Calculatrice autorisée

Exercice 1 : Titrages de l'acide ascorbique

7 points

Au XVIe siècle, de nombreux marins mouraient du scorbut, une maladie due à une carence en vitamine C, aussi appelée acide ascorbique. Le mot « ascorbique » vient du préfixe privatif *a* et de *scorbut* : il signifie littéralement « anti-scorbut ». Cet acide organique, présent dans les agrumes, les jus de fruits et les légumes frais, a des propriétés antioxydantes.

Partie A : titrage par suivi pH-métrique

On souhaite vérifier l'indication portée sur une boîte de comprimés de vitamine C vendue en pharmacie : le fabricant annonce $500\,\text{mg}$ d'acide ascorbique par comprimé.

Un comprimé est écrasé dans un mortier. La poudre est dissoute dans une fiole jaugée de $250{,}0\,\text{mL}$ que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en homogénéisant : on obtient la solution S. On prélève $20{,}0\,\text{mL}$ de la solution S, que l'on titre par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration $C_b = 1{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$, en suivant le pH. On obtient la courbe de la figure 1.

Données

- L'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, est un acide faible ; on le note AH, et sa base conjuguée A^-.
- Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$.

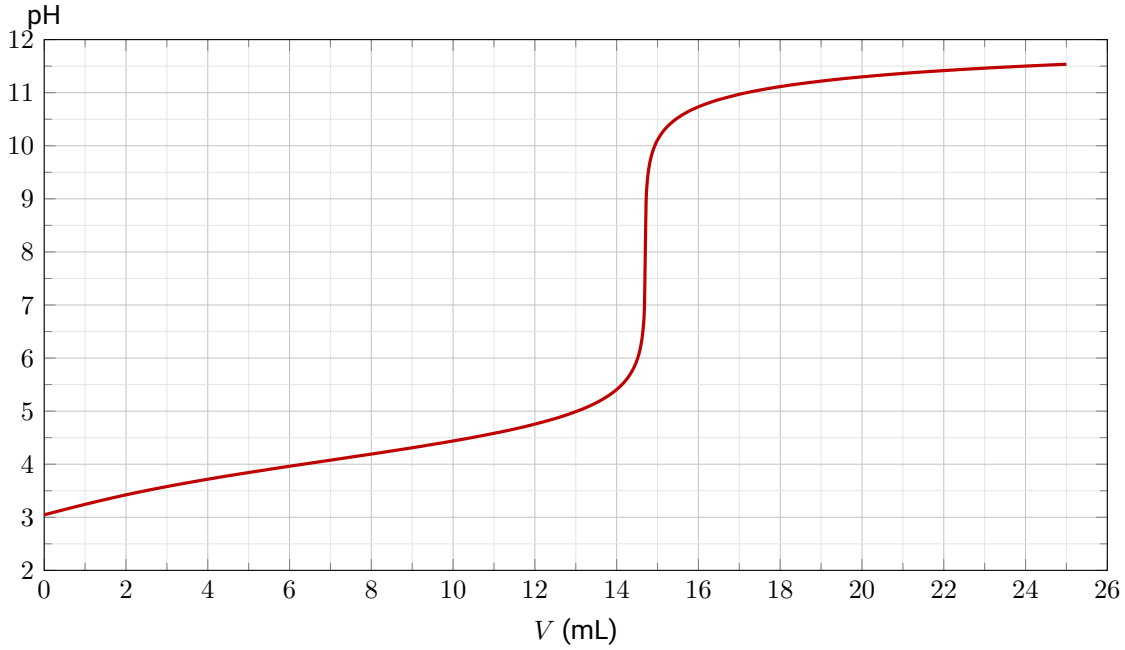


Figure 1 – pH du mélange en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé

1) Réaliser un schéma annoté du montage expérimental nécessaire à ce titrage.

2) Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

3) Définir l'équivalence d'un titrage.

4) Déterminer précisément le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence, en faisant apparaître les tracés sur la figure 1 (à compléter sur le sujet).

5) En détaillant la démarche et en exploitant le protocole, déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

6) Calculer l'écart relatif entre la masse annoncée par le fabricant et la masse obtenue. Commenter.

Partie B : titrage colorimétrique

Le même titrage peut être réalisé sans pH-mètre, en ajoutant au prélèvement quelques gouttes d'un indicateur coloré.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
Rouge d'alizarine	violet	10,0 – 12,0	jaune
Carmin d'indigo	bleu	11,6 – 14,0	jaune

7) Choisir, parmi les indicateurs colorés du tableau, celui qui convient le mieux pour le titrage de la partie A. Justifier, et préciser comment l'équivalence est alors repérée.

8) À l'aide de la figure 1, déterminer la valeur du pK_A du couple AH/A^-. Justifier brièvement.

Exercice 2 : Le goût salé de bonbons à la réglisse

6 points

Dans les pays nordiques, les bonbons à la réglisse contiennent un solide ionique, le chlorure d'ammonium NH_4Cl, qui leur donne un goût salé et piquant. Des élèves veulent vérifier le pourcentage massique en chlorure d'ammonium indiqué sur l'étiquette d'un paquet de bonbons : $4{,}3\,\%$.

Partie A : analyse du protocole de titrage

Données

- Dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau : $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$.
- Conductivités molaires ioniques à $25\,°C$:

Ion	HO^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+
λ ($mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$)	19,8	7,7	7,3	5,0

Protocole suivi par chaque groupe d'élèves

- Étape 1 : dissoudre un bonbon de masse $1{,}5\,g$ dans une fiole jaugée de $250{,}0\,mL$ complétée avec de l'eau distillée. On obtient la solution S_0.
- Étape 2 : prélever $50{,}0\,mL$ de la solution S_0 et les verser dans un grand bécher ; ajouter environ $200\,mL$ d'eau distillée.

- Étape 3 : titrer ce mélange par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq)$ + $HO^-(aq)$) de concentration $C_b = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$, en suivant la conductivité.

La réaction support du titrage a pour équation : $NH_4^+(aq)$ + $HO^-(aq)$ $\longrightarrow$ $NH_3(aq)$ + $H_2O(l)$.

1) Cette réaction peut-elle être qualifiée d'acido-basique ? Justifier.

Un groupe d'élèves obtient la courbe de la figure 2.

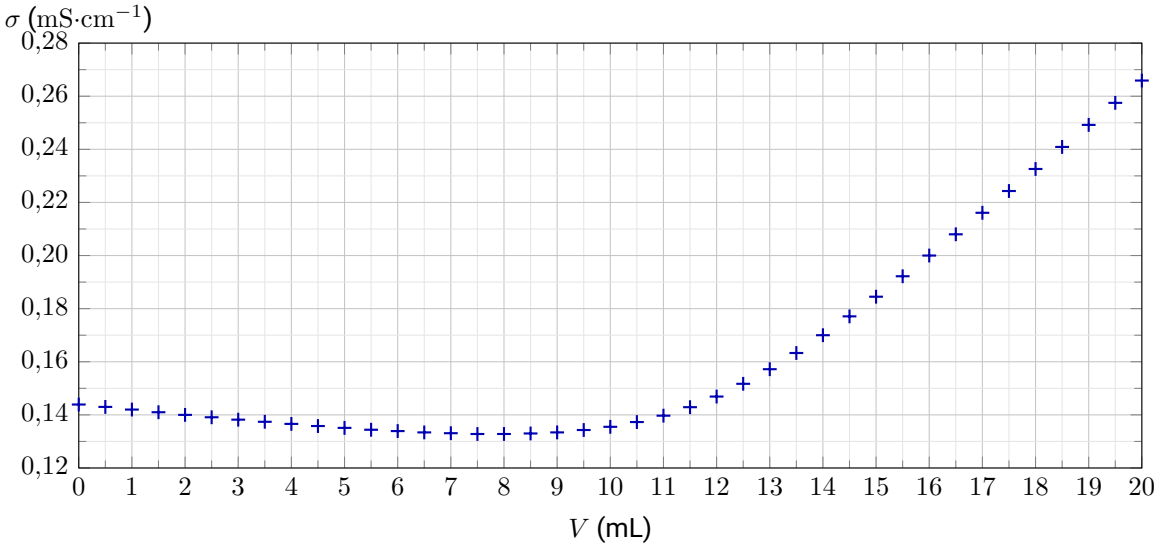


Figure 2 – Conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé

2) Déterminer graphiquement le volume V_E versé à l'équivalence, en faisant apparaître les tracés sur la figure 2 (à compléter sur le sujet).

3) Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur la courbe.

4) En dehors de l'erreur sur la détermination du volume équivalent, indiquer au moins deux autres sources d'erreur possibles sur la détermination du pourcentage massique en chlorure d'ammonium dans le bonbon.

Partie B : exploitation des résultats de la classe

Les pourcentages massiques en chlorure d'ammonium (en %) obtenus par dix groupes ont été traités avec un tableur :

4,2	4,0	4,1	4,3	3,9	4,2	4,1	4,0	4,3	4,1

moyenne : 4,12 écart-type s_{n-1} : 0,131656

Données

- Pour n mesures indépendantes d'une grandeur G, l'incertitude-type sur la moyenne est estimée par $u(G) = \dfrac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$, où s_{n-1} est l'écart-type des n mesures.
- Le résultat s'écrit $G = G_{\text{mes}} \pm u(G)$, où G_{mes} est la valeur mesurée (ici la moyenne).
- Le résultat G_{mes} est en accord avec une valeur de référence G_{ref} si le quotient $\dfrac{|G_{\text{mes}} - G_{\text{ref}}|}{u(G)}$ (z-score) est inférieur ou égal à 1.

5) Écrire le pourcentage massique en chlorure d'ammonium mesuré par la classe sous la forme $G = G_{\text{mes}} \pm u(G)$.

6) Ce résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Partie C : préparation de la solution titrante

La solution titrante a été préparée à partir d'une solution commerciale corrosive d'hydroxyde de sodium, de densité 1,27 et de titre massique $25\,\%$ en hydroxyde de sodium NaOH.

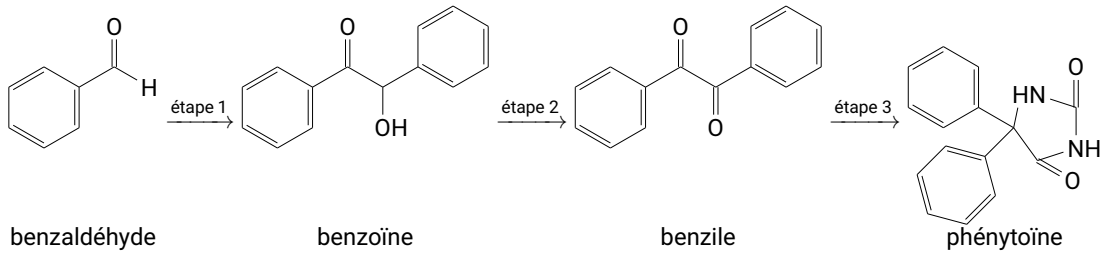
Données : $M(\text{NaOH}) = 40{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$; masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1\,000\,\text{g·L}^{-1}$.

7) Déterminer la concentration en quantité de matière d'hydroxyde de sodium apporté dans la solution commerciale. Une démarche claire est attendue.

Exercice 3 : Une synthèse au four à micro-ondes

7 points

Un dispositif de chauffage est nécessaire pour réaliser de nombreuses synthèses organiques. Le montage à reflux est le plus courant au laboratoire comme dans l'industrie, mais depuis les années 1980 les fours à micro-ondes domestiques constituent une alternative. On étudie ici la synthèse en trois étapes de la phénytoïne, un principe actif utilisé dans le traitement de l'épilepsie (figure 3).



benzaldéhyde — benzoïne — benzile — phénytoïne

Figure 3 – Schéma de synthèse de la phénytoïne

Données

Espèce chimique	Hydroxyde de potassium	Urée	Benzile	Phénytoïne
Formule brute	KOH	CH_4N_2O	$C_{14}H_{10}O_2$	$C_{15}H_{12}N_2O_2$
Masse molaire (g·mol^{-1})	56,1	60,1	210,2	252,3

Partie A : préparation de la benzoïne (étape 1)

L'étape 1, catalysée par le chlorure de thiamine, est réalisée au four à micro-ondes selon le protocole simplifié suivant :

a. dans un erlenmeyer de $100\,\text{mL}$, introduire $1{,}35\,\text{g}$ de chlorure de thiamine, environ $4\,\text{mL}$ d'eau, $15\,\text{mL}$ d'éthanol à $95\,\%$ et $7{,}0\,\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (K^+(aq) + HO^- (aq)) de concentration $1{,}2\,\text{mol·L}^{-1}$, puis agiter à température ambiante ;

b. ajouter $2{,}0\,\text{mL}$ de benzaldéhyde ;

c. recouvrir d'un entonnoir et chauffer au four à micro-ondes pendant $1\,\text{min}$ à la puissance de $600\,\text{W}$; sortir du four, laisser cristalliser à température ambiante, puis refroidir dans un bain d'eau glacée ;

d. filtrer sur Büchner, laver les cristaux à l'eau glacée puis les rincer avec un mélange eau-éthanol refroidi : on obtient des cristaux blancs ;

e. purifier le produit par recristallisation dans l'éthanol.

1) Sur la figure 3 (à compléter sur le sujet), entourer les groupes caractéristiques du benzaldéhyde et de la benzoïne et nommer les familles fonctionnelles correspondantes (on ne s'intéresse pas aux cycles).

2) Déterminer la masse d'hydroxyde de potassium solide à peser pour préparer $100{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée à l'étape a.

3) Expliquer l'intérêt du chauffage à l'étape c.

4) Donner l'état physique du produit obtenu à la fin de l'étape c. Justifier.

5) Proposer une méthode d'identification du produit obtenu en fin de synthèse.

Partie B : préparation du benzile (étape 2)

L'étape 2 est une oxydation de la benzoïne, qui forme le benzile.

6) Donner la formule brute de la benzoïne.

7) À l'aide de la demi-équation électronique du couple oxydant/réducteur benzile/benzoïne, justifier que l'étape 2 est bien une oxydation de la benzoïne.

Partie C : préparation de la phénytoïne (étape 3)

L'étape 3 est également réalisée au four à micro-ondes, en milieu basique, avec l'éthanol comme solvant. On introduit $1{,}50\,\mathrm{g}$ de benzile et $0{,}600\,\mathrm{g}$ d'urée ; on obtient $1{,}62\,\mathrm{g}$ de phénytoïne. La réaction est modélisée par l'équation de la figure 4.

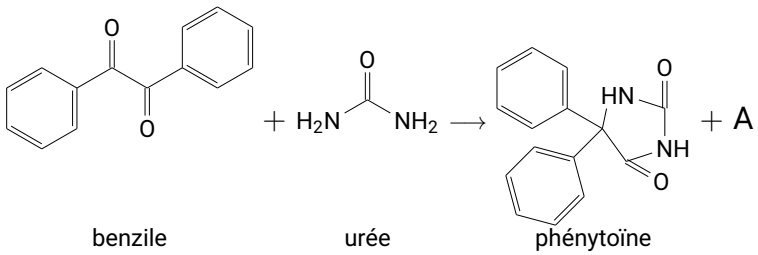


Figure 4 – Équation de la réaction de l'étape 3

8) En s'appuyant sur les formules brutes des espèces mises en jeu, déterminer la formule brute du produit A.

9) Calculer le rendement de l'étape 3.