

**BACCALAURÉAT SÉRIE S****Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE  
Évaluation des Compétences Expérimentales****Sommaire**

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS .....	2
II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURSET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE .....	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT .....	4
1. Choix du dispositif expérimental (10 minutes conseillées) .....	6
2. Synthèse et isolement du paracétamol (30 minutes conseillées) .....	7
3. La synthèse est-elle sélective ? (20 minutes conseillées) .....	8

## I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS

Tâches à réaliser par le candidat	<p>Dans ce sujet, le candidat doit :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>proposer un dispositif expérimental permettant de réaliser un chauffage à reflux et justifier le matériel choisi ;</li> <li>réaliser la synthèse du paracétamol, sa cristallisation et sa séparation avec une filtration sur Büchner ;</li> <li>contrôler la pureté du produit en mesurant une température de fusion ;</li> <li>conclure sur la sélectivité ou non de la réaction de synthèse.</li> </ul>
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyser (ANA) : coefficient <b>2</b></li> <li>Réaliser (RÉA) : coefficient <b>2</b></li> <li>Valider (VAL) : coefficient <b>2</b></li> </ul>
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Les gants et les lunettes de sécurité sont obligatoires lors de la manipulation de l'anhydride éthanoïque.</li> <li>La hotte, sous laquelle doit être placé l'anhydride éthanoïque pur, peut être partagée par les candidats.</li> </ul> <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>prévoir de l'eau chaude pour le bain thermostaté ;</li> <li>mettre en place le dispositif de filtration sur Büchner ;</li> <li>mettre sous tension le banc Köfler et l'étalonner ;</li> <li>préparer la solution contenant le para-aminophénol.</li> </ul> <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>vider le bain-marie du candidat précédent ;</li> <li>vérifier la réserve d'eau chaude pour le remplissage du bain-marie du candidat suivant (l'utilisation d'une bouilloire est avantageuse).</li> </ul> <p><u>Prévoir aussi :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Un erlenmeyer contenant le mélange réactionnel obtenu après le chauffage à reflux et après cristallisation pour les candidats ne parvenant pas à synthétiser suffisamment de solide : les candidats pourront ainsi tout de même réaliser la filtration sur Büchner ;</li> <li>Un verre de montre rempli de cristaux de paracétamol recueillis après filtration sur Büchner pour que les candidats ne parvenant pas à réaliser correctement la filtration sur Büchner puissent poursuivre.</li> <li>La solution contenant le para-aminophénol (préparée à chaud).</li> </ul>
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Choix du dispositif expérimental (<b>10 minutes</b>)</li> <li>Synthèse et isolement du paracétamol (<b>30 minutes</b>)</li> <li>La synthèse est-elle sélective ? (<b>20 minutes</b>)</li> </ul> <p><u>Il est prévu deux appels obligatoires et un appel facultatif de la part du candidat.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Lors de l'<b>appel n°1</b>, l'évaluateur vérifie le dispositif expérimental de chauffage à reflux schématisé par le candidat et la justification du matériel choisi.</li> <li>Lors de l'<b>appel n°2</b>, l'évaluateur vérifie : <ul style="list-style-type: none"> <li>qu'il propose de séparer les cristaux contenant le paracétamol des autres constituants à l'aide d'une filtration sur Büchner ;</li> <li>qu'il choisit un solvant adapté au lavage des cristaux.</li> </ul> </li> </ul> <p>Le reste du temps, l'évaluateur observe le candidat en continu.</p>
Remarques	<p>Les fiches II, III sont à adapter en fonction du matériel utilisé par les candidats au cours de l'année.</p> <p><u>Autres remarques éventuelles</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>L'eau chaude du bain-marie sera versée par l'évaluateur, une fois le dispositif expérimental monté par le candidat.</li> <li>La température de l'eau chaude donnée par l'examineur ne devra pas dépasser 80 °C.</li> <li>Le bain-marie sera vidé et remplacé par l'examineur.</li> <li>La solution contenant le para-aminophénol doit être préparée à chaud.</li> </ul>

## II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURSET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE

La version modifiable de l'ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT jointe à la version .pdf vous permettra d'adapter le sujet à votre matériel. Cette adaptation ne devra entraîner EN AUCUN CAS de modifications dans le déroulement de l'évaluation

**Paillasse candidats**

- une calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un erlenmeyer, muni d'un bouchon, contenant 2,0 g de para-aminophénol solide préalablement dissous dans 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- un flacon d'anhydride éthanoïque pur, sous la hotte
- un flacon contenant de l'éthanol
- une pipette graduée de 5,0 mL munie d'une propipette
- une éprouvette graduée de 10 mL
- un support élévateur
- un support vertical avec une pince ou un dispositif de lestage
- un dispositif de chauffage avec agitation magnétique
- un barreau aimanté
- un cristalliseur en pyrex® vide pour le bain-marie : il sera rempli ultérieurement par l'examineur une fois le montage agencé par le candidat
- un thermomètre
- un réfrigérant à air
- un cristalliseur avec de l'eau et des glaçons
- une pissette d'eau distillée froide
- une baguette en verre
- un verre de montre
- une spatule
- un chronomètre
- un dispositif de filtration sur Büchner monté et prêt à être utilisé
- des papiers filtre
- une paire de gants
- une paire de lunettes de protection
- chronomètre ou horloge

**Paillasse professeur**

- un banc Köfler sous tension et étalonné, qui sera utilisé à tour de rôle par les candidats
- du paracétamol préparé à l'avance au cas où un candidat ne parviendrait pas à réaliser la synthèse ou à récupérer lors de la filtration sur Büchner le produit synthétisé

**Documents mis à disposition des candidats**

- notice d'utilisation simplifiée du banc Köfler

**Remarques**

- La hotte, sous laquelle doit être placé l'anhydride éthanoïque pur, peut être partagée par les candidats.
- Avant l'arrivée des candidats, allumer les dispositifs de chauffage et chauffer une quantité suffisante d'eau afin de remplir ultérieurement le cristalliseur du bain-marie.
- Le banc Köfler sera utilisé à tour de rôle par les candidats.
- Pour préparer la solution initiale contenant le para-aminophénol : introduire 2,0 g de para-aminophénol dans 20 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Porter l'ensemble à environ 80 °C pendant 5 minutes sous agitation. La cristallisation après refroidissement n'est pas gênante pour la synthèse.

## III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Ce sujet comporte **cinq** feuilles individuelles 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'utilisation d'une calculatrice ou d'un ordinateur autres que ceux fournis n'est pas autorisée.**

**CONTEXTE DU SUJET**

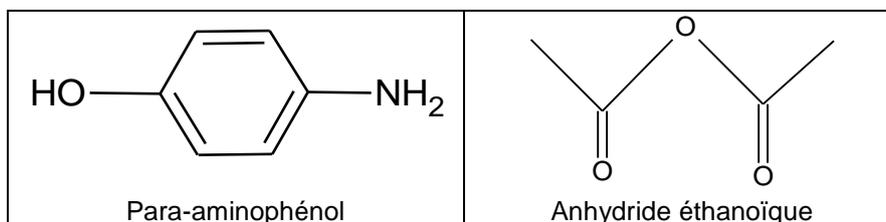
La molécule de paracétamol est un principe actif entrant dans la composition de nombreux médicaments. Ayant des propriétés analgésiques (c'est-à-dire qu'il agit contre la douleur) et antipyrétiques (c'est-à-dire qu'il agit contre la fièvre) comparables à celles de l'aspirine mais sans en présenter certains effets secondaires. Le paracétamol est la substance active la plus vendue en France, d'après l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (rapport datant de juin 2014).

Différentes voies de synthèse du paracétamol existent. Certaines d'entre elles utilisent une molécule polyfonctionnelle intermédiaire : le para-aminophénol. Dans ce cas, le paracétamol peut être obtenu en faisant réagir le para-aminophénol avec un anhydride d'acide.

***Le but de cette épreuve est de réaliser la synthèse du paracétamol au laboratoire à partir de para-aminophénol et d'anhydride éthanoïque, puis de déterminer si cette synthèse est sélective.***

**DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT****Document 1 : Présentation de la réaction mise en jeu**

Pour synthétiser du paracétamol au laboratoire, il est possible de faire réagir du **para-aminophénol**, préalablement dissous dans une solution d'acide éthanoïque, avec de l'**anhydride éthanoïque**. Les formules topologiques des réactifs sont données ci-après.



En faisant réagir ces deux composés, il est en théorie possible d'obtenir plusieurs molécules comme produits de réaction, notées *M1*, *M2* et *M3*. On appellera la molécule de paracétamol *M1*.

**Document 2 : Quand dit-on qu'une réaction est sélective ?**

Une réaction chimique est dite sélective si elle conduit à la formation très majoritaire d'un seul produit lorsque plusieurs produits sont envisageables.

**Document 3 : Données physico-chimiques des espèces chimiques**

Espèce chimique	Para-aminophénol	Acide éthanoïque	Anhydride Éthanoïque	Paracétamol ( <i>M1</i> )
Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	109,0	60,0	102,0	151,0
Température de fusion (en °C)	184	16,6	- 73,1	168
Température d'ébullition (en °C)		118	140	
Solubilité dans l'eau	Très faible à froid ; grande à chaud	Grande	S'hydrolyse en acide éthanoïque en présence d'eau	Faible à froid ; grande à chaud
Solubilité dans l'éthanol	Très grande	Grande	Très grande	Très grande
Pictogrammes de sécurité				

**Remarques :**

- La température de fusion de la molécule *M2* est de 74 °C.
- La température de fusion de la molécule *M3* est voisine de 155 °C.
- La solubilité dans l'eau des molécules *M2* et *M3* est semblable à celle du paracétamol.

**Matériel mis à disposition du candidat**

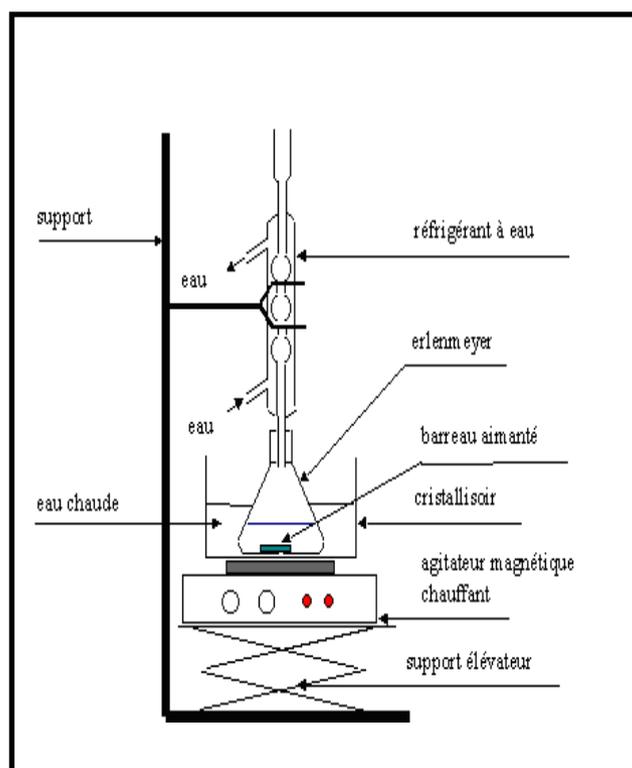
- une calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un erlenmeyer, muni d'un bouchon, contenant 2,0 g de para-aminophénol solide préalablement dissous dans 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- un flacon d'anhydride éthanoïque pur (sous la hotte)
- un flacon contenant de l'éthanol
- une pipette graduée de 5,0 mL munie d'une propipette
- une éprouvette graduée de 10 mL
- un support élévateur
- un support vertical avec une pince ou un anneau de lestage
- un dispositif de chauffage avec agitation magnétique
- un barreau aimanté
- un cristalliseur en pyrex®
- une réserve d'eau chaude à demander à l'examineur
- un thermomètre
- un réfrigérant à air
- un cristalliseur avec de l'eau et des glaçons
- une pissette d'eau distillée froide
- une baguette en verre
- un verre de montre
- une spatule
- un chronomètre
- un dispositif de filtration sur Büchner
- des papiers filtre
- une paire de gants
- une paire de lunettes de protection
- chronomètre ou horloge
- un banc Köfler et sa notice d'utilisation disponibles sur la paillasse professeur

**TRAVAIL À EFFECTUER****1. Choix du dispositif expérimental** (10 minutes conseillées)

La transformation chimique permettant la synthèse du paracétamol à partir d'un anhydride nécessite de chauffer le mélange réactionnel, sous agitation.

En utilisant le matériel mis à disposition, proposer, sous la forme d'un schéma, un dispositif de chauffage afin de mettre en œuvre cette synthèse dans les meilleures conditions de sécurité. Justifier le choix du dispositif.

**Chauffage à reflux avec réfrigérant pour éviter les vapeurs dangereuses. (Voir températures d'ébullition)**



APPEL n°1		
	<b>Appeler le professeur pour lui présenter le dispositif expérimental proposé ou en cas de difficulté</b>	

## 2. Synthèse et isolement du paracétamol (30 minutes conseillées)

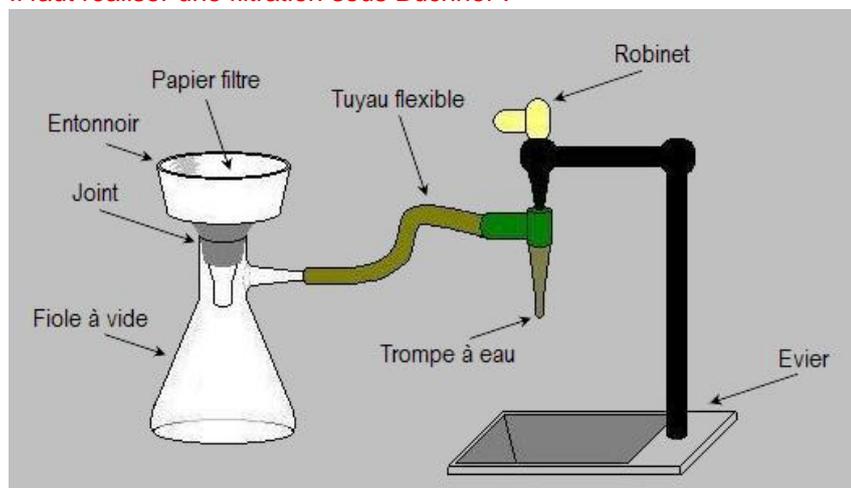
En respectant les consignes de sécurité, ajouter avec précaution 3,5 mL d'anhydride éthanoïque dans l'erlenmeyer contenant déjà le para-aminophénol dissous dans la solution d'acide éthanoïque. Reboucher ensuite l'erlenmeyer.

Mettre en place le dispositif expérimental proposé précédemment et faire chauffer le mélange à 80°C, sous agitation, pendant une durée de 5 minutes.

Refroidir le mélange réactionnel dans un bain d'eau glacée et amorcer la cristallisation du produit synthétisé en grattant le fond de l'erlenmeyer avec un agitateur en verre.

Après avoir déterminé la phase dans laquelle devrait se trouver le paracétamol en cas de synthèse réussie, proposer une méthode expérimentale permettant d'isoler le produit synthétisé du milieu réactionnel **en utilisant le matériel mis à disposition**.

**Il faut réaliser une filtration sous Büchner :**



Identifier le solvant qui servira au lavage du produit. Justifier la réponse.

**Pour la recristallisation, il faut utiliser de l'eau : en effet il faut un produit dans lequel**

- Le produit est peu soluble à froid, et soluble à chaud
- Les impuretés sont solubles à froid

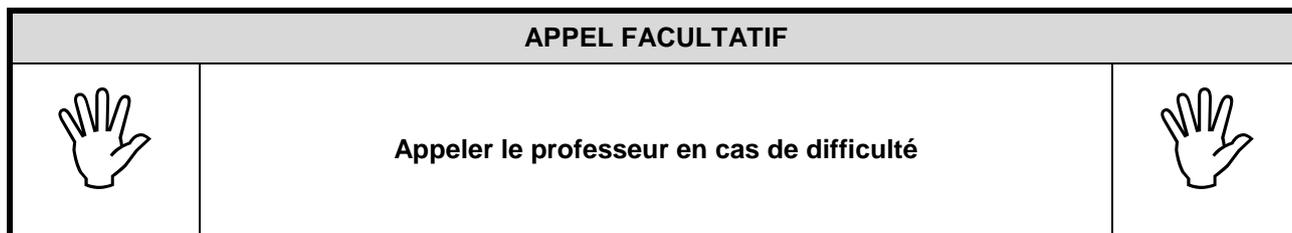
**En regardant le tableau, on voit que l'eau correspond.**

APPEL n°2		
	<b>Appeler le professeur pour lui présenter la méthode expérimentale et le solvant utilisé ou en cas de difficulté</b>	

Mettre en œuvre le protocole proposé pour isoler et laver le produit synthétisé avec 10 mL de solvant choisi.

À l'aide du banc Köfler, mesurer la température de fusion du produit synthétisé.

Noter la valeur obtenue :  $T_f = 169/170^\circ\text{C}$  (valeur théorique pour produit pur, mais ca donne une idée de ce qu'on doit trouver)



### 3. La synthèse est-elle sélective ? (20 minutes conseillées)

En utilisant les données physico-chimiques du document 3 concernant les molécules  $M_2$  et  $M_3$ , indiquer dans quelle phase devrait se trouver ces molécules à la fin de l'étape de lavage. Justifier la réponse.

MM

L'incertitude relative  $\frac{U(T_f)}{T_f}$  d'un banc Köfler est estimée à 3% de la mesure effectuée.

En déduire l'encadrement de la valeur de  $T_f$ .

$$T_f(\text{mesuré}) - 3\% \cdot T_f(\text{mesuré}) < T_f(\text{vrai}) < T_f(\text{mesuré}) + 3\% \cdot T_f(\text{mesuré})$$

Remplacez  $T_f(\text{mesuré})$  par la valeur trouvée avant, et calculez

Conclure quant à la sélectivité de la réaction de synthèse. Justifier la réponse.

Pour  $M_2$ , la température de fusion est  $74^\circ\text{C}$ , donc en chauffant à  $80^\circ\text{C}$ , on évite cette molécule, par contre, l'autre non ( $M_3$ ). La synthèse n'est pas sélective

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