

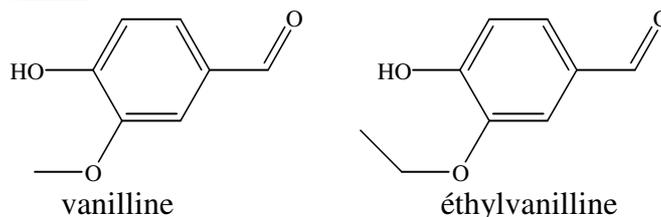
DS 03 Physique-Chimie

COPIE A

Cette partie est constituée d'un exercice indépendant.

Exercice : Contrôle de pureté de la vanilline par titrage acido-basique

Les arômes vanille utilisés dans les produits alimentaires sont principalement dus à la vanilline et à l'éthylvanilline.



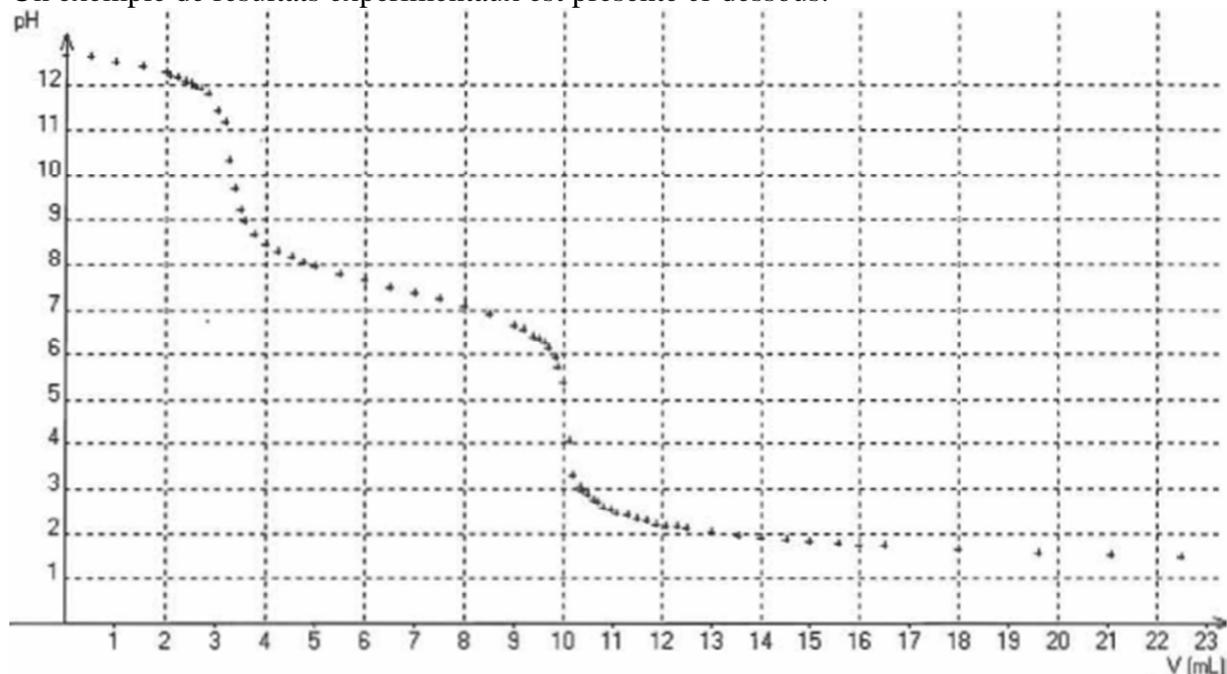
La vanilline ($C_8H_8O_3$) peut être extraite des gousses de vanille ou être synthétisée ; l'éthylvanilline ($C_9H_{10}O_3$) commercialisée est exclusivement issue de la synthèse mais on a découvert récemment cette molécule dans une vanille tahitienne.

On souhaite étudier le comportement acido-basique de la vanilline et contrôler la pureté de la vanilline commerciale par titrage acido-basique.

Le protocole est le suivant :

peser 5,00 g de vanilline commerciale solide et les placer dans une fiole jaugée de 500 mL. Solubiliser le solide et compléter le volume jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une solution aqueuse de soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Réaliser le titrage pH-métrique de $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution d'acide sulfurique à $C_{H_2SO_4} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un exemple de résultats expérimentaux est présenté ci-dessous.



Titration de 20,0 mL d'une solution de vanilline commerciale à $5,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution d'acide sulfurique à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les volumes équivalents sont $V_{e1} = 3,40 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 10,00 \text{ mL}$.

- 2.1.** Écrire la réaction acido-basique qui se produit entre la soude et la vanilline lors de la mise en solution de celle-ci. Quelle est sa constante d'équilibre ?
- 2.2.** Donner le schéma annoté du montage expérimental ayant permis de réaliser l'expérience de titrage.
- 2.3.** Quelles sont les espèces titrées lors de cette expérience ? Quelle est l'espèce titrante ? Expliquer pourquoi deux sauts de pH sont observés sur la courbe pH-métrique.
- 2.4.** Dédurre de la courbe la concentration de vanilline dans l'échantillon dans la solution titrée.
- 2.5.** Calculer le taux de pureté de la vanilline commerciale solide testée.
- 2.6.** Quels indicateurs colorés peut-on choisir pour repérer les deux équivalences lors de cette expérience de titrage ?
- 2.7.** Retrouver, par le calcul, le pH de la solution à la première équivalence.

Données

$$M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$pK_a (VH/V^-) = 7,40 \text{ pour le couple vanilline-vanillinate}$$

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort dans l'eau.

Indicateur coloré	Couleur forme acide	Couleur forme basique	zone de virage
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-8,0
Hélianthine	rouge	jaune	3,0-4,4
Phénolphtaléine	incolore	rose fuchsia	8,0-10
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,4-6,2
Vert de méthyle	jaune	vert	0,2-1,8
Thymolphtaléine	incolore	bleu	9,3-10,5

méthode en titrage: il ne faut pas oublier le calcul de K^0

équilibre ≠ équivalence

CON

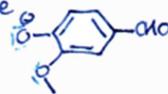
APP

il y a 2 sauts de pH et l'énoncé emploie le pluriel pour "titrées"

APP, ANA

2.1. Lors de la dissolution, il se produit la réaction $VH + HO^- = V^- + H_2O$ (I).

vanillate



$$K_I = \frac{[V^-] \times 1}{[VH] [HO^-]} \quad \frac{h}{h} = \frac{K_A}{K_E} = \frac{10^{-7,40}}{10^{-14}} = 10^{+6,60} \text{ (cohérent avec } \gamma \text{)}$$

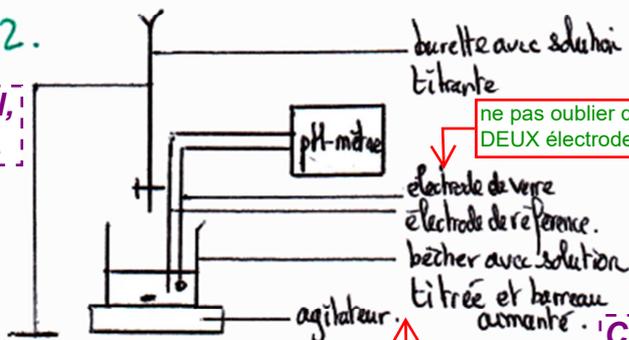
On peut la considérer totale ($K_I \gg 1$).

s'autocontrôler dès que possible

VAL

CON, REA

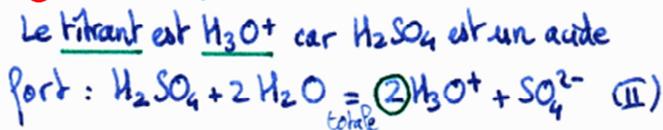
2.2.



ne pas oublier qu'il faut DEUX électrodes

2.3. Les titrés sont V^- (issu de la réaction (I))

et HO^- (n'ayant pas réagi en (I)).



On observe 2 sauts de pH distincts car

$$\Delta pH = pH_E - pH_A = 14 - 7,40 = 6,60 \text{ et}$$

supérieur à 4. Le premier saut correspond au titrage de la base forte HO^- .

APP, ANA, REA

2.4. 1^{er} titrage: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$ $K_{III} = \frac{1}{K_E} = 10^{+14}$ 2nd titrage: $H_3O^+ + V^- = H_2O + VH$

$K_{IV} = \frac{1}{K_A} = 10^{7,40}$ (p). Les 2 équivalences étant séparées et puisque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques à l'équivalence:

- équivalence de (III): $n_a = n_b \Leftrightarrow [H_3O^+]_{V_{e1}} = [HO^-]_0 V_0 \Leftrightarrow 2 C_{H_2SO_4} V_{e1} = [HO^-]_0 V_0$ (α)

- équivalence de (IV): $n'_a = n'_b \Leftrightarrow 2 C_{H_2SO_4} (V_{e2} - V_{e1}) = [V^-]_0 V_0$ (β)

donc $[V^-]_0 = \frac{2 C_{H_2SO_4} (V_{e2} - V_{e1})}{V_0}$ AN: $[V^-]_0 = \frac{2 \times 0,100 (10,8 - 3,40)}{200} \approx 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

ceci se retrouve aussi avec tabl d'avct/avct volumique

ANA, REA

2.5. Dans l'échantillon, on a initialement $n_{V^-} = [V^-]_0 V_0$. D'après la stœchiométrie de (I):

$n_{VH, \text{échant}} = n_{V^-} = [V^-]_0 V_0$, où $V_{sol} = 500 \text{ mL}$ $n_{VH, \text{échant}} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Si l'échantillon de 5,00g était pur, on aurait $n_{VH, \text{pur}} = \frac{m}{M_{VH}} = \frac{5,00 \text{ g}}{152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0,033 \text{ mol} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Le taux de pureté est donc $\tau = \frac{n_{VH, \text{échant}}}{n_{VH, \text{pur}}}$. AN: $\tau \approx \frac{3,3}{3,3} = 100\%$

L'échantillon est pur (dans la limite de la précision du titrage).

rester prudent

VAL

ANA, REA

2.6. L'indicateur coloré est choisi de façon à ce que sa zone de virage apparaisse à un saut de pH. D'après la courbe et le tableau: BTet vert de méthyle sont exclus.

- phénolphtaléine + héloxanthine (rose orange → jaune → rouge)
- " + rouge de méthyle (idem; le rouge de méthyle vire peut-être un peu trop tôt).
- thymolphtaléine + héloxanthine (vert → jaune → rouge)
- " + rouge de méthyle (idem avec la même remarque).

ne verser que qq gouttes des solutions diluées d'indicateur pour éviter de fausser le titrage

bien être au point sur les différentes étapes

2.7. On doit calculer le pH après avoir ajouté $V = V_{e1}$ de solution titrante. On utilise la méthode de la réaction prépondérante (RP).

APP, ANA

Le système initial se compose du solvant, de H_2O^- et V^- (les deux titrés) et de H_3O^+ (le titrant). Na^+ , SO_4^{2-} sont spectateurs.

REA

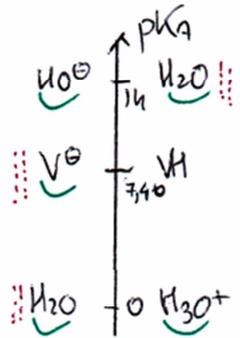
Réaction entre l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente:



EI	Ca	Cb	large excès	large excès
EF	≈ 0	≈ 0	"	"

(III) (c'est une RPG) (γ)

\leftrightarrow car à l'équivalence de cette réaction quantitative, les réactifs sont entièrement consommés.



ANA

Nouveau système H_2O^- , V^- est désormais la base la plus forte présente, le solvant est le seul acide présent. La nouvelle RP s'écrit donc:

REA



EI	large excès	Cv	-	-
EF	"	$\text{Cv} - \omega$	ω	ω

$K_{\text{B}} = \frac{\omega^2}{\text{Cv} - \omega}$. Au vu du pH à calculer, on suppose cette réaction peu avancée à l'état final. Ainsi,

$$K_{\text{B}} \approx \frac{\omega^2}{\text{Cv}} \Leftrightarrow \text{p}K_{\text{B}} = 2\text{pOH} - \log\left(\frac{1}{\text{Cv}}\right) \Leftrightarrow \text{pOH} = \frac{\text{p}K_{\text{B}} + \text{pCv}}{2}$$

or, $\text{Cv} = \frac{[\text{V}^-]_0 V_0}{V_0 + V_{e1}} \approx 5,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D'où $\text{pOH} \approx \frac{6,6 + 1,25}{2} \approx 3,9$

et $\text{pH} \approx 10,1$ (cohérent avec ce que l'on peut estimer sur la courbe)

VAL

Vérifications:

- ce pH appartient au domaine de majorité de la base vanillinate, c'est cohérent avec l'hypothèse sur ω
- ce pH est supérieur à 7,1, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de négliger l'autoprotolyse de l'eau devant (VI).

toujours vérifier la(les) hyp(s) en méthode RP

on peut tjrs s'aider du résultat final quand il s'agit de le retrouver

APP

ne pas confondre $\text{p}K_{\text{A}}$ et $\text{p}K_{\text{B}}$

s'autocontrôler dès que possible

VAL

raisonner en littéral permet de faire le plein de points même quand on n'a pas réussi à calculer cette concentration à la question 2.4

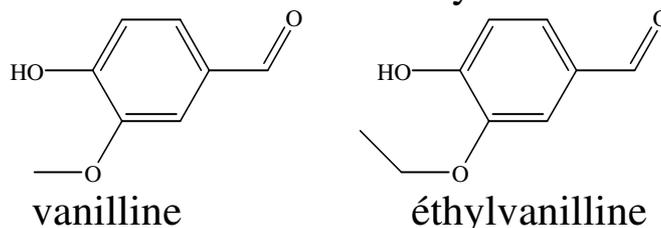
DS 03 Physique-Chimie

COPIE A

Cette partie est constituée d'un exercice indépendant.

Exercice : Contrôle de pureté de la vanilline par titrage acido-basique

Les arômes vanille utilisés dans les produits alimentaires sont principalement dus à la vanilline et à l'éthylvanilline.



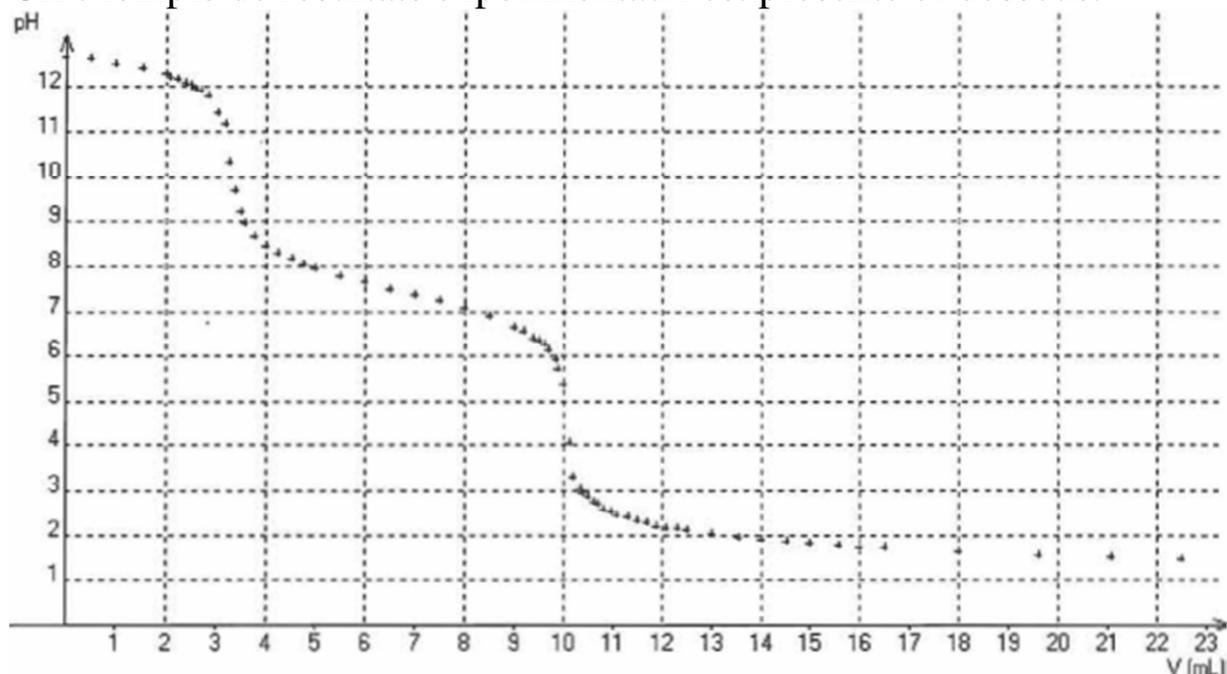
La vanilline ($C_8H_8O_3$) peut être extraite des gousses de vanille ou être synthétisée ; l'éthylvanilline ($C_9H_{10}O_3$) commercialisée est exclusivement issue de la synthèse mais on a découvert récemment cette molécule dans une vanille tahitienne.

On souhaite étudier le comportement acido-basique de la vanilline et contrôler la pureté de la vanilline commerciale par titrage acido-basique.

Le protocole est le suivant :

peser 5,00 g de vanilline commerciale solide et les placer dans une fiole jaugée de 500 mL. Solubiliser le solide et compléter le volume jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une solution aqueuse de soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Réaliser le titrage pH-métrique de $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution d'acide sulfurique à $C_{H_2SO_4} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un exemple de résultats expérimentaux est présenté ci-dessous.



Titration de 20,0 mL d'une solution de vanilline commerciale à 5,00 g.L⁻¹ dans la soude à 0,100 mol.L⁻¹ par une solution d'acide sulfurique à 0,100 mol.L⁻¹

Les volumes équivalents sont $V_{e1} = 3,40$ mL et $V_{e2} = 10,00$ mL.

2.1. Écrire la réaction acido-basique qui se produit entre la soude et la vanilline lors de la mise en solution de celle-ci. Quelle est sa constante d'équilibre ?

2.2. Donner le schéma annoté du montage expérimental ayant permis de réaliser l'expérience de titrage.

2.3. Quelles sont les espèces titrées lors de cette expérience ? Quelle est l'espèce titrante ? Expliquer pourquoi deux sauts de pH sont observés sur la courbe pH-métrique.

2.4. Dédire de la courbe la concentration de vanilline dans l'échantillon dans la solution titrée.

2.5. Calculer le taux de pureté de la vanilline commerciale solide testée.

2.6. Quels indicateurs colorés peut-on choisir pour repérer les deux équivalences lors de cette expérience de titrage ?

2.7. Retrouver, par le calcul, le pH de la solution à la première équivalence.

Données

$$M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{pK}_a (\text{VH}/\text{V}^-) = 7,40$ pour le couple vanilline-vanillinate

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort dans l'eau.

Indicateur coloré	Couleur forme acide	Couleur forme basique	zone de virage
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-8,0
Hélianthine	rouge	jaune	3,0-4,4
Phénolphtaléine	incolore	rose fuchsia	8,0-10
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,4-6,2
Vert de méthyle	jaune	vert	0,2-1,8
Thymolphtaléine	incolore	bleu	9,3-10,5