ANNÉE 2002

ÉPREUVE PRATIQUE

MODE OPÉRATOIRE

****

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 9 feuilles.

Une préparation de la saccharine

INTRODUCTION

La saccharine a été découverte fortuitement en 1878 aux États-Unis par *Imra Remsen* et *Constantin Fahlberg* en travaillant sur l'oxydation de dérivés *ortho* du toluène. La saccharine est un édulcorant intense, c'est-à-dire un additif alimentaire « destiné à améliorer le goût d'un aliment ou d'un médicament, en lui conférant une saveur sucrée, tout en ayant une valeur nutritive faible ou nulle. Elle permet ainsi de remplacer les sucres (saccharose, glucose, fructose, etc.) à pouvoir énergétique élevé[(*)] ». Le pouvoir sucrant de la saccharine est estimé à 300 fois celui du saccharose.

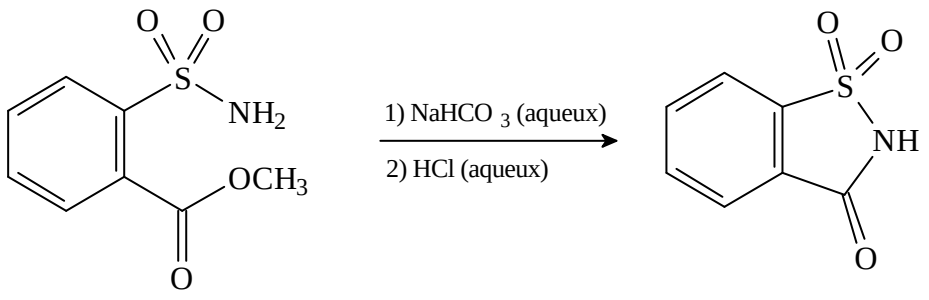
Industriellement la saccharine est synthétisée principalement suivant le procédé original de Remsen et Fahlberg. Cependant dans les années 1950, a été développé aux États-Unis par *Maumee Chemicals and Co* un autre procédé, dit *procédé Maumee*, à partir de l'ester méthylique de l'acide 2-aminobenzoïque (acide anthranilique). Le *procédé Maumee*, utilisé principalement aux USA, conduit à une saccharine considérée comme plus pure.

Le marché mondial de la saccharine est estimé entre 30 000 et 40 000 tonnes par an, dont 20 000 tonnes produites en Chine. Par rapport à d'autres édulcorants, elle a pour elle un faible coût qui se situe autour de 4 à 5 € / kg.

Le mode opératoire qui vous est proposé est une adaptation de la dernière étape du *procédé Maumee*.

PRINCIPE DE LA MANIPULATION

L'objectif de cette manipulation est la transformation du 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle en saccharine, selon le schéma de réaction suivant, en deux transformations successives :



A **X**

La saccharine brute ainsi obtenue est purifiée par la technique de recristallisation. La pureté du composé est déterminée qualitativement par la chromatographie sur couche mince (CCM) et la valeur de la température de fusion du solide obtenu, puis quantitativement par un dosage acide-base.

(*) D'après Encyclopædia Universalis

DONNÉES UTILES

	Formule brute	Masse molaire M / g · mol^{-1}	Température de fusion θ_{fus} / °C
2-Aminosulfonylbenzoate de méthyle	$C_8H_9NO_4S$	215	126 - 128
Saccharine	$C_7H_5NO_3S$	183	228 - 230
Hydrogénocarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84,0	
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,5	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	
Éthanol	C_2H_6O		

La saccharine se comporte comme un mono-acide, engagé dans un couple de pK_A voisin de 2. Sa base conjuguée est l'ion saccharinate.

DONNÉES RELATIVES À LA SOLUBILITÉ DES PRODUITS ET RÉACTIFS

Les données qualitatives sont fournies à la température de 298 K.

2-Aminosulfonylbenzoate de méthyle	Soluble dans le dichlorométhane, dans l'acétone, dans l'éthanol. Insoluble dans l'eau
Saccharine	Soluble dans le dichlorométhane, l'acétone, l'éthanol Solubilité dans l'eau : • à la température de 25 °C : 1 g pour 290 mL d'eau • à la température de 100 °C : 1 g pour 25 mL d'eau
Hydrogénocarbonate de sodium	Soluble dans l'eau
Chlorure d'hydrogène	Très soluble dans l'eau
Hydroxyde de sodium	Très soluble dans l'eau
Éthanol	Miscible à l'eau en toutes proportions

Notes importantes :

- ***Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies.***
- ***Tout manquement aux règles de sécurité sera sanctionné.***

DONNÉES RELATIVES AUX RISQUES ET À LA SÉCURITÉ

2-Aminosulfonylbenzoate de méthyle	R 36/37/38 ; S 26-37-39 : irritant pour les yeux, les voies respiratoires, la peau.
Saccharine	R 40 ; S 36/37 : non toxique en usage normal.
Acide chlorhydrique concentré (solution aqueuse concentrée de chlorure d'hydrogène)	R 36/37/38 ; S 26-45 : corrosif, nocif par ingestion, inhalation ; irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.
Hydrogénocarbonate de sodium	Non toxique en usage normal.
Hydroxyde de sodium	R 35, S 26, 36/37/39-45 : provoque de graves brûlures, notamment oculaires ; en cas de contact avec les yeux, laver abondamment avec de l'eau.
Éthanol	R 11, S 7-16 : facilement inflammable ; conserver le récipient fermé, à l'écart de toute flamme et étincelle.
Triéthylamine (ou *N*,*N*-diéthyléthanamine)	R 11-20/21/22-35 ; S 3-16-26-29-36/37/39-45 : nocif par inhalation, contact avec la peau, ingestion. Provoque de graves brûlures. Conserver à l'écart de toute flamme. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment.
Acétone	R 11-36-66-67 ; S 9-16-26 : nocif par inhalation, inflammable.

Le port des lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute l'épreuve.

Ne jeter aucun produit organique à l'évier. Recueillir les produits et solvants dans les bidons de récupération prévus à cet effet. La saccharine obtenue sera laissée dans la boîte de Pétri.

MODE OPÉRATOIRE

I. *Synthèse de la saccharine*

1. Préparer un bain-marie à une température voisine de 60 °C. Utiliser de l'eau chaude pour remplir le cristallisoir.

2. Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire un barreau magnétique.

3. À l'aide de 50 mL d'eau distillée, transférer quantitativement dans l'erlenmeyer une masse (pré-pesée) $m_A = 3{,}22\,\text{g}$ de 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle, puis une masse (pré-pesée) $m_B = 1{,}51\,\text{g}$ d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter manuellement. Observer l'aspect du milieu réactionnel et consigner les observations correspondantes à l'emplacement prévu sur le document-réponses.

4. Placer l'erlenmeyer dans le bain-marie et, sous agitation magnétique, maintenir le bain à une température d'environ 60 °C, jusqu'à obtention d'une solution limpide. Poursuivre l'agitation pendant 5 minutes supplémentaires.

5. Pendant ce temps, dans un bain d'eau glacée, mettre à refroidir environ 25 mL d'eau distillée (pour usage au point **12** du protocole).

6. La durée de réaction écoulée, remplacer le bain-marie par un bain d'eau glacée. Maintenir l'erlenmeyer dans le bain de refroidissement pendant 5 minutes en agitant manuellement.

7. Mesurer un volume $V_c = 25\,\text{mL}$ de solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) – fournie – de concentration molaire $c = 3{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À l'aide d'une ampoule de coulée, ajouter goutte à goutte quelques mL de cette solution. Observer l'aspect du milieu réactionnel et consigner les observations correspondantes à l'emplacement prévu sur le document-réponses.

8. Achever rapidement l'ajout de la solution acide.

9. À l'aide de papier pH, vérifier que le pH de la solution aqueuse est très acide ($\text{pH} \approx 1$). Dans le cas contraire, ajouter goutte à goutte la solution de chlorure d'hydrogène jusqu'à obtenir un $\text{pH} \approx 1$.

10. Placer l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée. L'y maintenir pendant 5 minutes.

11. Sous pression réduite, collecter le solide dans un entonnoir büchner garni d'un papier filtre.

12. En « cassant le vide », laver le solide par un volume de 10 mL d'eau glacée (eau refroidie au paragraphe **5**). Répéter l'opération une fois.

13. Sous pression réduite, essorer le solide à l'aide d'un tapon.

14. Dans une boîte de Pétri (**A**) préalablement tarée (de masse notée m_0) et portant le numéro de votre poste de travail, collecter le solide. Mesurer la masse notée m_1 de l'ensemble {boîte de Pétri (**A**) et solide} et la noter aux emplacements prévus sur les documents-réponses. **Faire contrôler par un membre du jury**.

15. Placer la boîte de Pétri (**A**) dans l'étuve (dont la température est maintenue aux environs de 100 °C) et l'y maintenir pendant 15 minutes.

16. Cette durée écoulée, mesurer la masse notée m_2 de l'ensemble et la noter aux emplacements prévus sur les documents-réponses. **Faire contrôler par un membre du jury**.

II. *Purification de la saccharine*

La saccharine brute obtenue est purifiée par « recristallisation » dans l'eau.

L'opération de recristallisation consiste en une dissolution d'un solide impur dans la quantité ***minimale*** d'un solvant chaud, ici de l'***eau bouillante***, suivie de la cristallisation du solide purifié, dans ce solvant, par refroidissement lent.

17. À l'aide de 35 mL d'eau distillée, introduire dans un erlenmeyer rodé de 250 mL une masse m_4 de saccharine brute sèche, voisine de 2 g, exactement connue. Noter cette valeur aux emplacements prévus sur les documents-réponses.

NOTE : si vous disposez de moins de 2 grammes de saccharine brute sèche, consultez le membre du jury qui vous évalue, pour adapter les quantités à utiliser.

18. Adapter un réfrigérant ascendant et porter à ébullition. Le solide ne devrait pas être complètement dissous.

NOTE : si le solide est totalement dissous, passer directement au point **20**. Il s'ensuivra uniquement une diminution du rendement de la recristallisation.

19. ***En maintenant l'ébullition***, ajouter progressivement de l'eau distillée, par le haut du réfrigérant, jusqu'à dissolution complète.

20. Laisser ensuite refroidir l'erlenmeyer à l'air libre pendant au moins 15 minutes (*cette durée peut être plus longue, sans dommage pour l'évolution de la manipulation*). Puis achever la cristallisation en plaçant l'erlenmeyer dans de la glace pilée.

ATTENTION ! Pendant que la cristallisation s'effectue, préparer la cuve à chromatographie (*cf* paragraphe **34**).

21. Sous pression réduite, collecter le solide dans un entonnoir büchner garni d'un papier filtre. Essorer avec un tapon.

22. Collecter les cristaux dans une boîte de Pétri (**B**) préalablement tarée, de masse notée m_5 et portant le numéro de votre poste. Mesurer la masse notée m_6 de l'ensemble. Reporter les valeurs des deux masses aux emplacements prévus sur les documents-réponses.

23. ***Immédiatement après cette première pesée***, prélever dans une coupelle de pesée une masse m_{11} de solide voisine de 0,5 g, exactement connue, pour réaliser le dosage du produit (voir paragraphe **28**). Reporter la valeur de cette masse aux emplacements prévus sur les documents-réponses.

24. À l'aide de 100 mL d'éthanol à 95 % en volume, transvaser quantitativement la quantité précédente dans un bécher de 250 mL. Introduire un barreau magnétique et agiter le mélange.

25. Placer la boîte de Pétri (**B**) dans l'étuve et l'y laisser pendant ***15 minutes***.

ATTENTION ! Pendant cette durée, commencer la partie dosage (paragraphe **29**).

26. Cette durée écoulée, mesurer la masse de l'ensemble {boîte de Pétri (**B**) + produit} et consigner sa valeur m_8 aux emplacements prévus sur les documents-réponses. **Faire contrôler par un membre du jury**.

27. Mesurer la température de fusion du solide recristallisé et séché sur un banc Köfler étalonné. **Faire contrôler par un membre du jury**. Noter la valeur obtenue aux emplacements prévus sur les documents-réponses.

28. Transférer quelques cristaux dans un tube à hémolyse, en vue de la CCM (voir paragraphe **34**). Repeser l'ensemble {boîte de Pétri (**B**) + produit restant }. Consigner la valeur de sa masse notée m_{10} aux emplacements prévus sur les documents-réponses. Replacer l'ensemble dans l'étuve.

III. *Dosage acide-base de la saccharine*

29. Agiter le contenu du bécher de dosage (paragraphe **24**) jusqu'à dissolution complète du solide.

30. Remplir la burette avec la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_T = 0{,}200\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

31. À l'aide des solutions tampon fournies, étalonner le pH-mètre conformément à la notice. Le système de mesure peut être constitué de deux électrodes distinctes ou d'une sonde pH-métrique combinée.

32. ***Estimer*** la valeur maximale du volume de fin de titrage, en considérant que le solide ne contient que de la saccharine. *On rappelle que la saccharine se comporte, dans les conditions opératoires, comme un mono-acide*.

33. En fonction de ce résultat, réaliser le dosage en ajoutant ***de façon judicieuse*** la solution titrante. Relever les valeurs du pH en fonction du volume V_T de solution titrante et, ***simultanément***, tracer la courbe $\text{pH} = f(V_T)$ ***au fur et à mesure de l'obtention des points expérimentaux***.

NOTE : l'exploitation de la courbe est réalisée dans le document-réponses.

IV. *Chromatographie sur couche mince*

34. Réaliser une analyse par chromatographie sur couche mince.

L'éluant est un mélange – fourni – d'acétone et de triéthylamine (98/2 en volume).

La plaque de chromatographie est recouverte de gel de silice contenant un indicateur de fluorescence.

- Dans une cuve à chromatographie, propre et sèche, introduire l'éluant jusqu'à une hauteur d'environ 0,5 cm. Couvrir la cuve de son couvercle.
- À environ 1 cm du bord inférieur de la plaque chromatographique, tracer au crayon une ligne de base.
- Préparer une solution de la saccharine purifiée que vous avez obtenue, en ajoutant environ 2 mL dans le tube contenant les cristaux de produit (*cf* paragraphe **28**).
- À l'aide d'un tube capillaire, distinct pour chaque solution, faire un dépôt de 1 à 2mm de diamètre pour chacune des solutions suivantes :
  - solution de référence fournie de saccharine,
  - solution de référence fournie de 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle,
  - solution de saccharine préparée ci-dessus,
- Évaporer le solvant à l'aide d'un sèche-cheveux.

- Introduire la plaque chromatographique dans la cuve. ***Ne plus déplacer ni remuer la cuve***. Recouvrir la cuve.
- Laisser monter le front de solvant jusqu'à environ 1 cm du haut de la plaque. Retirer alors la plaque de la cuve. Noter d'un trait de crayon la position extrême du front de solvant. Après séchage, observer la plaque sous rayonnement UV. **Faire contrôler par un membre du jury**. Entourer avec soin le ***contour*** des taches d'un trait de crayon.
- La plaque chromatographique sera collée sur la feuille réponse à l'endroit prévu.

NOTE : après cette opération, les produits organiques possédant un noyau benzénique apparaissent en sombre, par extinction de la fluorescence, là où le solvant les a entraînés.

FIN DU DOCUMENT

****