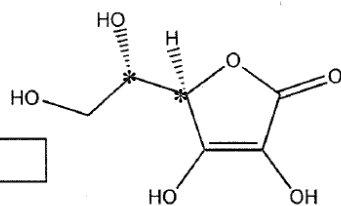


Exercice n°2 : ÉTUDE DE L'ACIDE ASCORBIQUE (10 points)

1. La molécule d'acide ascorbique

1.1.



A : acide ascorbique

Rappel : Un carbone asymétrique est un atome de carbone lié à quatre substituants différents.

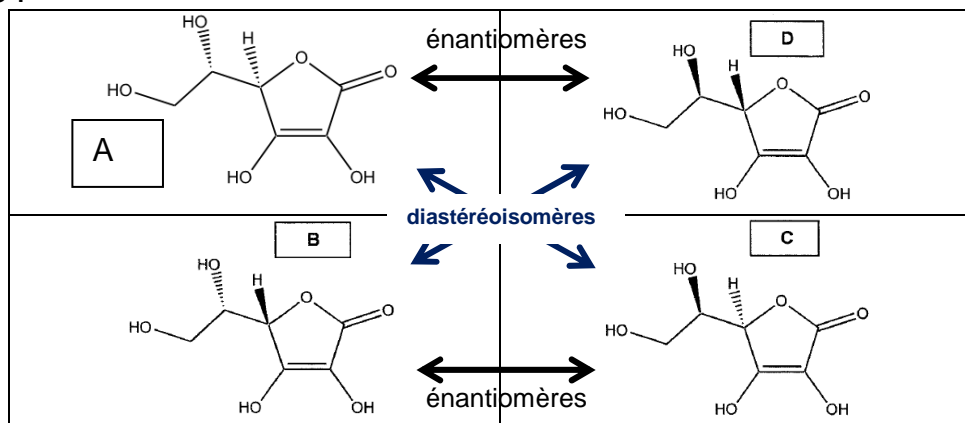
1.2. La molécule A est chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (on obtient d'ailleurs la molécule D par symétrie)

Rq : lorsqu'une molécule contient deux atomes de carbone asymétriques, il faut s'assurer qu'elle ne contient pas de plan de symétrie pour affirmer qu'elle est chirale.

1.3. Nous entourons les différences avec A :

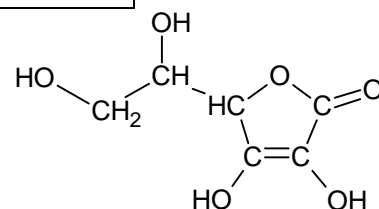
	<p>Seule la configuration d'un carbone asymétrique change donc A et B sont des diastéréoisomères (stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères)</p>
	<p>Seule la configuration d'un carbone asymétrique change donc A et C sont des diastéréoisomères (stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères) Rq : B et C sont énantiomères.</p>
	<p>Les configurations des deux carbones asymétriques ont changé donc A et D sont énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir plan mais non superposables).</p>
	<p>Il y a changement de configuration d'un carbone asymétrique mais aussi perte d'un ion hydrogène H⁺ (caractéristique d'un couple acide/base). A et E n'ont pas la même formule brute, donc ils ne sont pas isomères. A et E forment un couple acide/base.</p>

Remarque :



1.4. Pour ne pas oublier les atomes d'hydrogène n'apparaissant pas dans la formule topologique, écrivons la forme semi-développée de l'acide ascorbique.

La formule brute de l'acide ascorbique est donc **C₆H₈O₆**



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

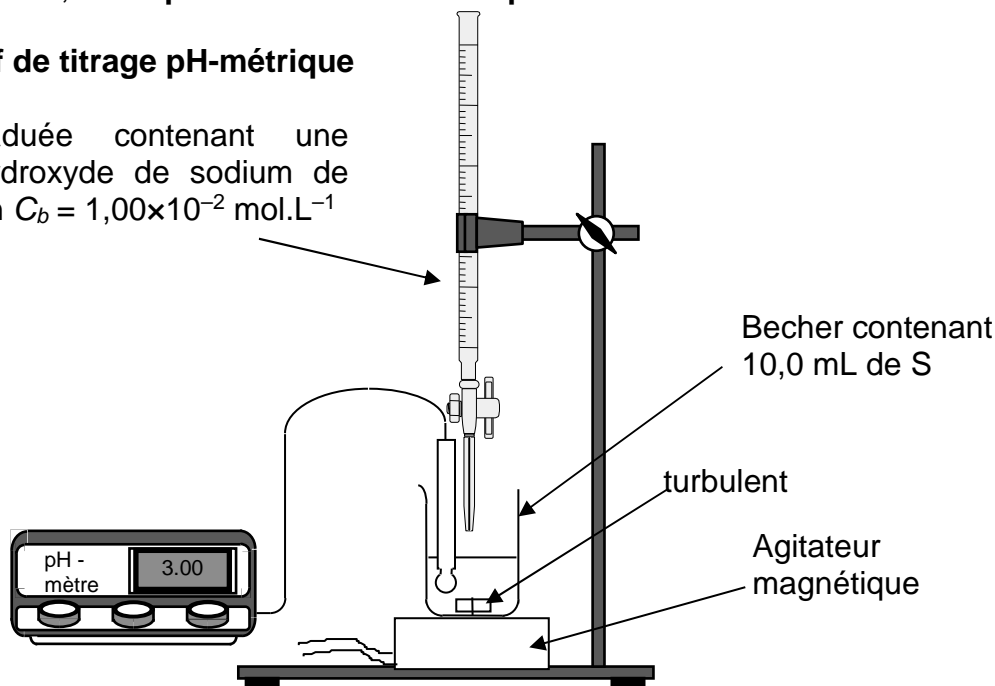
2.1. La soude étant une base forte, alors $pH = pK_e + \log C_b$ où C_b est la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium.

$pH = 14,0 + \log (1,00 \times 10^{-2}) = 12,0$ Cette solution est très basique.

Ce pH étant élevé, il faut **porter des lunettes de protection et une blouse.**

2.2 Dispositif de titrage pH-métrique

Burette graduée contenant une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



2.3. Le réactif titré est l'acide ascorbique AH (acide), le réactif titrant est HO^- (base présente dans la solution d'hydroxyde de sodium).

L'équation de la réaction support de titrage est : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

2.4. Pour déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé, il faut exploiter le protocole complet et ses résultats :

À l'équivalence, le réactif titré AH et le réactif titrant HO^- ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage : il n'en reste donc plus.

À l'équivalence : $\frac{n(AH)_{titré}}{1} = \frac{n(HO^-)_{versé}}{1}$
 $n(AH)_{titré} = C_b \cdot V_E$

On détermine le volume à l'équivalence par la méthode des tangentes parallèles sur l'ANNEXE : $V_E = 13,6 \text{ mL}$ (voir ci-après)

Animation à voir : <http://labolycee.org/anim/methode-tangente.swf>

Masse d'acide ascorbique dans la prise d'essai de $V_A = 10,0 \text{ mL}$:

$m(AH)_{titré} = n(AH)_{titré} \cdot M(AH) = C_b \cdot V_E \cdot M(C_6H_8O_6)$

Le comprimé a été dissous dans $V_S = 200,0 \text{ mL}$ d'eau distillée, la fiole jaugée contient donc

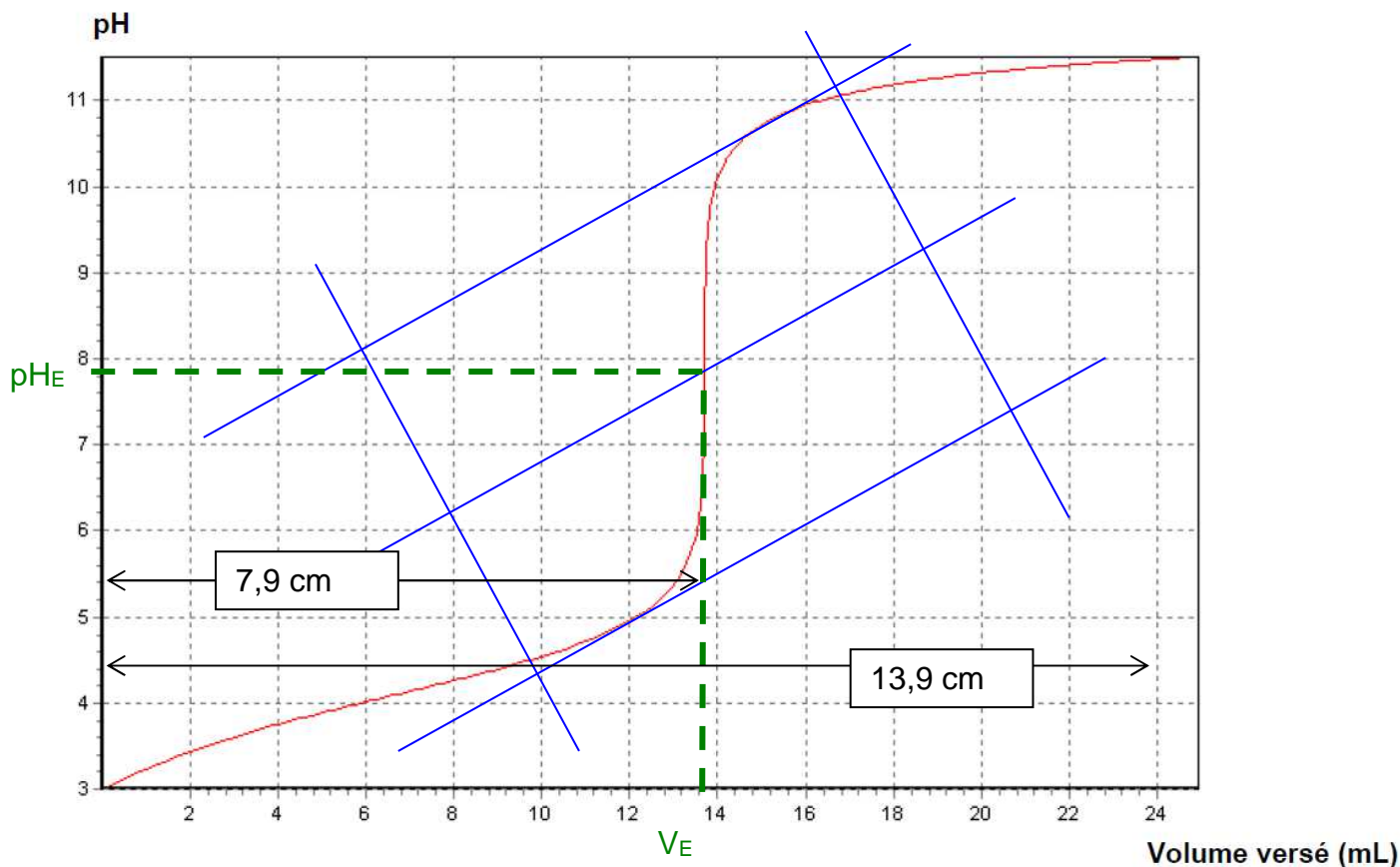
$\frac{V_S}{V_A} = \frac{200,0}{10,0} = 20,0$ fois plus d'acide que la prise d'essai.

$m(AH)_{comprimé} = m(AH)_{titré} \cdot \frac{V_S}{V_A}$

$m(AH)_{comprimé} = C_b \cdot V_E \cdot M(C_6H_8O_6) \cdot \frac{V_S}{V_A}$

$m(AH)_{comprimé} = 1,00 \times 10^{-2} \times 13,6 \times 10^{-3} \times (6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0) \times \frac{200,0}{10,0}$

$m(AH)_{comprimé} = 0,479 \text{ g} = 479 \text{ mg}$



En faisant un rapport d'échelle :

13,9 cm	24,0 mL
7,9 cm	V_E

$$\text{donc } V_E = \frac{7,9 \times 24,0}{13,9} = 13,6 \text{ mL}$$

2.5. La masse obtenue est proche de la valeur indiquée par le fabricant (500 mg).

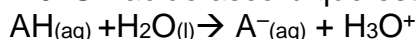
Calculons l'écart relatif :
$$\frac{|m(AH)_{\text{titré}} - m(AH)_{\text{théorique}}|}{m(AH)_{\text{théorique}}} = \frac{|479 - 500|}{500} = 4,2 \%$$

Étant inférieur à 5 %, cet écart relatif est acceptable.

Cependant, plusieurs sources d'erreurs sont possibles :

- Perte de solide lors du broyage dans le mortier et du transvasement dans la fiole jaugée,
- Trait de jauge des fioles jaugées (200,0 mL et 10,0 mL) mal repérés,
- Erreur sur la concentration C_b de la solution titrante,
- Imprécision lors de la détermination du volume à l'équivalence par une méthode graphique.

2.6. Si l'acide ascorbique est un acide fort, sa réaction avec l'eau est totale :



Dans ce cas, $[H_3O^{+}] = C_A$ et donc $\boxed{pH = -\log C_A}$ où C_A est la concentration apportée en acide ascorbique.

Or la concentration apportée en acide ascorbique est :
$$C_A = \frac{n(AH)_{\text{comprimé}}}{V_S} = \frac{n(AH)_{\text{titré}}}{V_A} = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A}$$

Ainsi, si l'acide ascorbique est un acide fort,

$$pH = -\log\left(\frac{C_B \cdot V_E}{V_A}\right)$$

$$pH = -\log\left(\frac{1,00 \times 10^{-2} \times 13,6}{10,0}\right) = 1,87$$

À l'aide de la courbe du titrage, on lit pour $V = 0$, donc avant l'ajout de solution titrante, $pH = 3,0$.

Le pH expérimental (3,0) étant supérieur à la valeur théorique, l'acide ascorbique est un acide faible. La solution contient moins d'ions H_3O^{+} que prévu.

3. Autres méthodes de titrage.

3.1. Utilisation d'un indicateur coloré :

Un indicateur coloré est adapté à un titrage pH-métrique si le pH à l'équivalence est inclus dans sa zone de virage

Ici, $pH_E = 7,8$; on pourra utiliser le rouge de crésol qui virera du jaune (teinte acide au début du titrage car $pH < 7,2$) au rouge (teinte basique quand $pH > 8,8$).

3.2. Titrage conductimétrique :

3.2.1. D'après l'équation support du titrage, on a vu qu'à l'équivalence : $\frac{n(AH)_{titré}}{1} = \frac{n(HO^-)_{versé}}{1}$

$C'_A \cdot V'_A = c'_B \cdot V_E$ où C'_A est la concentration molaire de la solution titrée d'acide ascorbique,
 V'_A est le volume de solution S' titré,
 c'_B est la concentration molaire de la solution titrante d'hydroxyde de sodium,
 V_E le volume versé à l'équivalence.

$$V_E = \frac{C'_A \cdot V'_A}{c'_B}$$

$$V_E = \frac{6 \times 10^{-3} \cdot V'_A}{1,00 \times 10^{-1}} = 6 \times 10^{-2} \cdot V'_A$$

D'après la verrerie disponible, V'_A vaut au maximum 25,0 mL, alors on aurait $V_E = 6 \times 10^{-2} \times 25,0 = 1,5$ mL.

Ce volume équivalent n'est pas assez élevé, il conduirait à une erreur relative trop grande.

(Exemple : une erreur de 0,1 mL relativement à $V_E = 15$ mL est faible, mais une même erreur de 0,1 mL relativement à $V_E = 1,5$ mL serait élevée).

Remarque : Il n'est pas correct d'utiliser la fiole jaugée de 250,0 mL pour délivrer précisément un volume. En effet, si on transvase son contenu dans un becher pour le titrage, tout le liquide ne tombe pas dedans.

La fiole jaugée porte la mention « In » pour volume intérieur.

La verrerie qui délivre un volume précis porte la mention « Ex » pour Expurger, comme par exemple une burette ou une pipette.

3.2.2. Afin d'obtenir un volume équivalent V_E plus élevé, il est nécessaire d'utiliser une solution d'hydroxyde de sodium moins concentrée. Par exemple dix fois moins concentrée ainsi $V_E = 15$ mL.

Protocole du titrage conductimétrique :

On prélève, à l'aide d'une pipette jaugée, 25,0 mL de la solution d'acide ascorbique.

On verse ces 25,0 mL dans un grand becher puis on ajoute un important volume d'eau distillée. L'ensemble est placé sous agitation magnétique.

On place la cellule du conductimètre dans la solution d'acide ascorbique.

On remplit la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium diluée 10 fois ($c'_B = 1,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

On verse mL par mL la solution titrante et on relève la valeur de la conductivité σ du mélange réactionnel.

On trace la courbe $\sigma = f(V)$, avec V volume de la solution d'hydroxyde de sodium.

On modélise les deux parties de la courbe par des fonctions affines.

Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites modélisées.

3.2.3. L'équation de la réaction support de titrage est : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

On rappelle que seuls les ions participent à la conductivité d'une solution.

En négligeant les effets de la dilution lors des ajouts de solution titrante :

Avant l'équivalence : À chaque fois qu'une molécule AH est consommée par un ion HO^- , un ion spectateur Na^+ est ajouté au milieu réactionnel et un ion A^- se forme. La solution devient de plus en plus concentrée en ions, sa conductivité augmente. On obtient une droite de pente positive.

Seule la courbe 1, présente une droite positive pour $V < V_E$.

La courbe 1 correspond à ce titrage.

Facultatif :

Au-delà de l'équivalence: Il n'y a plus de molécules AH. La concentration en ion HO^- et Na^+ augmente après chaque ajout (et celle de A^- ne varie pas) donc la conductivité augmente.

On obtient une droite de pente positive.

Cependant, avant l'équivalence, l'augmentation de conductivité est due à Na^+ et A^- tandis qu'après l'équivalence, l'augmentation de conductivité est due à Na^+ et HO^- .

Comme les ions OH^- conduisent mieux le courant que les ions A^- ($\lambda(\text{HO}^-) > \lambda(\text{A}^-)$), la pente de la droite est encore plus élevée. Ceci confirme le choix de la courbe 1.