

BACCALAURÉAT SÉRIE S**Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE
Évaluation des Compétences Expérimentales**

Ce sujet fait partie de la banque nationale de sujets dans laquelle les sujets d'une session sont tirés au sort.

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. Étude du procédé (10 minutes conseillées).....	8
2. Mise en œuvre du protocole expérimental (30 minutes conseillées).....	8
3. Bilan (20 minutes conseillées)	9

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"> analyser des documents de façon critique ; mettre en œuvre des étapes d'une synthèse (neutralisation, lavage, séchage...) ; peser le produit formé, calculer un coefficient et rédiger un paragraphe argumenté sur le respect des principes de la chimie verte.
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> Réaliser (REA) : coefficient 3 Valider (VAL) : coefficient 2 Communiquer (COM) : coefficient 1
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. Sur le poste de travail sont disposés des lunettes et des gants de protection. Les deux flacons de récupération sont mis à disposition du candidat. <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <p>Préparer, en suivant le protocole du document 3 de la page 5 :</p> <ul style="list-style-type: none"> un mélange réactionnel obtenu après 15 minutes d'agitation dans un erlenmeyer étiqueté « mélange réactionnel après étape 2 » ; la phase organique finale obtenue après l'étape 4 (contenant le sulfate de magnésium anhydre) dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « phase organique finale après l'étape 4 » (un flacon de secours par poste). <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> faire l'appoint des différentes solutions ; donner un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « mélange réactionnel après étape 1 » ; replacer un flacon de sulfate de magnésium anhydre sur le poste de travail.
Déroulement de l'épreuve Gestion des différents appels	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> mettre en œuvre les différentes étapes du protocole (30 minutes) ; analyser des résultats et des documents de façon critique (20 minutes) ; rédiger une synthèse argumentée (10 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 1, l'évaluateur vérifie la cohérence des propositions du candidat. Lors de l'appel 2, l'évaluateur vérifie que le dégazage est effectué dans des conditions de sécurité adéquates. <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> <ul style="list-style-type: none"> Lors de la préparation, l'utilisation de la hotte est recommandée pour la synthèse de l'ester qui doit se faire avant l'épreuve. Lors de la première étape de la synthèse, le reflux est limité à 15 minutes, même si l'estérification n'est pas menée à son terme. L'acide sulfurique utilisée comme catalyseur peut être remplacé par de l'acide paratoluène sulfonique (APTS) en introduisant une pointe de spatule. <p>Lors de l'évaluation du candidat :</p> <ul style="list-style-type: none"> La première phase aqueuse doit impérativement être collectée avec précaution dans le bidon de recyclage.

II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURSET 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

- mélange réactionnel obtenu après 15 minutes d'agitation dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « mélange réactionnel après étape 2 »
- une pissette d'eau distillée
- 50 mL d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (soit environ 9 % en masse) dans un flacon étiqueté
- 50 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium dans un flacon étiqueté
- 4 g de sulfate de magnésium anhydre dans un flacon étiqueté : « 4 g de sulfate de magnésium anhydre »
- une spatule
- une ampoule à décanter avec son bouchon et un support adapté
- deux entonnoirs à liquide bouchés avec un peu de coton de verre
- deux béchers de 100 mL
- trois éprouvettes graduées de 50 mL
- une éprouvette graduée de 10 mL
- deux pipettes Pasteur avec poire
- une balance au centième de gramme
- une paire de lunettes de sécurité
- des gants
- un bidon de récupération étiqueté : « phase aqueuse »
- un bidon de récupération étiqueté : « phase organique »
- un stylo pour écrire sur le verre

Paillasse professeur

- un flacon d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium
- un pot de sulfate de magnésium anhydre de réserve, une spatule et une balance
- mélange réactionnel obtenu après 15 minutes d'agitation dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « mélange réactionnel après étape 2 » (un flacon de secours par poste)
- phase organique finale obtenue après l'étape 4 (contenant le sulfate de magnésium anhydre) dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « phase organique finale après étape 4 » (un flacon de secours par poste)
- une boîte de gants

Documents mis à disposition des candidats

- quelques grandeurs physicochimiques de molécules organiques mises en jeu
- équation chimique de la réaction étudiée
- les différentes étapes du protocole à mettre en œuvre
- quelques principes de la chimie verte et deux grandeurs associées
- un texte sur l'huile de fusel

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **six** pages 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'usage de calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

CONTEXTE DU SUJET

Un solvant pour vernis à ongles doit respecter deux propriétés indispensables : dissoudre les composants du vernis et permettre un temps de séchage rapide de la formulation finale. Des solvants comme le toluène ou l'acétate d'éthyle ont été utilisés en raison de leur efficacité et de leur faible coût. Malheureusement, ils ne respectent pas de nombreux principes de la chimie verte.

L'acétate d'isoamyle, ou éthanoate de 3-méthylbutane, est un solvant qui donne de bons résultats pour les vernis à ongles. Un étudiant en chimie souhaite réaliser la synthèse de ce solvant en suivant un procédé simple qui s'inscrit dans les principes d'une chimie verte.

Document 1 : Quatre des douze principes de la chimie verte

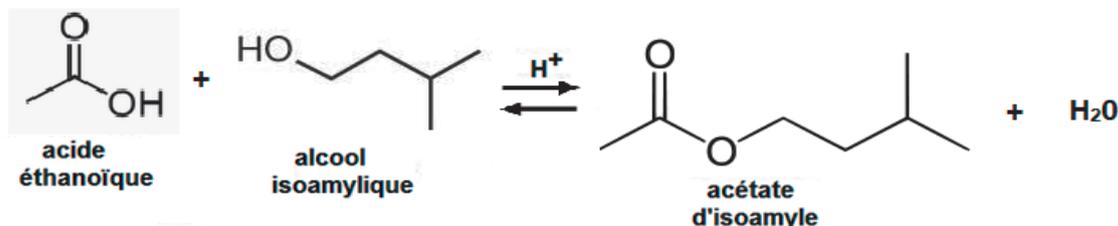
- **Principe n°1 : Prévention**
Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.
- **Principe n°2 : Économie d'atomes**
Mettre en œuvre des méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les atomes entrant dans le processus, ou le plus possible d'entre eux.
- **Principe n°4 : Conception de produits chimiques plus sûrs**
Mettre au point des produits chimiques qui ont les propriétés recherchées tout en étant les moins toxiques possibles.
- **Principe n°7 : Utilisation de ressources renouvelables**
Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

D'après : Paul T. Anastas et John C. Warner, Green chemistry : Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998

Le but de l'épreuve est d'extraire d'un mélange réactionnel l'éthanoate de 3-méthylbutane ou acétate d'isoamyle synthétisé au laboratoire et de déterminer si le l'ensemble du procédé respecte certains principes de la chimie verte.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT**Document 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle**

L'acétate d'isoamyle est obtenu en faisant réagir de l'alcool isoamylique avec de l'acide éthanoïque selon l'équation de la réaction ci-dessous qui conduit à la formation d'eau en plus de l'ester souhaité :

**Document 3 : Protocole de synthèse et d'extraction de l'acétate d'isoamyle**

Le réactif limitant est l'alcool isoamylique pour ce mélange réactionnel considéré.

Étape 1 :

Dans un ballon de 250 mL contenant un volume $V_2 = 10$ mL d'acide éthanoïque et 2 gouttes d'acide sulfurique, introduire un volume $V_1 = 10$ mL d'alcool isoamylique. Ajouter quelques grains de pierre ponce. Adapter le réfrigérant à boules et, après avoir mis en route la circulation d'eau, chauffer à reflux. Maintenir une ébullition douce pendant 15 min.

Étape 2 :

Arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon, d'abord à l'air libre, tout en maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant, puis refroidir extérieurement le ballon dans un bain d'eau froide ou sous un jet d'eau froide.

Étape 3 :

Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, sans pierre ponce, à l'aide d'un entonnoir à liquide bouché avec un peu de coton de verre.

Ajouter environ 40 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Deux phases apparaissent alors.

Agiter, puis laisser décanter.

Éliminer la phase aqueuse inférieure.

Ajouter lentement 40 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$).

Attention au fort dégagement gazeux !

Boucher l'ampoule et agiter en dégazant très régulièrement.

Après décantation, éliminer la phase aqueuse inférieure.

Laver ensuite la phase organique avec 40 mL d'eau distillée.

Éliminer la phase aqueuse inférieure.

Étape 4 :

Recueillir la phase organique dans un bécher sec.

La sécher avec 4 g de sulfate de magnésium anhydre.

Étape 5 :

Filtrer sur coton de verre à l'aide d'un entonnoir le liquide obtenu.

Recueillir le filtrat dans une éprouvette de 10 mL sèche et préalablement pesée.

Déterminer la masse d'ester obtenue.

Document 4 : Données physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu

Nom	Masse molaire	Densité	Température d'ébullition	Solubilité	Pictogrammes de sécurité
Alcool isoamylique	88 g.mol ⁻¹	0,81	131 °C	faible dans l'eau	 
Acide sulfurique	98 g.mol ⁻¹	1,8	335°C	grande dans l'eau	
Ethanoate d'isoamyle	130 g.mol ⁻¹	0,88	141°C	très faible dans l'eau	
Acide éthanoïque	60 g.mol ⁻¹	1,08	118°C	grande dans l'eau	 
Eau	18 g.mol ⁻¹	1,00	100°C		

Complément concernant l'acide éthanoïque à 99 %

Pictogrammes :

Phrases de danger : H226 : Liquide et vapeurs inflammables.

H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.

H318 : Provoque des lésions oculaires graves.

L'utilisation de gants adaptés et de lunettes de protection est donc nécessaire.**Document 5 : Économie d'atomes et efficacité massique de réaction**

- **Utilisation atomique (UA) :**

Pour quantifier l'économie d'atomes, on a introduit une grandeur, l'utilisation atomique *UA*.

Dans le contexte de cette étude, cette grandeur est le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les réactifs :

$$UA = \frac{M(\text{produit recherché})}{\sum_i M_i(\text{réactif})} = \frac{M(\text{ester})}{M(\text{acide}) + M(\text{alcool})}$$

Une valeur de *UA* proche de 1 met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit *UA* = 1.

- **Efficacité massique de réaction : *EMR***

$$EMR = \frac{m(\text{ester obtenu})}{m(\text{acide}) + m(\text{alcool})} \times 100$$

Cette grandeur combine à la fois l'économie d'atomes, la stœchiométrie de la réaction et son rendement.

La valeur de l'*EMR* est souvent plus significative que celle de l'*UA*.

Une valeur d'*EMR* proche de 50% est recherchée. Une valeur inférieure à 30% met en évidence une perte de matière trop importante.

- **Catalyseur et effluents**

La masse de l'acide sulfurique, qui est le catalyseur utilisé ici, est considérée comme trop faible pour intervenir dans les calculs. L'*EMR* ne tient pas compte du rejet d'importants effluents aqueux pollués utilisés pour traiter le milieu réactionnel. Ainsi lors de d'extractions successives, les différentes phases aqueuses doivent être retraitées.

Document 6 : Huile de fusel

L'acétate d'isoamyle peut être préparé à partir d'alcool isoamylique contenu dans l'huile de fusel, co-produit de la fermentation alcoolique, soutiré lors de la distillation du bioéthanol.

En effet, lors du processus de fermentation alcoolique de matière première végétale, différents alcools en plus de l'éthanol se forment. Lors de la distillation du mélange, on recueille en fin de distillation un résidu, mélange d'alcools à l'aspect huileux appelé huile de fusel. En général, il est constitué majoritairement d'alcool isoamylique. La qualité et la quantité d'huile de fusel générée pendant la production de bioéthanol dépendent de la matière première végétale et de la méthode de préparation utilisée pour la fermentation.

Matériel mis à disposition du candidat

- mélange réactionnel obtenu après 15 minutes d'agitation dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « mélange réactionnel après étape 2 »
- une pissette d'eau distillée
- 50 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (soit environ 9 % en masse) dans un flacon étiqueté
- 50 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium dans un flacon étiqueté
- 4 g de sulfate de magnésium anhydre dans un flacon étiqueté : « 4 g de sulfate de magnésium anhydre »
- une spatule
- une ampoule à décanter avec son bouchon et un support adapté
- deux entonnoirs à liquide bouchés avec un peu de coton de verre
- deux béchers de 100 mL
- trois éprouvettes graduées de 50 mL
- une éprouvette graduée de 10 mL
- deux pipettes Pasteur avec poire
- une balance au centième de gramme
- une paire de lunettes de sécurité
- des gants
- un bidon de récupération étiqueté : « phase aqueuse »
- un bidon de récupération étiqueté : « phase organique »
- un stylo pour écrire sur le verre.

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Étude du procédé** (10 minutes conseillées)

À partir des informations disponibles dans les documents 5 et 6 et après avoir calculé l'utilisation atomique de la réaction étudiée, montrer que le procédé de fabrication de l'acétate d'isoamyle est en accord avec les principes n°2 et n°7 de la chimie verte.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter vos résultats ou en cas de difficulté	

2. Mise en œuvre du protocole expérimental (30 minutes conseillées)

Les étapes 1 et 2 du protocole ont été mises en œuvre avant la séance et le mélange réactionnel a été introduit dans un erlenmeyer avec bouchon étiqueté « mélange réactionnel après étape 2 ».

Mettre en œuvre l'étape 3 du protocole expérimental présenté dans le document n°3 à partir du « mélange réactionnel après étape 2 ».

APPEL n°2		
	Appeler le professeur lors de la mise en œuvre de l'étape 3 du protocole expérimental ou en cas de difficulté lors d'une autre étape.	

Mettre ensuite en œuvre les étapes 4 et 5 du protocole expérimental présenté dans le document n°3.

Attention, aucun liquide ne sera jeté à l'évier mais sera récupéré dans les flacons de recyclage.

À l'aide du résultat de la pesée, calculer l'efficacité massique de réaction (*EMR*).

