Le manioc

Bac S 2018 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Donner la formule semi-développée des deux composés A formés avec le cyanure d'hydrogène après dégradation enzymatique de chacun des deux hétérosides de la figure 1.

D'après l'étape (b), le composé A est la cétone R_1-CO-R_2 : le carbone qui portait OH et CN dans la cyanhydrine devient celui du groupe carbonyle et garde ses deux groupes alkyles.

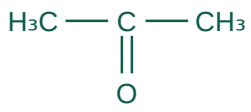
Linamarine : ce carbone porte deux groupes méthyle, donc $R_1 = R_2 = CH_3$.

Lotaustraline : il porte un groupe méthyle et un groupe éthyle, donc $R_1 = CH_3$ et $R_2 = CH_2-CH_3$.

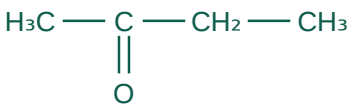
Linamarine : $CH_3-CO-CH_3$ (propanone). Lotaustraline : $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ (butanone).

PIÈGE
Donner la formule brute ou garder l'écriture topologique : la question demande une formule semi-développée, où toutes les liaisons entre atomes autres que l'hydrogène apparaissent, dont la double liaison $C=O$.

MÉTHODE
Dans une formule topologique, chaque extrémité de trait et chaque sommet est un atome de carbone, complété par des hydrogènes jusqu'à quatre liaisons. Un trait seul partant du carbone central est donc un méthyle, deux traits enchaînés un éthyle.



issu de la linamarine



issu de la lotaustraline

1.1 · Formules semi-développées des deux composés A

1.2 Le spectre de RMN du composé A majoritaire présente un seul signal, un singulet. Identifier ce composé parmi les deux précédents, en argumentant.

Un seul signal : tous les protons de la molécule sont équivalents. Un singulet : ces protons n'ont aucun proton voisin (règle des $n+1$ uplets avec $n=0$).

Propanone $CH_3-CO-CH_3$: la molécule est symétrique, ses six protons sont équivalents ; le carbone voisin des deux groupes méthyle est celui du carbonyle, qui ne porte aucun hydrogène. Le spectre est donc un singulet unique.

Butanone $CH_3-CO-CH_2-CH_3$: trois groupes de protons équivalents, donc trois signaux (un singulet, un quadruplet et un triplet).

Le composé A majoritaire est la propanone $CH_3-CO-CH_3$.

PIÈGE
Justifier seulement le singulet ne suffit pas : le groupe CH_3 lié au carbonyle de la butanone donne lui aussi un singulet. C'est le nombre de signaux qui départage les deux molécules.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN du proton figurait au programme de Terminale S ; elle n'est plus au programme actuel de la spécialité physique-chimie.

1.3 En déduire quel hétéroside est principalement présent dans la racine de manioc.

La propanone, obtenue très majoritairement, provient de l'hétéroside dont les deux groupes alkyles sont des groupes méthyle (question 1.1).

L'hétéroside principalement présent dans la racine de manioc est la linamarine.

2.1 Sachant que l'ion thiosulfate est un réducteur, écrire les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate.

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est le réducteur : il est oxydé en ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$, son oxydant conjugué.

Le diiode I_2 réagit avec ce réducteur : c'est l'oxydant, il est réduit en ion iodure I^-.

Couples : $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^-.

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours oxydant/réducteur, dans cet ordre, et associe deux espèces contenant le même élément : $I_2/S_2O_3^{2-}$ n'est pas un couple.

2.2 Écrire les demi-équations associées à ces couples qui permettent de retrouver l'équation de la réaction.

Réduction du diiode : $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$

Oxydation de l'ion thiosulfate : $2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$

Chaque demi-équation met en jeu deux électrons : on les additionne membre à membre et les électrons se simplifient.

$I_2\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) \longrightarrow 2\,I^-\,(aq) + S_4O_6^{2-}\,(aq)$: on retrouve l'équation de l'énoncé.

MÉTHODE
Pour une demi-équation : équilibrer l'élément commun (ici I, puis S), ensuite les charges avec des électrons. Vérifier les charges des deux côtés : -4 à gauche, $-2-2=-4$ à droite pour le thiosulfate.

2.3 Calculer la quantité de matière de thiosulfate de sodium présente dans une fiole de solution du kit antidote.

Données utiles $m = 12{,}5$ g de $Na_2S_2O_3$ par fiole ; $M(Na) = 23{,}0\ g\cdot mol^{-1}$; $M(S) = 32{,}1\ g\cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16{,}0\ g\cdot mol^{-1}$

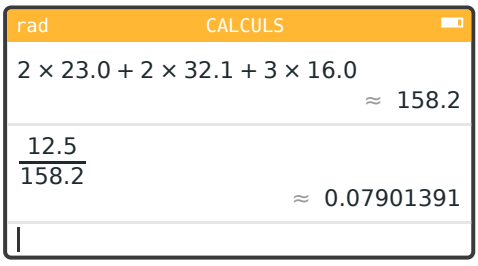
Masse molaire : $M(Na_2S_2O_3) = 2\times 23{,}0 + 2\times 32{,}1 + 3\times 16{,}0 = 158{,}2\ g\cdot mol^{-1}$

$$n = \frac{m}{M(Na_2S_2O_3)} = \frac{12{,}5}{158{,}2} = 7{,}90\times 10^{-2}\ mol$$

$n = 7{,}90\times 10^{-2}$ mol de thiosulfate de sodium dans une fiole.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme la masse 12,5 g. Une mole de $Na_2S_2O_3$ libère une mole d'ions $S_2O_3^{2-}$: la quantité d'ions thiosulfate dans la fiole est la même.

À LA CALCULATRICE



2.4 À l'aide du matériel disponible, proposer un protocole de titrage de la solution de thiosulfate de sodium de la fiole du kit, avec l'observation qui repère l'équivalence et un calcul du volume de diiode versé à l'équivalence, qui doit être pertinent.

Données utiles $n = 7{,}90 \times 10^{-2}$ mol (2.3) dans $V_{\text{fiole}} = 50$ mL ; $C_1 = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; burette de 25,0 mL ; fioles jaugées de 50,0 mL et 100,0 mL ; pipettes jaugées de 10,0 mL et 20,0 mL

Relation à l'équivalence. Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation : $n(\text{I}_2)_{\text{versé}} = \dfrac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{titré}}}{2}$, soit $C_1\,V_E = \dfrac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{titré}}}{2}$.

Titrage de la fiole entière. $V_E = \dfrac{n}{2\,C_1} = \dfrac{7{,}90 \times 10^{-2}}{2 \times 0{,}100} = 0{,}395\ \text{L} = 395\ \text{mL}$: c'est bien plus que les 25,0 mL de la burette. Il faut titrer environ vingt fois moins de thiosulfate, donc diluer puis ne titrer qu'un prélèvement.

Dilution au dixième. Concentration de la solution du kit : $C_0 = \dfrac{n}{V_{\text{fiole}}} = \dfrac{7{,}90 \times 10^{-2}}{50 \times 10^{-3}} = 1{,}58\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Prélever $V_0 = 10{,}0$ mL de la solution du kit avec la pipette jaugée de 10,0 mL.
- Les verser dans la fiole jaugée de 100,0 mL, compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

La quantité de soluté se conserve : $C = \dfrac{C_0\,V_0}{V_{\text{fille}}} = \dfrac{1{,}58 \times 10{,}0}{100{,}0} = 0{,}158\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Titrage.

- Prélever $V = 20{,}0$ mL de la solution diluée avec la pipette jaugée de 20,0 mL et les verser dans le bécher ; ajouter le barreau aimanté et quelques gouttes d'empois d'amidon.
- Remplir la burette avec la solution de diiode de concentration C_1 et ajuster le zéro.
- Sous agitation, verser le diiode, goutte à goutte à l'approche de l'équivalence.

Repérage de l'équivalence. Avant l'équivalence, le diiode versé est entièrement consommé : la solution reste incolore. Dès que les ions thiosulfate sont épuisés, le diiode n'est plus consommé et, avec l'empois d'amidon, la solution devient bleue. L'équivalence est atteinte à la première goutte qui donne une teinte bleue persistante.

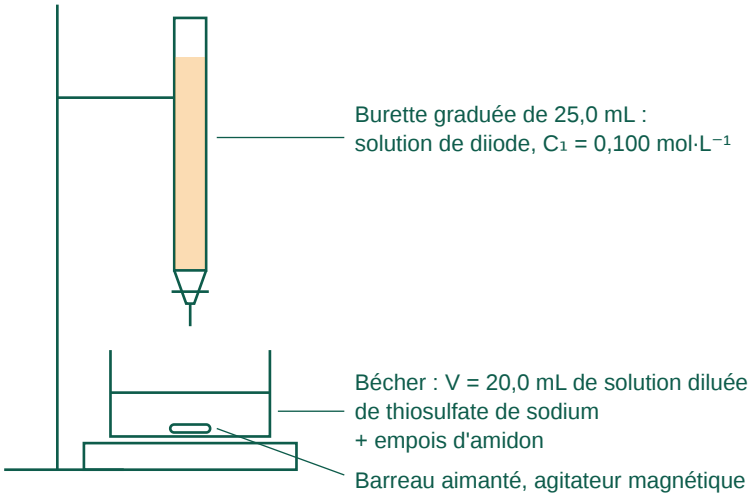
Volume attendu. $V_E = \dfrac{C\,V}{2\,C_1} = \dfrac{0{,}158 \times 20{,}0}{2 \times 0{,}100} = 15{,}8\ \text{mL}$

$V_E = 15{,}8$ mL : volume inférieur aux 25,0 mL de la burette et assez grand pour être lu avec précision, le protocole est pertinent.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 de l'équation : écrire $n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ double le volume équivalent, et 31,6 mL dépasserait la burette.

COMPRENDRE
Le titrage réel donnera V_E mesuré, d'où $n = 2\,C_1\,V_E \times \dfrac{100{,}0}{20{,}0} \times \dfrac{50}{10{,}0}$ pour la fiole : le volume titré représente un vingt-cinquième de son contenu.

MÉTHODE
Question ouverte : commencer par le cas le plus simple (tout titrer), constater que le volume ne convient pas, puis adapter. Cette démarche écrite rapporte des points même si le protocole final reste incomplet.



2.4 · Montage du titrage

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{7.90 \times 10^{-2}}{2 \times 0.100} \approx 0.395$$

$$\frac{7.90 \times 10^{-2}}{50 \times 10^{-3}} \approx 1.58$$

$$\frac{1.58 \times 10.0}{100.0} \approx 0.158$$

$$\frac{0.158 \times 20.0}{2 \times 0.100} \approx 15.8$$