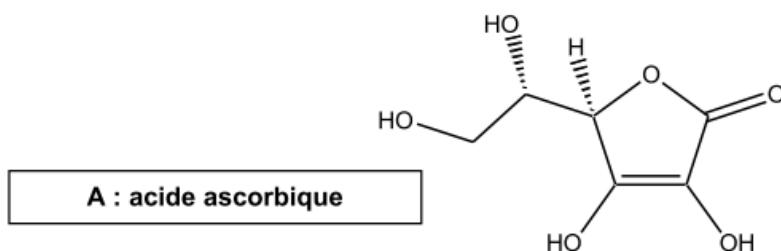


EXERCICE II. ÉTUDE DE L'ACIDE ASCORBIQUE (10 points)

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.

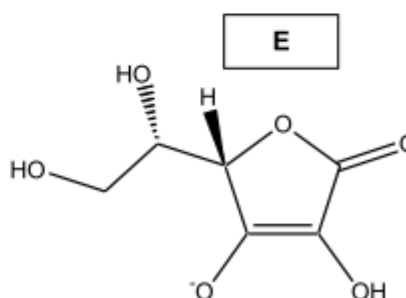
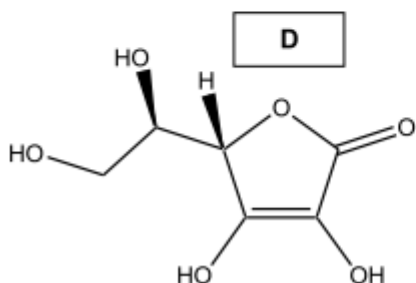
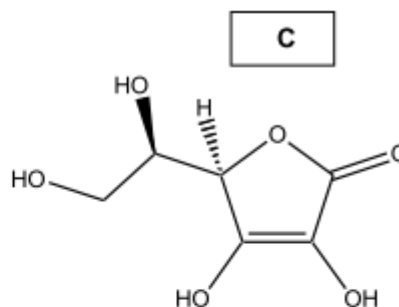
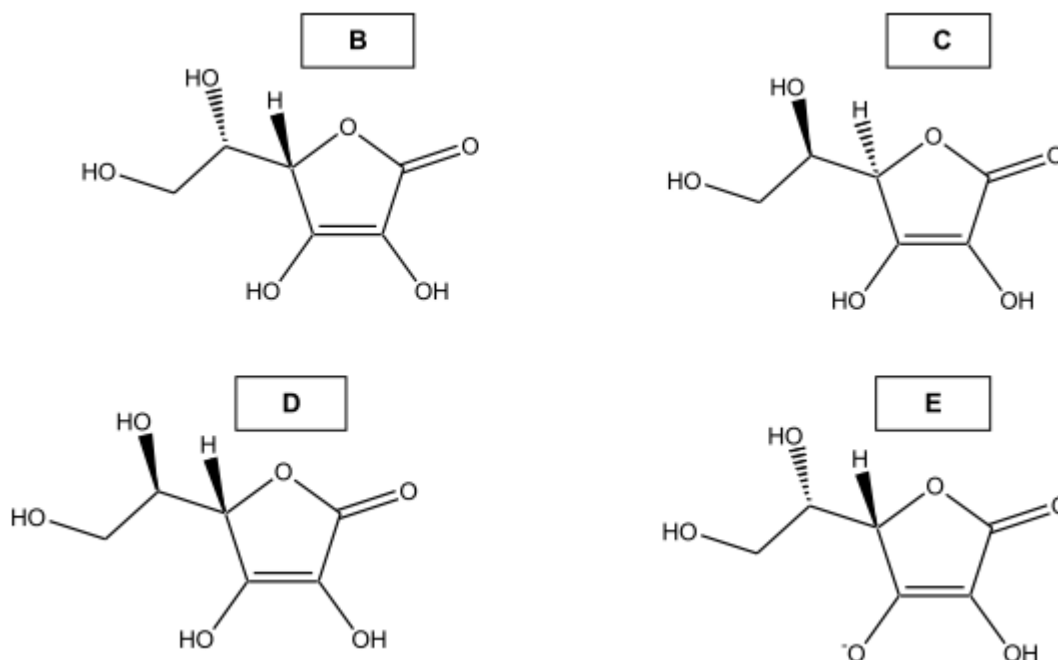
La troisième partie sera consacrée à d'autres méthodes de titrage.

**1. La molécule d'acide ascorbique.**

1.1. Reproduire la molécule A sur votre copie et marquer d'un astérisque le (ou les) atome(s) 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 $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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
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
Phénolphthaléine	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 $6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c'_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. 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.

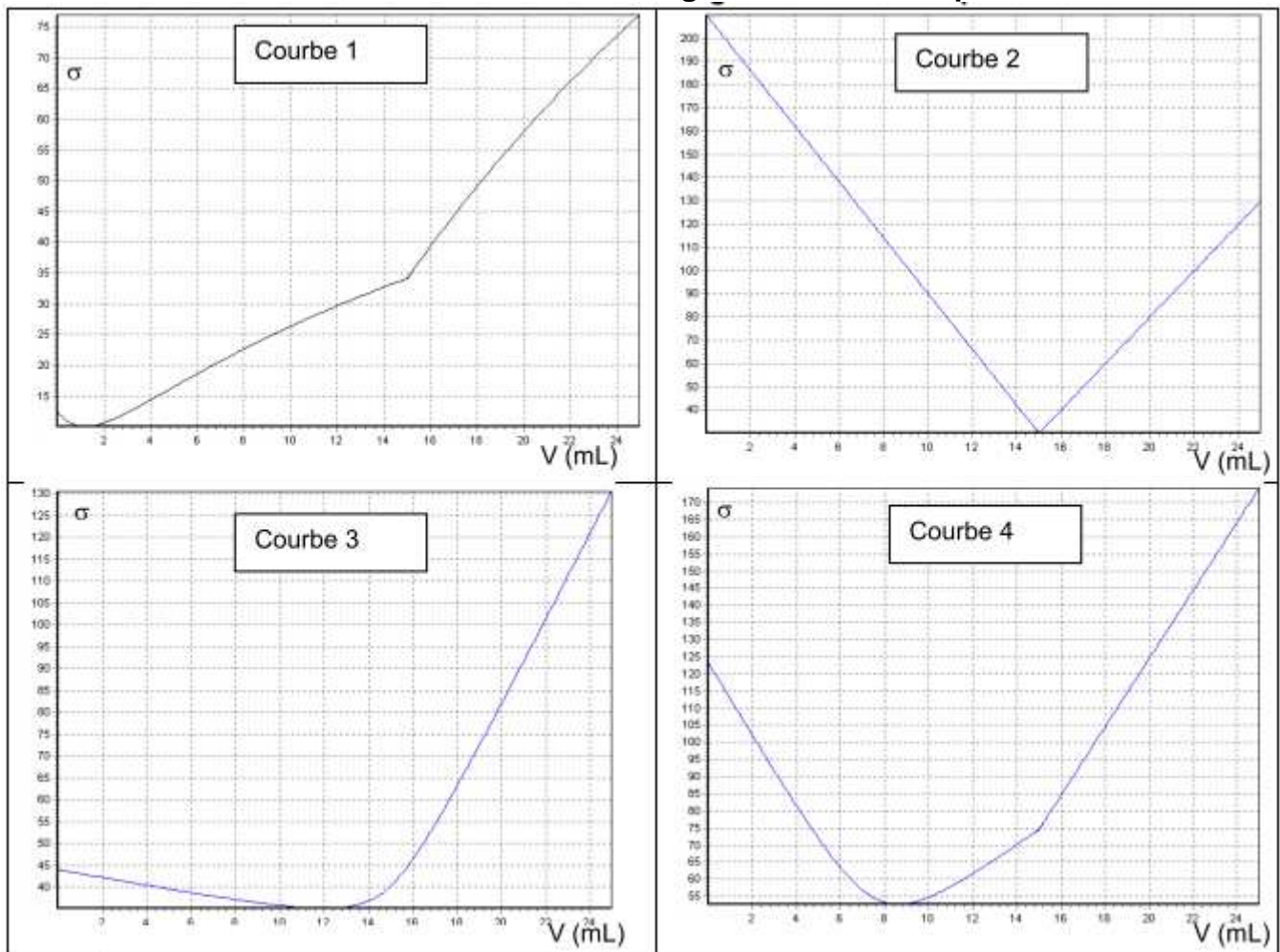
3.2.1. Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution d'acide ascorbique S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c'_B .

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

- les éventuelles adaptations effectuées 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.

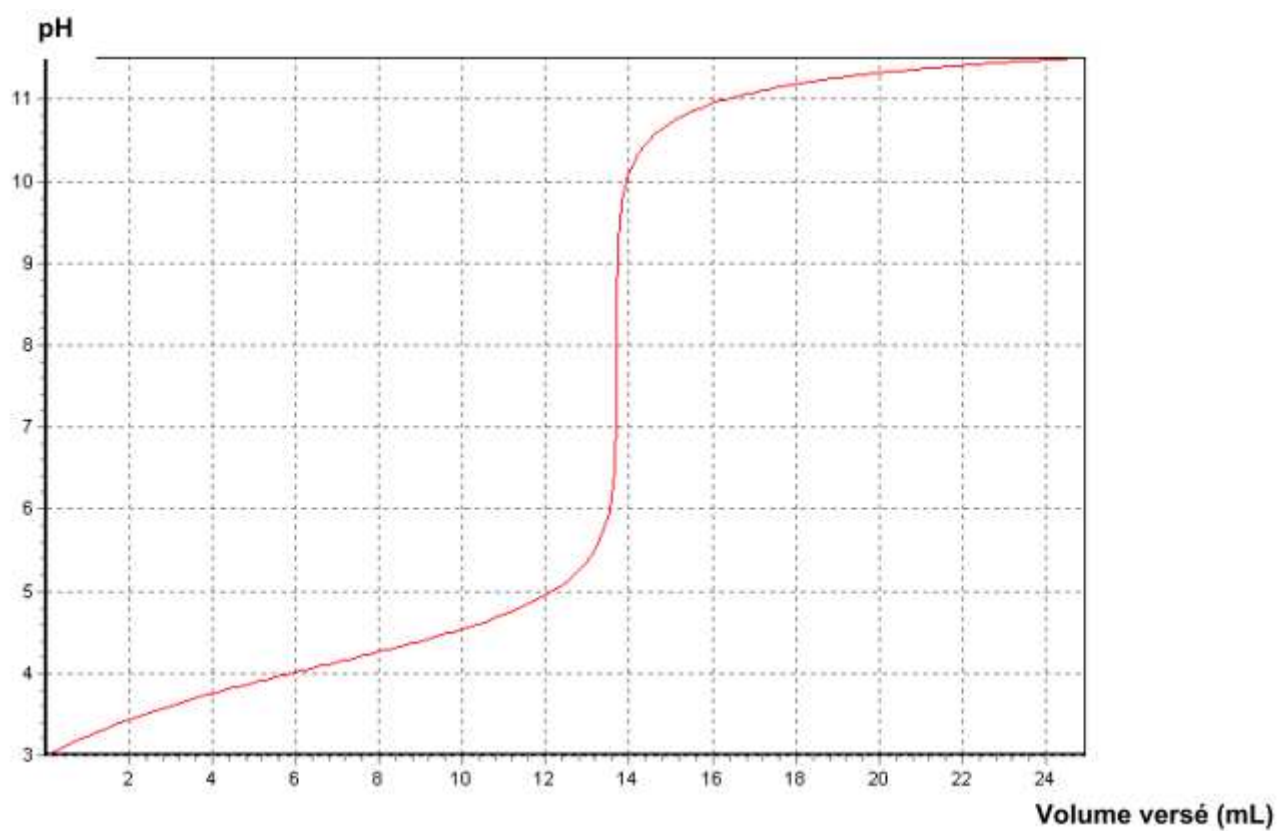
Allures de courbes de titrages conductimétriques.



Données :

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

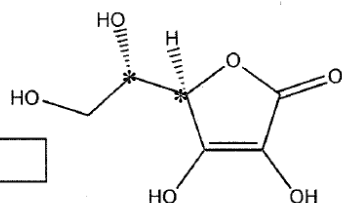
ANNEXE DE L'EXERCICE II à RENDRE AVEC LA COPIE



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.

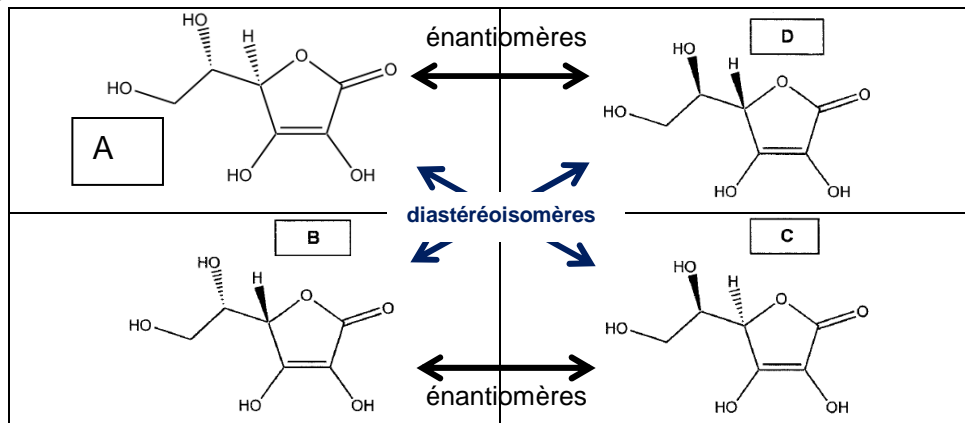
1.2. La molécule A est chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (on obtient d'ailleurs la molécule D par symétrie)

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 :

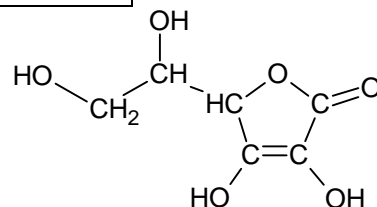
	<p>Seule la configuration d'un carbone asymétrique change donc A et B sont des diastéréoisomères (stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères)</p>
	<p>Seule la configuration d'un carbone asymétrique change donc A et C sont des diastéréoisomères (stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères) Rq : B et 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.

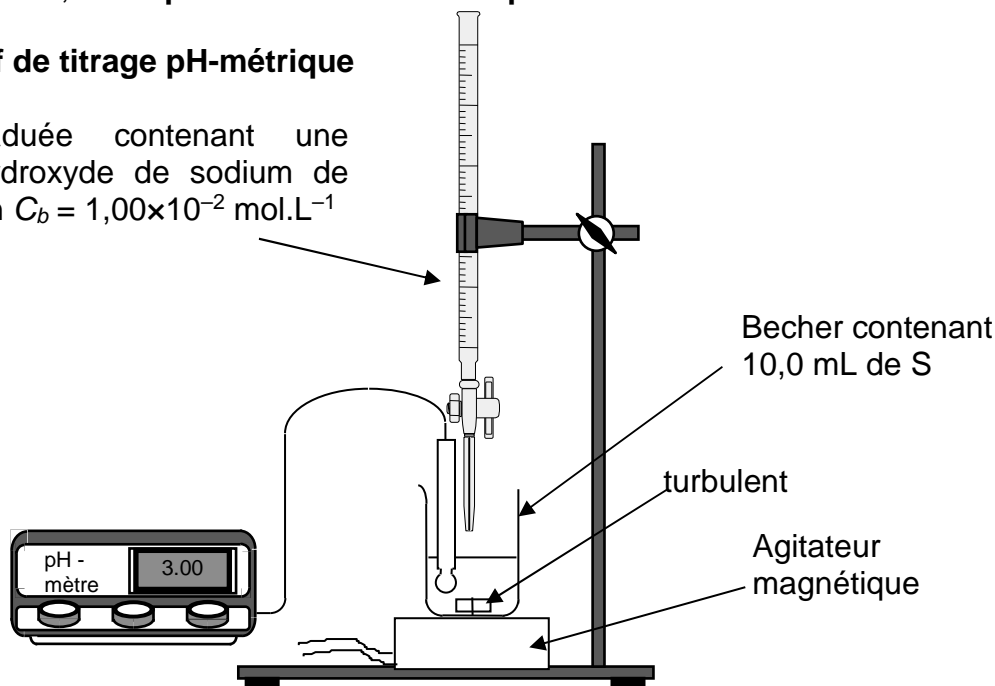
2.1. La soude étant une base forte, alors $pH = pK_e + \log C_b$ où C_b est la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium.

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

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

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 $V_A = 10,0 \text{ mL}$:

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

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

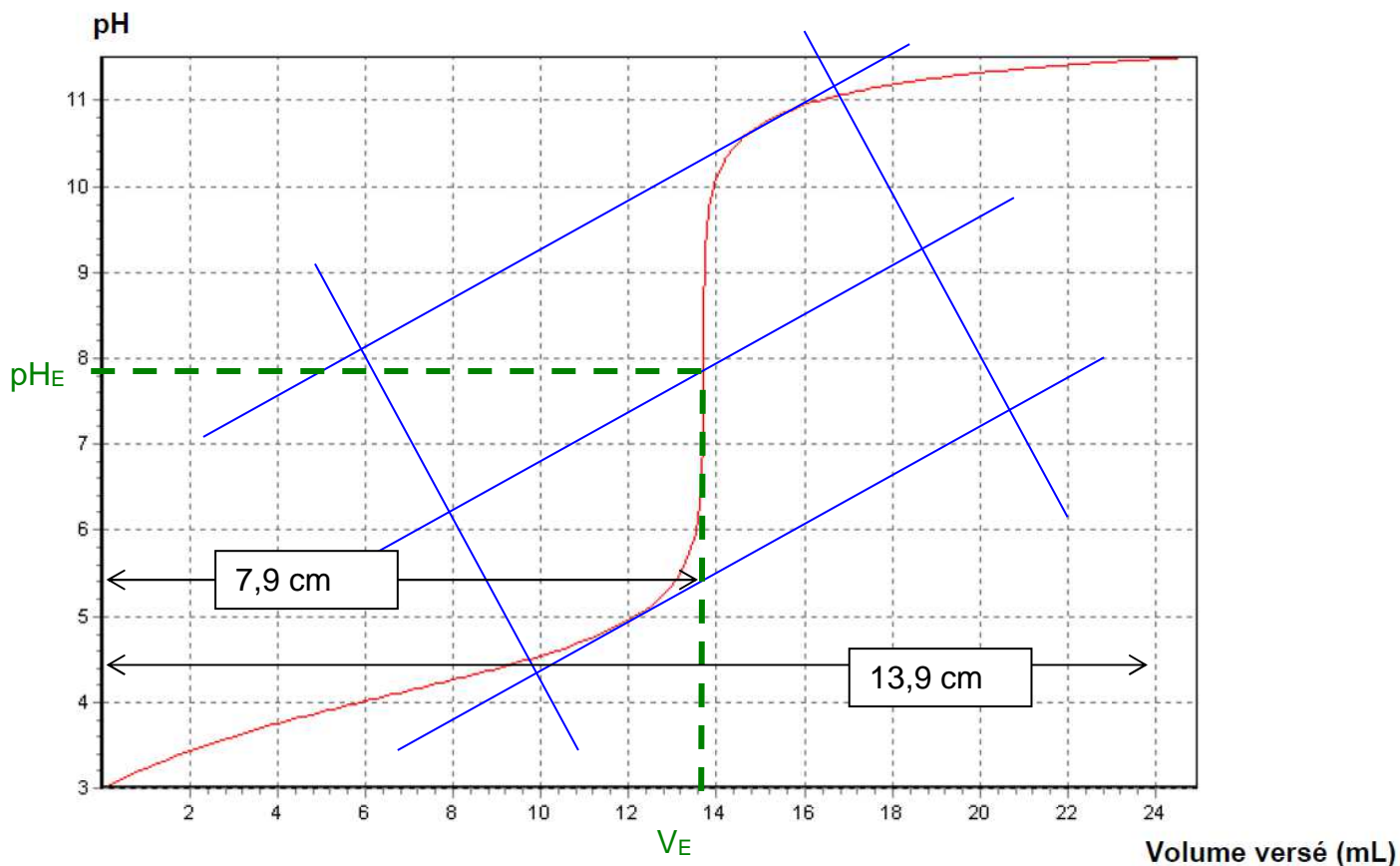
$$\frac{V_S}{V_A} = \frac{200,0}{10,0} = 20,0 \text{ fois plus d'acide que la prise d'essai.}$$

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

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

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

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



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).

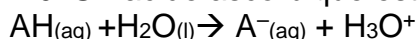
Calculons l'écart relatif :
$$\frac{|m(AH)_{\text{titré}} - m(AH)_{\text{théorique}}|}{m(AH)_{\text{théorique}}} = \frac{|479 - 500|}{500} = 4,2 \%$$

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.