

IIIb. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **trois** 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'allantoïne est un composé chimique d'origine naturelle - végétale ou animale. On la trouve en particulier dans l'urine de veau, la bave d'escargot ou les racines d'une plante vivace, la grande consoude. Connue pour ses propriétés adoucissantes, apaisantes et cicatrisantes, l'allantoïne est très utilisée dans les industries pharmaceutiques et cosmétologiques pour la fabrication de pommades ou de crèmes. Elle peut être obtenue par synthèse au laboratoire, en faisant réagir de l'urée et de l'acide glyoxylique.

Le but de cette épreuve est de contrôler la qualité d'un échantillon d'allantoïne brute obtenu après une synthèse effectuée au laboratoire. Pour cela, on évaluera le degré de pureté de l'échantillon, c'est-à-dire le pourcentage en masse d'allantoïne pure qu'il contient.

DOCUMENTS MIS A DISPOSITION DU CANDIDAT**Matériel mis à disposition**

- un ordinateur équipé d'un logiciel tableur-grapheur (avec sa notice d'utilisation)
- une coupelle contenant 3 g environ d'allantoïne brute recouverte d'un film protecteur
- de l'eau chaude
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$
- une pissette d'eau distillée
- des gants et des lunettes de sécurité
- un bécher de 250 mL
- trois béchers de 100 mL
- du papier absorbant
- une fiole jaugée de 50,0 mL avec un bouchon
- un agitateur magnétique
- un barreau aimanté
- une spatule
- une coupelle de pesée
- une burette graduée
- un pH-mètre étalonné
- du papier Joseph
- un marqueur pour la verrerie
- un torchon ou une pince en bois pour manipuler la verrerie chaude
- un entonnoir
- un support pour électrode
- un thermomètre
- une balance de précision

Données sur l'allantoïne

L'allantoïne est un monoacide qui sera noté HA par la suite. Sa masse molaire moléculaire est $M = 158,12 \text{ g.mol}^{-1}$. Le titrage de l'allantoïne peut être réalisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$), selon l'équation support : $\text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

solubilité de l'allantoïne dans l'eau bouillante : 150 g.L^{-1} ;

solubilité de l'allantoïne dans l'eau à 75°C : 40 g.L^{-1} ;

solubilité de l'allantoïne dans l'eau froide : 5 g.L^{-1} ;



température de fusion de l'allantoïne : 230°C ;

pK_a du couple acide-base de l'allantoïne : $pK_a (\text{AH} / \text{A}^-) = 8,48$.

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Préparation du dispositif expérimental de titrage (20 minutes conseillées)**

Préparer une solution aqueuse d'allantoïne de 50,0 mL par dissolution, dans de l'eau chaude, de 1,00 g d'allantoïne brute issue de la synthèse.

Préparer le dispositif expérimental permettant de mettre en oeuvre le titrage pHmétrique de 50,0 mL d'une solution d'allantoïne par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.



APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter le dispositif expérimental avant de débuter le titrage ou en cas de difficulté	

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

Attendre que la température de la solution aqueuse d'allantoïne préparée soit égale à 40°C environ, puis commencer le titrage.

La valeur du volume équivalent est comprise entre mL et mL.

Tracer la courbe $pH = f(V)$.

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter la courbe représentant le pH en fonction du volume de base ajouté ou en cas de difficulté	

3. Détermination du degré de pureté de l'allantoïne brute synthétisée (20 minutes conseillées)

3.1. Identifier des sources possibles d'incertitudes sur la valeur estimée du volume équivalent V_e , lors de la préparation de la solution et lors du dosage.

.....

.....

.....

3.2. En considérant les incertitudes comme négligeables, le degré de pureté peut être liée au volume équivalent par la relation :

$$p = 7906 \cdot V_e \quad \text{avec le volume } V_e \text{ exprimé en litres}$$

À partir des résultats expérimentaux, estimer le degré de pureté en allantoïne du solide obtenu après la synthèse effectuée au laboratoire.

.....

.....



.....

3.3. Quelle étape supplémentaire faudrait-il éventuellement mettre en œuvre avant de commercialiser l'allantoïne synthétisée au laboratoire ?

.....

.....

.....

APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

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

1. Préparation du dispositif expérimental de titrage (20 minutes conseillées)

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

La compétence RÉALISER est aussi mobilisée et évaluée dans la partie 2. L'examinateur attend que les différentes tâches associées de ces parties soient réalisées avant d'associer un niveau à cette compétence.

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

- choisir, concevoir ou justifier un protocole / dispositif expérimental.

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

- le candidat a convenablement choisi le matériel permettant de procéder à la dissolution de 1,00 g d'allantoïne brute dans l'eau chaude (fiole jaugée de 50,0 mL, bécher, entonnoir, balance) ;
- le candidat a éventuellement introduit le barreau aimanté dans la fiole jaugée pour aider la dissolution totale une fois la solution préparée ;
- le candidat a convenablement choisi le matériel permettant de titrer la solution, en identifiant la solution titrante et la solution titrée.

Si nécessaire, l'examinateur 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'examinateur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle. Enfin, si le candidat ne parvient toujours pas à progresser dans sa tâche, l'examinateur peut lui apporter une solution totale.

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

L'examinateur précise au candidat que la dissolution doit se faire dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Un barreau aimanté peut être utilisé pour parfaire la dissolution.

Solution partielle 2

L'examinateur précise qu'il convient d'utiliser une burette graduée, un agitateur magnétique, un barreau aimanté, un pH-mètre, éventuellement des supports de fixation.

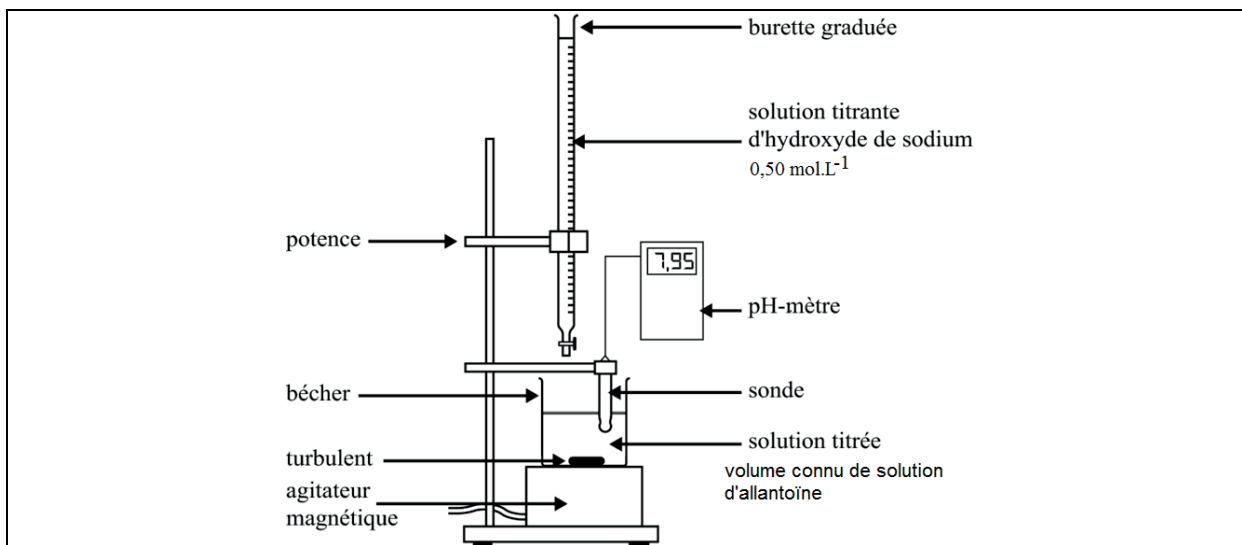
Solution partielle 3

L'examinateur indique au candidat quelle est la solution titrante et/ou quelle est la solution titrée.

Remarque : Pour dissoudre totalement l'allantoïne, le candidat peut agiter la solution après avoir mis un bouchon sur la fiole jaugée. Dans ce cas, les incertitudes par pertes de solution au niveau des parois et du bouchon devront être évoquées dans le 3.1.

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

Il s'agit tout d'abord d'introduire un peu d'eau chaude dans la fiole jaugée puis, en s'aidant de l'entonnoir, d'y ajouter 1,00 g d'allantoïne brute. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau chaude. Un barreau aimanté est ensuite inséré dans la fiole jaugée posée sur l'agitateur magnétique. L'agitation permet la dissolution. Cette solution est versée dans un bécher sec pour le titrage. Le montage à préparer pour réaliser le titrage est le suivant :



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

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

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

- Le candidat a prélevé correctement 1,00 g de l'allantoïne.
- Le candidat a convenablement préparé la solution aqueuse d'allantoïne par dissolution.
- Le candidat a convenablement préparé le dispositif expérimental permettant de réaliser le titrage de la solution.

Exemples de solutions partielles pour la compétence **RÉALISER**

Solution partielle 1

L'examineur indique au candidat qu'il doit tarer la balance et prélever 1,00g de l'allantoïne.

Solution partielle 2

L'examineur fournit au candidat une autre coupelle contenant 3 g d'allantoïne brute, dans le cas où il en aurait renversé, ou autre maladresse ou erreur.

Solution partielle 3

L'examineur rappelle au candidat qu'il doit rincer la sonde du pH-mètre et la sécher avec du papier Joseph. De même, le candidat doit rincer la burette avec la solution titrante.

Solution partielle 4

L'examineur ajuste le montage, positionne convenablement ses éléments, retire une éventuelle bulle présente dans la burette graduée, attire l'attention du candidat sur le niveau de liquide dans la burette, etc.

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

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

La compétence **RÉALISER est aussi mobilisée et évaluée dans la partie 1. L'examineur attend que les différentes tâches associées de ces parties soient réalisées avant d'associer un niveau à cette compétence.**

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 ;
- respecter les règles de sécurité ;
- utiliser l'outil informatique (tableur- grapheur) de manière adaptée ;
- organiser son poste de travail.

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

- la manipulation correcte de la burette ;
- le relevé des valeurs de pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée.
- Le tracé de la courbe $pH = f(V)$

Lors de l'**appel n°2**, l'examineur contrôle la courbe.

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 RÉALISER

Solution partielle 1

L'examineur rappelle au candidat qu'il doit relever les valeurs du pH en fonction des valeurs du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

Solution partielle 2

L'examineur demande au candidat de ralentir la descente de burette au voisinage de l'équivalence (cf. valeurs du volume précisées dans l'énoncé).

Solution partielle 3

L'examineur règle l'agitation à un niveau convenable.

Solution partielle 4

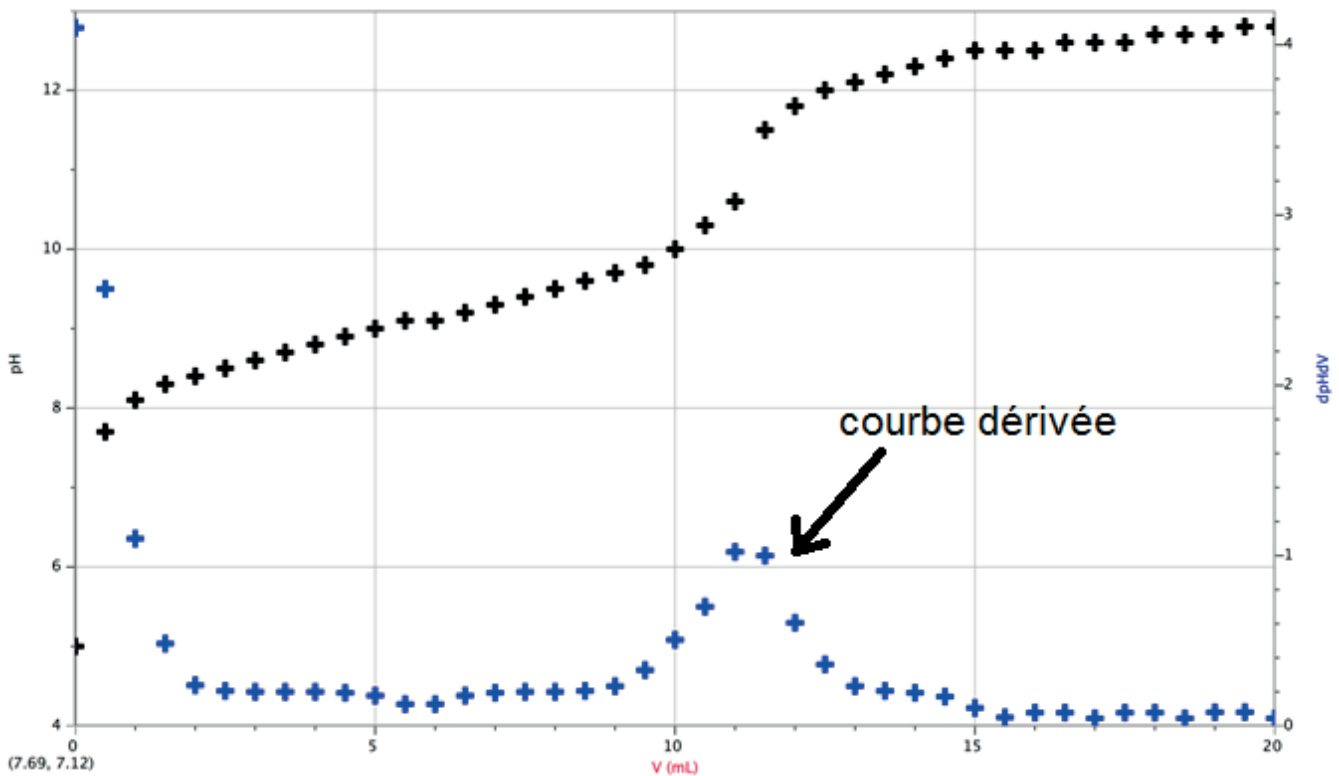
Utiliser un tableur grapheur pour tracer la courbe $pH = f(V)$.

Exemple de solution totale pour la compétence RÉALISER

Exemples de mesures réalisées dans les mêmes conditions :

pH	$V_{\text{hydroxyde de sodium}}(\text{mL})$
5,0	0,0
7,7	0,5
8,1	1,0
8,3	1,5
8,4	2,0
8,5	2,5
8,6	3,0
8,7	3,5
8,8	4,0
8,9	4,5
9,0	5,0
9,1	5,5
9,1	6,0
9,2	6,5
9,3	7,0
9,4	7,5
9,5	8,0
9,6	8,5
9,7	9,0
9,8	9,5
10,0	10,0

pH	$V_{\text{hydroxyde de sodium}}(\text{mL})$
10,3	10,5
10,6	11,0
11,5	11,5
11,8	12,0
12,0	12,5
12,1	13,0
12,2	13,5
12,3	14,0
12,4	14,5
12,5	15,0
12,5	15,5
12,5	16,0
12,6	16,5
12,6	17,0
12,6	17,5
12,7	18,0
12,7	18,5
12,7	19,0
12,8	19,5
12,8	20,0



3. Détermination du degré de pureté de l'allantoïne brute synthétisée (20 minutes conseillées)

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

Attention, il est impératif de remarquer que la compétence VALIDER est affectée d'un fort coefficient. L'examinateur 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 **VALIDER** sont les suivants :

- exploiter et interpréter des observations, des mesures ;
- analyser les résultats de façon critique.

Pour évaluer cette compétence, l'examinateur observe en continu le travail du candidat et vérifie qu'il :

- identifie des sources possibles d'incertitudes sur la valeur estimée du volume équivalent ;
- détermine la valeur du volume équivalent (méthode de la dérivée ou des tangentes) ;
- estime le degré de pureté de l'échantillon ;
- indique l'étape supplémentaire à envisager afin de commercialiser l'allantoïne synthétisée au laboratoire.

Si nécessaire, l'examinateur 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'examinateur peut intervenir pour apporter au candidat une solution partielle.

Exemples de solutions partielles pour la compétence VALIDER

Solution partielle 1

Les pertes de volume de solution lors du transfert de la fiole vers le bécher (paroi et bouchon) peuvent influencer sur la valeur du volume équivalent.

Solution partielle 2

La dissolution peut ne pas être totale et donc occasionner une incertitude sur la valeur du volume à l'équivalence.

Solution partielle 3

Il faut déterminer la valeur du volume équivalent à partir de la courbe $pH = f(V)$ par la méthode appropriée (méthode des tangentes, de la dérivée).

Solution partielle 4

Il faut calculer le degré de pureté en allantoiné en divisant la valeur de la masse d'allantoiné déterminée par le titrage, par la valeur de la masse de produit brut introduite initialement dans le bécher.

Solution partielle 5

Si le degré de pureté est nettement inférieur à 100 %, l'allantoiné n'est pas pur. Il faut imaginer une étape supplémentaire avant de commercialiser l'allantoiné synthétisé au laboratoire.

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

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

Solution totale

Les incertitudes peuvent provenir :

- des pertes de solution lors du transfert de la solution ou sur le bouchon ;
- d'une dissolution du solide qui n'est que partielle ;
- des pertes de solution par évaporation ;
- des erreurs de lecture des volumes lors du dosage ;
- d'une mauvaise détermination du volume équivalent.

On trouve par exemple $V_{\text{Hydroxyde de sodium}} = 11,2 \text{ mL}$

$$p = 7906 \times 11,2 \times 10^{-3} = 88 \%$$

Le solide contenant l'allantoiné n'est donc pas pur. Il faut donc compléter le protocole de synthèse avec une étape de **purification ou recristallisation**.