ANNEE 2003

EPREUVE PRATIQUE

FEUILLES REPONSES ET CORRIGE

****

NOM :

PRÉNOM :

TERMINALE(1) **:** **S** **CLPI**

CENTRE(1) **:** **ENSCP** **UPMC 1** **UPMC 2**

Durée de l'épreuve : 3 h 30

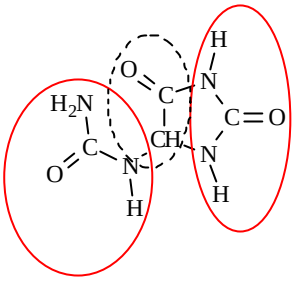
Le document comporte **8** pages

Notes importantes

- ? ***Documents annexes : une feuille de résultats, un tableau et une feuille de papier millimétré.***
- ? ***La numérotation des questions correspond à la numérotation des étapes du protocole.***
- ? ***La note minimale de chaque question est 0.***
- ? ***Les résultats numériques seront donnés avec 3 chiffres significatifs au maximum.***
- ? ***Les valeurs des masses seront consignées sur la feuille de résultats en annexe.***

(1) Entourer la bonne réponse

*

		P	***M***
0.	Dans la structure de l'allantoïne, identifier les fragments issus respectivement de l'urée et de l'acide glyoxylique (entourer distinctement les motifs correspondants).		
		*1*	
3.	Calculer la valeur de la quantité de matière d'urée mise en œuvre.		
	n_u ? 0,227mol *valeur*	*1*	
4.1.	Calculer la valeur de la quantité de matière d'acide glyoxylique mise en œuvre.		
	n_{Ag} ? $\frac{V_{Ag}\ ??_{Ag}\ ??}{M_{Ag}}$? 90,7mmol *formule + valeur*	*1+1*	
4.2.	Des deux réactifs introduits, indiquer le réactif limitant en justifiant le raisonnement.		
	Compte tenu de l'équation de réaction, une mole d'acide glyoxylique consomme deux moles d'urée. Le réactif limitant est donc l'acide glyoxylique.	*1+1*	
5.	Pourquoi faut-il ajouter lentement l'acide sulfurique ?		
	La dissolution de l'acide dans l'eau est fortement exothermique.		*1*
6.	Consigner les observations relatives à l'évolution du milieu réactionnel, avant chauffage.		
	Le milieu est (limpide), homogène, pratiquement incolore (jaunâtre). *Cohérence entre les couleurs observées par le membre du jury et le candidat*		*1+1*
		P1 =6	*M1 =3*

	P	***M***
7.1. Quel est le rôle du chauffage ?		
Accélérer la réaction.		*1*
7.2. Quel est le rôle du réfrigérant ?		
Conserver un volume constant pour le milieu réactionnel (éviter les pertes par évaporation).		*1*
8. Consigner les observations relatives à l'évolution du milieu réactionnel, pendant le chauffage.		
Le milieu se trouble, apparition d'un précipité blanchâtre au bout de 15 à 20 minutes. *Bonus de 1 si indication de durée.*		*1+1* *+1*
11. Pourquoi le mélange réactionnel est-il refroidi ?		
Pour diminuer la solubilité de l'allantoïne dans l'eau (données dans l'introduction).		*1*
12.1. Pourquoi la filtration est-elle réalisée sous pression réduite ?		
Pour accélérer la filtration et pour mieux éliminer le solvant (essorage du solide).		*1+1*
12.2. Pourquoi le solide doit-il être fragmenté ?		
Pour faciliter le lavage (les impuretés se dissolvent plus vite dans le liquide de rinçage).		*1*
13.1. Pourquoi l'erlenmeyer doit-il être rincé ?		
Pour collecter le produit restant dans l'erlenmeyer.		*1*
13.2. Pourquoi faut-il utiliser de l'eau glacée pour le rinçage ?		
Pour diminuer la dissolution de l'allantoïne dans l'eau de rinçage.		*1*
13.3. Pourquoi faut-il « casser le vide » avant le rinçage du solide ?		
Pour que le liquide de rinçage ait le temps de dissoudre les impuretés solubles.		*1*
15. Indiquer ici la valeur relevée pour le pH de la dernière eau de rinçage.		
Le pH est nettement inférieur à 7…		*1*
	P2 = 0	*M2 =12* *+1*

	P	***M***
17.1. Consigner ici la valeur de la masse m_0 de la boîte de Pétri (**A**).		
m_0 ? *(pas de point si trop ou pas assez de chiffres significatifs ou absence d'unité)*		*1*
17.2. Consigner ici la valeur de la masse m_1 de l'ensemble {boîte de Pétri (**A**) + solide}.		
m_1 ?		*1*
17.3. En déduire la valeur de la masse m_1? d'allantoïne brute.		
m_1? ? m_1 ? m_0	*1*	
18. Consigner ici la valeur de la masse m_2 d'allantoïne brute prélevée en vue du dosage.		
m_2 ? (m_2 ? 0,75 g)		*1*
20. Consigner ici la valeur de la masse m_3 d'allantoïne brute prélevée en vue de la recristallisation.		
m_3 ? (m_3 ? 2 g)		*1*
21.1. Consigner ici la valeur de la masse m_4 de l'ensemble {boîte de Pétri (**A**) + solide restant}.		
m_4 ?		*1*
21.2. En déduire la valeur de la masse m_4? d'allantoïne brute restante.		
m_4? ? m_4 ? m_0	*1*	
	P3 =2	*M3 =5*

	P	***M***
22.1. Consigner ici la valeur de la masse m_5 de l'ensemble {boîte de Pétri (**A**) + solide restant} après passage à l'étuve.		
m_5 ?		*1*
22.2. En déduire la valeur de la masse $m_5^?$ d'allantoïne brute restante après passage à l'étuve.		
$m_5^? ? m_5 ? m_0$	*1*	
22.3. Interpréter la différence entre les valeurs des masses $m_4^?$ et $m_5^?$.		
$m_5^? ? m_4^?$ *par suite de la perte d'eau par séchage dans l'étuve* *Au cas où* $m_5^? ? m_4^?$*, pas de point sauf si commentaire pertinent (1 seul point)*		*1+1*
23. À l'aide des données de solubilité, justifier le fait que le solide ne devrait pas être totalement dissous à chaud.		
La concentration massique est supérieure à la valeur de solubilité maximale.	*1*	
24. Pourquoi le solvant utilisé pour la recristallisation doit-il être porté à ébullition ?		
Pour augmenter la solubilité du produit dans le solvant et limiter les pertes à froid	*1*	
27.1. Quel est le rôle du lavage à l'acétone ?		
Éliminer l'eau (très soluble dans l'acétone)		*1*
27.2. Pourquoi l'acétone a-t-elle été préférée à d'autres solvants ?		
L'acétone ne dissout pas l'allantoïne, *Solvant plus volatil que l'eau,* *Solvant miscible à l'eau en toutes proportions.*	*1* *+1* *+1*	
	P4 =6	*M4 =4*

	P	***M***
28.1. Consigner ici la valeur de la masse m_6 de la boîte de Pétri (**B**).		
m_6 ?		*1*
28.2. Consigner ici la valeur de la masse m_7 de l'ensemble {boîte de Pétri (**B**) + allantoïne recristallisée}.		
m_7 ?		*1*
28.3. En déduire la valeur de la masse $m_7^?$ d'allantoïne recristallisée.		
$m_7^? ? m_7 ? m_6$	*1*	
28.4. En déduire la valeur du rendement de recristallisation.		
$? ? \frac{m_7^?}{m_3}$	*1*	
29. Pourquoi l'eau ajoutée doit-elle être chaude ?		
Pour accélérer la dissolution de l'allantoïne *Accepter « mieux dissoudre », « augmenter la solubilité »*		*1*
31. En supposant que le solide pesé n'est constitué que d'allantoïne, calculer la valeur correspondante V_1 du volume équivalent.		
L'allantoïne est un monoacide donc, à l'équivalence, $n_2 ? c_T ? V_1$ $V_1 ? \frac{n_2}{c_T} ? \frac{m_2}{M_{all.} ? c_T} ? 9{,}5\text{mL}$	*1+ (1+1)*	
	P5 = 5	*M5 =3*

	P	***M***
32.1. Tracer la courbe sur la feuille de papier millimétré annexée à ce document.		
Évaluation du tracé de la courbe *Existence d'une courbe* *Présence des axes, étiquettes (pH, V /mL)* *Échelles précisées* *Espacement judicieux des points expérimentaux* *Points apparents et tracé continu (lissage manuel)*		 *2* *1* *1* *3* *1+1*
32.2. Relever sur la courbe la (les) valeur(s) V_{e1} et V_{e2} du volume correspondant au(x) saut(s) de pH, ainsi que *l'ordre de grandeur* des valeurs correspondantes du pH.		
V_{e1} ? V_{e2} ? *Toute méthode de détermination acceptée (tangentes parallèles, dérivée première, seconde, cercles osculateurs, etc.)* *Il doit normalement apparaître deux sauts de pH, puisque le solide n'a pas été suffisamment rincé pour éliminer le résidu d'acide sulfurique. Mais un candidat n'ayant qu'un seul saut (qui aurait plus rincé le solide que demandé) ne doit pas être pénalisé.* *Si un seul saut, situé vers V = 10 mL : 4 pts (avec raisonnement compatible à la question 32.5)* *Si un seul saut pour V très faible : 0 pt*	*2+2*	
32.3. La différence $V_{e2} - V_{e1}$ est le volume de solution titrante qui a dosé l'allantoïne présente dans l'échantillon solide introduit dans le becher. Donner la relation liant la quantité n_3 d'allantoïne introduite dans le becher et les valeurs des volumes V_{e1} et V_{e2}.		
$n_3 = c_T \times (V_{e2} - V_{e1})$	*1*	
32.4. À quelle réaction de dosage pourrait correspondre le premier saut de pH ?		
Il s'agit du dosage de « l'acide sulfurique » sous forme d'ions hydrogène et d'ions hydrogénosulfate plus ou moins dissociés. *Accepter toute réponse identifiant le saut au dosage de l'acide sulfurique…*	*2*	
32.5. Relier les réponses précédentes à la valeur du pH mesurée au point **15**.		
Le pH des eaux de rinçage était fortement acide. Il restait de l'acide sulfurique dans le solide, responsable du premier saut de pH.	*2*	
	P6 =9	*M6 =9*

	P	***M***
32.6. Calculer numériquement la valeur de la quantité d'allantoïne n_3 introduite dans le becher.		
Application numérique…	*1*	
32.7. En déduire la valeur de la fraction massique en allantoïne dans l'échantillon solide de masse m_2.		
$w_{\text{all.}} = \dfrac{n_3 \times M_{\text{all.}}}{m_2} = \dfrac{c_T \times (V_{e2} - V_{e1}) \times M_{\text{all.}}}{m_2} = 0{,}105 \times (V_{e2} - V_{e1})/\text{mL}$	*1+1*	
32.8. Ce résultat est-il compatible avec les mesures réalisées au point **22** ? Préciser le raisonnement.		
Le solide brut contient de l'eau, éliminée par séchage à l'étuve. La fraction massique en allantoïne avant séchage ($w = \dfrac{m_5}{m_4}$) *doit à peu près correspondre à la valeur trouvée au point précédent.*	*3*	
32.9. La courbe obtenue est-elle compatible avec la valeur du $\text{p}K_A$ du couple acide-base dans lequel est engagée l'allantoïne ? Justifier le raisonnement.		
Le pH à la « demi-équivalence » est voisin de la valeur du $\text{p}K_A$*, égale à 9,1.*	*1*	
	P7 =7	*M7 =0*