Arôme de vanille

Bac 2022 Centres étrangers 2 Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

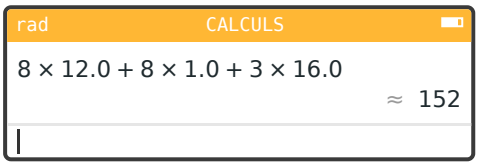
1.1 Écrire la formule brute de la vanilline.

On compte les atomes sur la formule topologique : 6 C dans le cycle, 1 C dans le groupe $-\mathrm{CHO}$ et 1 C dans le groupe $-\mathrm{OCH_3}$, soit 8 C ; 3 H sur le cycle, 1 H dans $-\mathrm{CHO}$, 3 H dans $-\mathrm{OCH_3}$ et 1 H dans $-\mathrm{OH}$, soit 8 H ; 3 O.

Formule brute de la vanilline : $\mathrm{C_8H_8O_3}$

MÉTHODE
Vérifier avec la masse molaire donnée : $8 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 3 \times 16{,}0 = 152\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. Le compte des atomes d'hydrogène, non dessinés sur le cycle, est ainsi validé.

À LA CALCULATRICE



1.2 Identifier les deux couples acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

La vanilline VH cède un ion $\mathrm{H^+}$ et devient l'ion vanillinate $\mathrm{V^-}$: VH est un acide, $\mathrm{V^-}$ sa base conjuguée.

L'ion hydroxyde $\mathrm{HO^-}$ capte cet ion $\mathrm{H^+}$ et devient $\mathrm{H_2O}$: $\mathrm{HO^-}$ est une base, $\mathrm{H_2O}$ son acide conjugué.

Couples : VH / $\mathrm{V^-}$ (soit $\mathrm{C_8H_8O_3}$ / $\mathrm{C_8H_7O_3^-}$) et $\mathrm{H_2O}$ / $\mathrm{HO^-}$

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours acide/base, dans cet ordre. Écrire $\mathrm{HO^-}$ / $\mathrm{H_2O}$, ou associer VH et $\mathrm{HO^-}$ dans un même couple, fait perdre le point.

2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage qui a lieu lors de la première phase.

Les ions hydroxyde en excès réagissent avec les ions oxonium apportés par l'acide chlorhydrique.

$$\mathrm{HO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
L'acide chlorhydrique est la solution $(\mathrm{H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)})$. Les ions $\mathrm{Cl^-}$ et $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation, mais ils comptent dans la conductivité.

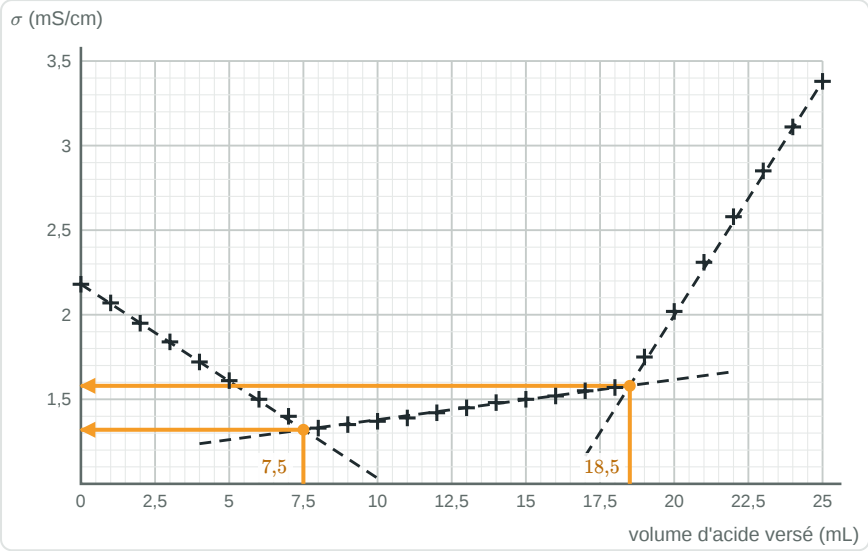
2.2 Déterminer graphiquement le volume d'acide nécessaire au titrage des ions hydroxyde.

On modélise chacune des trois phases par un segment de droite passant au plus près des points.

La fin du titrage des ions hydroxyde correspond à la première rupture de pente : on lit l'abscisse du point d'intersection des deux premières droites.

$V_{E1} \approx 7{,}5\ \mathrm{mL}$

PIÈGE
Ne pas lire l'abscisse du point le plus bas (8 mL) : près de l'équivalence les points s'écartent des droites. C'est l'intersection des droites prolongées qui donne le volume.



2.2 · Courbe de titrage du sujet : les trois droites tracées et les deux lectures

2.3 Justifier la pente de la courbe lors de cette première phase.

Données utiles $\lambda^0(HO^-) = 20\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda^0(Cl^-) = 7{,}6\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Pendant la première phase, chaque ion H_3O^+ versé est consommé aussitôt et fait disparaître un ion HO^-. Il est accompagné d'un ion Cl^- qui reste en solution. Les quantités d'ions Na^+ et V^- ne changent pas.

Tout se passe comme si un ion HO^- était remplacé par un ion Cl^-. Or $\lambda^0(Cl^-) < \lambda^0(HO^-)$: l'ion chlorure conduit moins bien le courant que l'ion hydroxyde.

La conductivité σ diminue : la pente est négative.

COMPRENDRE
D'après la loi de Kohlrausch, $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$. Les 150 mL d'eau ajoutés rendent la dilution négligeable pendant le titrage : les concentrations varient linéairement avec le volume versé, d'où des portions de droite.

2.4 D'après l'allure de la courbe dans la deuxième phase, indiquer si la conductivité ionique molaire de l'ion vanillinate est inférieure, supérieure ou égale à celle des ions chlorure. Justifier.

Pendant la deuxième phase, chaque ion H_3O^+ versé est consommé et fait disparaître un ion V^- ; la vanilline VH formée n'est pas chargée et ne conduit pas. Un ion Cl^- est apporté en même temps : un ion V^- est remplacé par un ion Cl^-.

La courbe montre que σ augmente légèrement : l'ion apporté conduit donc mieux que l'ion consommé.

$\lambda^0(V^-) < \lambda^0(Cl^-)$: la conductivité ionique molaire de l'ion vanillinate est inférieure à celle de l'ion chlorure.

MÉTHODE
Avant une équivalence, faire le bilan « ion consommé, ion apporté » et comparer leurs λ^0. Après, les ions H_3O^+ et Cl^- s'accumulent : la pente est forte, comme dans la troisième phase.

2.5 Déterminer le volume d'acide nécessaire au seul titrage de l'ion vanillinate, en explicitant la démarche.

Données utiles $V_{E1} = 7{,}5\ \text{mL}$ (2.2)

La fin du titrage des ions vanillinate correspond à la seconde rupture de pente. L'intersection de la deuxième et de la troisième droite donne $V_{E2} \approx 18{,}5\ \text{mL}$ (voir la figure de la question 2.2).

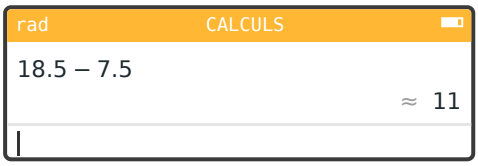
Ce volume total comprend l'acide qui a d'abord servi à titrer les ions hydroxyde. Le volume consacré aux seuls ions vanillinate est donc :

$$V_a = V_{E2} - V_{E1} = 18{,}5 - 7{,}5 = 11{,}0\ \text{mL}$$

$V_a = 11{,}0\ \text{mL}$

PIÈGE
Répondre 18,5 mL : ce volume est celui versé depuis le début, il a titré les ions hydroxyde puis les ions vanillinate. Dans un titrage successif, on raisonne sur la différence des deux volumes équivalents.

À LA CALCULATRICE



2.6 En déduire la valeur de la concentration C_{V^-} en ions vanillinate dans la solution S_1.

Données utiles $C_a = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 20{,}0\ \text{mL}$; $V_a = 11{,}0\ \text{mL}$ (2.5)

À l'équivalence du second titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction $\text{V}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{VH} + \text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{V}^-)_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_{V^-}\,V_1 = C_a\,V_a$$

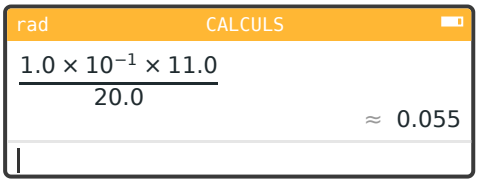
$$C_{V^-} = \frac{C_a\,V_a}{V_1} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 11{,}0}{20{,}0}$$

$C_{V^-} = 5{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par 170 mL. L'eau distillée ajoutée ne change pas la quantité d'ions vanillinate prélevée : seul le volume $V_1 = 20{,}0\ \text{mL}$ de solution S_1 compte.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_a, la donnée la moins précise. Les deux volumes étant dans la même unité, le rapport V_a/V_1 se calcule sans conversion en litres.

À LA CALCULATRICE



3.1 Les solutions S_2 et S_3 sont-elles colorées ? Justifier.

Le domaine visible s'étend de 400 nm à 800 nm environ. Sur les deux spectres, l'absorbance est pratiquement nulle dans tout ce domaine : les solutions n'absorbent que dans l'ultraviolet, avec un maximum vers 350 nm.

Aucune radiation visible n'étant absorbée, la lumière blanche traverse ces solutions sans être modifiée.

Les solutions S_2 et S_3 sont incolores.

PIÈGE
Confondre « absorbe » et « est colorée ». Une espèce n'est colorée que si elle absorbe dans le visible ; sa couleur est alors complémentaire de celle absorbée. Un pic à 350 nm est invisible pour l'œil.

3.2 Estimer la masse de vanilline présente dans 1 litre d'arôme alimentaire, en supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée.

Données utiles $C_{val} = 5{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 250{,}0\ \text{mL}$; prise d'essai : 1,0 mL d'arôme ; $M = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Lecture des spectres. Au maximum d'absorption (vers 350 nm), on lit $A_3 \approx 1{,}26$ pour S_3 et $A_2 \approx 0{,}60$ pour S_2.

Concentration de S_2. Les deux solutions contiennent la même espèce absorbante, étudiée à la même longueur d'onde et dans la même cuve. D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k\,C$ avec le même coefficient k :

$$\frac{A_2}{A_3} = \frac{C_2}{C_{val}} \quad \text{donc} \quad C_2 = C_{val} \times \frac{A_2}{A_3}$$

$$C_2 = 5{,}3 \times 10^{-5} \times \frac{0{,}60}{1{,}26} = 2{,}52 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Masse dans la fiole. Toute la vanilline de la prise d'essai se retrouve dans les 250,0 mL de S_2 :

$$m_2 = C_2\,V_2\,M = 2{,}52 \times 10^{-5} \times 0{,}2500 \times 152 = 9{,}6 \times 10^{-4}\ \text{g}$$

Masse dans 1 litre. Cette masse provient de 1,0 mL d'arôme. Un litre, soit $1{,}0 \times 10^{3}\ \text{mL}$, en contient 1000 fois plus : $m = 1000 \times m_2$.

$m \approx 0{,}96\ \text{g}$ de vanilline dans 1 litre d'arôme, soit environ 1 g.

PIÈGE
Oublier une étape de proportion : C_2 est la concentration dans la fiole de 250,0 mL, pas dans l'arôme. Il faut passer par la quantité contenue dans la fiole, puis ramener 1,0 mL à 1 L.

COMPRENDRE
On garde la valeur non arrondie de C_2 dans le calcul suivant. La lecture graphique limite la précision : selon que l'on lit 1,26 ou 1,27, on trouve 0,96 g ou 0,95 g. « Estimer » appelle deux chiffres significatifs.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage avec une seule solution étalon : écrire le rapport des absorbances, égal au rapport des concentrations. Se placer au maximum d'absorption, où la lecture est la plus précise.

À LA CALCULATRICE

