

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 **quatre** 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 en mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

CONTEXTE DE LA SITUATION D'ÉVALUATION

Le sirop de grenadine contient un additif alimentaire qui contribue à sa conservation.

Un additif alimentaire est une substance qui n'est habituellement pas consommée comme un aliment ou utilisée comme un ingrédient dans l'alimentation. Les additifs sont ajoutés aux denrées à de très faibles doses et leur extraction aux fins d'analyses n'est pas facile dans un laboratoire de lycée.

C'est pourquoi le sirop sera modélisé dans cette situation d'évaluation par une solution notée S.

Le but de cette épreuve est d'identifier l'additif alimentaire contenu dans un sirop de grenadine.

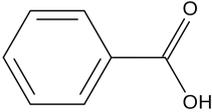
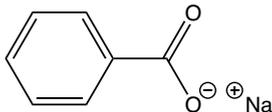
INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT

Données utiles

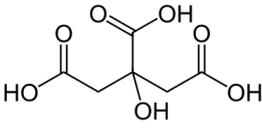
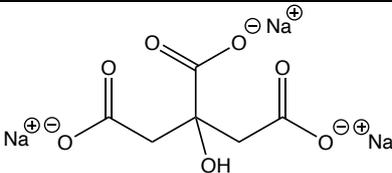
Le sirop de grenadine est modélisé par une solution notée S.

Caractéristiques de quelques additifs conservateurs :

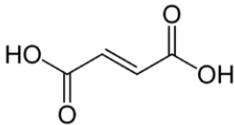
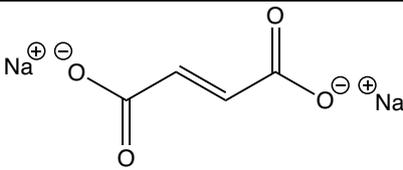
• **Couple acide benzoïque / ion benzoate**

Espèces	Acide benzoïque	Benzoate de sodium
Formule topologique		
Risques et sécurité		
<i>pKa</i>	<i>pKa</i> = 4,2	
Solubilité dans l'eau à 20°C	2,9 g·L ⁻¹	630 g·L ⁻¹
Température de fusion	122°C	> 500°C (auto-inflammation)

• **Couple acide citrique / ion citrate**

Espèces	Acide citrique	Citrate de sodium
Formule topologique		
Risques et sécurité		
<i>pKa</i>	<i>pKa</i> ₁ = 3,13 ; <i>pKa</i> ₂ = 4,76 ; <i>pKa</i> ₃ = 6,40	
Solubilité dans l'eau à 20°C	592 g·L ⁻¹	425 g·L ⁻¹
Température de fusion	153°C	> 300°C

• **Couple acide fumarique / ion fumarate**

Espèces	Acide fumarique	Fumarate de sodium
Formule topologique		
Risques et sécurité		
<i>pKa</i>	<i>pKa</i> ₁ = 3,03 ; <i>pKa</i> ₂ = 4,44	
Solubilité dans l'eau à 20°C	4,9 g·L ⁻¹	228 g·L ⁻¹
Température de fusion	287°C	>250°C

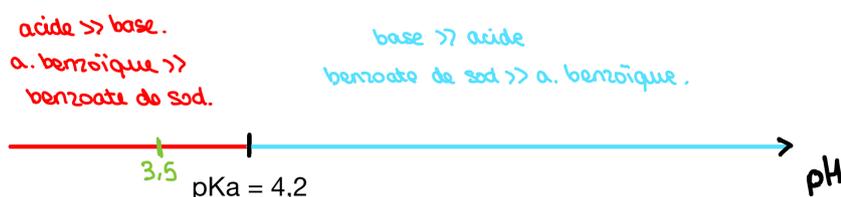
TRAVAIL À EFFECTUER**1. Mesure de pH et espèce prédominante dans la solution S (10 minutes conseillées)**

Mesurer le pH de la solution S : $pH_1 = 3,5$ (À AJUSTER AU TP, c'est une fausse donnée ici, pour faire la suite du TP)

Déduire, de la valeur pH_1 mesurée, la forme (moléculaire ou ionique) sous laquelle chacun des trois additifs est susceptible d'être présent dans la solution S.

Plusieurs façons de répondre à cette question.

1. Soit par un graphique de prédominance.
2. Soit sous forme de texte.

Acide benzoïque ou ion benzoate ??

Ici la forme prédominante est l'acide benzoïque.

Acide citrique ou ion citrate ?

On a trois pK_a = être très attentif et concentré.

$$pK_{a1} = 3,13$$

$$pK_{a2} = 4,76$$

$$pK_{a3} = 6,40$$

Rappel : on a mesuré un pH de 3,5

Or, on a :

$$3,13 < 3,5 < 4,76$$

$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$. La forme est donc ici mixte on a « autant » d'une forme que de l'autre.

Faire un diagramme de prédominance ici peut vous aider.

Acide fumarique ou ion fumarate ?

Idem, on a deux pK_a = VIGILANCE !

$$pK_{a1} = 3,03$$

$$pK_{a2} = 4,4$$

Rappel : on a mesuré un pH de 3,5.

Même combat que précédemment :

$$3,03 < 3,05 < 4,44$$

$$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$$

Conclusion :

L'acide benzoïque est sous forme moléculaire HA.

L'acide citrique et l'acide fumarique sont partiellement ionisés.

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter la mesure de pH ou en cas de difficulté	

2. Extraction (20 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole d'extraction suivant :

- Dans un bécher de 100 mL, ajouter à 20 mL de solution S, 20 mL de la solution d'acide chlorhydrique.
- Agiter et attendre la cristallisation.
- Mesurer le pH de la solution obtenue : $pH_2 = 1,5$ (fausse donnée mais probable on ajoute HCl qui est un acide +++ donc le pH doit diminuer)
- Filtrer.
- Rincer le solide à l'eau distillée.
- Sécher à l'aide de papier filtre

3. Identification (30 minutes conseillées)

3.1. Déduire, de la valeur pH_2 mesurée, la forme (moléculaire ou ionique) sous laquelle chacun des trois additifs est susceptible d'être présent dans la solution S, une fois l'ajout d'acide effectué.

Même raisonnement :

Acide benzoïque ou ion benzoate ??

$pK_a = 4,2$

$pH < pK_a$ donc, forme acide benzoïque.

Acide citrique ou ion citrate ?

Rappel : on a mesuré un pH de 1,5

Or, on a :

$1,5 < 3,3$

$pH < pK_{a1}$. La forme est donc ici acide citrique.

Acide fumarique ou ion fumarate ?

Rappel : on a mesuré un pH de 3,5.

Même combat que précédemment :

$1,5 < 3,03$

$pH < pK_{a1}$

Conclusion :

Tous les additifs sont sous forme acide, peu soluble dans l'eau.

3.2. D'après les valeurs de solubilité dans l'eau à 20 °C, quel est l'additif conservateur qu'il est possible d'écarter ?

On regarde les données, on choisit les additifs dont la solubilité dans l'eau est faible car ils sont plus susceptibles de précipiter lors de l'extraction.

L'acide citrique a une trop grande solubilité, on doit donc l'écarter.

3.3. Proposer un protocole permettant d'identifier l'espèce chimique extraite en tenant compte du matériel mis à disposition.

Tout dépendra de ce que vous avez sur votre paillasse le jour J mais voici quelques exemples les plus probables :

☉☉☉ = probable +++

☉ = probable – mais réviser quand même

I – La chromatographie sur Couche Mince (CCM). y'aura-t-il des solutions de référence ? Si oui alors : ☉☉☉(☉) !

Principe : Permet d'identifier un composé en comparant sa migration avec des références connues.

Matériel :

- Plaque de silice (CCM)
- Éluant : mélange de solvants adapté (ex. cyclohexane/éther diéthylique)
- Lampe UV
- Solutions de référence : acide benzoïque et acide fumarique (dissous dans l'acétone)
- Solution de l'extrait précipité (dissous dans l'acétone)
- Micropipettes

Protocole :

1. Préparer l'éluant et le verser dans la cuve de chromatographie sous hotte aspirante.
2. Déposer trois taches sur la plaque de silice :
 - Tache 1 : Solution de référence d'acide benzoïque.
 - Tache 2 : Solution de référence d'acide fumarique.
 - Tache 3 : Solution du précipité extrait.
3. Placer la plaque dans la cuve et refermer.
4. Laisser migrer jusqu'à environ 3/4 de la plaque.
5. Sortir et sécher la plaque, puis observer sous lampe UV.
6. Comparer la migration des taches

II – La spectro UV-Visible. ☉ Sur le TP on ne vous donne pas les absorptions.

Principe : Certains composés absorbent dans l'UV (200-400 nm).

Matériel :

- Spectrophotomètre UV-Visible
- Cuvettes en quartz
- Solution de l'échantillon précipité (dissous dans un solvant approprié, ex. éthanol)
- Solutions de référence d'acide benzoïque et d'acide fumarique

Protocole :

1. Préparer trois solutions :
 - Solution de l'échantillon extrait.
 - Solution d'acide benzoïque (référence).
 - Solution d'acide fumarique (référence).
2. Régler le spectrophotomètre sur le domaine UV (200-400 nm).
3. Mesurer l'absorbance de chaque solution.
4. Comparer les spectres :
 - Acide benzoïque : Absorption maximale autour de 230-270 nm.
 - Acide fumarique : Absorption dans l'UV mais à d'autres longueurs d'onde.

5. Conclusion :

- Si le spectre de l'échantillon correspond à celui de l'acide benzoïque → l'additif est l'acide benzoïque.
- Sinon, c'est l'acide fumarique.

III – Le test de solubilité dans l'éthanol. ☼ Peut être facile mais dans le TP on ne vous dit pas que l'acide benzoïque est bien soluble dans l'éthanol, contrairement à l'acide fumarique soit pour vous impossible à deviner mais apprenez le au cas où :) (cela vous fera de la culture scientifique en +) !

Matériel :

- 2 tubes à essai
- Éthanol pur
- Précipité extrait

Protocole :

1. Verser quelques mL d'éthanol dans deux tubes à essai.
 2. Ajouter une petite quantité du précipité dans chaque tube.
 3. Agiter et observer :
- Si le solide se dissout rapidement → il s'agit de l'acide benzoïque.
 - Si le solide reste en suspension → il s'agit de l'acide fumarique.

IV - Test de la température de fusion. ☼☼☼ Programme de seconde mais il n'y a généralement pas un banc kofler par élève (1 banc kofler = 3 000€..), ce qui est très étrange car néanmoins dans le sujet on nous donne les température de fusion....

Principe : Chaque composé a une température de fusion caractéristique :

- Acide benzoïque : 122°C
- Acide fumarique : 287°C

Matériel :

- Banc Kofler ou appareil de détermination du point de fusion
- Tube capillaire
- Précipité extrait

Protocole :

1. Remplir un tube capillaire avec un peu du solide extrait.
 2. Placer le tube sur le banc Kofler et chauffer progressivement.
 3. Noter la température à laquelle le solide fond.
 4. Conclusion :
- Si la fusion commence à ~122°C → Acide benzoïque.
 - Si la fusion commence à ~287°C → Acide fumarique.

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole envisagé ou en cas de difficulté	

Mettre en œuvre le protocole validé par le professeur.

3.4. En déduire la nature de l'additif contenu dans la solution S. Justifier.

Tout dépendra de ce que vous avez obtenu ! **N'OUBLIEZ PAS DE JUSTIFIER VOS RÉPONSES !!!**

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