

BCPST 1 : Devoir Surveillé n°5 - CHIMIE

Mercredi 29 Janvier 2025 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

Toute réponse doit être justifiée.
On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique.
Tout résultat final doit être mis en valeur.

EXERCICE 1 : L'ACIDE ASCORBIQUE

(~ 40 MIN)

L'acide ascorbique est un diacide faible de formule $C_6H_8O_6$ ayant des propriétés antioxydantes ; dans la suite, on pourra plus simplement le noter H_2A . Il est présent sous le nom plus connu de « vitamine C » dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Le nom « ascorbique » vient d'ailleurs du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement « anti-scorbut » qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

L'action antioxydante de l'acide ascorbique évite le brunissement des produits à base de fruits et de légumes, justifiant son emploi pour la conservation de ce type d'aliments sous le nom de code E300.

Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques de l'acide ascorbique H_2A sont représentées sur la Figure A ci-dessous.

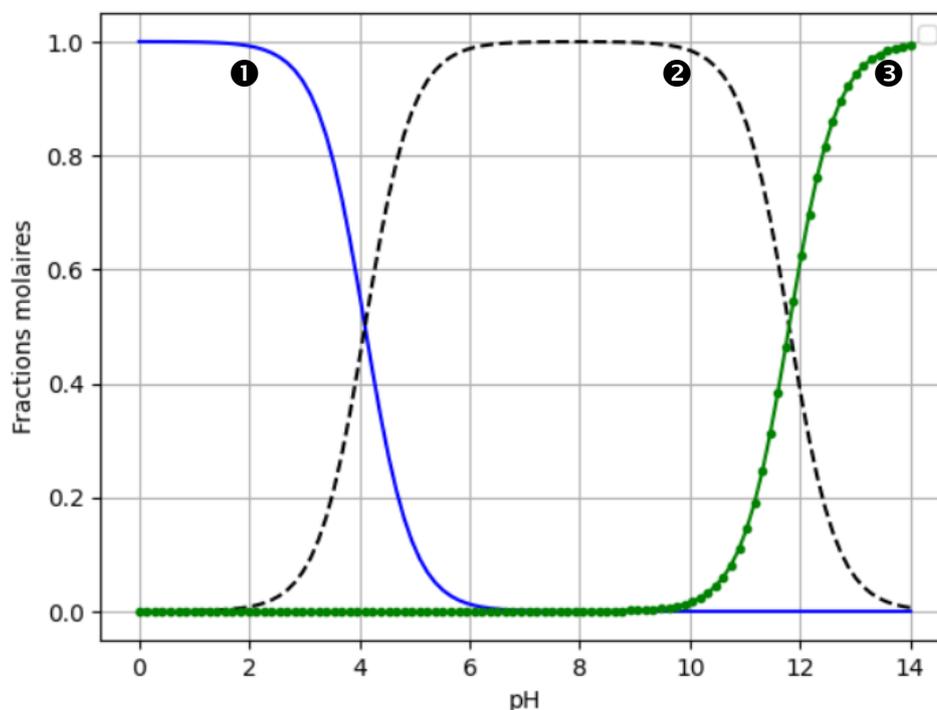


Figure A : Diagramme de distribution de l'acide ascorbique

1. Attribuer chaque courbe à une forme acido-basique de l'acide ascorbique.
2. Déterminer les pK_a des couples successifs de l'acide ascorbique (préciser les couples mis en jeu).
3. Construire le diagramme de prédominance associé.

On étudie une solution aqueuse d'acide ascorbique H_2A dont la concentration en quantité de matière apportée vaut $C_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

4. Ecrire l'équation de la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre.
5. Déterminer les concentrations en quantité de matière des différentes formes acido-basiques de l'acide ascorbique à l'équilibre.
6. En déduire le pH de cette solution.

Le diagramme de distribution de l'acide ascorbique de la Figure A a été obtenu à l'aide du programme Python ci-dessous.

```
Ligne 1 import numpy as np
Ligne 2 import matplotlib.pyplot as plt
Ligne 3 pKa1 = a
Ligne 4 pKa2 = b
Ligne 5 pH = np.linspace(0,14,100)
Ligne 6 x1 = 1 / (1 + 10**(pH - pKa1) + 10**(2*pH - pKa1 - pKa2))
Ligne 7 x2 = (10**(pH - pKa1)) / (1 + 10**(pH - pKa1) + 10**(2*pH - pKa1 - pKa2))
Ligne 8 x3 = 1 - x1 - x2
Ligne 9 plt.plot(pH,x1,'b-')
Ligne 10 plt.plot(pH,x2,'k--')
Ligne 11 plt.plot(pH,x3,'g.-')
Ligne 12 plt.grid(True)
Ligne 13 plt.xlabel('pH')
Ligne 14 plt.ylabel('Fractions molaires')
Ligne 15 plt.title("Figure A : Diagramme de distribution de l'acide ascorbique")
Ligne 16 plt.show()
```

Dans ce programme, les valeurs « a » et « b » des lignes 3 et 4 sont les valeurs des pK_a déterminées à la question 2..

7. Préciser le rôle des lignes 1, 2 et 5.
8. Etablir l'expression de la fraction molaire de l'espèce H_2A en fonction du pH et des pK_a associés à l'acide ascorbique. En déduire quelle ligne du programme précédent permet de la calculer et quelle autre ligne permet d'en faire la représentation graphique.
9. Justifier le code écrit en ligne 8.

EXERCICE 2 : L'ACIDE BENZOÏQUE

(~ 50 MIN)

L'acide benzoïque est un acide faible de formule C_6H_5COOH . Naturellement présent dans certaines plantes, il est utilisé en tant que conservateur alimentaire sous le nom de code E210 dans la plupart des produits transformés. Ayant des propriétés antifongiques, on le retrouve aussi dans les produits destinés à l'hygiène vétérinaire ou à la désinfection des serres et du matériel de culture.

- Données :**
- ♦ Masse molaire de l'acide benzoïque : $M_{ab} = 122 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - ♦ Produit ionique de l'eau : à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_e = 1,00.10^{-14}$;
 - ♦ Indicateurs colorés et leur zone de virage :

	Couleur de la teinte acide	pH limites de la zone de virage	Couleur de la teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,1 - 8,8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose
Jaune d'alizarine	Jaune	10,1 - 12,0	Rouge

- ♦ Conductivités molaires ioniques (à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) :

Ion	H_3O^+	Na^+	$C_6H_5COO^-$	HO^-	Cl^-
λ (en $mS.m^2.mol^{-1}$)	35,0	5,0	2,9	19,8	7,6

Le produit MENNO FLORADES est un désinfectant liquide efficace contre les champignons, les bactéries et les virus. Sur son étiquette, il est mentionné « 80 grammes d'acide benzoïque par litre de solution ». On cherche à vérifier cette information en réalisant un titrage. Pour cela, on procède en plusieurs étapes :

On prélève $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de solution commerciale de MENNO FLORADES qu'on place dans une fiole jaugée de volume $V_f = 1,000 \text{ L}$. Une fois complétée jusqu'au trait de jauge, on obtient une solution notée S_1 de concentration en quantité de matière C_1 en acide benzoïque.

On titre $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 par une solution aqueuse de soude ($Na^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière $C_2 = 5,00.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par pH-métrie et les résultats obtenus permettent de tracer le graphique $pH = f(V_2)$ de la Figure B ci-dessous, où V_2 représente le volume de solution titrante versé.

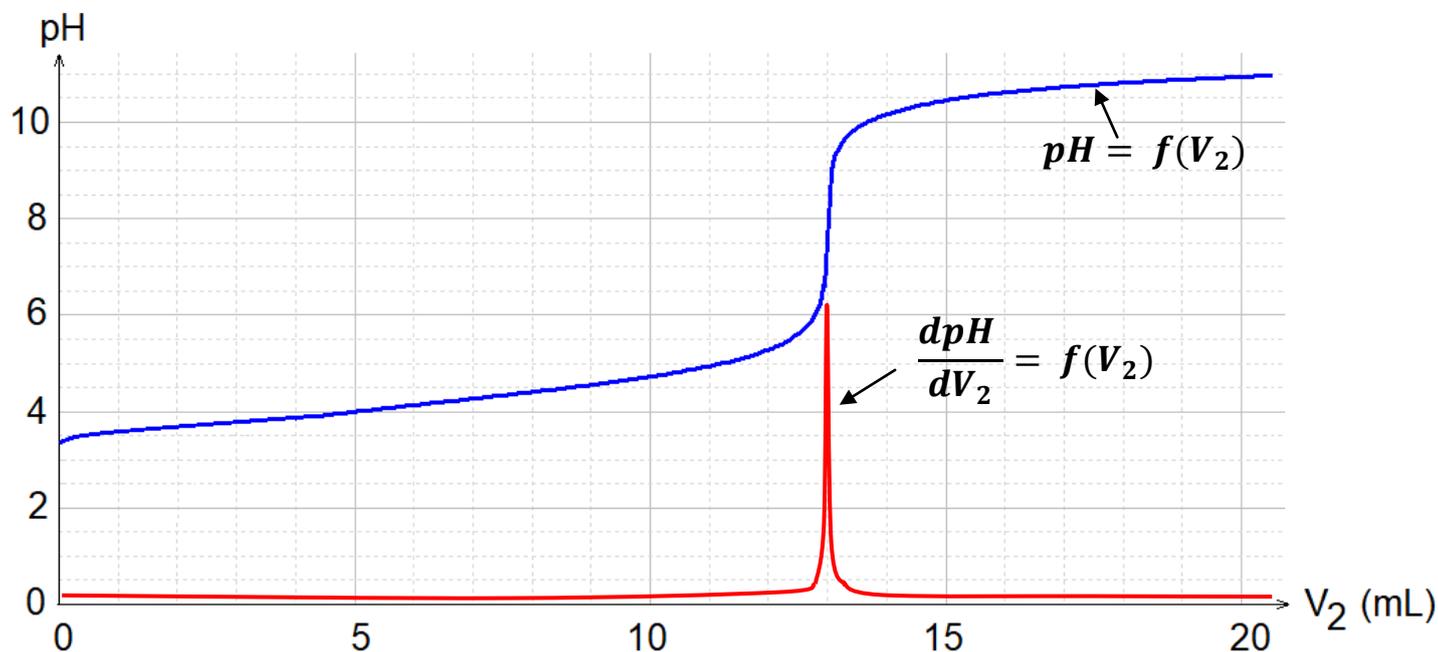


Figure B : Évolution du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé

1. Donner l'équation de la réaction de titrage. Quelles conditions doit respecter cette réaction pour être adaptée au titrage ?
2. Déterminer le volume équivalent V_{eq} versé à l'équivalence en expliquant la méthode utilisée.
3. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière C_1 de l'acide benzoïque dans la solution S_1 .
4. En déduire la concentration en quantité de matière C_0 de l'acide benzoïque dans la solution commerciale de MENNO FLORADES.
5. La valeur de C_0 obtenue précédemment est-elle cohérente avec l'information apportée sur l'étiquette de la solution commerciale de MENNO FLORADES ?
6. Déterminer graphiquement le pK_a de l'acide benzoïque.

Au lieu de suivre ce titrage par pH-métrie, on aurait pu le faire par colorimétrie.

7. Dans ce cas, quel indicateur coloré aurait-on pu utiliser et quels changements de couleurs aurait-on observé ?

On aurait aussi pu suivre ce titrage par conductimétrie en ajoutant initialement un grand volume d'eau dans le bécher de titrage et en relevant la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction du volume V_2 de solution titrante versé.

8. Donner l'allure du graphique $\sigma = f(V_2)$ qui serait obtenu. Une justification claire est attendue.

Si la solution titrante de soude est préparée trop longtemps à l'avance, les ions hydroxyde qu'elle contient sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone de l'air, ce qui changerait la concentration de ces ions. Ainsi, avant de l'utiliser en tant que solution titrante, il faut s'assurer que cette concentration est celle indiquée, par exemple par une mesure de pH.

9. A quelle valeur de pH (à 25 °C) doit-on s'attendre pour la solution titrante de soude si sa concentration en quantité de matière est effectivement égale à C_2 ?
10. En analysant précisément la composition du bécher de titrage, déterminer par le calcul la valeur du pH du mélange réactionnel à l'équivalence. On se servira pour cela des valeurs de C_1 , V_1 , C_2 , V_{eq} et de pK_a fournies ou obtenues précédemment.

Le pH d'une solution aqueuse S_3 d'acide benzoïque de concentration $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 3,10.

11. En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ ainsi que son pK_a . Détailler le raisonnement et les calculs.