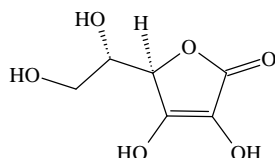


ANTILLES 2014 - EX 2

Étude de l'acide ascorbique (10 pts)

À la fin du XVI^e siècle, beaucoup de marins succombaient au scorbut. Cette mortalité était due à une carence en vitamine C aussi appelée « acide ascorbique ». Il s'agit d'un acide organique ayant entre autres des propriétés anti-oxydantes. Il est présent dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de scorbut, signifiant littéralement anti-scorbut. La vitamine C intervient dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction dans l'organisme, dans le métabolisme du fer et des acides aminés.

Nous allons dans une première partie nous intéresser à la molécule d'acide ascorbique. Dans une deuxième partie, nous verrons une méthode de titrage par suivi pH-métrique d'un comprimé de vitamine C. La troisième partie sera consacrée à d'autres méthodes de titrage.



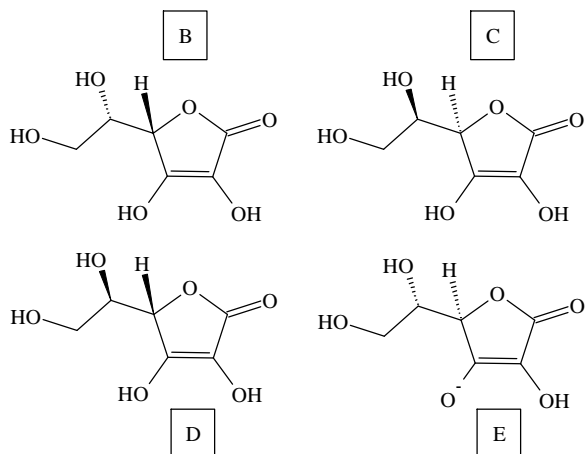
A : molécule d'acide ascorbique

1. La molécule d'acide ascorbique

1.1. Reproduire la molécule A sur votre copie et marquer d'un astérisque (ou les) atomes de carbone asymétrique(s) présent(s).

1.2. La molécule A est-elle chirale ? Justifier.

1.3. Quelle est la relation entre A et B (espèces identiques, isomères, formant un couple acide/base ou un couple oxydant/réducteur) ? En cas d'isomérisie, préciser la relation d'isomérisie. Comparer de même A aux espèces C, D et E. Justifier les réponses.



1.4. Déterminer la formule brute de l'acide ascorbique.

2. Titrage de l'acide ascorbique par suivi pH-métrique.

On souhaite vérifier l'indication figurant sur une boîte de comprimés de vitamine C vendue en pharmacie : le fabricant annonce que la masse d'acide ascorbique est de 500 mg par comprimé.

Un comprimé de vitamine C est écrasé dans un mortier. La poudre est ensuite dissoute dans une fiole jaugée de 200,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant le mélange. On obtient la solution S.

On prélève 10,0 mL de cette solution que l'on titre avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On suit le titrage par pH-métrie. Le graphique représentant l'évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé est représenté en annexe à rendre avec la copie.

L'acide ascorbique sera noté AH dans la suite de l'exercice.

2.1. L'ion hydroxyde est une base forte en solution aqueuse.

Déterminer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage. En déduire les précautions qu'il convient d'adopter pour utiliser cette solution.

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

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

2.4. À partir du protocole mis en œuvre et des résultats obtenus, déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé. **L'annexe est à rendre avec la copie.**

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

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

3. Autres méthodes de titrage.

Le titrage de l'acide ascorbique peut également se faire par d'autres techniques. Nous allons dans cette partie étudier succinctement deux : l'utilisation d'un indicateur coloré et le suivi conductimétrique.

3.1. Utilisation d'un indicateur coloré

Parmi les indicateurs colorés proposés, lequel utiliseriez-vous pour le titrage de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium effectué dans la partie 2 ?

Justifier la réponse et préciser comment l'équivalence est repérée.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthe	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
Phénolphaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 - 12,0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 - 14,0	Jaune

3.2. Titrage conductimétrique

On envisage d'effectuer le titrage conductimétrique d'une solution S' d'acide ascorbique dont la concentration molaire est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c'_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose de pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ainsi que de fioles jaugées de 50,0 mL, 100 mL, 200,0 mL et 250,0 mL.

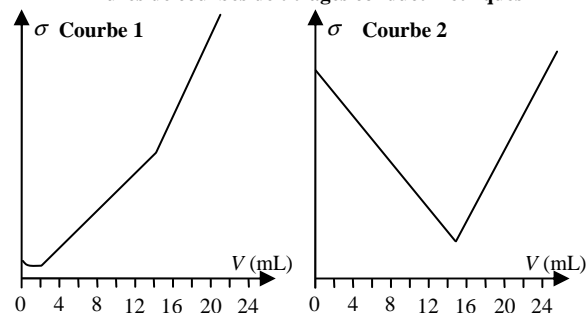
3.2.1. Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution d'acide ascorbique S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c'_B .

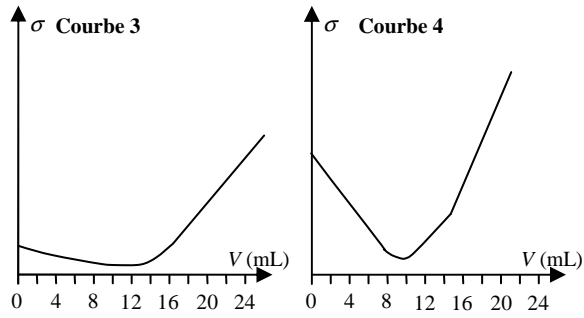
3.2.2. À partir des réactifs proposés, établir un protocole expérimental permettant d'effectuer le titrage conductimétrique en précisant :

- les éventuelles adaptations effectués au niveau des concentrations ;
- le volume de solution d'acide ascorbique prélevé.

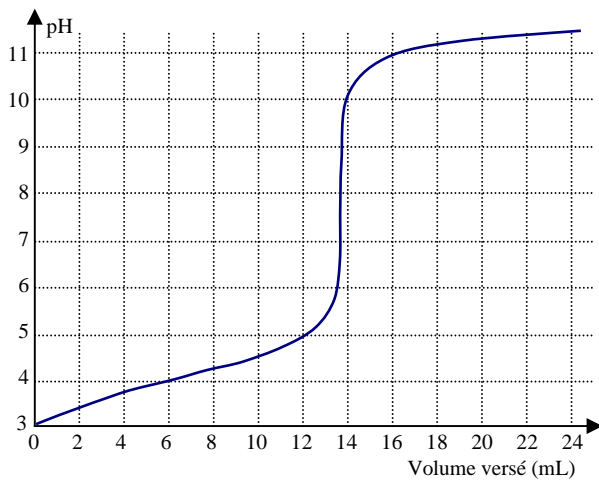
3.2.3. Plusieurs allures de courbes modélisant ce titrage sont proposées ci-dessous. En argumentant, identifier la courbe qui peut correspondre au titrage conductimétrique de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Allures de courbes de titrages conductimétriques



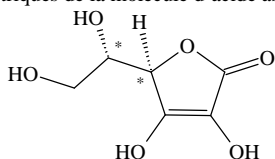
**Données :**

- $pK_e = 14,0$ à 25°C .
- Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$
- Conductivités molaires ioniques à 25°C :
 $\lambda(\text{HO}^-) = 19,8 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\lambda(\text{ion ascorbate } \text{A}^-) = 2,5 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe

Correction

1.1. Carbone asymétriques de la molécule d'acide ascorbique [0,5 pt]



1.2. Cette molécule est chirale car elle possède 2 carbone asymétriques et ne possède pas de plan de symétrie. [0,5 pt]

Si la seule « justification » est « par superposable à son reflet » dans un miroir : -2.

Si un seul carbone asymétrique (conforme à réponse 1.1.) : C

1.3. A et B sont des diastéréoisomères, de même que A et C, car ils s'agit de stéréoisomères de A qui ne sont pas des énantiomères de A. A et D sont énantiomères car ce sont des molécules différentes dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir.

A et E sont un couple acide-base, car pour passer de A à E, il suffit d'enlever un ion H⁺. [1 pt]

-1 par réponse fautive ou mal justifiée

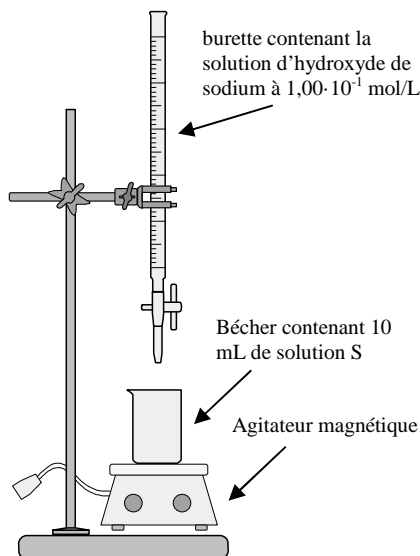
1.4. C₆H₈O₆ [0,25 pt]

0 si faux. -1 si problème d'écriture

2.1. pH = - log K_e / c = 12. Il faut donc utiliser des lunettes et éventuellement des gants. [0,75 pt]

-1 pour précautions

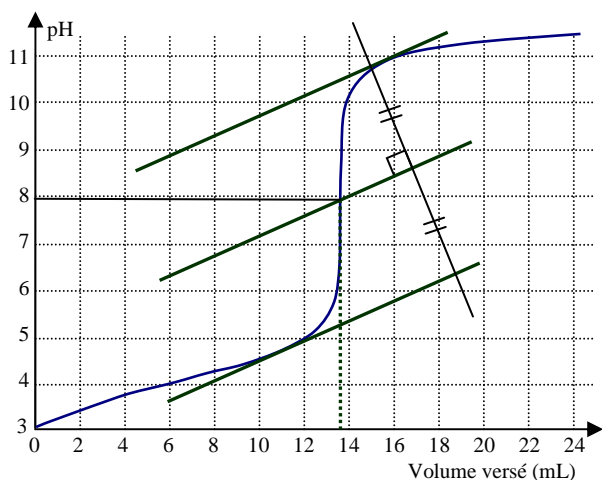
2.2. Schéma annoté du montage expérimental [0,5 pt]



50 % montage ; 50 % annotation

2.3. AH + HO⁻ → A⁻ + H₂O [0,25 pt]

2.4. Il faut tout d'abord déterminer le volume à l'équivalence à l'aide du graphique.



Par la méthode des tangentes, on trouve un volume à l'équivalence de 13,6 mL environ.

Concentration C_A en acide ascorbique de la solution S :

$$C_A = C_B \cdot V_{BE} / V_A = 10^{-2} \times 13,6 / 10 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Quantité de matière d'acide ascorbique n_A dans la solution S :

$$n_A = C_A \cdot V_S = 1,36 \cdot 10^{-2} \times 0,200 = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Cette quantité de matière correspond à celle contenue dans un comprimé.

Masse d'acide ascorbique m_A contenu dans un comprimé :

$$m_A = n_A \cdot M_A = 2,72 \cdot 10^{-3} \times (12 \times 6 + 8 + 16 \times 6) = 0,479 \text{ g} \quad [1,5 \text{ pt}]$$

D si seulement repérage équivalence correct.

2.5. Sources d'erreur possibles (principales) :

- Concentration de la soude utilisée.
- Lecture graphique approximative du volume équivalent.
- Perte d'un peu de vitamine C lors du broyage et de sa dissolution.

L'écart relatif est de (500-479)/500 × 100 = 4,2 %. Cette valeur est non négligeable. [1 pt]

2.6. Si l'acide ascorbique était un acide fort, son pH initial serait de -log(1,35 · 10⁻²) ≃ 1,9. Mais on observe que le pH réel est plus élevé (environ 3). Donc l'acide ascorbique est un acide faible. [0,75 pt]

3.1. Le pH à l'équivalence est de 8. Le plus adapté serait donc le rouge de crésol, car le pH à l'équivalence est dans sa zone de virage. L'équivalence est repérée par un changement du jaune au rouge. [0,5 pt]

-1 si équivalence repérée par « orange »

3.2.1. Cette solution d'hydroxyde de sodium est beaucoup trop concentrée. On aurait donc un volume à l'équivalence très petit, ce qui implique une grande imprécision du dosage. [0,5 pt]

D si juste « trop concentré »

3.2.2. Il faut préalablement diluer la solution d'hydroxyde de sodium environ 10 fois. On va donc pour cela utiliser une pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 100 mL.

Ensuite, on place 20 mL d'acide ascorbique dans un bécher, que l'on dilue avec de l'eau distillée.

Justification des 20 mL d'acide ascorbique : ce volume permettra d'obtenir un volume de soude versé à l'équivalence de l'ordre de V_{BE} = 6 · 10⁻³ × 20 / 10⁻² = 12 mL, ce qui est raisonnable.

On place la soude dans la burette et on ajoute la soude progressivement tout en mesurant la conductivité de la solution.

On trace la courbe σ = f(V). Le volume équivalent est l'abscisse du point où il y a un changement de pente. [1 pt]

-3 si seulement facteur de dilution de la soude cohérent.

3.2.3. Avant l'équivalence, on ajoute des ions Na⁺ et des ions A⁻ apparaissent. La solution devient donc plus conductrice. Seule la courbe n°1 respecte ce critère. [1 pt]