

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL**Épreuve pratique de l'enseignement de spécialité physique-chimie
Évaluation des Compétences Expérimentales**

Cette situation d'évaluation fait partie de la banque nationale.

ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Cette situation d'évaluation comporte **cinq** 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.

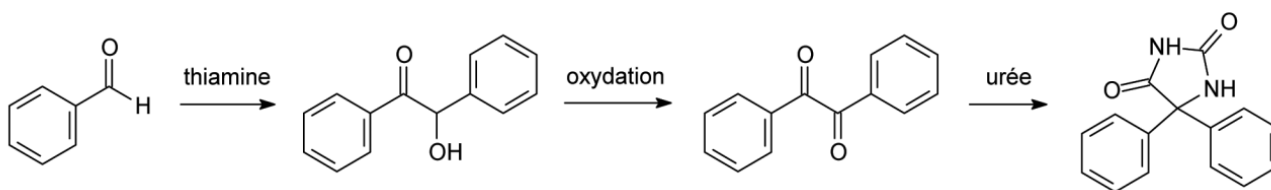
En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.

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 DE LA SITUATION D'ÉVALUATION

La 5,5'-diphénylhydantoïne, aussi appelée phénantoïne, est notamment connue pour être utilisée pour le traitement de l'épilepsie. Elle peut être synthétisée en trois étapes à partir du benzaldéhyde selon le schéma suivant :



Benzaldéhyde
Phénantoïne

Benzoïne

Benzile

On s'intéresse dans ce sujet à l'étape de transformation de la benzoïne en benzile.

Le but de cette épreuve est de synthétiser le benzile et d'estimer la durée du reflux nécessaire à cette synthèse.

INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT**Protocole de la synthèse du benzile**

- Dans un ballon bicol de 250 mL, introduire une olive aimantée (ou quelques grains de pierres ponce), puis :

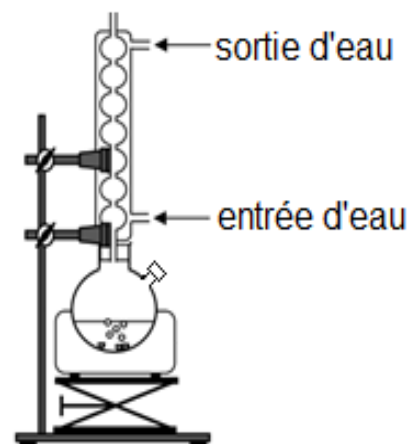
- 3,80 g d'acétate de cuivre monohydraté (**prépesé dans le bicol**) ;
- 2,00 g de benzoïne ;
- le contenu du flacon d'acide éthanoïque à 25% ;






- Boucher l'ouverture latérale du ballon bicol ;

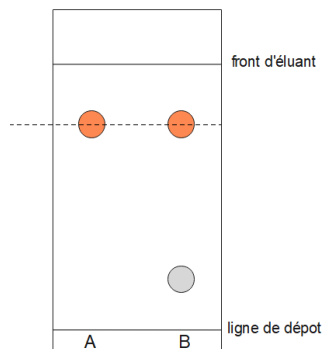
- Ouvrir le robinet pour assurer une circulation d'eau dans le réfrigérant à boules ;

- Porter le mélange à reflux ;

- Une fois le reflux atteint, attendre 5 minutes puis placer le ballon **très rapidement** dans un bain d'eau glacée.

**Données de sécurité**

| Nom | Benzoïne | Acétate de cuivre monohydraté | Acide éthanoïque à 25 % | Benzile | Cyclohexane | Acétone |
|--------------------------|-------------------|---|---|---|---|---|
| Formules | $C_{14}H_{12}O_2$ | $C_4H_6CuO_4, H_2O$ | $C_2H_4O_2$ | $C_{14}H_{10}O_2$ | C_6H_{12} | C_3H_6O |
| Pictogrammes de sécurité | / |  |  |  |  |  |



**La chromatographie sur couche mince**

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation et d'identification des constituants d'un mélange. Ainsi, lorsque deux substances chimiques éluent à la même hauteur dans les mêmes conditions expérimentales, on peut raisonnablement considérer qu'il s'agit de la même espèce.

Dans l'exemple ci-contre, on peut conclure que B est un mélange constitué de l'espèce A et d'une autre espèce chimique.

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Mise en œuvre du protocole de synthèse du benzile (20 minutes conseillées)**

Mettre en œuvre le protocole donné pour la synthèse du benzile jusqu'à l'étape « ouvrir le robinet pour assurer une circulation d'eau dans le réfrigérant à boules » comprise.

| APPEL n°1 | | |
|---|--|---|
|  | Appeler le professeur pour lui présenter le montage ou en cas de difficulté |  |

Poursuivre la mise en œuvre du protocole.
Durant les temps d'attente, répondre à la question 2.1.

2. La chromatographie sur couche mince (25 minutes conseillées)

2.1. On souhaite préparer $V_{\text{éluant}} = 12 \text{ mL}$ d'éluant dont la composition volumique est la suivante : 1/3 de cyclohexane et 2/3 d'éther diéthylique.

Calculer les volumes nécessaires de cyclohexane V_C et d'éther diéthylique V_E pour cette préparation.



On sait que : $V_{\text{éluant}} = \frac{1}{3} \times V_{\text{cyclo}} + \frac{2}{3} \times V_{\text{ether diéthylique}}$

Or on sait que : $V_{\text{éluant}} = 12 \text{ mL} = \frac{1}{3} \times V_{\text{cyclo}} + \frac{2}{3} \times V_{\text{ether diéthylique}}$

AN :

Donc, $V_{\text{cyclo}} = 12 \times \frac{1}{3} = 4 \text{ mL}$ et, $V_{\text{ether diéthylique}} = \frac{2}{3} \times 12 = 8 \text{ mL}$

On retrouve bien : $V_{\text{éluant}} = 4 + 8 = 12 \text{ mL}$

| APPEL n°2 | | |
|---|---|---|
|  | Appeler le professeur pour lui présenter les calculs ou en cas de difficulté |  |

2.2. Sous une hotte aspirante, préparer l'éluant pour la chromatographie sur couche mince. Enlever le couvercle de la cuve de chromatographie, y verser l'éluant puis refermer.

2.3. Faire un dépôt, sur la plaque de silice fournie, avec :

- la benzoïne de départ (solution à 1 % dans l'acétone) ;
- le benzile commercial (solution à 1 % dans l'acétone) ;
- le mélange réactionnel à $t = 5 \text{ min}$ de reflux, après refroidissement. Pour cela, récupérer quelques gouttes du liquide à l'aide d'une pipette pasteur ainsi que quelques cristaux à l'aide d'une spatule et les placer dans un tube à hémolyse. Ajouter de l'acétone pour dissoudre un peu de solide.

Placer la plaque de silice dans la cuve.

Durant l'élution, répondre aux questions 3 de la partie 3.

Après élution, révéler à l'aide d'une lampe à ultraviolets.

2.4. Interpréter le chromatogramme obtenu. Formuler des hypothèses pouvant expliquer qu'il reste de la benzoïne.

Résultats possibles :

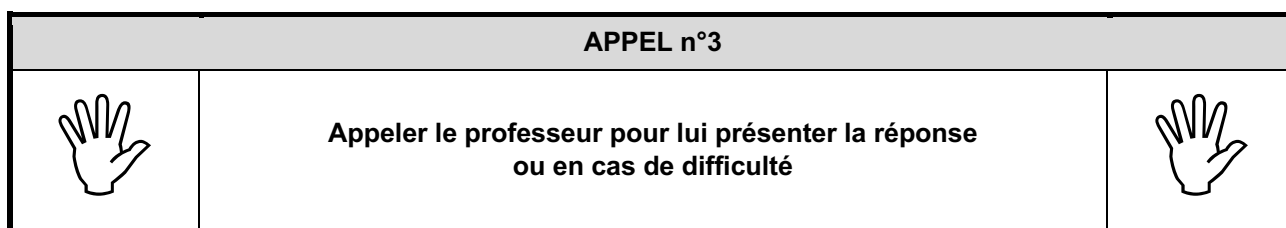
- Si une tache est à la même hauteur que la benzoïne pure, cela signifie qu'il reste de la benzoïne dans le mélange, donc que la réaction n'est pas complète. = On risque d'être dans cette situation.
- Si une tache correspond au benzile pur, alors une partie de la benzoïne a bien été transformée.
- S'il y a d'autres taches, elles pourraient correspondre à des sous-produits ou des impuretés.

Interprétations :

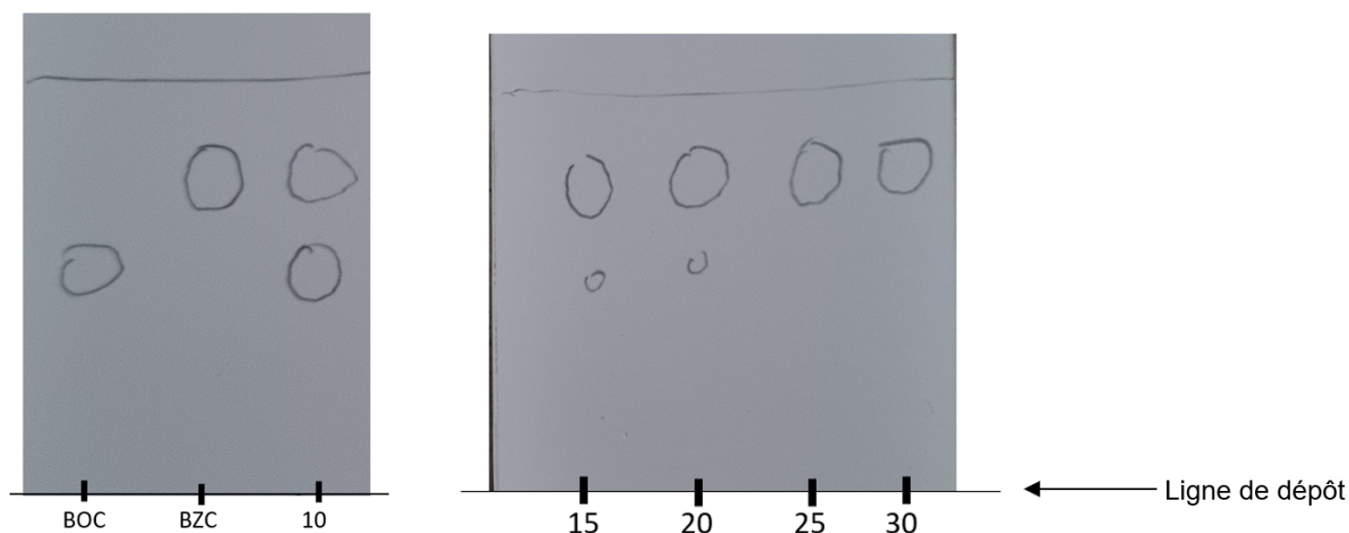
- Temps de reflux insuffisant, le produit de la réaction organique n'a pas eu le temps de se former.
- Température du reflux insuffisant.
- Quantité insuffisante d'un réactif.

Interprétations les plus évidentes et logiques dans ce TP surtout la première (la synthèse de benzile à partir de benzoïne prend en réalité plus de 5minutes) !

- Présence d'impuretés dans le mélange réactionnel.
- On a mal homogénéisé le mélange réactionnel en début de manip.



On donne ci-dessous un chromatogramme avec les temps de reflux suivants : $t = 10$ min, 15 min, 20 min, 25 min et 30 min.



- BOC : benzoïne de départ (solution à 1 % dans l'acétone)
- BZC : benzile commercial (solution à 1 % dans l'acétone)
- 10, 15, 20, 25 et 30 : mélange réactionnel après 10, 15, 20, 25 et 30 minutes de reflux

2.5. À l'aide des chromatogrammes fournis, préciser en justifiant, l'hypothèse retenue à la question 2.4.

En comparant les chromatogrammes aux différents temps de reflux (10, 15, 20, 25 et 30 minutes), on peut voir à quel moment la benzoïne disparaît totalement.

Ici, on observe que même après 10min de reflux il reste encore pas mal de benzoïne de départ, même hauteur de migration à $t=10, 15$ et 20min .

Néanmoins la concentration diminue entre $10\text{ min} < t < 15\text{min}$.

On en déduit que l'hypothèse retenue est :

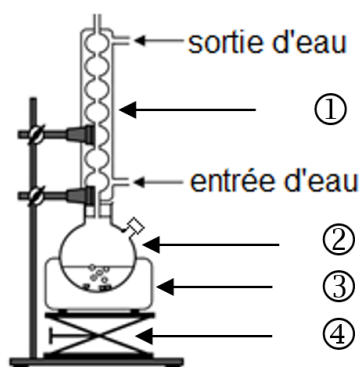
- Temps de reflux insuffisant, le produit de la réaction organique n'a pas eu le temps de se former.

2.6. Préciser, en justifiant, le temps de reflux à indiquer dans le protocole pour la mise en œuvre de cette synthèse.

On remarque sur la CCM qu'entre 20 et 25min, la BOC n'est plus présente. On en déduit que le temps de reflux se situe entre ses 2 temps. Ici la CCM est une approche qualitative (on ne peut pas savoir précisément le temps de reflux optimal à partir de ce type de donnée), on privilégiera un temps de reflux de 25min.

3. Le montage à reflux (15 minutes conseillées)

Le montage du chauffage à reflux est schématisé ci-dessous :



3.1. Compléter le tableau ci-dessous :

| Numéro | Légende |
|--------|---|
| 1 | Réfrigérant à boules |
| 2 | Ballon contenant le mélange réactionnel |
| 3 | Chauffe ballon |
| 4 | Support élévateur |

3.2. Préciser les rôles des éléments du montage numérotés 1 et 4.

Réfrigérant à boules : chauffer sans perte, en fait, on va condenser les vapeurs des solvants et réactifs pour éviter leur perte par évaporation. *Rappel : la chaleur ici, est un facteur cinétique, elle accélère la cinétique chimie. Les chimistes organiciens doivent être rentable en termes de temps et d'argent, chauffer est donc une solution efficace pour eux.*

Support élévateur : Permet d'ajuster la hauteur du ballon pour contrôler le chauffage et refroidir rapidement la réaction*. Il sécurise le montage également * En fin de réaction, on peut descendre rapidement le ballon dans le bain d'eau glacée pour stopper la réaction.

3.3. Expliquer pourquoi plonger le ballon dans un bain d'eau glacée à $t = 5$ min permet l'arrêt de la réaction.

L'immersion dans un bain d'eau glacée permet de :

1. Arrêter la réaction chimique en abaissant rapidement la température.
2. Précipiter le benzile formé pour le récupérer plus facilement sous forme de solide.
3. *(Limiter la formation de sous-produits en interrompant toute réaction secondaire.)*

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