensuite, l'examineur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle. Enfin, si le candidat ne parvient toujours pas à progresser dans sa tâche, l'examineur peut lui apporter une solution totale.

Exemples de solutions partielles pour la compétence ANALYSER**Solution partielle 1**

Avec quel dispositif expérimental est-il possible de mesurer la température de fusion ?

Solution partielle 2

Utiliser la différence de solubilité des deux acides.

Solution partielle 3

Il faut choisir une masse de solide pouvant se dissoudre dans un volume V fixé s'il s'agit de l'acide maléique, mais qu'il n'est pas possible de dissoudre entièrement s'il s'agit de l'acide fumarique.

Exemple de solution totale pour la compétence ANALYSER à destination de l'examineur

La solution totale correspondant à la dernière compétence évaluée est donnée à titre d'information et ne doit pas être fournie au candidat.

Solution totale

Une première méthode consiste à déterminer la température de fusion de l'acide sous forme de poudre à l'aide d'un banc Köfler.

Une deuxième méthode consiste à utiliser la différence de solubilité des deux acides, en suivant le protocole suivant :

- Peser 10 g d'acide sous forme de poudre.
- Le verser dans une bécher contenant 100 mL d'eau prélevée à l'aide d'une éprouvette graduée.

Si l'intégralité du solide se dissout, alors l'acide est de l'acide maléique. Sinon, si des résidus solides restent en suspension en solution, il s'agit d'acide fumarique.