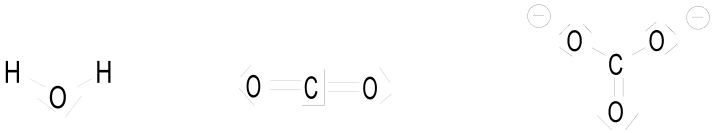
BOISSONS RAFRAICHISSANTES SANS ALCOOL

A. Eau gazéifiée

A.1. Structures et réactivité

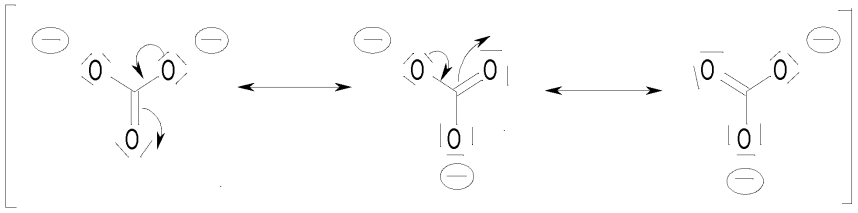
A.1.1. Structures de Lewis

A.1.1.a) Structures de Lewis :



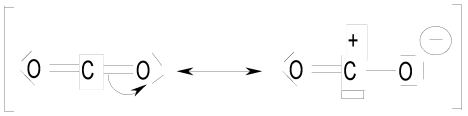
A.1.1.b) Pour H_2O, le O est AX_2E_2 dans la nomenclature VSEPR AX_pE_q , l'environnement est donc tétragonal, la molécule est donc coudée avec des angles HOH légèrement inférieurs à 109,47 degrés, la présence des deux doublets libres, plus répulsifs que les doublets liants resserrant l'angle HOH par rapport à la valeur de référence (104 degrés environ dans la réalité).

A.1.1.c) Dans l'ion carbonate CO_3^{2-}, on peut prévoir des longueurs de liaison égales ; en effet, les trois structures mésomères suivantes traduisent l'équivalence des liaisons (expérimentalement, on observe une longueur unique de 129 pm, longueur intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double et trois angles égaux à 120 degrés) :



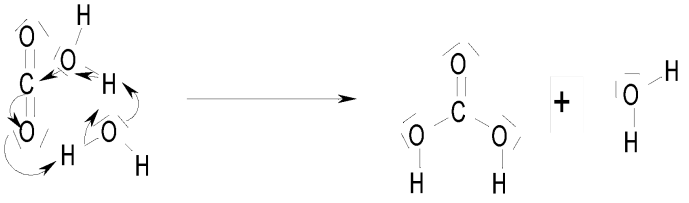
A.1.2. Approche orbitalaire et réactivité

A.1.2.a) La réactivité électrophile de CO_2 est traduite par la BV qui possède le plus gros coefficient sur l'atome de carbone C : il y a accord avec la prévision qu'on peut faire en raisonnant sur la structure de Lewis (forme mésomère limite présentant une lacune sur le C).



La réactivité nucléophile de H_2O est traduite par la HO qui possède le plus gros coefficient sur l'atome d'oxygène : il y a accord avec la prévision qu'on peut faire en raisonnant sur la structure de Lewis avec la présence de doublets libres sur uniquement l'atome d'oxygène.

A.1.2.b) Schématisation des transferts électroniques conduisant à H_2CO_3 :



A.2. Solubilité de CO_2 : quelques ordres de grandeur.

On note $h = [H_3O^+]_{équilibre} / c°$

A.2.1. Dissolution du dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère.

A.2.1.a) $[CO_{2\,(aq)}] = K_1°.(P_{CO2}/P°).c° = 1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}

$[H_2CO_3] = K_2°.[CO_{2\,(aq)}]$ négligeable comme le reste

$K_3° = c°\ h^2/ [H_2CO_3] = c°\ h^2/ (K_2°.[CO_{2\,(aq)}]) = h^2 / (1{,}3.10^{-5}.10^{-2{,}6}) \Rightarrow h = 2{,}3.10^{-6}$

$\Rightarrow$ pH = 5,6 ce qui est cohérent avec "longtemps" car l'état d'équilibre est atteint

A.2.1.b) On ne peut avoir un pH < 5,6 avec seulement du CO_2 ; comme gaz responsables des pluies acides, on peut citer SO_2 ou les NO_x.

A.2.2. Les boissons gazéifiées

A.2.2.a) P_{CO2} = 4,0 bar donc la solubilité de CO_2 augmente donc le pH diminue et CO_2 est largement prédominant.

Calculs : $[CO_{2\,(aq)}] = K_1°.(P_{CO2}/P°).c° = 0{,}14$ mol.L^{-1} soit $m_{CO2} = 0{,}14*44 = 6{,}0$ g

$K_3° = c°\ h^2/ (K_2°.[CO_{2\,(aq)}]) \Rightarrow h = 2{,}4.10^{-4} \Rightarrow$ pH = 3,6

A.2.2.b) Il y a plus de CO_2 donc *a priori* le pH diminue mais il y a d'autres constituants qui tamponnent la solution comme HCO_3^-.

A.3. Solubilité de CO_2 : influence du pH

A.3.1. $s = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = a + b/h + c/h^2$

et plus précisément

$$s / c° = [K_1° + K_1°.K_2° + K_1°.K_2°.K_3° / h + K_1°.K_2°.K_3°.K_4° / h^2].(P_{CO2}/P°)$$

A.3.2. Entre pH = 6,4 et pH = 10,3, $[HCO_3^-]$ prédomine

d'où $s / c° \approx (K_1°.K_2°.K_3°.P_{CO2}/P°) / h$ soit $ps = – \log (s/c°) = – pH – \log(K_1°.K_2°.K_3°.P_{CO2}/P°)$

A.N. : $ps = 11{,}3 - pH$

A.3.3. pH = 2,5 => solubilité maximale (à T constante, s est proportionnelle à P_{CO2})

or 5 g < m_{CO2} < 8 g (*cf descriptif début partie A)* soit 5/44 < $[CO_2]$ < 8/44 mol.L^{-1}

et donc 3,3 < $(P_{CO2}/P°)$ < 5,4 soit 3,3 bar < P_{CO2} < 5,4 bar

A.3.4. pH inchangé => $– \log (s/c°) = 4{,}9$ => $s = 1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1} (on retrouve la valeur du A.2.1.a))

A.4. Solubilité du CO_2 : grandeurs thermodynamiques et influence de la température

A.4.1.a) Pour un gaz réel, on introduit la fugacité f : $\mu^{gaz} = \mu^{°,gaz} + RT.\ln (f_{gaz}/P°)$

Pour des pressions inférieures à 6-10 bar, on peut considérer CO_2 comme parfait (en ce qui concerne le CO_2, on trouve 10% d'écart à 12 bar pour le produit (P.V) entre le gaz réel et le gaz parfait).

A.4.1.b) $\mu^{sol,\infty} = \mu^{°,sol,\infty} + RT.\ln ([CO_2]/c°)$ si on considère la solution idéale ($\gamma_{CO2} = 1$)

À l'équilibre, on a égalité des potentiels chimiques : $\mu^{gaz} = \mu^{sol,\infty}$

soit $\mu^{°,gaz} + RT.\ln (P_{CO2}/P°) = \mu^{°,sol,\infty} + RT.\ln ([CO_2]/c°)$

et donc $P_{CO2} = P°.\exp[(\mu^{°,sol,\infty} – \mu^{°,gaz})/(RT)].[CO_2]/c°$

soit $P_{CO2} = k.[CO_2]$

A.4.2. Influence de la température

A.4.2.a) La solubilité diminue quand la température augmente donc la dissolution est exothermique :

$$\Delta_r H_1° < 0$$

A.4.2.b) Loi de Van't Hoff : $d(\ln K_1°)/dT = \Delta_r H_1° / RT^2$; on intègre en faisant l'approximation d'Ellingham : $\ln K_1°(T_2) – \ln K_1°(T_1) = (\Delta_r H_1°/ R).(– 1/T_2 + 1/T_1)$

On tire du graphe que $(–\Delta_r H_1°/ R) = 2627$ K => $\Delta_r H_1° = – 21{,}8.10^3$ J.mol^{-1}

A.4.2.c) Un raisonnement un peu simpliste et qui peut être mis en défaut consiste à dire que lors de la dissolution, les molécules passent en solution aqueuse et sont solvatées ce qui peut être considéré comme une diminution du désordre : $\Delta_r S_1° < 0$.

$\Delta_r G_1° = – RT.\ln K_1° = \Delta_r H_1° – T.\Delta_r S_1° \Rightarrow \Delta_r S_1° = (\Delta_r H_1° + RT.\ln K_1°) / 298 = – 101$ J.K^{-1}.mol^{-1}

A.4.2.d) À 100°C, on calcule $K_1°$ en faisant l'approximation d'Ellingham (prolongement du segment de droite tracé sur le graphe précédent) :

$\ln K_1°(373\ K) = 2627/373 - 12,21 = -5,17 \Rightarrow K_1° = 5,7.10^{-3}$

$\Rightarrow [CO_2] = K_1°.P_{CO2}/P° = 2,2.10^{-6}\ mol.L^{-1}$

$\Rightarrow$ la perte est donc de $1,3.10^{-5} - 2,2.10^{-6} = 1,1.10^{-5}$ mol soit 83 %

A.5. Solubilité du dioxyde de carbone : aspect cinétique

A.5.1. Étude d'un exercice posé en PACES (première année commune des études de santé)

A.5.1.a) Montage de récupération d'un gaz par déplacement d'eau (bouteille, tuyau, éprouvette renversée sur cristallisoir rempli d'eau).

A.5.1.b) Sous $P_{atmosphérique}$, il y a proportionnalité entre V_{CO2} et n_{CO2}.

$\Rightarrow t_{1/2} = 2$ j est indépendant de la concentration initiale

$\Rightarrow$ ordre 1

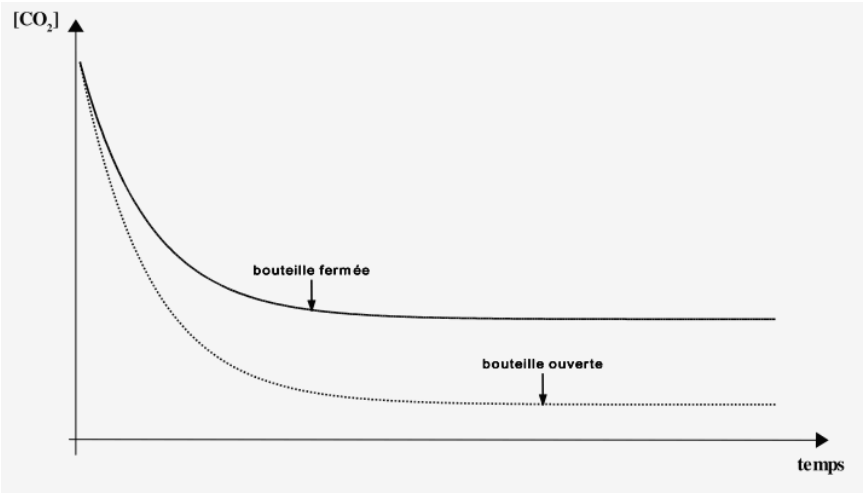
$\Rightarrow k = \ln(2) / t_{1/2} = 0,35\ j^{-1}$

A.5.2. Modélisation.

A.5.2.a) La diffusion d'un gaz dans l'atmosphère est beaucoup plus rapide et peut être considérée comme instantanée à cette échelle ; on confirme en remarquant que $D_{aq} << D_{gaz}$.

A.5.2.b) L'agitation produit de la convection et va diminuer la couche de diffusion (homogénéisation).
Si on augmente *S*, on favorise les échanges et *S* est bien un facteur cinétique.

A.5.2.c) Allure de la courbe représentative de l'évolution de $[CO_2(aq)]$ en fonction du temps, selon que la bouteille est fermée ou non :



A.5.2.d) L'agitation provoque une diminution de l'épaisseur de δ de la couche de diffusion.

Le milieu devient hétérogène (gaz dans liquide) ce qui favorise la nucléation et augmente *S*.

A.5.2.e) On a trouvé 3,3 bar < $(P_{CO2})_{bouteille}$ < 5,4 bar (A.3.3.) et on va passer à :

$(P_{CO2})_{atmosphérique} = 3,8.10^{-4}$ bar (égalisation de la pression très rapide) soit quasi rien et on peut négliger le dégazage de V_{aq} (si on n'a pas agité avant).

On trouve donc une perte comprise entre : 0,02 mol < $n_{CO2} = (P_{CO2})_{bouteille}.V_{gaz} / RT$ < 0,03 mol.

Valeurs à comparer avec 5 à 8 $g.L^{-1}$ soit 6,25 à 10 g pour la bouteille étudiée c'est-à-dire 0,14 à 0,23 mol donc 14 % de perte.

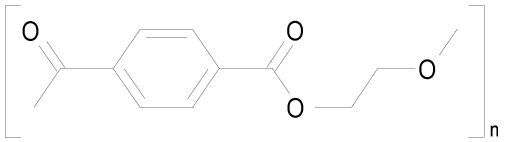
A.5.2.f) Paramètres cinétiques : augmenter T, augmenter S, agiter.

Paramètres thermodynamiques : augmenter T, baisser P.

A.6. Emballage des boissons gazéifiées

A.6.1. Synthèse du PET et mise en forme

A.6.1.a)





A.6.1.b) Le matériau se ramollit au-dessus de la température de transition vitreuse, on se place donc au-dessus pour le mettre en forme.

A.6.2. Recyclage

Le principe n'est pas surprenant, il s'agit d'une saponification puis une acidification, appliquées au polymère qui est un polyester (les micro-ondes jouent le rôle du chauffage : apport énergétique).

B. Sucres

B.1. Sucre ou sucres ?

B.1.1. Stéréochimie du saccharose

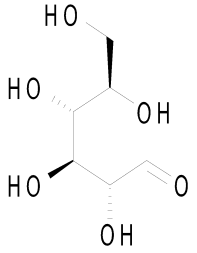
B.1.1.a) La molécule de saccharose possède neuf atomes de carbone asymétriques et possède donc $2^9 - 1$ (elle-même) stéréoisomères soit 511.

B.1.1.b) Règles de Cahn-Ingold-Prelog : –O–C–O > –O–C–C > –C > –H soit stéréodescripteur (*R*).

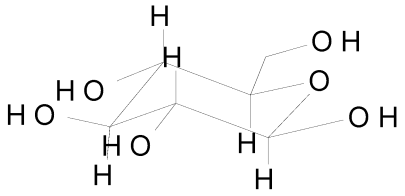
B.1.2. Stéréochimie du glucose

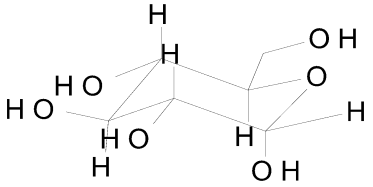
B.1.2.a) On reconnaît la fonction alcool et pas un groupe caractéristique au sens la molécule est un hémiacétal (qui n'est propre).

B.1.2.b) Forme aldéhydique du glucose :



B.1.2.c) Les deux stéréoisomères de configuration ne diffèrent que par un seul atome de carbone asymétrique : ils sont donc diastéréoisomères (épimères).



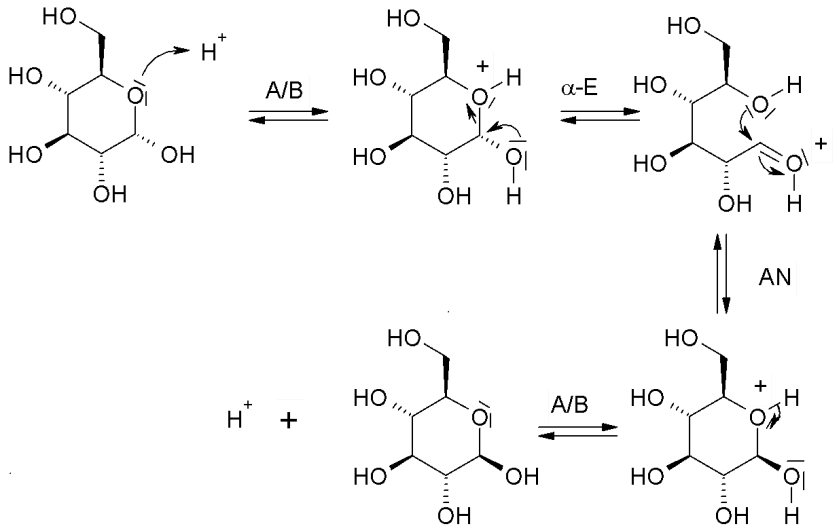


B.1.2.d) On observe une rétro-hémiacétalisation suivie d'une hémiacétalisation.

On peut proposer une étape de protonation (acide/base) puis une α-élimination (α-E) suivie d'une addition nucléophile (AN) et enfin une déprotonation (acide/base).

La réaction est renversable donc toutes les étapes élémentaires le sont ce qui justifie l'emploi de la double flèche.

L'épimérisation du C* se fait lors de l'étape d'addition nucléophile, le groupe carbonyle (C=O) étant localement plan, l'attaque peut se faire des deux côtés du plan. Les stabilités des deux structures étant différentes, lorsque l'équilibre est atteint, les deux diastéréoisomères ne sont pas présents en quantités égales.



B.2. Cinétique de l'hydrolyse du saccharose

B.2.1. Étude expérimentale

B.2.1.a) Si l'ordre est 1, on peut écrire : $v = -\,d[S]/dt = k_{exp}.[S]$.
Le tableau de résultats permet d'évaluer le temps de demi-réaction à 500 h (de 0,400 mol.L^{-1} à 0,200 mol.L^{-1} puis de 0,200 à 0,100 mol.L^{-1}) et celui-ci est donc indépendant de la concentration initiale ce qui valide un ordre 1 : $k_{exp} = \ln(2) / t_{1/2} = 1{,}4.10^{-3}$ h^{-1}.
On peut également effectuer une régression linéaire sur les points (t/s ; ln ([S]/c°)) ; on obtient :
ln ([S]/c°)) = – 1,4.10^{-3}.(t/s) – 0,924 avec un coefficient de corrélation r = 0,99990.
L'ordre 1 est donc confirmé avec $k_{exp} = 1{,}4.10^{-3}$ h^{-1}.

B.2.1.b) On suppose qu'il existe un ordre par rapport à $[H_3O^+]$, on peut donc écrire :

$k_{exp} = k.[H_3O^+]^a = k.(10^{-pH})^a = \ln(2) / t_{1/2}$ ce qui fournit $\ln(31/500) = a.\ln(10^{-5,0}/10^{-3,8})$ => a = 1,0.

D'où la loi de vitesse $v = k.[H_3O^+].[S]$.

B.2.1.c) $k = 1{,}4.10^{-3} / 10^{-5,0} = 1{,}4.10^2$ L.mol^{-1}.h^{-1}

B.2.2. Mécanisme réactionnel

B.2.2.a) Un acte élémentaire est une réaction qui se déroule au niveau moléculaire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires.

B.2.2.b) SH^+ intervient comme réactif dans l'étape cinétiquement déterminante, il est donc consommé difficilement et peut s'accumuler : l'approximation des états quasi-stationnaires ne lui est pas applicable.

B.2.2.c) L'étape cinétiquement déterminante impose sa vitesse : $v = k_b.[SH^+]$ (l'eau est solvant)

L'équilibre très rapide permet d'écrire qu'à chaque instant $K = [SH^+].c° / ([S].[H_3O^+])$ d'où :

$v = k_b.(K/c°).[S].[H_3O^+] = k.[H_3O^+].[S]$ avec $k = k_b.K/c°$.

Le résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux précédents.

B.2.3. Influence de la température

B.2.3.a) À pH fixé, la loi d'ordre 1 permet d'écrire $[S] = [S]_0.\exp(-k_{exp}.t)$.
En supposant la loi d'Arrhenius vérifiée, les données permettent d'évaluer :

$k = A.\exp(-E_a/(RT)) = 1{,}15.10^{15}.\exp(-108000/(8{,}31.293)) = 6{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}.s^{-1}
$k_{exp} = 6{,}3.10^{-5}.10^{-2{,}5} = 2{,}0.10^{-7}$ s^{-1}
$[S] / [S]_0 = \exp(-k_{exp}.t) = 0{,}60$
Il reste donc 60% du saccharose de départ.

B.2.3.b) De même : $k = 0{,}848$ L.mol^{-1}.s^{-1} soit $k_{exp}=2{,}7.10^{-3}$ s^{-1}
$[S]/[S]_0 = \exp(-k_{exp}.t) = 0{,}8$ % => 99,2% hydrolysé

B.3. Détermination des sucres présents

B.3.1. Détermination qualitative

B.3.1.a) La plaque est peu claire. Le saccharose a presque le même rapport frontal que le glucose.
Cependant, la superposition des taches laisse penser que du saccharose est encore présent avec une partie qui a été hydrolysée en glucose et fructose. La présence du fructose qui a le R_f le plus faible est confirmée. Cette analyse va dans le sens de l'étude cinétique.

B.3.1.b) On peut proposer une séance de TP où on demande à chaque binôme de tester un éluant réalisé avec des proportions différentes des trois solvants.
On réunit et on compare les résultats.
On conclut.

B.3.2. Étude quantitative

B.3.2.1. Détermination de la concentration massique en sucre(s)

A priori, $C_{boisson}$ est légèrement supérieure à 1.10^2 g.L^{-1} en assimilant la boisson à une solution sucrée, ce qui est conforme à l'étiquette (106 g.L^{-1}).
Plus précisément, si on effectue une régression linéaire sur les points (C/ mol.L^{-1} ; m/g), on obtient une droite d'équation m/g = 0,0381.C/ mol.L^{-1} + 99,6 avec un coefficient de corrélation r = 0,9997 ce qui fournit :

$$C_{boisson} = 110 \text{ g.L}^{-1}$$

B.3.2.2. Dosage en retour du glucose dans la boisson étudiée

B.3.2.2.a) Analyse des propriétés du diiode en solution aqueuse

B.3.2.2.a) i) Couple IO_3^- / I^- : $IO_3^- + 6\ H^+ + 6e^- = I^- + 3\ H_2O$
À 298 K, $E_{IO3/I} = E°_{IO3/I} + (0{,}06/6).\log([IO_3^-].[H^+]^6/[I^-]) = E°_{IO3/I} + (0{,}06/6).\log([IO_3^-]/[I^-]) - 0{,}06.pH$
=> pente –0,06 V

B.3.2.2.a) ii) Le diagramme E-pH montre qu'au-delà de pH = 8,1, $E_1 < E_2$ ce qui implique la dismutation du diiode :

$$3\ I_{2\,(aq)} + 6\ OH^-_{(aq)} = 5\ I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} + 3\ H_2O$$

B.3.2.2.a) iii)

$I_{2\,(aq)} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = 2\ I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ associée à $K° = 10^{2.(0{,}62-0{,}09)/0{,}06} = 10^{17{,}7} = 4{,}6.10^{17}$ (totale)

B.3.2.2.b) Discussion du résultat expérimental

Le thiosulfate permet de doser le diiode qui n'a pas réagi avec le glucose :

$$(n_{I2})_{restant} = (n_{thiosulfate\ versé\ )à\ l'équivalence})/2 = 20{,}6.0{,}100/2 = 1{,}03 \text{ mmol}$$

La réaction du diiode sur le glucose peut se traduire par l'équation suivante :

$$C_6H_{12}O_{6\,(aq)} + I_{2\,(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} = C_6H_{12}O_7^-{}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + H_2O$$

d'où $(n_{I2})_{consommé} = (n_{C6H12O6})_{initial} = (n_{I2})_0 - (n_{I2})_{restant} = 50{,}0.0{,}0{,}0495 - 1{,}03 = 1{,}45$ mmol

soit $m_{glucose} = 1{,}445.10^{-3}.180 = 0{,}26$ g

ce qui est cohérent vu la précision de la pesée (deux chiffres significatifs)

B.3.2.2.c) Application à l'étude de la boisson étudiée

- On prélève une quantité précise de boisson, on dose le glucose par la méthode précédente.
- On effectue une hydrolyse en chauffant (reflux trente minutes) le même volume de boisson ce qui hydrolyse le saccharose totalement d'après B.2.3.b).
- On effectue un nouveau dosage : la quantité de glucose obtenue correspond au saccharose initial.

B.4. Sucres et énergie

B.4.1. Une calorie représente l'énergie nécessaire pour élever de un degré centigrade un gramme d'eau (pour être précis et reproductible, il faut préciser les conditions).

$(m/M).C_P°(H_2O) = (1,00/18,0).75,3 = 4,18$ J

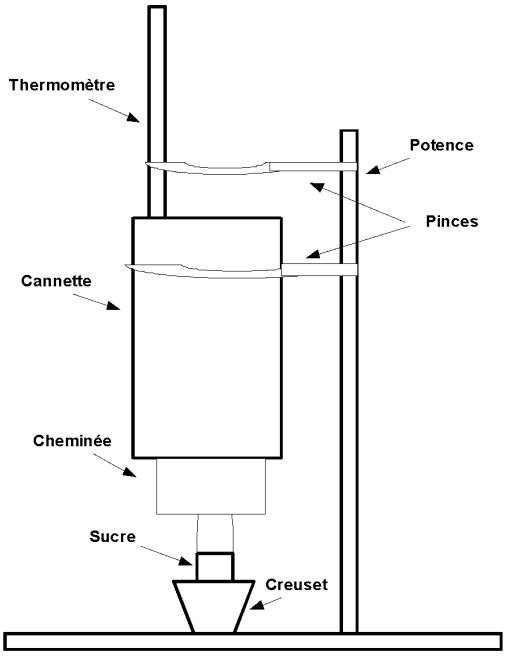
B.4.2. Par l'équation de réaction de combustion du glucose : $C_6H_{12}O_{6\ (aq)} + O_{2\ (g)} = 6\ CO_{2\ (g)} + 6\ H_2O_{\ (liq)}$

B.4.3. On brûle du sucre pour chauffer une masse connue d'eau dont on mesure la hausse de température ; on fait l'hypothèse que le processus est conduit suffisamment rapidement et dans des conditions où il y a transfert thermique quantitatif (processus global adiabatique).

Alors : $n_{eau}.C_P°.\Delta T = x. \left|\Delta_r H°\right|$ avec $x = n_{sucre} = m_{sucre}/M_{sucre}$

où $\left|\Delta_r H°\right|$ sera notée différemment en seconde et appelée capacité énergétique molaire du sucre.

Schéma :



B.4.4. On prend 10,6 g qu'on assimile au glucose soit $10,6/180 = 5,9.10^{-2}$ mol.

$\Delta_r H° = \Delta_{combustion} H° = 6.\Delta_f H°(CO_2) + 6.\Delta_f H°(H_2O) - \Delta_f H°(C_6H_{12}O_6) = -2816$ kJ.mol^{-1} soit $-15,6$ kJ.g^{-1}

Donc $Q_{glucose} = 5,9.10^{-2}.(-2816) = -166$ kJ

Si on prend 17 kJ pour 1 g de sucre, on trouve 17.10,6 = 180 kJ soit 8% d'écart ce qui est cohérent vu l'évaluation menée.

B.4.5. 6,0/342 = 0,0175 mol de saccharose soit 0,0175.15 = 0,26 kJ lors de l'hydrolyse et 2815.0,0175 = 49,4 kJ lors de la combustion ce qui fait 49,7 kJ soit 11,9 kcal soit moitié moins qu'énoncé.
En fait, l'énoncé de cet exercice est trompeur voire faux, le fructose est lui aussi métabolisé et l'énergie qu'on peut tirer du fructose est sensiblement la même que celle du glucose : on retrouve les 24 kcal.

C - Acidifiant

C.1. Solution aqueuse d'acide phosphorique

C.1.1. Pour 1,00 L, n_{H3PO4} = 0,10 mol soit 9,8 g c'est-à-dire 9,8/0,75 = 13,1 g à prélever ce qui représente 13,6/1,60 = 8,2 mL.
On pèse donc 13,1 g (ou on mesure 8,2 mL) d'acide phosphorique commercial qu'on transfère quantitativement dans une fiole jaugée de 1,00 L préalablement rincée à l'eau distillée et contenant déjà quelques centaines de millilitres d'eau distillée, on homogénéise et on ajuste au trait de jauge.
Et on réhomogénéise.

C.1.2. En v = 0, pH = 1,6 : H_3PO_4 prédomine ; en v = 10 mL, pH = 4,6 : $H_2PO_4^-$ prédomine.
Donc de v = 0 à v = 10 mL : $H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$
En v = 20 mL, pH = 9,6 : HPO_4^{2-} prédomine.
Donc de v = 10 mL à v = 20 mL : $H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$
On n'observe pas de troisième saut car la troisième acidité est trop faible pour être dosée, la transformation n'est pas totale à l'équivalence :
$HPO_4^{2-} + OH^- = PO_4^{3-} + H_2O$ a pour constante $K° = 10^{-12,1}/10^{-14,0} = 10^{1,9}$.
(Valeur de K° insuffisante pour assurer un taux de titrage suffisamment proche de 1 à l'équivalence)

C.2. Dosage pH-métrique de l'acide phosphorique dans la boisson étudiée

C.2.1. Les protocoles de dosages acido-basiques.

C.2.1.a) Le dioxyde de carbone est soluble dans l'eau (cf partie A) et il réagit avec les ions hydroxyde selon : $CO_{2\,(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} = CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O$ $K° >> 1$

On dit que "la soude se carbonate" et le titre de la solution change.

C.2.1.b) L'électrode de verre est sensible à la concentration en H_3O^+. L'électrode de référence a un potentiel fixe. Le pH-mètre mesure $E_{verre} - E_{référence}$ et convertit la mesure en unités de pH grâce à l'étalonnage préalable de la chaîne de mesure électrochimique à l'aide de solutions tampon de pH connu, à température donnée.

C.2.2. Exploitation du dosage proposé

C.2.2.a) Si on considère que seul l'acide phosphorique est dosé dans la boisson, le premier saut correspond à : $H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$

soit à l'équivalence $(n_{H3PO4})_0 = (n_{OH})_{versé}$ $\Rightarrow C_{H3PO4} = 9,4.0,050 / 100,0 = 4,7.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

C.2.2.b) Si l'acide phosphorique était le seul acide dosé on attendrait $V_{éq2} = 2.V_{éq}$ = 18,8 mL pour le deuxième volume à l'équivalence, ce qui n'est manifestement pas le cas même si le saut est très peu marqué.

C.2.2.c) Le CO_2 serait dosé après le premier saut puisqu'il prédomine en dessous de pH = 5.
D'après la partie A, après dégazage bien réalisé, $n_{CO2} = 0,1.1,3.10^{-5} = 1,3.10^{-6}$ mol dans 100,0 mL

soit $\Delta V = 1,3.10^{-6}/0,050 = 0,03$ mL, influence négligeable.

C.3. Obtention de l'acide phosphorique en séance de travaux pratiques

C.3.1. L'hélianthine vire pour un pH compris entre 3,1 et 4,4 : on est donc dans le domaine de prédominance de $H_2PO_4^-$ et SO_4^{2-}.
Compte tenu des proportions initiales, le phosphate tricalcique est sans doute le réactif limitant, et les ions phosphate sont transformés en acide phosphorique.
La transformation réalisée en ajoutant de la soude au filtrat, jusqu'à virage de l'hélianthine, a consisté à doser exactement les deux acidités de l'acide sulfurique en excès ainsi que la première acidité de l'acide phosphorique, selon les équations suivantes :

1ère acidité forte de l'acide sulfurique : $H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$
2è acidité de l'acide sulfurique : $HSO_4^- + OH^- = SO_4^{2-} + H_2O$

1ère acidité de l'acide phosphorique : $H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$

C.3.2. Le virage de l'hélianthine permet de déterminer que $n_{e1} = (2C_{H2SO4} + C_{H3PO4}).V_{e1}$.

Entre le virage de l'hélianthine et le virage de la phénolphtaléine, on observe la transformation modélisée par : $H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$ (*cf* C.1.2.) ce qui permet de déterminer que $n_{e2} - n_{e1} = C_{H3PO4}.V_{e2}$.

Du coup, $r = [3.n_{H3PO4\ formé}] / [2.n_{H2SO4\ initial}] = 3.(n_{e2} - n_{e1}) / [2.n_{H2SO4\ initial}]$

or $n_{H2SO4\ initial} = (n_{H2SO4})_{dosé} + (3/2).n_{H3PO4} = (2.n_{e1} - n_{e2})/2 + (3/2).(n_{e2} - n_{e1}) = (2.n_{e2} - n_{e1}) / 2$

d'où $r = 3.(n_{e2} - n_{e1}) / (2.n_{e2} - n_{e1}) = 3.(V_{e2} - V_{e1}) / (2.V_{e2} - V_{e1})$

On peut donc calculer r sans connaître la quantité d'acide sulfurique de départ et : r = 86 %

D - Arômes ; extraits végétaux

D.1. Arôme vanille

D.1.1. Structure

D.1.1.1. Il sera *a priori* difficile de distinguer ces deux molécules car elles possèdent les mêmes liaisons à part la liaison C–C de l'éthylvanilline (celle de $CH_3–CH_2–$) perdue dans l'empreinte digitale.
Les bandes caractéristiques qu'on peut repérer sur le spectre de la vanilline sont :

- C=O : 1698 cm^{-1}
- $C–H_{aldéhyde}$: 2724 cm^{-1}
- $C–H_{aromatique}$: 3013-3075 cm^{-1}
- $C–H_{alcane}$: bandes multiples entre 2850 et 2960
- O–H : 3539 cm^{-1}
- $C=C_{aromatique}$: 1450 à 1609 cm^{-1}

D.1.1.2. Le spectre A est celui de l'éthylvanilline car il présente un triplet-quadruplet caractéristique de l'enchaînement $CH_3–CH_2$ qui n'est pas présent dans la structure de la vanilline.

Spectre A : éthylvanilline

δ (ppm)	multiplicité	attribution	
1,5	triplet	$CH_3–C$	
4,2	quadruplet	$–CH_2–O$	
6,5	singulet	–OH	
7,0-7,5	multiplet	H aromatiques	

9,8	singulet	H–C=O aldéhyde	

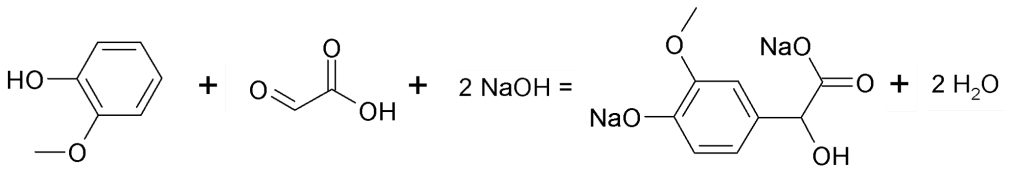
Spectre B : vanilline

δ (ppm)	multiplicité	attribution	
4,0	singulet	CH_3	
6,4	singulet	OH	
7,0-7,5	multiplet	H aromatiques	
9,8	singulet	H–C=O aldéhyde	

D.1.2. Obtention de la vanilline

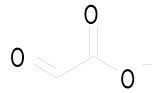
D.1.2.1. Voie au guaïacol : substitution électrophile aromatique

D.1.2.1.a) Équation de la réaction d'obtention du SDM :

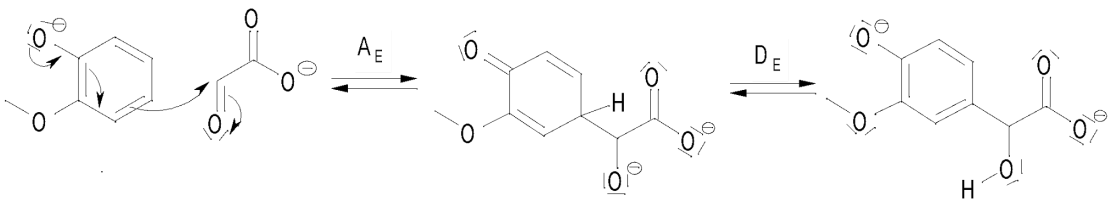


guaïacol acide glyoxylique **SDM**

D.1.2.1.b) Structure de l'électrophile mis en jeu dans les conditions basiques de cette synthèse :

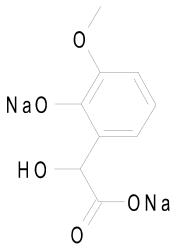
ion glyoxylate 

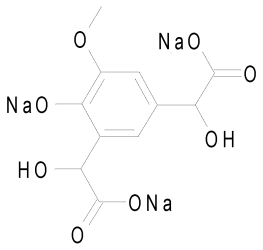
D.1.2.1.c) Étapes élémentaires traduisant la substitution électrophile envisagée :



D.1.2.1.d) En supposant que la réaction est sous contrôle cinétique et en se basant sur la régiosélectivité observée, on peut supposer que le substituant $–O^–$ est le plus activant puisqu'il y a substitution en para de

celui-ci (qui est mésomère donneur activant) et gouvernerait donc la régiosélectivité alors que la substitution se fait en méta du groupe méthoxy $H_3CO–$ (qui est aussi mésomère donneur activant).
Les deux produits secondaires majoritaires prévisibles dans ce modèle sont donc issus d'une substitution en ortho du groupe phénate et d'une double substitution ortho et para :

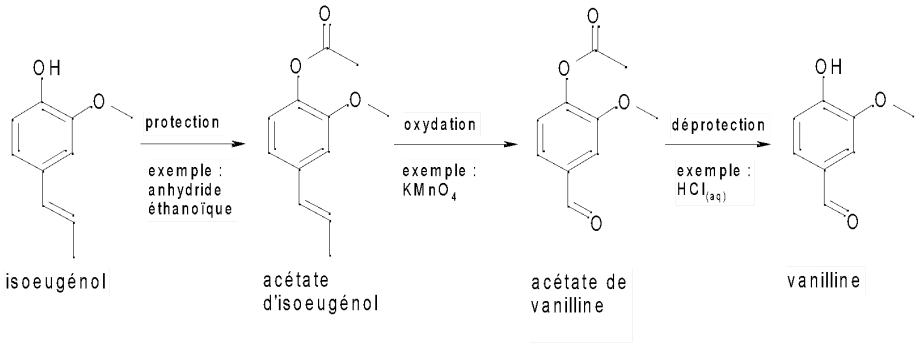




D.1.2.1.e) Pour interpréter les règles de HOLLEMANN, on raisonne sous contrôle cinétique (on considère que le produit majoritaire est celui qui est le plus vite formé). On considère que l'étape qui détermine la formation des produits est la formation de l'ion arénium (intermédiaire de WHELAND). Pour comparer les différentes vitesses de formation des ions arénium envisageables, on veut obtenir une idée des énergies d'activation correspondantes. L'état de transition est considéré comme tardif donc proche de l'intermédiaire réactionnel (perte de l'aromaticité lors du passage à l'ion arénium), on considère alors qu'on peut modéliser l'état de transition par l'intermédiaire de WHELAND car ils sont proches en énergie (postulat de HAMMOND).
Les intermédiaires les plus stables sont par conséquent les plus vite formés et correspondent à l'orientation préférentielle de la substitution électrophile aromatique.

D.1.2.2. Autre voie de synthèse

On réalise d'abord une protection de la fonction phénol par estérification (réaction renversable), l'ester formé n'est lui pas sensible à l'oxydation qu'on va réaliser. On termine par une hydrolyse de l'ester (ou une saponification suivie d'un retour en milieu acide).
On propose ci-dessous des réactifs utilisables dans le cadre d'un laboratoire d'un établissement secondaire (protocole issu des ONC où l'oxydation par $KMnO_4$ conduit à l'aldéhyde car on travaille en transfert de phase, donc en milieu anhydre).



D.1.3. Contrôle de la pureté de la vanilline commerciale par dosage acido-basique

D.1.3.1. La mise en solution de la vanilline ($n_0 \leq 5{,}00 / 152 = 3{,}29.10^{-2}$ mol, égalité si la vanilline est pure à 100%) dans la soude ($a = 0{,}100$ mol) se traduit par l'équation de réaction :

	VanH + OH^- = Van^- + H_2O		
ini	n_0	a	
fin	0	$a - n_0$	n_0

On dose donc un mélange de soude et de vanillinate.
La soude (base forte) est dosée en première de v = 0 à $v = v_{ea}$ selon $OH^- + H^+ = H_2O$
puis le vanillinate (base faible) de $v = v_{ea}$ à $v = v_{eb}$ selon $Van^- + H^+ = VanH$
On a prélevé 1/25 du contenu de la fiole jaugée.
La première équivalence correspond donc à $(a - n_0) / 25 = 2.(n_{H2SO4})_{\text{versé en vea}} = 2.C_{H2SO4}.v_{ea}$
La deuxième équivalence correspond donc à $n_0 / 25 = 2.(n_{H2SO4})_{\text{versé entre vea et veb}} = 2.C_{H2SO4}.(v_{eb} - v_{ea})$
En utilisant la deuxième relation : $m_0 = 2.C_{H2SO4}.(v_{eb} - v_{ea}).25.M_{\text{vanilline}} = 5{,}0$ g.

En utilisant la première relation : $m_0 = [a - 2.C_{H2SO4}.v_{ea}.25].M_{vanilline} = 5{,}0$ g.
On ne détecte pas d'impuretés dans la vanilline commerciale par cette méthode.

Remarque : $v_{eb} = 10{,}0$ mL confirme bien une soude à 0,100 mol.L^{-1} si la solution d'acide sulfurique est bien à 0,100 mol.L^{-1} ce qui peut permettre de raisonner uniquement sur la première équivalence ; si la soude est de concentration approximative, on a besoin des deux équivalences.

D.1.3.2. On a la courbe caractéristique du dosage d'une base faible "classique" (ni trop faible, ni trop forte), le pK_A peut être évalué à la deuxième demi-équivalence soit en $(v_{eb} - v_{ea})/2 + v_{ea} = 6{,}7$ mL d'où une estimation du pK_A (VanH/Van$^-$) de 7,4 à 7,5.

D.1.3.3. On a un pK_A (VanH/Van$^-$) proche de pK_A ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) = 7,2 donc la vanilline sera dosée simultanément à la deuxième acidité de l'acide phosphorique mais l'influence sera plus ou moins visible selon la quantité.

D.1.4. Quelle quantité de vanilline dans la boisson étudiée ?

D.1.4.1. Pratique expérimentale

D.1.4.1.a) Lors de l'extraction, la vanilline se partage entre la phase aqueuse et la phase organique (CH_2Cl_2) selon :

$VanH_{(aq)} = VanH_{(org)}$ équilibre caractérisé par la constante de partage

$(1-\alpha).n_0$ $\alpha.n_0$ $K = 7 = [VanH]_{org} / [VanH]_{aq} = [\alpha.n_0/(1-\alpha).n_0].V_{aq}/V_{org}$

1er cas : extraction de la vanilline contenue dans $V_{aq} = 50$ mL avec une fois $V_{org} = 75$ mL

$K = 7 = [\alpha/(1-\alpha)].V_{aq}/V_{org} \Rightarrow \alpha = 1/[1+50/(75K)] = 91{,}3$ %

2è cas : extraction de la vanilline contenue dans $V_{aq} = 50$ mL avec trois fois $V_{org} = 25$ mL

1ère extraction $\alpha = 1/[1+50/(25K)] = 77{,}8$ %

2ème extraction, on extrait 77,8 % de (1 – 77,8 %) = 17,3 %

3ème extraction, on extrait 77,8 % de (1 – 77,8 % – 17,3 %) = 3,8 %

soit un total de 99 % plus efficace pour un même volume de solvant.

D.1.4.1.b) Dichlorométhane : extrait les composés organiques de la boisson (solution aqueuse).

Soude aqueuse : transforme VanH en Van$^-$, ion soluble en phase aqueuse au contraire des autres composés organiques qui ne sont pas ionisés, la vanilline est donc extraite de la phase organique

On obtient donc du vanillinate dans une solution de soude, il faut donc compléter à la soude (pour rester en milieu franchement basique, domaine de Van$^-$ qui est l'espèce qu'on va suivre en spectrophotométrie).

D.1.4.1.c) L'absorbance A dépend de la longueur d'onde, de la température, de la nature du solvant, de la substance, de la longueur de la cuve et de sa concentration.
La loi de Beer-Lambert s'écrit : $A(\lambda) = \Sigma_i \varepsilon_i(\lambda).\ell.c_i$; si un seul composé absorbe, $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).\ell.c$
L'absorbance n'a pas d'unité, la longueur est généralement exprimée en cm, la concentration en mol.L^{-1} et donc le coefficient d'absorption molaire en cm^{-1}.L.mol^{-1}. Cette loi s'applique pour des solutions suffisamment diluées (mais dont la dilution n'entraîne pas de déplacement d'équilibre), homogènes, non fluorescentes et pour une radiation parfaitement monochromatique.

D.1.4.1.d) $A = \log (I_0 / I) = 1{,}507 \Rightarrow I/I_0 = 10^{-1{,}507} = 3{,}2$ %

D.1.4.1.e) Pour tracer le spectre et choisir la longueur d'onde : on choisit le mode "spectre", on règle le "zéro" de l'appareil à l'aide de la solution de référence (ici la soude à 0,1 mol.L^{-1}). On trace le spectre du composé dont on veut suivre l'évolution de la concentration et on choisit la longueur d'onde où l'absorbance est maximale pour la meilleure précision (plus grande variation ΔA pour ΔC fixée et plus petite variation de ΔA en cas de $\Delta\lambda$).

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert : on choisit le mode "longueur d'onde fixe", on se cale sur la longueur d'onde choisie, on règle le "zéro" de l'appareil à l'aide de la solution de référence (ici la soude à 0,1 mol.L^{-1}). Le spectrophotomètre est prêt.

D.1.4.1.f) On se sert du spectre du vanillinate (et non de la vanilline) : on observe un maximum d'absorbance pour λ_{max} = 346 nm, longueur d'onde qu'on choisit.

D.1.4.2. Analyse des résultats

D.1.4.2.a) La loi de Beer-Lambert est bien vérifiée ; on en tire :

$C_{\text{vanilline fiole}}$ = (1,083 + 0,0318)/0,190 = 5,9 mg.L^{-1}. Or on a dilué par 4 donc si on suppose qu'on a extrait toute la vanilline de la boisson :
$C_{\text{vanilline boisson}}$ = 4 x 5,9 = 24 mg.L^{-1}.

D.1.4.2.b) - On peut refaire une extraction du contenu de la solution aqueuse (ou à partir de la phase organique intermédiaire) et tracer le spectre pour identifier d'éventuels restes de vanilline non extraite.
- On peut réaliser une extraction sur une solution modèle contenant 24 mg.L^{-1} de vanilline pour voir si on retrouve ce résultat.

D.1.4.2.c) Pour 100 mL de boisson (volume prélevé pour le dosage pH-métrique),
n_{VanH} = (24.10^{-3}/152).0,1 = $1,6.10^{-5}$ mol
soit pour doser, un volume de soude à 0,050 mol.L^{-1} nécessaire de $n_{\text{VanH}}/C_{\text{OH}}$ = $1,6.10^{-5}$/0,050 = 0,3 mL.

D.2. Arôme caféine

D.2.1. Structure

D.2.1.1. - On observe sur le spectre de RMN ^{1}H de la caféine un déplacement chimique δ = 7,9 ppm pour le seul H des cycles, déplacement chimique caractéristique des systèmes à caractère aromatique

- On décompte 6 e^- π entièrement délocalisables sur l'un des deux cycles accolés ce qui est nécessaire pour vérifier le critère de HÜCKEL (on parle de "caractère" aromatique car le système n'est pas monocyclique hydrocarboné)

D.2.1.2. Une molécule sans atome de carbone asymétrique peut être chirale : cas de certains allènes, de certains spiranes, de certains ions ammonium à atome d'azote asymétrique

D.2.1.3. Une molécule possédant des atomes de carbone asymétriques peut être achirale : cas des composés MÉSO, comme l'acide tartrique (R,S).

D.2.1.4. Une molécule ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique peut "avoir" un diastéréoisomère : cas de la diastéréoisomérie (Z)/(E) ou cis-trans dans les cycles.

D.2.2. Obtention et extraction de la caféine

D.2.2.1. Ce résultat donne au moins 0,04 g de caféine par sachet soit 40 mg par tasse à comparer avec 10 à 20 mg de caféine dans une verre classique de boisson.

D.2.2.2. On se sert d'un sel anhydre ($MgSO_4$, Na_2SO_4) avide d'eau qu'on ajoute par spatulée dans le liquide organique à sécher placé dans un erlenmeyer. On agite. On doit observer la prise en masse du solide, initialement pulvérulent, au fond de l'erlenmeyer et la clarification du liquide organique (disparition des micro gouttelettes d'eau en suspension). On rajoute du solide anhydre jusqu'à ce que du solide pulvérulent reste au fond du récipient et « roule » librement (on fait tourner le liquide sur lui-même).
Remarque : un séchage efficace nécessite une agitation de plusieurs heures sur sel anhydre, ce qui est incompatible avec la durée des expériences dans le cadre de l'enseignement secondaire.

D.2.2.3. - "évaporer le solvant" : on utilise un évaporateur rotatif
- améliorer l'aspect final du produit : on effectue une recristallisation à l'aide d'un montage à reflux et d'un solvant adéquat

- prouver simplement que les élèves ont bien obtenu de la caféine : on mesure la température de fusion du produit recristallisé par exemple à l'aide d'un banc Kofler et on compare à T_{fus} = 238 °C.

D.2.2.4. On décaféine à l'aide de dioxyde de carbone supercritique et cette méthode permet d'extraire suffisamment de caféine pour qu'une synthèse ne soit pas nécessaire pour en obtenir en grande quantité.

Fin du corrigé