

IIIb. 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 de la calculatrice est 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 forme de sucre vanillé ou encore sous forme d'extrait de vanille.

Le flacon d'extrait de vanille dont on dispose porte l'indication « arôme de vanille ». Dans un tel flacon, la teneur minimale en vanilline est de 0,2 % en masse, soit 2 g de vanilline pour 1 kg de produit.

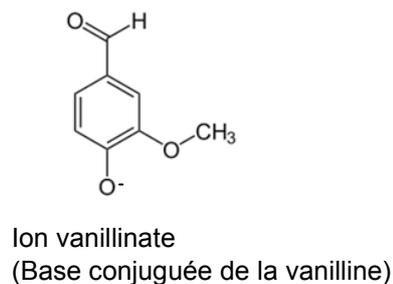
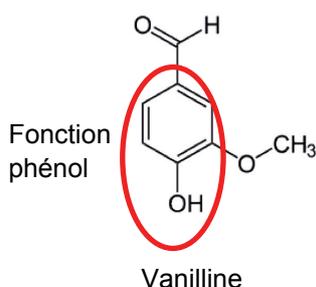


Le but de cette épreuve est de vérifier que le flacon d'extrait de Vanille mis à disposition respecte bien la teneur minimale autorisée en vanilline.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT**Document 1 : Quelques données physico-chimiques de la vanilline**

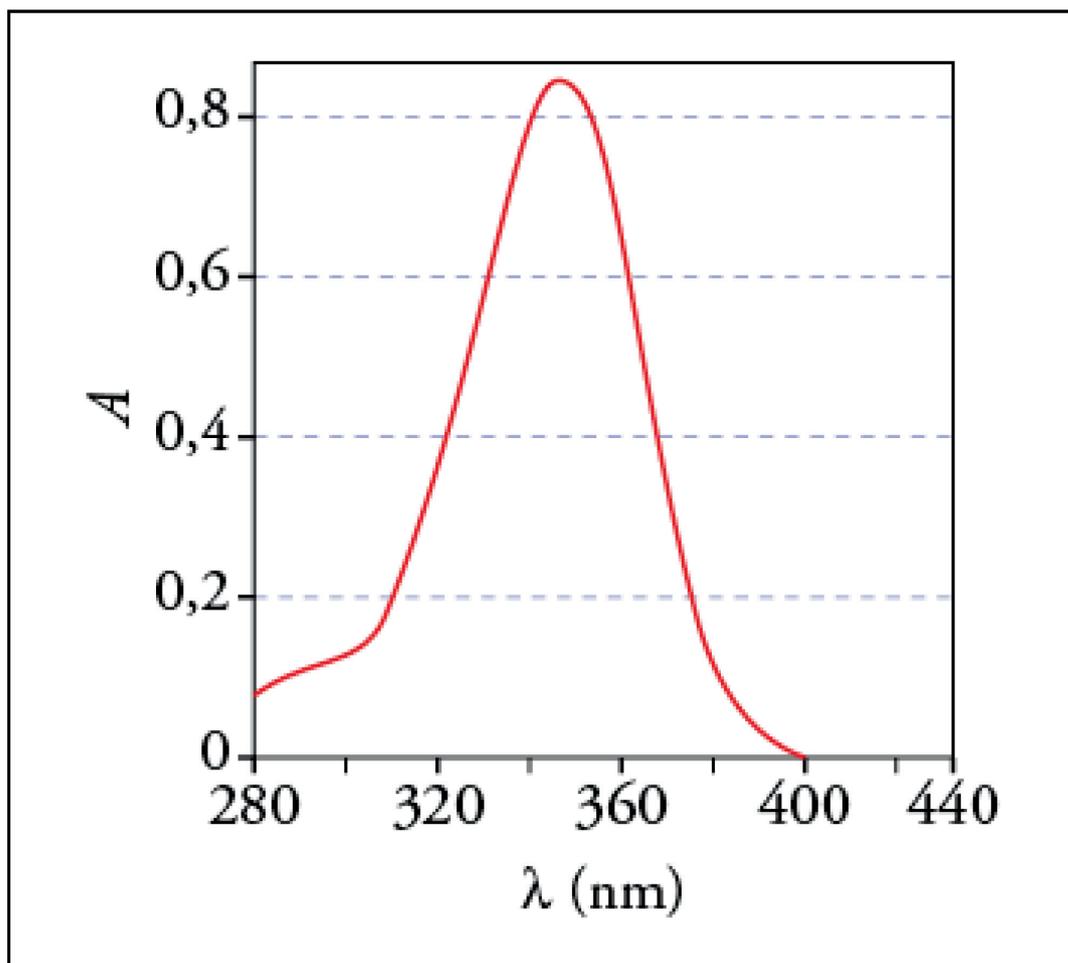
La vanilline possède une fonction phénol à l'origine du caractère acide de cette molécule. Sa base conjuguée est l'ion vanillinate.

pKa du couple acido-basique vanilline/ion vanillinate : 7,40



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 2 : 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 3 : Loi de Beer-Lambert

Selon la loi de Beer-Lambert, si une seule espèce chimique absorbe à la longueur d'onde sur laquelle est réglé 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.

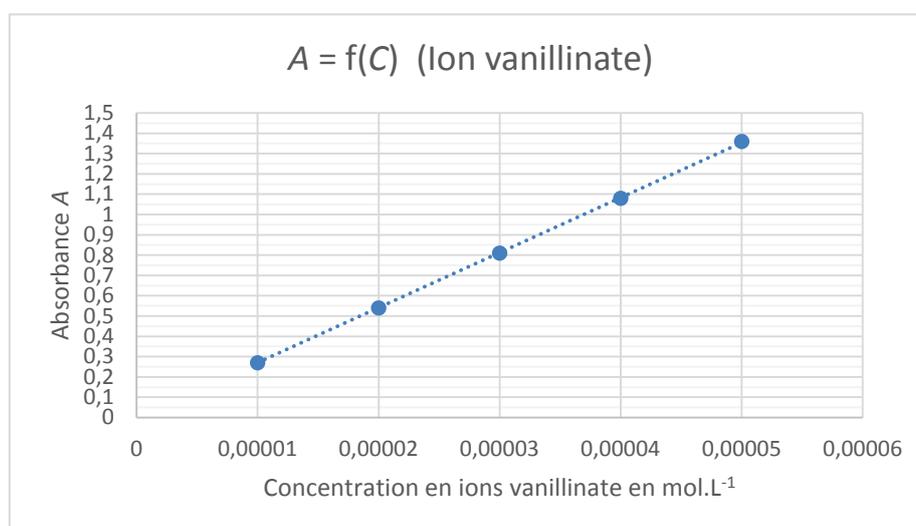
L'absorbance A est alors donnée par la relation suivante :

$$A = k.C$$

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 mol.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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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.



Matériel mis à disposition du candidat

- un flacon de 20 mL d'extrait de vanille liquide provenant d'un flacon « Arôme Vanille »
- une fiole jaugée de 250,0 mL et un bouchon
- une fiole jaugée de 50,0 mL et un bouchon
- un flacon étiqueté de 100 mL de « solvant extracteur »
- un flacon de 250 mL de solution de chlorure de sodium saturée
- un flacon de 500 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- une ampoule à décanter sur un support
- deux béchers de 50 mL
- quatre béchers de 100 mL
- une pipette jaugée de 5,0 mL et une propipette
- une pipette pasteur
- une pissette d'eau distillée
- une éprouvette graduée de 10 mL
- deux éprouvettes graduées de 50 mL
- quatre pipettes simples
- un spectrophotomètre sur la paillasse professeur avec des cuves
- des feutres marqueurs
- des gants
- des lunettes
- un flacon de récupération étiqueté « solvants organiques »

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

Afin de vérifier que l'extrait de vanille commercial à disposition respecte la norme concernant la teneur minimale autorisée en vanilline, il est possible de doser celle-ci sous sa forme basique par spectrophotométrie. Mais, pour cela, il faut au préalable extraire la vanilline de la solution commerciale et la transformer en ions vanillinate grâce à l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium.

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

À l'aide du document 2, 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.

.....

.....

.....

.....

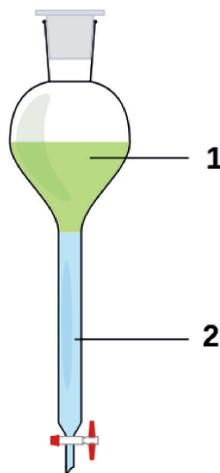
.....

.....

.....

.....

Porter une légende sur le schéma ci-dessous de l'ampoule à décanter en précisant les positions et la nature des phases organique et aqueuse. Justifier les réponses.



.....

.....

.....

.....

APPEL n°1		
	<p>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</p>	

Mettre en œuvre l'extraction en suivant le protocole suivant :

- 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et agiter pour homogénéiser. La solution obtenue sera la solution notée S_v .

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 que l'on remplit alors avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en complétant 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	

2. Dosage de la vanilline (20 minutes conseillées)

A l'aide des documents 2 et 3, proposer une méthode spectrophotométrique permettant de déterminer la valeur de la concentration de la solution S_d en ions vanillinate.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....
.....
.....

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

Sachant que la quantité de matière d'ions vanillinate contenus dans les 250 mL de solution Sv correspond à la quantité de matière de vanilline contenue dans 1,0 mL d'extrait de vanille, il est possible de montrer que le pourcentage massique en vanilline de la solution commerciale est relié à la concentration molaire en ions vanillinate Cv par la relation :

$$\%m = \frac{100 \times 0,250 \times 152 \times C_v}{1,10}, \text{ sachant que la masse de 100 mL de vanille liquide est de 110 g.}$$

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

.....
.....
.....
.....
.....

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

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

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

1. Extraction de la vanilline (30 minutes conseillées)

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

Les compétences ANALYSER et RÉALISER sont mobilisées et évaluées dans la partie 2. L'examineur attend que les différentes tâches associées à ces parties soient réalisées avant d'associer un niveau à ces compétences.

Attention, il est impératif de remarquer que les compétences ANALYSER et RÉALISER sont affectées d'un fort coefficient.

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 :

- choisir, concevoir ou justifier un protocole ;
- proposer une stratégie pour répondre à une problématique donnée.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur observe en continu le travail expérimental du candidat et vérifie, au cours de l'appel n°1 :

- que le candidat choisit le bon solvant extracteur ;
- et qu'il a bien complété le schéma de l'ampoule à décanter.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier par lui-même ses erreurs. 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**

Identifier le solvant initial.

Solution partielle 2

Le solvant extracteur doit être non miscible avec le solvant initial.

Solution partielle 3

Il faut choisir le solvant extracteur dans lequel l'espèce à extraire est la plus soluble.

Solution partielle 4

La position des phases organique et aqueuse dépend de la densité du solvant extracteur par rapport à l'eau.

Solution partielle 5

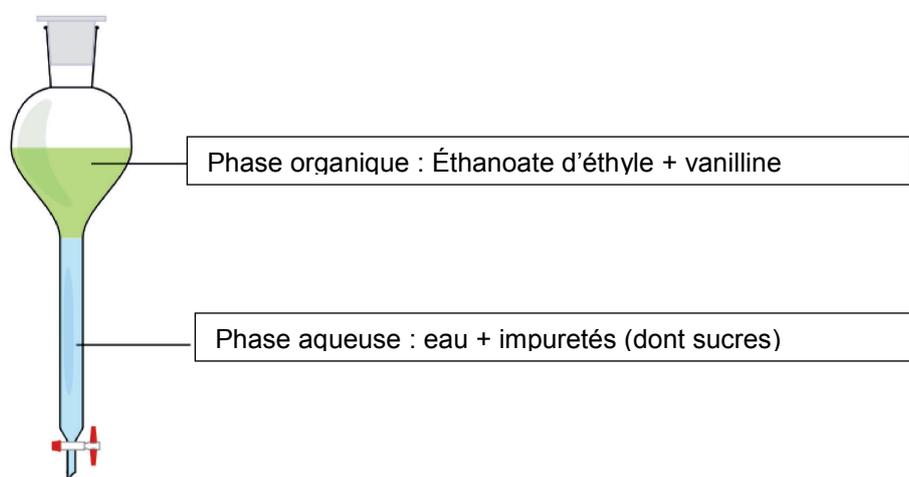
La phase organique contient toutes les espèces chimiques plus solubles dans le solvant extracteur que dans l'eau.

Exemples de solutions totales pour la compétence ANALYSER à destination de l'examineur**Solution totale 1**

La vanilline est en solution aqueuse avec d'autres espèces dans le flacon d'extrait de vanille. Pour extraire la vanilline (et se débarrasser notamment du sucre), il est nécessaire de choisir un solvant extracteur non miscible avec l'eau dans lequel la vanilline est le plus soluble, à savoir l'éthanoate d'éthyle.

Solution totale 2

La densité de l'éthanoate d'éthyle est plus faible que celle de l'eau, de sorte que la phase organique est située au-dessus de la phase aqueuse. Comme la vanilline est bien plus soluble dans l'éthanoate d'éthyle que dans l'eau, la vanilline est très majoritairement contenue dans la phase organique, qui est donc la phase qui nous intéresse.



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

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

Pour évaluer cette compétence, l'examineur observe tout d'abord en continu le travail expérimental du candidat et vérifie que le candidat :

- utilise une éprouvette graduée pour prélever la solution saturée de chlorure de sodium, le solvant extracteur et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- utilise une pipette jaugée pour le prélèvement de $1,0 \text{ mL}$ d'extrait de vanille ;
- manipule correctement l'ampoule à décanter :
 - Après agitation, il dégaze, puis laisse décanter.
 - Il sépare correctement les phases aqueuse et organique en n'oubliant pas d'enlever le bouchon.

Puis, lors de l'**appel n°2**, il **vérifie** qu'au cours de la dilution le candidat :

- Prélève à partir d'un bécher le volume de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée en respectant les traits de jauge ;
- Remplit la fiole jaugée aux trois-quarts et agite avant de compléter jusqu'au trait de jauge ;
- Choisit bien, comme solvant, la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et non de l'eau distillée.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier par lui-même ses erreurs. 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 est inutile de choisir une verrerie de précision pour le prélèvement de la solution de chlorure de sodium, du solvant d'extraction, ou encore de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Solution partielle 2

Le but étant de déterminer la teneur en vanilline de l'extrait de vanille liquide, les 1,0 mL doivent être prélevés avec une verrerie de précision.

Solution partielle 3

Ne pas oublier de dégazer après agitation.

Solution partielle 4

Pour séparer les phases aqueuse et organique, il ne faut pas oublier de bien laisser décanter et d'enlever le bouchon de l'ampoule à décanter.

Solution partielle 5

Prélever le volume de solution S_v depuis un bécher pour éviter les risques de pollution de la solution mère.

Solution partielle 6

Effectuer le remplissage de la fiole jaugée avec le solvant en deux fois et d'agiter à chaque fois.

Exemple de solution totale pour la compétence RÉALISER**Solution totale (pour la dilution)**

Pour diluer la solution S_v 10 fois, le protocole à suivre est le suivant :

- placer un peu de solution S_v dans un bécher de prélèvement ;
- à l'aide d'une pipette jaugée, prélever 5,0 mL de solution S_v ;
- les transvaser dans une fiole jaugée de 50,0 mL ;
- compléter, aux trois-quarts, avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qui servira de solvant ;
- boucher la fiole et agiter ;
- compléter, jusqu'au trait de jauge, avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- boucher et agiter.

2. Dosage de la vanilline (20 minutes conseillées)

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

Attention, il est impératif de remarquer que les compétences ANALYSER et RÉALISER sont affectées d'un fort coefficient.

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

- concevoir un protocole expérimental.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie, au cours de l'**appel n°3**, le protocole proposé par le candidat. Il vérifie notamment que le candidat :

- Propose de régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde de 346 nm correspondant au maximum d'absorbance des ions vanillinate.
- Indique la nécessité de faire un blanc avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Suggère d'utiliser la droite d'étalonnage reliant l'absorbance A à la concentration molaire c en ions vanillinate et de déterminer la concentration en ions vanillinate de la solution S_d par une lecture graphique.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier par lui-même ses erreurs. 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**

Utiliser la droite d'étalonnage du document n°3.

Solution partielle 2

Indiquer la longueur d'onde sur laquelle le spectrophotomètre doit être réglé (document n°1).

Solution partielle 3

Indiquer le solvant à utiliser pour réaliser le blanc avant toute mesure d'absorbance.

Solution partielle 4

Dans la gamme de concentration des solutions diluées, l'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire en ions vanillinate.

Exemple de solution totale pour la compétence ANALYSER**Solution totale**

Dans la gamme de concentration des solutions diluées et de la solution S_d , l'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire en ions vanillinate. Il est donc possible de réaliser un dosage spectrophotométrique par étalonnage, basé sur la loi de Beer-Lambert, pour déterminer la valeur de la concentration molaire en ions vanillinate de la solution S_d .

Pour cela :

- régler le spectrophotomètre sur 346 nm, correspondant au maximum d'absorbance des ions vanillinate (sensibilité maximale du spectrophotomètre) ;
- réaliser un blanc en remplissant une cuve de solution de aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- mesurer l'absorbance de la solution S_d à 346 nm, en plaçant un peu de solution dans une cuve ;
- reporter la valeur de l'absorbance sur l'axe des ordonnées de la droite d'étalonnage du document n°3 : la valeur de la concentration molaire de la solution S_d en ions vanillinate correspond à l'abscisse du point de la droite d'étalonnage ayant pour ordonnée la valeur de l'absorbance mesurée.

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

- évoluer avec aisance dans l'environnement du laboratoire ;
- suivre un protocole ;
- effectuer des mesures avec précision ;
- reporter un point sur une courbe ou dans un tableau ;
- faire un calcul simple.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie, en continu, que le candidat :

- Réalise correctement le blanc avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Règle correctement la longueur d'onde de travail.
- Place correctement la cuve dans le spectrophotomètre.
- Place la valeur de l'absorbance sur l'axe des ordonnées avec le plus de précision possible.

- Lit correctement et le plus précisément possible la valeur de l'abscisse du point de la droite d'étalonnage ayant pour ordonnée la valeur de l'absorbance mesurée.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener à rectifier par lui-même ses erreurs. 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

Faire attention à la position de la cuve dans le spectrophotomètre.

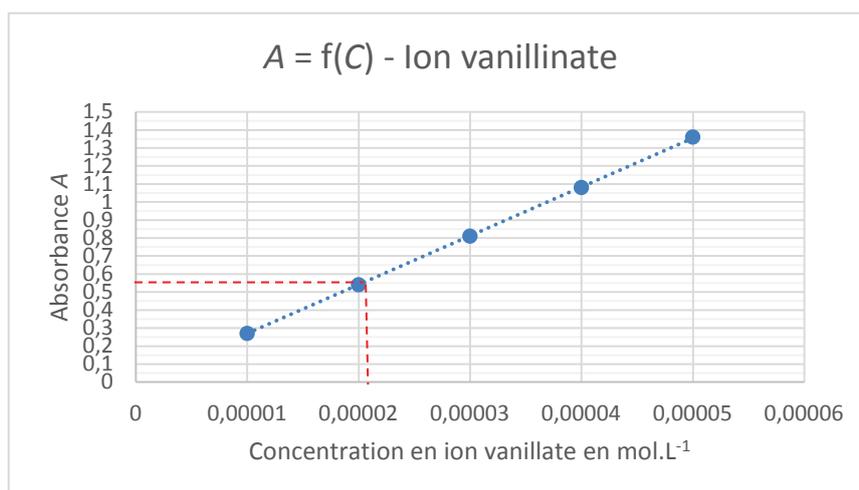
Solution partielle 2

L'examineur donne la valeur de l'absorbance de la solution diluée S_d .

Exemple de solution totale pour la compétence RÉALISER

Solution totale

L'absorbance de la solution diluée S_d est de 0,559. La concentration en ion vanillinate de la solution S_d correspond à l'abscisse de la courbe d'étalonnage ayant pour ordonnée 0,559.



Par lecture graphique :

$$C_d = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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

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

- exploiter et interpréter des observations, des mesures ;
- valider ou infirmer une information, une propriété... ;
- analyser des résultats de façon critique.

Pour évaluer cette compétence, l'examineur vérifie, en continu ou en fin d'épreuve, que le candidat :

- A correctement exploité la relation reliant la teneur massique en vanilline et la concentration molaire en ions vanillinate.
- Indique l'existence d'éventuelles pertes au cours des étapes d'extraction, qui pourrait réduire la valeur de la teneur massique.
- Précise si le critère concernant la teneur en vanilline est ou non respecté.

Si nécessaire, l'examineur intervient d'abord de façon ponctuelle et sous forme de questions pour guider le candidat ou l'amener se rectifier par lui-même ses erreurs. 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**

La solution S_v est 10 fois plus concentrée que la solution S_d en ions vanillinate.

Solution partielle 2

Les étapes d'extraction correspondent à des étapes de perte de matière.

Solution partielle 3

Comme le précise le document 3, 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.

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 l'évaluateur à titre d'information et ne doit pas être fournie au candidat.

Solution totale

Par lecture graphique, la concentration molaire en ions vanillinate de la solution S_d est de

$$C_d = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La solution S_d est le résultat d'une dilution par 10 de la solution S_v , de sorte que la concentration en ions vanillinate de la solution S_v est de :

$$C_v = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pourcentage massique de vanilline est donc de :

$$\%m = \frac{100 \times 0,250 \times 152 \times 2,1 \times 10^{-4}}{1,10} = 0,7\%$$

Cette valeur est largement supérieure à celle recommandée par la norme officielle, le nom arôme de vanille peut être utilisé par le fabricant.

La valeur qui a été trouvée pour la concentration molaire en vanilline est sans doute légèrement inférieure à la valeur réelle, dans la mesure où une partie de la vanilline est sans doute perdue au cours des différentes étapes d'extraction.