

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE  
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET N°1****FICHE DE CHOIX (à rendre)**

**LISTE DE MATÉRIEL ET DE PRODUITS NÉCESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE DU DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE, DE L'ACIDE ASCORBIQUE ET DE L'ACIDE CITRIQUE.**

*Après avoir lu le texte du sujet, répondre aux questions suivantes  
(durée maximale 30 min).*

*La calculatrice est interdite pour cette partie.*

**Le matériel convenable ne sera délivré qu'après remise de cette feuille de choix**

**Étalonnage de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.**

Parmi les étalons proposés, cocher ceux qui permettraient cet étalonnage :

Hydrogénodiiodate  
de potassiumHydrogencarbonate  
de potassiumHydrogénophtalate  
de potassiumAcide  
benzoïqueDichromate  
de dipotassiumAcide  
oxaliqueTétraborate  
de disodiumCarbonate  
de disodium

Proposer un indicateur qui  
conviendrait pour ce dosage,  
en indiquant l'étalon retenu.

**Dosage pH-métrique.**

Indiquer les électrodes que l'on  
peut utiliser.

Préciser leurs rôles respectifs.

**Dosage de l'acide ascorbique à l'aide d'un indicateur coloré.**

Proposer un indicateur qui  
conviendrait pour ce dosage.

## Dosage de l'acide ascorbique par potentiométrie à courant imposé.

Quels appareils doit-on utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ? Préciser leur rôle respectif.	

Cocher la verrerie à utiliser :

	Solution (S)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{I}^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Pipette jaugée					
Eprouvette graduée					
Burette graduée					

## DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE, DE L'ACIDE ASCORBIQUE ET DE L'ACIDE CITRIQUE

Dans une formulation pharmaceutique, le fabricant annonce, pour une dose :

- ≈ 500 mg d'aspirine (ou acide acétylsalicylique),
- ≈ 300 mg de vitamine C (ou acide ascorbique),
- de l'acide citrique comme excipient.

La solution (S) a été préparée en dissolvant quatre doses dans un minimum d'éthanol et en complétant à 1 L avec de l'eau déminéralisée.

Les concentrations des différentes espèces seront notées  $C_{asp}$  (pour l'acide acétylsalicylique),  $C_{asc}$  (pour l'acide ascorbique) et  $C_{citr}$  (pour l'acide citrique).

### TRAVAIL À EFFECTUER

#### ÉTALONNAGE

- Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium par pesées successives d'un étalon solide.

#### DOSAGES

- L'ensemble des acides de la solution (S) est dosé par pH-métrie.
- L'acide ascorbique est dosé par deux méthodes :
  - dosage direct, en présence d'un excès d'ions iodure, en milieu acide, par les ions iodate, l'équivalence étant repérée par un indicateur coloré ;
  - dosage en retour, en présence d'un excès d'ions dichromate de concentration connue et d'ions iodure, en milieu acide, par une solution d'ions thiosulfate de concentration connue ; le dosage est suivi par potentiométrie à courant imposé.
- L'acide acétylsalicylique est dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire en considérant qu'il se trouve sous forme d'ion salicylate.

#### MANIPULATIONS

##### **1. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium à environ $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .**

L'étalonnage est effectué par pesées de l'étalon fourni, en présence d'un indicateur coloré. Prévoir un volume  $V_1$  à l'équivalence de 15 mL environ. On réalisera deux essais concordants.

Q1- *Écrire l'équation de la réaction de dosage.*

Q2- *Calculer la masse  $m$  d'étalon fourni (masse molaire  $M$  indiquée sur l'étiquette du flacon) à utiliser pour chaque essai.*

Q3- *Donner la formule littérale qui permet de calculer la concentration  $C_{OH}$  de la solution d'hydroxyde de sodium.*

Q4- *Justifier le choix de l'indicateur coloré.*

**Remplir la feuille de résultats.**

## 2. Dosage de l'ensemble des acides de la solution (S) par pH-métrie.

**Le candidat pourra choisir, pour ce dosage, d'utiliser un titrateur automatique.**

Prélever  $E_2 = 25$  mL de la solution (S) et doser par la solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée ; soit  $V_2$  le volume relevé à l'équivalence.

Q5- Compléter chaque graphe fourni en annexe 1 (page 8/11, à joindre à la copie) en légendant les courbes de pourcentages des espèces acido-basiques qui se succèdent au cours du dosage. En déduire les espèces dosées au volume d'équivalence exploité.

Q6- Établir la relation entre  $V_2$ ,  $E_2$ ,  $C_{asp}$ ,  $C_{asc}$ ,  $C_{citr}$  et  $C_{OH}$ .

Q7- Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour repérer le volume  $V_2$  ? Justifier la réponse.

**Remplir la feuille de résultats.**

## 3. Dosage direct de l'acide ascorbique à l'aide d'un indicateur coloré.

Dans un erlenmeyer, introduire un volume  $E_3 = 50$  mL de solution (S) ; ajouter 15 mL de solution d'iodure de potassium à 10 %, 15 mL d'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  et l'indicateur approprié. Doser par une solution étalon d'iodate de potassium dont la concentration exacte,  $C_{IO_3}$ , sera précisée par le centre d'examen ; soit  $V_3$  le volume à l'équivalence. On réalisera deux essais concordants. *Tiédir éventuellement.*

Q8- L'acide ascorbique est souvent utilisé comme antioxydant dans diverses formulations. Qu'est-ce qu'un antioxydant ? En déduire les précautions à prendre pendant les manipulations effectuées sur la solution (S).

Q9- En remarquant la coloration passagère à chaque ajout de la solution d'iodate, écrire les équations des deux réactions qui ont lieu successivement lors de ce dosage. Interpréter le virage de l'indicateur.

Q10- Établir la relation permettant de calculer  $C_{asc}$ .

**Remplir la feuille de résultats.**

## 4. Dosage en retour de l'acide ascorbique de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé.

Dans un bécher, introduire 10 mL d'acide sulfurique au 1/5,  $E_4' = 25$  mL de solution d'ions dichromate de concentration  $C_{Chr}$  fournie par le centre d'examen et 10 mL de solution d'iodure de potassium à 10 %. Puis ajouter un volume  $E_4 = 50$  mL de solution (S).

Plonger les électrodes adéquates dans la solution.

Réaliser le montage électrique et fixer l'intensité à une valeur indiquée par le centre d'examen.

Doser par une solution d'ions thiosulfate de concentration  $C_{thio}$  fournie par le centre d'examen.

Tracer la courbe permettant de déterminer l'équivalence ; soit  $V_4$  le volume obtenu à l'équivalence.

Q11- Écrire les équations des réactions qui ont lieu successivement lors de ce dosage.

Q12- Donner la relation entre  $C_{asc}$ ,  $E_4$ ,  $E_4'$ ,  $V_4$ ,  $C_{thio}$  et  $C_{Chr}$ .

Q13- Compléter les cases vides de l'annexe 2 (page 9/11, à rendre avec la copie). En utilisant le réseau de courbes intensité-potentiel proposé en annexe 2, justifier l'allure de la courbe obtenue.

Q14- Indiquer un avantage et un inconvénient de cette méthode par rapport à celle du paragraphe 3.

**Remplir la feuille de résultats.**

**5. Dosage de l'acide acétylsalicylique de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.**

**5.1. Préparation de l'échantillon à analyser**

Dans deux erlenmeyers de 50 mL, introduire  $E_5 = 4$  mL et  $E_5' = 5$  mL de solution (S) ; ajouter 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Laisser reposer pendant 15 minutes. *Tiédir éventuellement.*

Transvaser quantitativement dans des fioles jaugées de 250 mL puis compléter avec de l'eau déminéralisée.

**5.2. Réalisation de la gamme d'étalonnage**

La gamme d'étalonnage sera préparée à partir d'une solution étalon (E) d'acide salicylique à  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  (concentration exacte fournie par le centre d'examen).

**5.3. Mesures**

Numéro de la fiole $F_i$	1	2	3	4	5
Solution étalon (E) / mL	1	2	3	4	5
Solution d'hydroxyde de sodium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ / mL	1	1	1	1	1
Eau	Compléter à 100 mL				

Les mesures d'absorbance sont réalisées à la longueur d'onde  $\lambda = 300 \text{ nm}$ .

Effectuer les mesures de l'absorbance  $A$  des solutions des différentes fioles de la gamme et des deux échantillons préparés.

Q15- *Quelle propriété doit avoir le matériau des cuves pour permettre les mesures d'absorbance ?*

Q16 - *Rappeler la loi de Beer-Lambert, définir chaque terme et préciser son unité.*

Q17- *Déduire des résultats obtenus la concentration molaire  $C_{asp}$  en acide acétylsalicylique de la solution (S).*

**Remplir la feuille de résultats.**

**6. Détermination de la concentration en acide citrique de la solution (S)**

Q18- *Déduire de tous les résultats expérimentaux obtenus la concentration en acide citrique  $C_{citr}$  de la solution (S). Déterminer la masse d'acide citrique  $m_{citr}$  présente dans une dose du produit pharmaceutique analysé.*

**Remplir la feuille de résultats.**

## DONNEES (à 25 °C)

- **Acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>**

Noté HSal                      pKa = 3,0                      Masse molaire :      138,12 g.mol<sup>-1</sup>

- **Acide acétylsalicylique (acide 2-acétoxybenzoïque) C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>**

Noté HAsp                      pKa = 3,5                      Masse molaire :      180,16 g.mol<sup>-1</sup>

- **Acide ascorbique C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>**

Noté H<sub>2</sub>Asc                      pKa<sub>1</sub> = 4,1      pKa<sub>2</sub> = 11,8                      Masse molaire :      176,12 g.mol<sup>-1</sup>

- **Acide citrique (acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>**

Noté H<sub>3</sub>Citr                      pKa<sub>1</sub> = 3,1      pKa<sub>2</sub> = 4,8      pKa<sub>3</sub> = 6,4  
Masse molaire :      192,12 g.mol<sup>-1</sup>

- **pKa de quelques acides**

	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>
Acide iodique HIO <sub>3</sub>	0,8		
Acide benzoïque C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	4,2		
Acide carbonique CO <sub>2</sub>	6,4	10,3	
Acide chromique H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,7	6,5	
Acide oxalique H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,2	4,2	
Acide phtalique HCO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	2,9	5,5	
Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9,1	12,7	13,8

- **Zones de virage d'indicateurs colorés acido-basiques**

Indicateur	Teintes	Zone de virage (en pH)
Hélianthine	rouge – jaune	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	jaune – bleu	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	incolore – rose vif	8,0 – 9,9
Rouge de méthyle	rouge – jaune	4,2 – 6,2

- **Potentiels standard par rapport à l'ESH**

	E° en V
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / I <sub>2</sub>	1,19
I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	0,54
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> / Cr <sup>3+</sup>	1,33
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,08
Acide déhydroascorbique / acide ascorbique C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,18

- **Amidon / Thiodène / Iotect :**

Indicateur spécifique du diiode ; bleu en présence de diiode, incolore en l'absence de diiode.

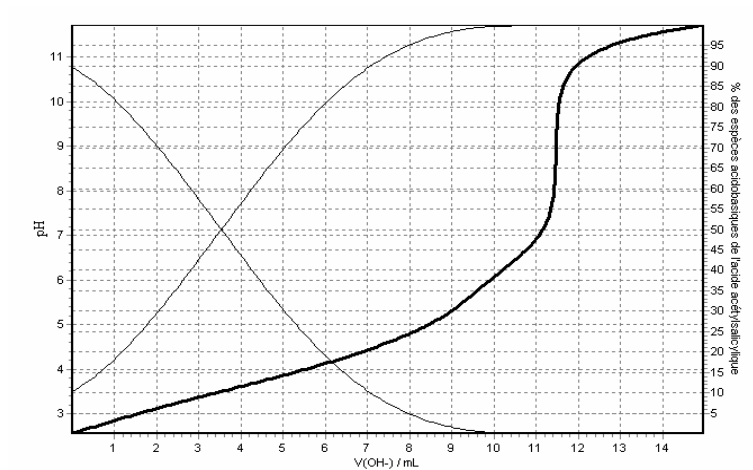
- **Sécurité :**

Solution de dichromate de potassium :

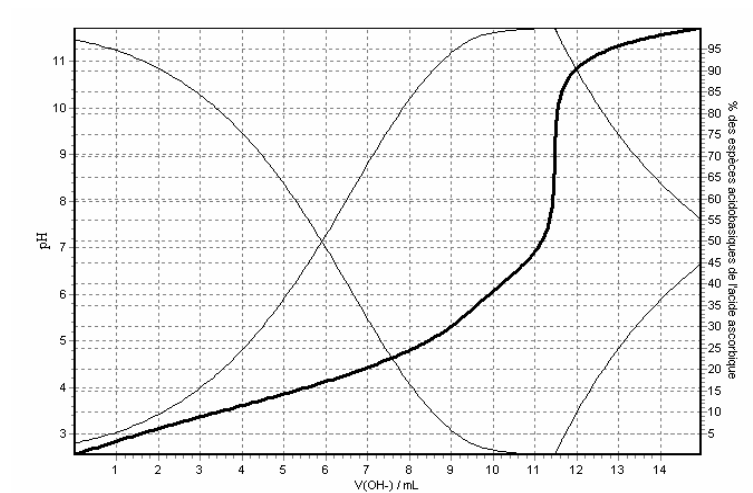
- très toxique ;
- dangereux pour l'environnement ;
- nocif et irritant par contact avec la peau ;
- risques de lésions oculaires graves.

# ANNEXE 1

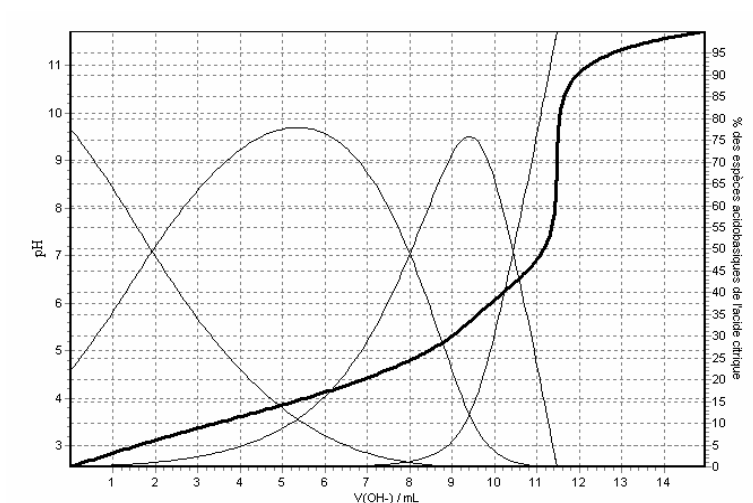
## Simulation du dosage pH-métrique de la solution (S)



% des espèces acido-basiques de l'acide acétylsalicylique



% des espèces acido-basiques de l'acide ascorbique



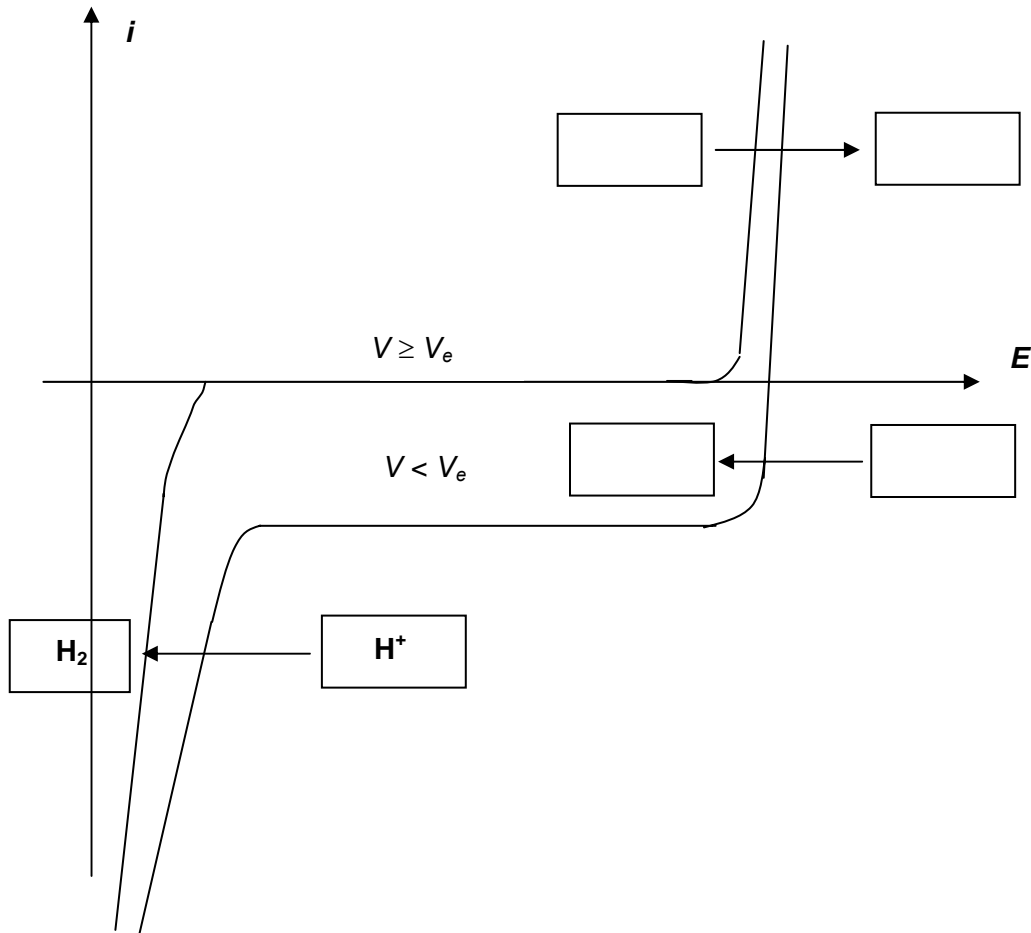
% des espèces acido-basiques de l'acide citrique



## ANNEXE 2

### Faisceau de courbes intensité-potentiel

Le seul couple électroactif est  $I_2 / I^-$



## FEUILLE DE RESULTATS

### 1. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium (précision 0,5 %).

Masse d'étalon mesurée	$m =$	$m' =$	(si nécessaire) $m'' =$
Volume à l'équivalence	$V_1 =$	$V'_1 =$	$V''_1 =$
Concentration calculée	$C_{OH} =$	$C'_{OH} =$	$C''_{OH} =$

**Concentration retenue** :  $C_{OH} =$   $\pm$

### 2. Dosage de l'ensemble des acides de la solution (S) par pH-métrie (précision 1 %).

$V_2 =$
---------

### 3. Dosage direct de l'acide ascorbique à l'aide d'un indicateur coloré (précision 1 %).

$V_3 =$	$C_{asc} =$
$V'_3 =$	$C'_{asc} =$

**Concentration retenue** :  $C_{asc} =$   $\pm$

### 4. Dosage en retour de l'acide ascorbique de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé (précision 2 %).

$V_4 =$	$C_{asc} =$
---------	-------------

**Concentration retenue** :  $C_{asc} =$   $\pm$

**5. Dosage de l'acide acétylsalicylique de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (précision 3 %).**

Numéro de la fiole	1	2	3	4	5	Essai 1	Essai 2
Concentration en ion salicylate provenant de la solution (E) / $\mu\text{mol.L}^{-1}$							
Absorbance A lue							

	Concentration molaire en ion salicylate dans la fiole de 250 mL / $\mu\text{mol.L}^{-1}$	$C_{asp}$ / $\text{mol.L}^{-1}$ dans la solution (S)
Essai 1		
Essai 2		

**Concentration retenue :**  $C_{asp} = \quad \pm$

**6. Détermination de la concentration en acide citrique de la solution (S) (précision 3,5 %)**

**Concentration calculée :**  $C_{citr} = \quad \pm$

**Masse d'acide citrique dans une dose :**  $m_{citr} = \quad \pm$