Etude de l'acide ascorbique

Bac S 2014 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Reproduire la molécule A et marquer d'un astérisque le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique(s).

Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

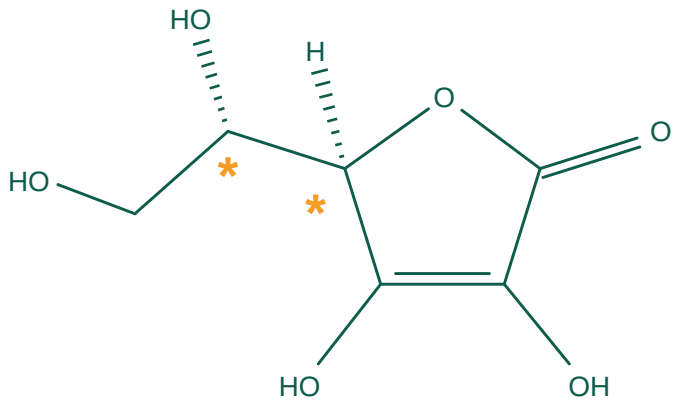
Dans A, deux atomes conviennent :

- le carbone du cycle qui porte H, lié à H, à l'oxygène du cycle, au carbone $\mathrm{C}=$ du cycle et à la chaîne latérale ;
- le carbone de la chaîne qui porte OH, lié à H, OH, $\mathrm{CH_2OH}$ et au cycle.

La molécule A possède **deux** atomes de carbone asymétriques, marqués d'un astérisque sur la figure.

PIÈGE
Un carbone engagé dans une double liaison ($\mathrm{C}=\mathrm{C}$ ou $\mathrm{C}=\mathrm{O}$) n'a que trois voisins, et le carbone du groupe $\mathrm{CH_2OH}$ porte deux H identiques : aucun n'est asymétrique.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, chiralité, énantiomères et diastéréoisomères (questions 1.1 à 1.3) relevaient du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.



* atome de carbone asymétrique

1.1 · Molécule A : les deux atomes de carbone asymétriques

1.2 La molécule A est-elle chirale ? Justifier.

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

A possède deux carbones asymétriques dont les quatre substituants ne sont pas les mêmes d'un carbone à l'autre : la molécule n'a ni plan ni centre de symétrie. Son image dans un miroir (la molécule D de la question 1.3) ne lui est pas superposable.

La molécule A est **chirale**.

PIÈGE
Un seul carbone asymétrique suffit à rendre une molécule chirale. Avec deux, il faut vérifier l'absence de plan de symétrie avant de conclure.

1.3 Quelle est la relation entre A et B, puis entre A et chacune des espèces C, D et E ? Justifier.

B, C et D ont la même formule brute et le même enchaînement d'atomes que A ; seule la disposition dans l'espace change : ce sont des stéréoisomères de configuration de A.

- **A et B** : seul le carbone asymétrique du cycle est inversé (H vers l'avant au lieu de l'arrière). B n'est pas l'image de A dans un miroir : A et B sont **diastéréoisomères**.
- **A et C** : seul le carbone asymétrique de la chaîne est inversé (OH vers l'avant). A et C sont **diastéréoisomères**.
- **A et D** : les deux carbones asymétriques sont inversés. D est l'image de A dans un miroir plan et ne lui est pas superposable : A et D sont **énantiomères**.
- **A et E** : un groupe OH est remplacé par $\mathrm{O^-}$. E a perdu un ion $\mathrm{H^+}$: la formule brute diffère, A et E ne sont pas isomères. E est une forme basique (ion ascorbate) : la relation est de type **acide/base**. Le carbone du cycle de E a toutefois la configuration de B : E est, en toute rigueur, la base conjuguée de B.

A et B, A et C : diastéréoisomères ; A et D : énantiomères ; A et E : relation acide/base, non isomères.

COMPRENDRE
Dans un couple acide/base, les deux espèces ne diffèrent que d'un ion $\mathrm{H^+}$. Ici le dessin de E change aussi une liaison en perspective : l'idée attendue reste la perte de $\mathrm{H^+}$.

MÉTHODE
Comparer d'abord les formules brutes, puis l'enchaînement des atomes, enfin chaque carbone asymétrique. Tous inversés : énantiomères. Une partie seulement : diastéréoisomères.

1.4 Déterminer la formule brute de l'acide ascorbique.

Dans la formule topologique, chaque sommet est un atome de carbone et les H liés aux carbones ne sont pas dessinés.

- Carbone : 4 dans le cycle et 2 dans la chaîne, soit 6.
- Hydrogène : 4 dans les groupes OH, 1 sur chaque carbone asymétrique, 2 dans $\mathrm{CH_2}$, soit 8.
- Oxygène : 4 dans les groupes OH, 1 dans le cycle, 1 dans $\mathrm{C{=}O}$, soit 6.

Formule brute de l'acide ascorbique : $\mathrm{C_6H_8O_6}$

PIÈGE
Oublier les deux H du groupe $\mathrm{CH_2}$ ou celui du carbone de la chaîne, invisibles sur la formule topologique. Chaque carbone doit porter quatre liaisons.

2.1 Déterminer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage. En déduire les précautions à adopter pour l'utiliser.

Données utiles $c_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $\mathrm{p}K_e = 14{,}0$

L'ion hydroxyde est une base forte : $[\mathrm{HO^-}] = c_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Produit ionique de l'eau : $[\mathrm{H_3O^+}] = \dfrac{K_e\,(c^\circ)^2}{[\mathrm{HO^-}]}$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log \dfrac{c_B}{c^\circ}$.

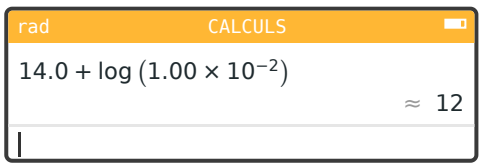
$$\mathrm{pH} = 14{,}0 + \log(1{,}00 \times 10^{-2}) = 12{,}0$$

La solution est très basique, donc corrosive : on la manipule avec une blouse, des lunettes de protection et des gants.

$\mathrm{pH} = 12{,}0$: port de la blouse, des lunettes et des gants.

COMPRENDRE
$c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ rend sans unité le nombre placé dans le logarithme. Un pH se donne au dixième, comme $\mathrm{p}K_e$.

À LA CALCULATRICE



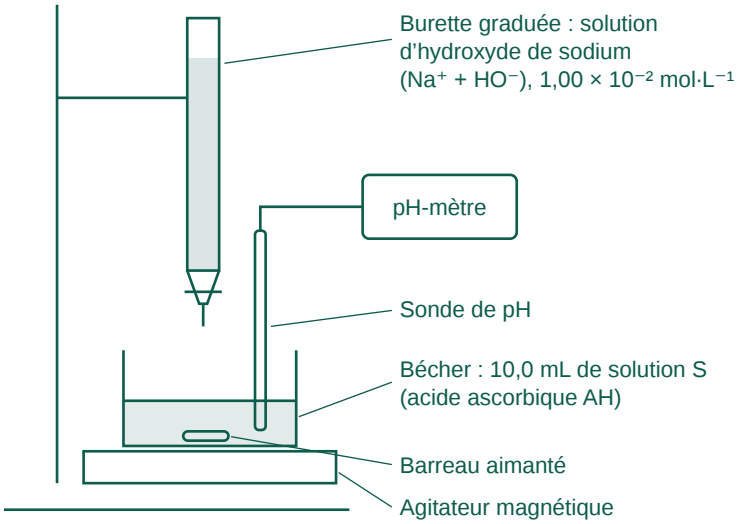
2.2 Réaliser un schéma annoté du montage expérimental nécessaire à la mise en œuvre du titrage.

Le schéma comporte :

- la burette graduée, remplie de la solution titrante d'hydroxyde de sodium ;
- le bécher contenant les 10,0 mL de solution S prélevés à la pipette jaugée ;
- la sonde du pH-mètre, plongée dans la solution et reliée au pH-mètre ;
- le barreau aimanté et l'agitateur magnétique.

Schéma annoté : voir la figure.

PIÈGE
Un schéma sans légende ne rapporte rien : chaque élément de verrerie est nommé, et chaque solution est donnée avec son volume ou sa concentration.



2.2 · Montage du titrage suivi par pH-métrie

2.3 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide ascorbique AH (espèce titrée) cède un ion H^+ à l'ion hydroxyde (espèce titrante).

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Une réaction de titrage est totale et rapide : on l'écrit avec une flèche simple. L'ion Na^+, spectateur, n'apparaît pas.

2.4 À partir du protocole et des résultats obtenus, déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé.

Données utiles $V_S = 200{,}0$ mL ; prise d'essai $V_A = 10{,}0$ mL ; $c_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_6H_8O_6$ (1.4) ; $M(\text{H}) = 1{,}0$, $M(\text{C}) = 12{,}0$, $M(\text{O}) = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume à l'équivalence, par la méthode des tangentes parallèles sur l'annexe : $V_E = 13{,}7$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{AH})_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = c_B\, V_E$.

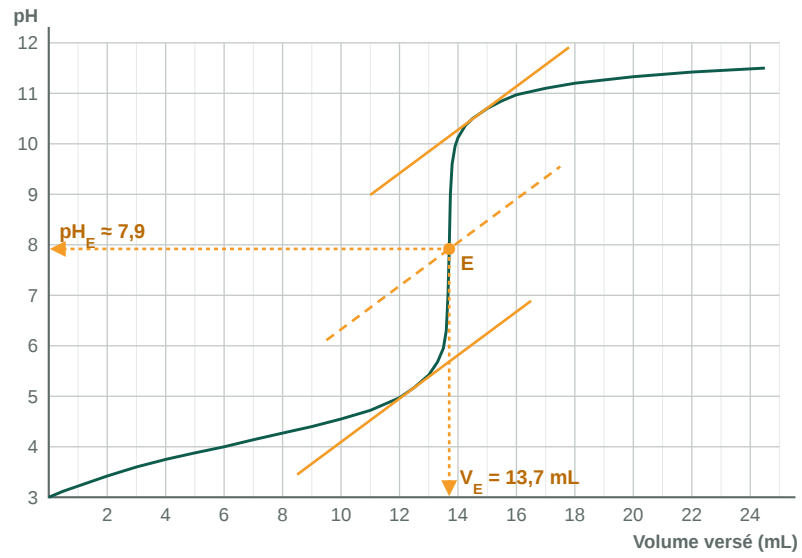
La fiole de volume V_S contient $\dfrac{V_S}{V_A} = 20{,}0$ fois plus d'acide que la prise d'essai :

$$m = c_B\, V_E\, \frac{V_S}{V_A}\, M(C_6H_8O_6)$$

avec $M(C_6H_8O_6) = 6 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 6 \times 16{,}0 = 176{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$m = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 13{,}7 \times 10^{-3} \times \frac{200{,}0}{10{,}0} \times 176{,}0 = 0{,}482\ \text{g}$$

$m = 0{,}482\ \text{g} = 482\ \text{mg}$ d'acide ascorbique dans le comprimé.



2.4 · Annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

PIÈGE

Calculer la masse contenue dans les 10,0 mL titrés et oublier le facteur 20. Le volume V_E se convertit en litre.

COMPRENDRE

Trois chiffres significatifs, comme c_B, V_E et V_A. La lecture graphique de V_E se fait à 0,1 mL près : une valeur de 13,6 mL donnerait 479 mg.

MÉTHODE

Tangentes parallèles : tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle à égale distance des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$6 \times 12.0 + 8 \times 1.0 + 6 \times 16.0$

≈ 176

$\dfrac{1.00 \times 10^{-2} \times 13.7 \times 10^{-3} \times 200.0}{10.0} \times 176.0$

≈ 0.48224

2.5 Préciser les sources d'erreurs possibles. Calculer l'écart relatif entre la masse théorique et la masse expérimentale. Commenter.

Données utiles $m_{\text{th}} = 500$ mg ; $m_{\text{exp}} = 482$ mg (2.4)

Sources d'erreurs possibles :

- perte de poudre lors du broyage dans le mortier et du transfert dans la fiole ;
- ajustement des niveaux au trait de jauge (fiole de 200,0 mL, pipette de 10,0 mL) ;
- concentration de la solution d'hydroxyde de sodium connue avec une précision limitée ;
- détermination graphique de V_E et étalonnage du pH-mètre.

Écart relatif :

$$\frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{th}}|}{m_{\text{th}}} = \frac{|482 - 500|}{500} = 0{,}036$$

Écart relatif de 3,6 %, inférieur à 5 % : la mesure est en accord avec l'indication du fabricant.

COMPRENDRE
La masse trouvée est inférieure à 500 mg : c'est cohérent avec une perte de solide pendant la préparation de la solution S.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{500 - 482}{500} \times 100 \approx 3.6$

2.6 D'après les résultats obtenus, peut-on savoir si l'acide ascorbique est un acide fort ou un acide faible ? Justifier.

Données utiles $V_E = 13{,}7$ mL (2.4) ; $V_A = 10{,}0$ mL ; pH initial lu sur l'annexe : 3,0

Concentration apportée en acide ascorbique dans S : $C_A = \frac{c_B V_E}{V_A} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 13{,}7}{10{,}0} = 1{,}37 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si AH était un acide fort, sa réaction avec l'eau serait totale :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$ et $\text{pH} = -\log \frac{C_A}{c^\circ} = -\log(1{,}37 \times 10^{-2}) = 1{,}9$.

Or, pour $V = 0$ mL, la courbe donne $\text{pH} = 3{,}0$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nettement inférieur à C_A.

Le pH initial (3,0) est supérieur à 1,9 : la réaction de AH avec l'eau n'est pas totale, l'acide ascorbique est un **acide faible**.

COMPRENDRE
Autre indice : le pH à l'équivalence est supérieur à 7, car la solution contient alors la base faible A^-. Avec un acide fort, on aurait $\text{pH}_E = 7$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.00 \times 10^{-2} \times 13.7}{10.0} \approx 0.0137$

$-\log(1.37 \times 10^{-2}) \approx 1.863279$

3.1 Parmi les indicateurs colorés proposés, lequel utiliser pour le titrage de la partie 2 ? Justifier et préciser comment l'équivalence est repérée.

Données utiles $\text{pH}_E \approx 7{,}9$ (annexe, 2.4) ; rouge de crésol : jaune, zone de virage 7,2 – 8,8, rouge

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur l'annexe, $\text{pH}_E \approx 7{,}9$. Seule la zone de virage du rouge de crésol (7,2 – 8,8) contient cette valeur.

Au début du titrage, le pH est inférieur à 7,2 : la solution est jaune. L'équivalence est repérée par le passage du jaune au rouge, à la goutte près.

Indicateur adapté : le **rouge de crésol** ; l'équivalence correspond au virage du jaune au rouge.

PIÈGE
La zone de virage de la phénolphtaléine commence à 8,2 et celle du bleu de bromothymol s'arrête à 7,6 : aucune des deux ne contient pH_E.

COMPRENDRE
On n'ajoute que quelques gouttes d'indicateur : c'est lui-même un couple acide/base, qui consomme un peu de solution titrante.

3.2.1 Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration c'_B.

Données utiles $C'_A \approx 6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c'_B = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; plus grande pipette jaugée : 25,0 mL

À l'équivalence : $C'_A\,V'_A = c'_B\,V'_E$, soit $V'_E = \dfrac{C'_A\,V'_A}{c'_B}$.

Même avec la plus grande prise d'essai possible, $V'_A = 25{,}0$ mL :

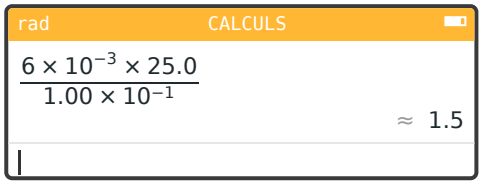
$$V'_E = \frac{6 \times 10^{-3} \times 25{,}0}{1{,}00 \times 10^{-1}} = 1{,}5\ \text{mL}$$

Ce volume est très faible devant la contenance d'une burette de 25 mL : l'incertitude relative sur V'_E serait grande, et l'on aurait trop peu de points avant l'équivalence pour tracer la première droite.

$V'_E \approx 1{,}5$ mL au mieux : la solution titrante est trop concentrée, le titrage serait imprécis.

COMPRENDRE
Une lecture de burette à 0,1 mL près représente moins de 1 % d'un volume de 15 mL, mais près de 7 % d'un volume de 1,5 mL.

À LA CALCULATRICE



3.2.2 Établir un protocole permettant d'effectuer le titrage conductimétrique, en précisant les adaptations des concentrations et le volume de solution d'acide ascorbique prélevé.

Données utiles pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ; fioles jaugées de 50,0 mL, 100 mL, 200,0 mL et 250,0 mL

Adaptation : on dilue dix fois la solution d'hydroxyde de sodium. On prélève 10,0 mL de solution de concentration c'_B à la pipette jaugée, on les verse dans la fiole jaugée de 100 mL, on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise : $c''_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Prise d'essai : $V'_A = 25{,}0$ mL de S', prélevés à la pipette jaugée.
Volume équivalent attendu :

$$V''_E = \frac{6 \times 10^{-3} \times 25{,}0}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 15\ \text{mL}$$

Titrage :

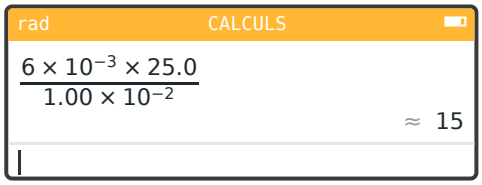
- verser la prise d'essai dans un grand bécher, ajouter environ 200 mL d'eau distillée, placer sous agitation magnétique ;
- plonger la cellule du conductimètre dans la solution ;
- remplir la burette de solution d'hydroxyde de sodium diluée ;
- verser millilitre par millilitre jusqu'à 25 mL en relevant la conductivité σ après chaque ajout ;
- tracer $\sigma = f(V)$: le volume équivalent est l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droite.

Solution titrante diluée 10 fois ($c''_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et prise d'essai de 25,0 mL : $V''_E \approx 15$ mL.

PIÈGE
Un volume précis se prélève à la pipette jaugée. La fiole jaugée sert à préparer une solution, pas à délivrer un volume.

COMPRENDRE
Le grand volume d'eau distillée ne change pas la quantité d'acide titrée, donc pas V''_E. Il rend la dilution due aux ajouts négligeable : les portions de courbe sont alors des segments de droite.

À LA CALCULATRICE



3.2.3 En argumentant, identifier la courbe qui peut correspondre au titrage conductimétrique de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Données utiles $\lambda(HO^-) = 19{,}8$; $\lambda(Na^+) = 5{,}01$; $\lambda(A^-) = 2{,}5\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Seuls les ions contribuent à la conductivité. Réaction support : $AH + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O$.

Avant l'équivalence : chaque ion HO^- versé est consommé ; il se forme un ion A^- et il arrive un ion Na^+. La solution, peu conductrice au départ (AH est une molécule), s'enrichit en ions : σ augmente, avec une pente proportionnelle à $\lambda(Na^+) + \lambda(A^-) = 7{,}5\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

Après l'équivalence : les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent : σ augmente plus vite, avec une pente proportionnelle à $\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-) = 24{,}8\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

La courbe cherchée est donc formée de deux portions croissantes, la seconde plus pentue. Les courbes 2, 3 et 4 commencent par une portion décroissante.

La **courbe 1** correspond au titrage : rupture de pente vers 15 mL, valeur prévue en 3.2.2.

COMPRENDRE

Une portion décroissante avant l'équivalence signale un acide fort : les ions H_3O^+, très conducteurs, sont remplacés par des ions Na^+ qui le sont moins.

MÉTHODE

Pour chaque domaine, lister les ions dont la concentration varie, puis sommer leurs conductivités molaires ioniques : le signe et la valeur de la somme donnent le sens et la raideur de la pente.

À LA CALCULATRICE

