ANNÉE 2002

ÉPREUVE PRATIQUE

CORRIGÉ

****

NOM :

PRÉNOM :

TERMINALE[1] : **S** **CLPI**

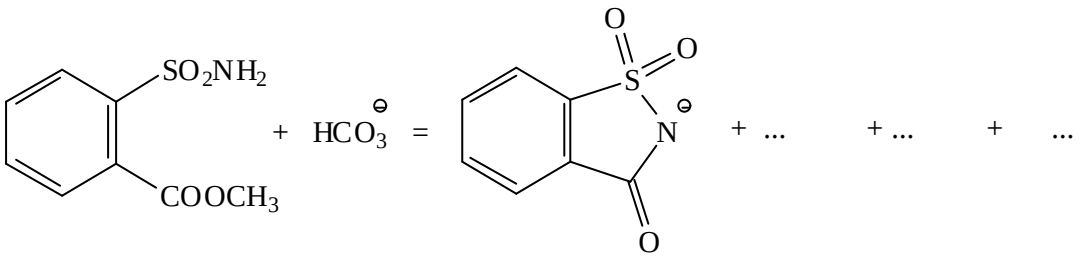
CENTRE[1] : **ENCPB** **ENSCP** **UPMC**

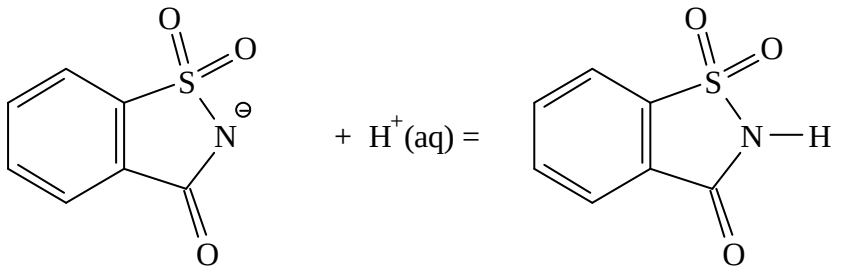
Durée de l'épreuve : 3 h 30

Notes importantes

- ***La numérotation des questions correspond à la numérotation des étapes du protocole (la numérotation des questions commence par conséquent à 3).***
- ***La note minimale de chaque question est 0.***
- ***Les résultats numériques seront donnés avec 3 chiffres significatifs au maximum.***
- ***Les valeurs des masses seront reportées sur la feuille de résultats en annexe.***

[1] Entourer la bonne réponse

	P	M
3.1. Calculer la valeur de la quantité de matière de 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle.		
$n_A = 15{,}0$ mmol	*1*	
3.2. Calculer la valeur de la quantité de matière d'hydrogénocarbonate de sodium.		
$n_B = 18{,}0$ mmol	*1*	
3.3. Consigner ici vos observations relatives à l'aspect du contenu de l'erlenmeyer.		
Milieu hétérogène, avec un <u>solide</u> <u>blanc</u> en suspension.		*1+1*
3.4. L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- se comporte ici comme la base conjuguée du dioxyde de carbone dissous. Le pK_A du couple a pour valeur 6,4 à la température ambiante. Écrire l'équation de réaction de l'eau avec les ions hydrogénocarbonate traduisant ce caractère basique.		
$HCO_3^- = HO^- + CO_2(aq)$ *Tout symbole accepté dans l'équation de réaction…*	*2*	
3.5. Dans la première étape de la transformation, l'ester se transforme en ions saccharinate selon l'équation de réaction suivante :  Compléter l'équation bilan ci-dessus. *(eau, méthanol, CO_2)*	*3*	
3.6. En observant les ruptures et les formations de liaisons au cours de la transformation, indiquer par quel(s) type(s) de réaction(s) a été transformé le réactif organique.		
Saponification de la fonction ester (destruction, transformation, acceptée…). Le mot ester *doit figurer.* *Cyclisation (ou formation d'amide).*	*2* *1*	
3.7. En déduire, en justifiant la réponse, quelle est l'espèce chimique limitant le rendement de la transformation.		
Compte tenu de la <u>stœchiométrie</u> 1/1 et des quantités apportées, c'est <u>l'ester</u> qui est le réactif limitant.	*1 + 1*	
Sous-total	*P1 = 12*	*M1 = 2*

	P	M
4.1. À l'aide de l'équation précédente et des données de solubilité des réactifs, expliquer pourquoi le milieu réactionnel devient limpide.		
L'ester est insoluble dans l'eau *L'espèce obtenue est <u>ionique</u> et, par conséquent, <u>passe en solution aqueuse</u>.*		*1* *2*
4.2. Pourquoi a-t-on travaillé à la température de 60 °C et non à température ambiante ?		
Accélération de la réaction	*1*	
6.1. À ce stade de la manipulation, faire l'inventaire des espèces présentes dans le milieu aqueux.		
Ions sodium, hydrogénocarbonate, <u>saccharinate</u> *Dioxyde de carbone dissous, méthanol.*	*2 * ½ + 1* *2 * ½*	
6.2. Pourquoi faut-il refroidir le milieu réactionnel avant d'ajouter la solution concentrée de chlorure d'hydrogène ?		
Pour éviter une réaction trop violente.		*1*
7.1. Consigner ici les observations relatives à l'aspect du milieu réactionnel.		
Il se forme un <u>précipité</u>, <u>blanc</u>. *(Les deux items)* *Et un dégagement gazeux (pas toujours observé, point attribué en accord avec l'observation du jury)*		*1 +1* *1*
7.2. Écrire l'équation bilan de la transformation effectuée sur le composé organique lors de l'ajout de la solution acide.		
 *Accepter* H_3O^+	*2*	
7.3. Justifier alors l'aspect du mélange réactionnel		
La saccharine est peu soluble dans l'eau.		*1*
Sous-total	*P2 = 6*	*M2 = 8*

	P	M
7.4. Calculer la valeur minimale du volume de solution de chlorure d'hydrogène à ajouter pour obtenir quantitativement la saccharine.		
$n = n(\mathrm{HCO_3^-})_{\text{restant}} + n(\text{saccharina te})_{\text{formé}} = n(\mathrm{HCO_3^-})_{\text{apporté}}$ $V = n/c$ A.N. $n = 18{,}0$ mmol $V = 6$ mL	*2* *1* *1*	
7.5. Comparer cette valeur à la quantité ajoutée (25 mL). Qu'est-il possible d'en déduire ?		
On a introduit environ 75 mmol d'acide chlorhydrique, soit une quantité largement supérieure à la quantité précédemment calculée. *Il faut tenir compte de la quantité nécessaire pour amener le pH à une valeur proche de 1.* *Admettre comme réponse « introduire la quantité suffisante pour être en milieu acide »*	*1* *1*	
9. Quel est l'intérêt d'acidifier (à pH voisin de 1) le mélange réactionnel ?		
Obtenir la saccharine sous sa forme acide ($\mathrm{p}K_\mathrm{A}$ *du couple voisin de 2)*	*1 + 1*	
10. Pourquoi faut-il refroidir l'erlenmeyer ?		
Pour diminuer la solubilité de la saccharine dans l'eau et améliorer le rendement de la cristallisation.		*1 + 1*
12.1. Pourquoi faut-il « casser le vide » lors du rinçage ?		
Pour que l'eau ait le temps d'imprégner le solide et de dissoudre les impuretés qui y sont solubles.		*1 + 1*
12.2. Pourquoi faut-il utiliser de l'eau glacée pour le lavage du solide ?		
Pour ne pas dissoudre trop de saccharine et risquer de diminuer le rendement.		*2*
Sous-total	*P3 = 8*	*M3 = 6*

	P	M
14.1. Noter ci-après la valeur m_0 de la masse de la boîte de Pétri (A) vide.		
$m_0 =$ *(½ point pour le fait de noter le résultat et ½ point pour le bon report des chiffres significatifs)*		*0,5 + 0,5*
14.2. Noter ci-après la valeur m_1 de la masse de l'ensemble {boîte de Pétri (A) et solide} avant passage à l'étuve.		
$m_1 =$		*0,5 + 0,5*
16.1. Noter ci-après la valeur m_2 de la masse de l'ensemble {boîte de Pétri (A) et solide} après passage à l'étuve.		
$m_2 =$		*0,5 + 0,5*
16.2. Quel est l'origine de l'écart entre les masses m_1 et m_2 ?		
Présence d'eau dans le solide.		*1*
16.3. Déterminer la valeur de la masse notée m_3 de saccharine brute.		
$m_3 = m_2 - m_0$ *(½ pour le calcul, ½ pour le nb de chiffres significatifs)* *Attribution des points de masse : voir feuille de notation*	*0,5 + 0,5*	*10*
16.4. Déterminer la valeur du rendement en produit brut de la préparation. Commenter éventuellement cette valeur.		
$\rho = \frac{n(saccharine)}{n_A} = \frac{m_2 - m_0}{M(saccharine) \cdot n_A}$ *(1 pt pour la formule, 1 pt pour la valeur numérique)* *Si le rendement est supérieur à 1, commentaire impératif sinon – 2 ; si le commentaire est correct, + 2*	*1 + 1*	
Sous-total	*P4 = 3*	*M4 = 14*

	P	M
17. Noter ci-après la valeur de la masse m_4 de saccharine.		
m_4 =		*0,5 + 0,5*
18.1. Quel est le rôle du réfrigérant ?		
Condenser la vapeur d'eau émise, de façon à contrôler la valeur du volume d'eau utilisé.		*1 + 1*
18.2. Pourquoi opère-t-on à chaud ? On utilisera les données concernant la solubilité.		
Pour que la solubilité de la saccharine soit la plus grande possible.	*1*	
19.1. Pourquoi faut-il utiliser la quantité minimale d'eau ?		
Pour limiter les pertes de produit à froid.		*1*
19.2. Sur la base des données de solubilité, justifier l'ordre de grandeur de la quantité totale d'eau utilisée pour dissoudre la saccharine.		
Avec une solubilité de 1 g pour 25 mL d'eau, il faut environ 50 mL pour dissoudre la quantité contenue dans la masse pesée.	*2*	
22.1. Noter ci-après la valeur de la masse m_5 de la boîte de Pétri (B) vide.		
m_5 =		*0,5 + 0,5*
22.2. Noter ci-après la valeur m_6 de la masse de l'ensemble {boîte de Pétri (B) et solide} avant passage à l'étuve.		
m_6 =		*0,5 + 0,5*
22.3. En déduire la valeur de la masse m_7 de solide recristallisé, avant passage à l'étuve.		
m_7 =	*0,5 + 0,5*	
Sous-total	*P5 = 4*	*M5 = 6*

	P	M
23.1. Noter ici la valeur m_{11} de la masse de saccharine pesée en vue du dosage.		
$m_{11} =$		*0,5 + 0,5*
23.2. Pourquoi faut-il réaliser cette pesée juste après la pesée précédente ?		
Pour assurer un taux d'humidité identique entre les deux quantités de solide, celle passant à l'étuve et celle servant au dosage.		*2*
26.1. Noter ci-après la valeur m_8 de la masse de l'ensemble {boîte de Pétri (B) et solide} après passage à l'étuve et prélèvement pour le dosage.		
$m_8 =$		*0,5 + 0,5*
26.2. En déduire la valeur de la masse m_9 de saccharine sèche obtenue après recristallisation et prélèvement pour le dosage.		
$m_9 = m_8 - m_5$ *Répartition des masses : voir feuille annexe*	*0,5 + 0,5*	*10*
26.3. Exprimer en fonction des masses m_7, m_9 et m_{11} la fraction massique en saccharine, notée ω_S, dans le solide obtenu après recristallisation et avant passage à l'étuve. On admettra que la saccharine est sèche après passage à l'étuve.		
$\omega_S = \dfrac{m_9}{m_7 - m_{11}}$	*1,5*	
26.4. En déduire la valeur de la fraction massique en eau, notée ω_e, dans le solide obtenu après recristallisation et avant passage à l'étuve.		
$\omega_e = 1 - \omega_S$ *valeur typique* $\omega_e = 0{,}20$	*0,5*	
26.5. En déduire la valeur du rendement de la recristallisation, défini comme le rapport entre la masse de saccharine sèche récupérée après recristallisation et la masse de saccharine sèche mise à recristalliser. Commenter cette valeur.		
$\tau_C = \dfrac{m_7 \cdot \omega_S}{m_4}$ Commentaire cohérent *Le rendement maximal est de l'ordre de 0,90 car la solubilité résiduelle à froid est de l'ordre de 0,2 g dans les conditions de recristallisation (notation en bonus)*	*1 + 1* *(+1)*	
Sous-total	*P6 = 5 (+1)*	*M6 = 14*

	P	M
27.1. Noter ci-après la valeur de la température de fusion θ_{fus} de la saccharine recristallisée sèche.		
θ_{fus} = 228 °C *(voir feuille annexe pour la notation)*		*2*
27.2. À la lumière des données fournies, qu'est-il possible de déduire de cette valeur ?		
Normalement la température mesurée doit être très proche de la température indiquée, puisque la saccharine recristallisée est pure et séchée. Dans le cas contraire, valider tout commentaire adapté à la situation.		*2*
28. Consigner ci-après la valeur notée m_{10} de l'ensemble {boîte de Pétri (B) + solide}.		
m_{10} =		*0,5 + 0,5*
29. Justifier le choix de l'éthanol au lieu de l'eau pour réaliser le titrage.		
La saccharine est très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol.	*1*	
32.1. Écrire l'équation de réaction pour le dosage. Justifier que cette réaction soit utilisable pour un dosage. La saccharine, se comportant comme un monoacide, pourra être notée SH par souci de simplicité.		
$SH + HO^- = S^- + H_2O$	*1*	
Tout symbole (=, $\rightleftharpoons$, →, $\longleftrightarrow$) est accepté.		
La réaction est quantitative car l'acide est suffisamment fort (la valeur du pK_A *est faible, de l'ordre de 2).*	*2*	
32.2. Sur la base de la valeur de la masse m_{11} pesée, estimer la valeur attendue du volume équivalent.		
Si la saccharine est pure, la quantité de matière n_{11} *introduite est de l'ordre de* 2,7 mmol .	*1*	
À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde apportée, soit $c_T \cdot V_E$ *, est égale à la quantité de saccharine apportée, puisque les* <u>*nombres stœchiométriques sont tous deux égaux à 1*</u>*. On a alors :*	*2*	
$c_T \cdot V_E = n_{11}$ *soit* $V_E \approx 13$ mL	*1*	
	1	
Sous-total	*P7 = 9*	*M7 = 5*

	P	M
33.1. Déterminer la valeur du volume correspondant au saut de pH.		
Qualité de la courbe : espacement des points, échelles (1 mm par graduation de la burette), tracé de la courbe. *Détermination du volume de saut de pH : accepter toute méthode cohérente. Nombre de chiffres significatifs cohérent avec la précision de la burette.* $V_S =$		*3* *2 + 1*
33.2. Comparer la valeur expérimentale à la détermination théorique précédente. Commenter.		
La valeur expérimentale doit être <u>inférieure</u> à la valeur calculée, car le solide contient de l'eau.		*1+1*
33.3. En admettant que le volume d'équivalence soit confondu avec la valeur du volume de saut de pH, déterminer la valeur de la quantité de matière de saccharine présente dans le récipient de dosage.		
$n = c_T \cdot V_S$	*1*	
33.4. En déduire la valeur de la fraction massique en eau dans la saccharine recristallisée, avant passage à l'étuve.		
$\omega_{eau} = \dfrac{m_{11} - M_S \cdot c_T \cdot V_S}{m_{11}}$ A.N. $\omega_{eau} \approx 0{,}20$	*3*	*1*
33.5. Comparer cette valeur et celle obtenue à partir de la mesure des masses. Commenter.		
Les valeurs des deux fractions massiques en eau doivent être cohérentes. Si écart de 0,07 : 5 points ; écart inférieur à 0,10 : 2 points ; écart supérieur à 0,10 : 0 points. *Un commentaire sur la cohérence des deux méthodes est attendu.*		*5* *2*
Sous-total	*P8 = 4*	*M8 = 16*

	P	M
34.1. Coller ci-après la plaque chromatographique.		
Les 5 points récompensent le soin apporté à la réalisation de la CCM : • *1 point par* ***dépôt identifié*** • *2 points pour l'aspect de la plaque – diamètre des taches, absence de traces de doigt, de taches parasites par éclaboussure,…).*		*5*
34.2. À la lecture de la plaque, qu'est-il possible de conclure sur le produit préparé ?		
A priori, *le produit préparé est chromatographiquement pur (une seule tache) dans les conditions de travail. Commentaire cohérent avec l'allure de la plaque.*		*2*
34.3. Comment mettre en évidence le(s) produit(s) désiré(s) dans le solide obtenu ?		
Chaque tache doit être à la même hauteur (même Rf) que la tache d'un des composés de référence. *Pas de tache au même Rf que l'ester, une tache au même Rf que la saccharine.*		*1* *1 + 1*
36.4. Justifier les positions relatives sur la plaque chromatographique.		
L'ester est moins polaire que la saccharine (elle est en fait sous forme de saccharinate, en présence de triéthylamine), donc l'ester est moins retenu sur la silice (polaire) que la saccharine.	*2*	
Sous-total	*P9 = 2*	*M9 =10*