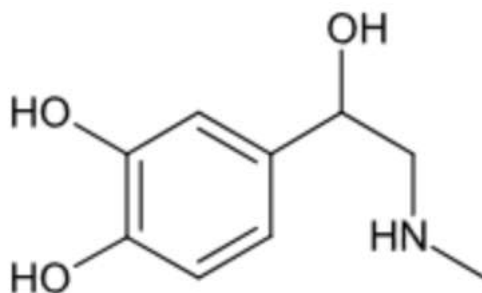




Exercices supplémentaires

Exercice I : L'adrénaline contre les piqûres de guêpes

Certaines personnes souffrent d'allergies aux piqûres de guêpes ou autres insectes. Dans certains cas de réactions allergiques exacerbées, on parle de choc anaphylactique, syndrome clinique grave, qui met en jeu le pronostic vital. Le principal traitement du choc anaphylactique est l'adrénaline qui est administrée par voie intramusculaire à l'aide de dispositifs auto-injectables. L'adrénaline, représentée ci-dessous, est une hormone sécrétée par le système nerveux central et par les glandes surrénales qui entraînent notamment une accélération du rythme cardiaque. Elle produit cet effet en se fixant sur des récepteurs cibles, comme une clé dans une serrure.



Données :

- masse molaire moléculaire de l'adrénaline : 183 g.mol⁻¹ ;
- électronégativités de quelques éléments chimiques (échelle de Pauling) :

| Élément chimique | Hydrogène (H) | Carbone (C) | Azote (N) | Oxygène (O) | Chlore (Cl) |
|-------------------|---------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| Électronégativité | 2,20 | 2,55 | 3,04 | 3,44 | 3,16 |

Document 1: Les auto-injecteurs d'adrénaline

Indication : Traitement d'urgence des symptômes du choc anaphylactique provoqué entre autres par les piqûres d'insectes...

Posologie : Le produit doit être administré par voie intramusculaire uniquement. L'auto-injecteur est destiné à l'auto-administration immédiate par une personne ayant un antécédent de réaction anaphylactique. Il est conçu pour délivrer une dose unique de 0,30 mL de solution contenant 1,64 µmol d'adrénaline.

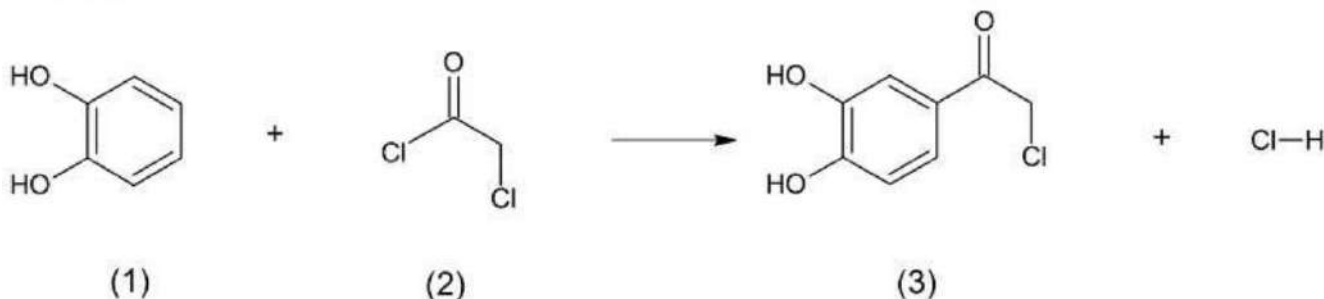
Chez certains patients, une nouvelle dose peut-être injectée après 10 à 15 minutes. La dose habituellement efficace est de l'ordre de 0,010 mg d'adrénaline par kilogramme de masse corporelle, mais des doses supérieures peuvent être nécessaires dans certains cas.

d'après la *Haute Autorité de Santé*, 27 mai 2009

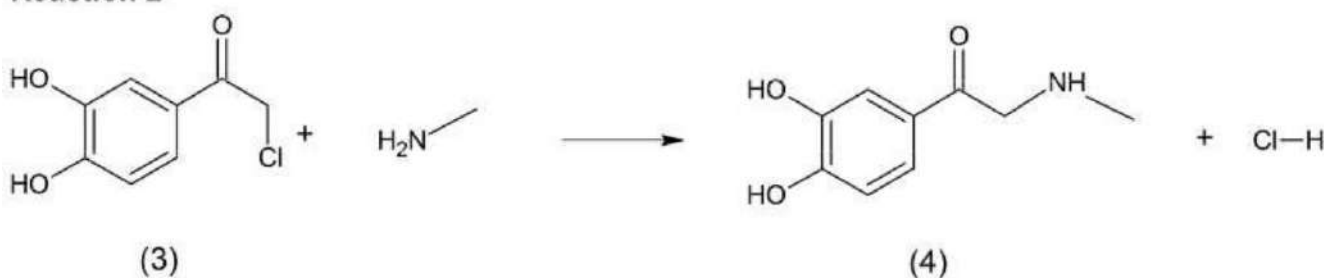
Document 2: Description d'une synthèse de l'adrénaline

L'adrénaline peut être synthétisée à partir du catéchol (1). Celui-ci réagit avec le chlorure de chloroacétyle (2), pour donner la 3,4-dihydroxychloracétophénone (3). La molécule (3) réagit avec la méthylamine pour donner l'adréalone (4). La molécule (4) est ensuite réduite par dihydrogénation en présence de palladium et conduit à un mélange racémique d'adrénaline (5). Un des deux stéréoisomères de l'adrénaline étant douze fois plus actif d'un point de vue biologique que l'autre, il est nécessaire de séparer les stéréoisomères obtenus. On rappelle qu'un catalyseur est dit stéréosélectif si son usage privilégie la formation d'un des stéréoisomères.

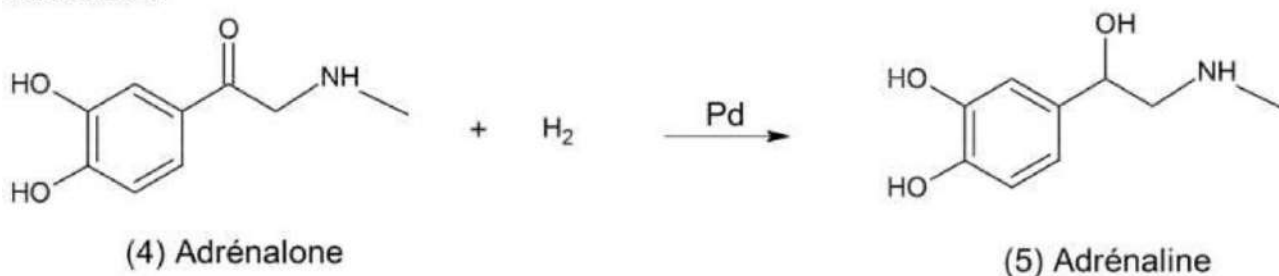
Réaction 1



Réaction 2



Réaction 3

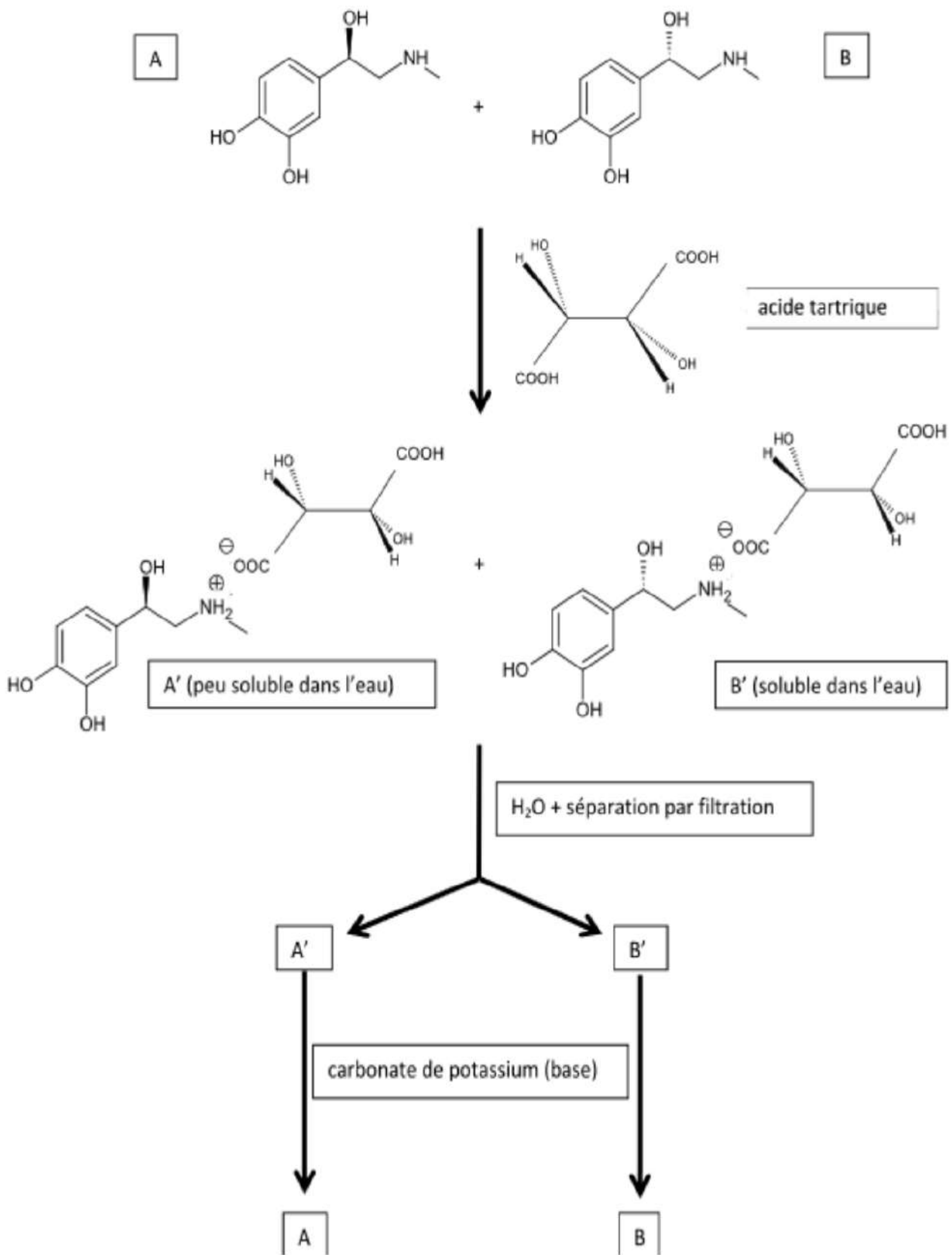


Document 3: Séparation d'un mélange racémique par formation de diastéréoisomères

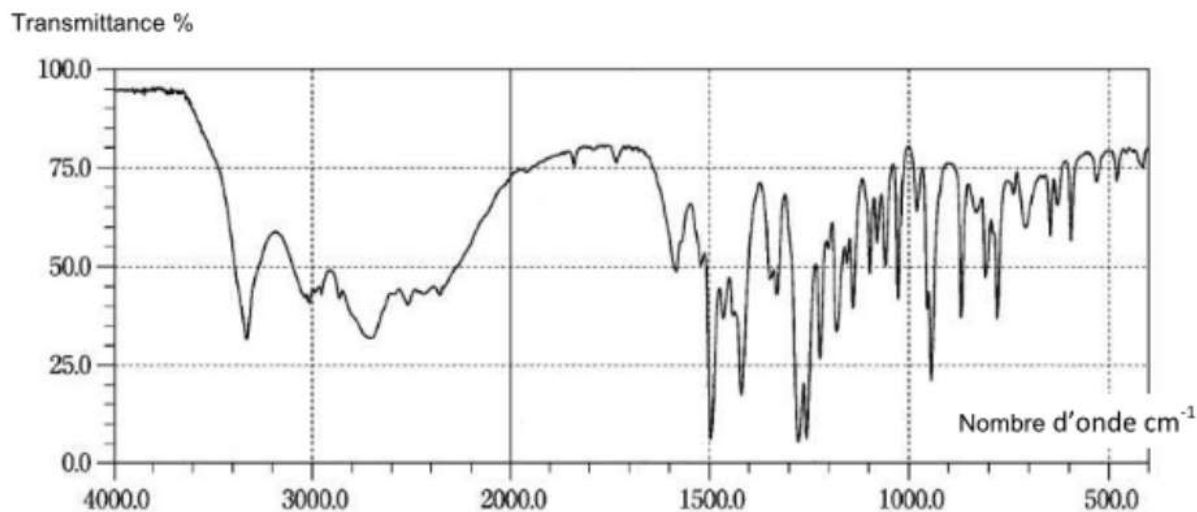
Une méthode générale de séparation d'un mélange racémique consiste à effectuer une réaction entre les deux énantiomères du mélange et une molécule chirale afin de former des diastéréoisomères dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. Lorsque les énantiomères possèdent une fonction basique au sens de Bronsted, on utilise une molécule chirale acide au sens de Bronsted et réciproquement pour former des sels diastéréoisomères ; enfin, un traitement de ces sels de diastéréoisomères séparés permet de reformer séparément chacun des deux énantiomères du mélange racémique initial.

Séparation des stéréoisomères de l'adrénaline

On part du mélange racémique de A et B :



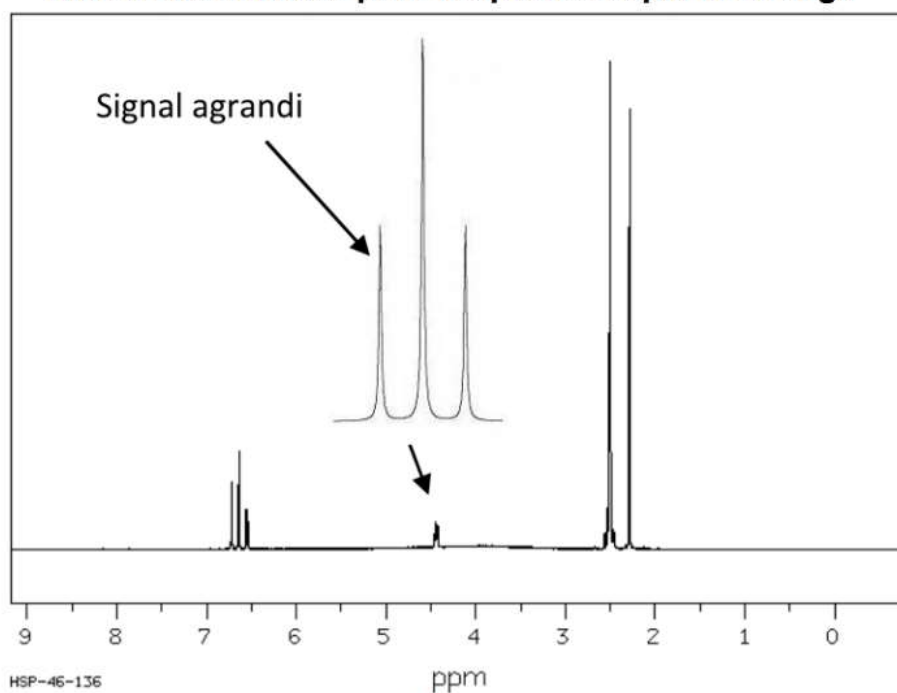
Document 4: Données spectrales (IR et RMN) du produit obtenu lors de la synthèse



Spectre IR

| Groupement | Liaison | Nombre d'ondes (cm ⁻¹) | Intensité |
|-------------------------|-------------|------------------------------------|------------------|
| Alcools et phénols | O-H libre | 3600 | Variable et fine |
| Alcools et phénols | O-H associé | 3200 – 3400 | Forte et large |
| Acides | O-H associé | 2500 – 3300 | Forte et large |
| Amines | N-H | 3300 – 3500 | Moyenne |
| Aromatiques | C-H | 3030 – 3080 | Variable |
| Alcanes CH ₃ | C-H | 2900 | Forte |
| Aldéhydes | C-H | 1700 | Forte |
| Cétones | C=O | 1680 – 1700 | Moyenne |
| Esters | C-O | 1050 – 1300 | Forte |
| Alcools | C-O | 1000 – 1200 | Variable |

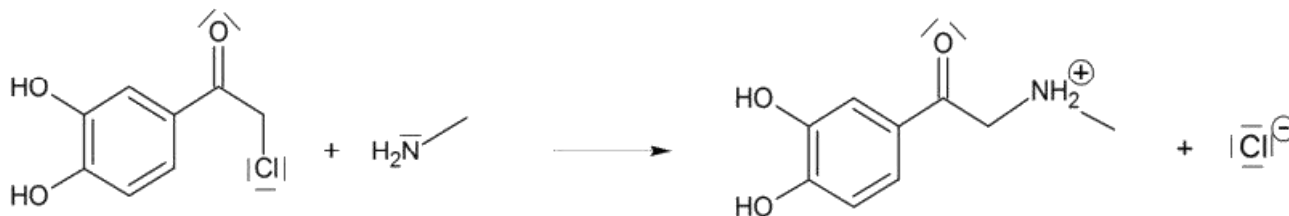
Tableau de données pour la spectroscopie infrarouge



Spectre RMN du proton

1. La synthèse chimique de la molécule

- 1.1. À quelle catégorie de réaction appartient chacune des réactions intervenant dans la synthèse de l'adrénaline ? Justifier.
- 1.2. Le mécanisme réactionnel de la réaction 2 de la synthèse est modélisé par deux étapes successives se déroulant au niveau microscopique. La première est représentée ci-dessous :



- a. Recopier cette première étape du mécanisme. Identifier, en les entourant, le ou les sites donneurs de doublets d'électrons et le ou les sites accepteurs de doublets d'électrons impliqués dans cette étape du mécanisme. Justifier.
- b. Représenter les flèches courbes qui rendent compte de cette étape.
- c. Écrire la seconde étape du mécanisme de la réaction 2 et identifier sa catégorie de réaction.
- 1.3. Dans le cas de la synthèse de l'adrénaline, peut-on dire que le palladium Pd est un catalyseur stéréosélectif ? Expliciter votre raisonnement.
- 1.4. Le spectre IR du produit obtenu nous permet-il de vérifier que la transformation de l'adrénaline en adrénaline a bien eu lieu ? Argumenter la réponse.
- 1.5. À partir du spectre RMN du produit obtenu, est-il possible d'attribuer à un proton ou à un groupe de protons de la chaîne carbonée de l'adrénaline le signal agrandi ? Justifier.

2. La molécule d'adrénaline et sa structure

- 2.1. Représenter la molécule d'adrénaline et entourer les groupes caractéristiques en dehors du cycle. Préciser les familles de composés qui leur sont associées.
- 2.2. Les stéréoisomères A et B de l'adrénaline sont-ils diastéréoisomères ou des énantiomères ? Justifier.
- 2.3. Expliquer en quelques lignes les différentes étapes de la méthode mise en œuvre pour séparer les stéréoisomères de l'adrénaline.

3. L'auto-injection de l'adrénaline

- 3.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire d'adrénaline dans la solution contenue dans l'ampoule d'auto-injection.
- 3.2. Une personne de masse corporelle 55 kg est victime d'une piqûre de guêpe. Ayant des antécédents de chocs anaphylactiques, elle décide de pratiquer une auto-injection suivant le protocole fourni par le fabricant. Une seule auto-injection est-elle suffisante ? Si non, combien devrait-elle en faire ? Justifier votre démarche.

Corrigé de l'exercice I

1. La synthèse chimique de la molécule d'adrénaline

1.1. Réaction 1 :

(0,5) Un des atomes de chlore de la molécule 2 est remplacé par la molécule 1.

(0,5) Il s'agit d'une réaction de **substitution**.

Réaction 2 :

L'atome de chlore de la molécule 3 est remplacé par le groupe NH-CH₃.

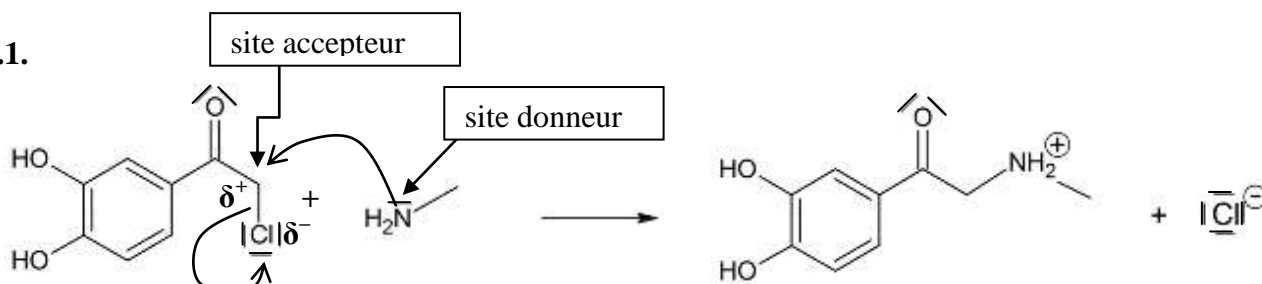
(0,5) Il s'agit d'une réaction de **substitution**.

Réaction 3 :

(0, 5) La double liaison C=O de la molécule 4 a été remplacée par C-OH. Il y a disparition d'une double liaison. De plus deux réactifs conduisent à la formation d'un seul produit.

(0,5) Il s'agit d'une réaction d'**addition**.

1.2.1.



Il y a formation d'une liaison entre un atome N et un atome C.

(0,25 + 0,5) L'atome d'azote N possède un **doublet non-liant**, c'est le **site donneur**.

(0,25 + 0,5) L'atome de carbone C est le **site accepteur**, en effet il est appauvri en électrons (donc porteur d'une **charge partielle positive δ^+**) par la présence de son voisin chlore plus électronégatif que lui.

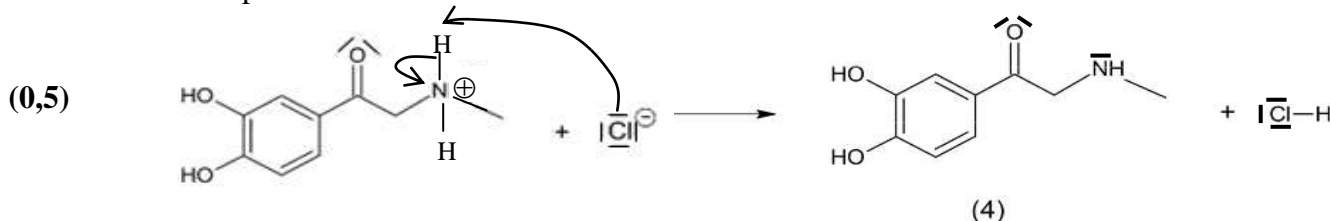
1.2.2. Formation de la liaison C-N :

Le doublet non liant de l'atome d'azote attaque l'atome de carbone appauvri.

Rupture de la liaison C-Cl : Cl est plus électronégatif que C, il attire le doublet liant à lui.

(1,0) Voir les flèches courbes ci-dessus.

1.2.3. Seconde étape du mécanisme de la réaction 2 :

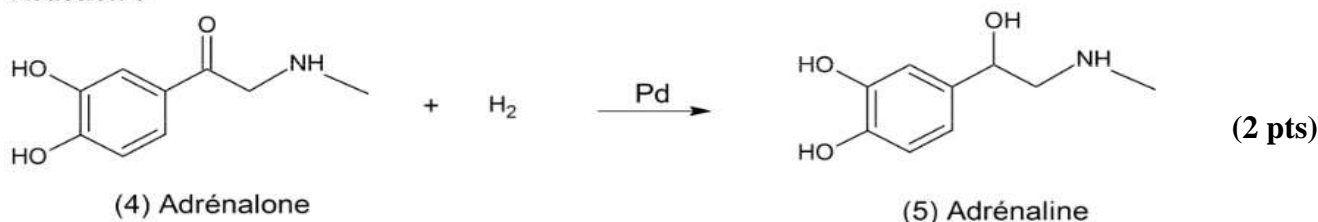


L'anion Cl^- gagne un proton, tandis que le cation cède un proton H^+ .

(0,5) Il s'agit d'une réaction **acido-basique**.

1.3. (1,5) La réaction 3, en présence de palladium, **conduit à un mélange racémique** d'adrénaline(5). Un mélange racémique est un **mélange équimolaire de deux énantiomères**. Dès lors le catalyseur n'a pas permis de privilégier la formation d'un des stéréoisomères, **il n'est pas stéréosélectif**.

1.4. Réaction 3



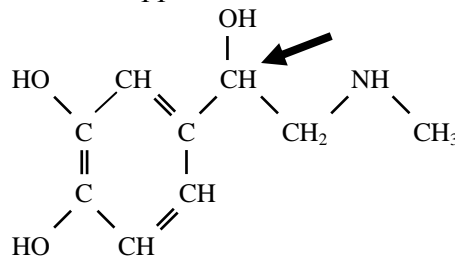
Au cours de la réaction, la double liaison C=O de l'adrénalone disparaît, cela est confirmé par le spectre IR qui montre l'absence d'un pic d'intensité moyenne autour de 1680-1700 cm⁻¹.

D'autre part, une simple liaison O-H apparaît ; ce qui est confirmé par la présence d'un pic large d'intensité forte à 3400 cm⁻¹.

Le spectre IR du produit obtenu permet donc de vérifier que la transformation de l'adrénalone en adrénaline a bien eu lieu.

1.5. Établisons la formule semi-développée de l'adrénaline afin de bien repérer les groupes de protons équivalents.

(0,5 quel H)



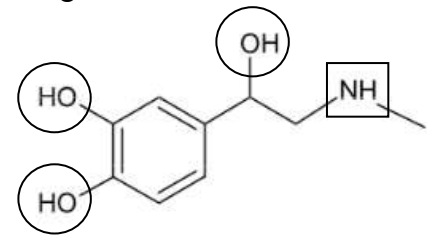
(1,0) Le signal agrandi est un **triplet**. En vertu de la règle du (n+1)uplet cela signifie que le groupe de protons équivalents responsable de ce signal est **voisin d'atomes de carbone porteurs au total de 2 atomes d'hydrogène**. On repère, sur la formule ci-dessus, le proton à l'origine du signal avec une flèche.

2. La molécule d'adrénaline et sa structure

2.1. (0,5 entourés)

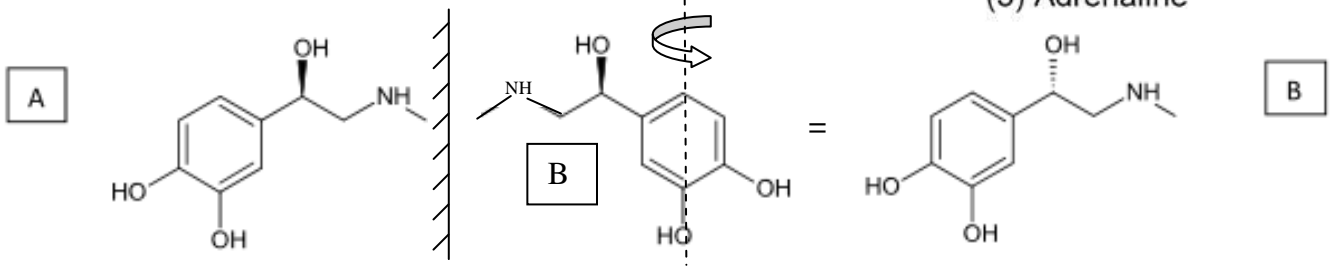
(0,5) Le groupe OH (hydroxyle) est associé à la famille des **alcools**.

(0,5) Le groupe NH est associé à la famille des **amines**.



(5) Adrénaline

2.2.



(1,0 + 1,0) Les stéréoisomères A et B de l'adrénaline sont des **énantiomères**. Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.

2.3. (0,5) Pour séparer les stéréoisomères A et B de l'adrénaline, la **première étape** consiste à faire réagir leur groupe base NH₂ avec le groupe acide COOH de l'acide tartrique (molécule chirale) afin de former des sels A' et B' aux propriétés physiques différentes.

(1,0) La **deuxième étape** consiste à ajouter de l'eau sur le mélange de sels. Le stéréoisomère B' se dissout bien tandis que A' se dissout très peu. Par filtration A' est recueilli sous forme solide dans le filtre et B' est isolé dans le filtrat sous forme aqueuse.

(1,0) La **troisième et dernière étape** consiste à faire réagir A' et B' avec une base afin de les retransformer en A et B.

3. L'auto-injection de l'adrénaline

3.1. (1,0) Une dose unique de 0,30 mL de solution contient 1,64 μmol d'adrénaline.

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{1,64 \times 10^{-6}}{0,30 \times 10^{-3}} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.2. (0,5) La dose habituellement efficace est de l'ordre de 0,010 mg d'adrénaline par kilogramme de masse corporelle.

(0,5) Pour une masse de 55 kg, il faut une masse d'adrénaline de 55 × 0,010 mg = 0,55 mg

Déterminons la quantité de matière correspondant : $n = \frac{m}{M}$

$$(0,5) \quad n = \frac{0,55 \times 10^{-3}}{183} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol} = 3,0 \text{ } \mu\text{mol}$$

(0,5) Chaque auto-injection apporte 1,64 μmol , il faut donc **deux auto-injections** pour apporter les 3,0 μmol d'adrénaline.

Exercice II : Synthèse de l'acétate d'éthyle (10pts)

L'acétate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante, il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans certains arômes fruités.

La synthèse de l'acétate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire. Un exemple de protocole expérimental est décrit ci-dessous :

Étape 1. Dans un ballon de 100 mL, introduire un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol. Y ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré ($\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$) et quelques grains de pierre ponce. Porter le mélange à ébullition dans un dispositif de chauffage à reflux pendant 30 minutes.

Étape 2. Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment quelques instants en dégazant régulièrement, puis éliminer la phase aqueuse.

Étape 3. Ajouter alors à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)}$) de concentration molaire 1 mol.L^{-1} . Laisser dégazer et décanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à 5,9 mL.

Données : Couple acide/base: $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_{2(aq)} / \text{HCO}_3^-_{(aq)}$

| | Acide acétique | Éthanol | Acétate d'éthyle |
|---|----------------|-------------|--|
| Masse molaire (g.mol^{-1}) | 60,0 | 46,1 | 88,1 |
| Masse volumique (g.mL^{-1}) | 1,05 | 0,789 | 0,925 |
| Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$) | 118 | 78,4 | 77,1 |
| Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 16,6 | - 117 | - 83,6 |
| Solubilité dans l'eau | Très grande | Très grande | 87 g.L^{-1} à 20 $^{\circ}\text{C}$ |
| Solubilité dans l'eau salée | Très grande | Très grande | Presque nulle |

1. Ecrire l'équation de la réaction d'estérification qui a lieu et donner le nom systématique du produit organique obtenu.
2. Proposer un titre pour nommer chacune des trois étapes du protocole.
3. Durant l'étape 2, préciser, en justifiant, la composition et la position de chacune des phases contenues dans l'ampoule à décanter avant séparation sachant que la masse volumique de l'eau salée est égale à $1,10 \text{ g.mL}^{-1}$.
4. Justifier, en argumentant avec une équation de réaction si cela est nécessaire, le choix dans ce protocole des conditions opératoires suivantes :
 - ajout d'acide sulfurique concentré,
 - chauffage à reflux,
 - mélange avec de l'eau salée,

- ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.
- 5. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse en expliquant la méthode mise en œuvre.
- 6. Est-il exact de dire que ce rendement est égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation ? Commenter.

Corrigé de l'exercice II

1. Réaction de synthèse

1.1. (1,0) L'acide acétique se nomme **acide éthanoïque** et l'acétate d'éthyle se nomme **éthanoate d'éthyle** en nomenclature officielle.

2. Protocole expérimental

2.1. (0,75) C'est le montage B (chauffage à reflux) qui convient au protocole proposé (on suppose qu'il utilise un agitateur magnétique chauffant).

Les autres montages sont des distillations (fractionnée A ou simple C).

2.2. (1,5) Étape 1 : **Synthèse** de l'ester.

Étape 2 : **Extraction** de l'ester.

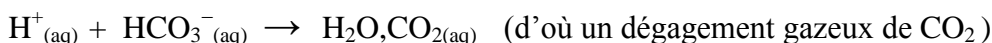
Étape 3 : **Purification** de l'ester.

2.3. (2,75) - L'acide sulfurique est un **catalyseur** de la réaction (sa présence réduit la durée de la réaction), en effet le protocole demande d'en ajouter mais celui-ci **n'apparaît pas dans l'équation de la réaction**.

- Le chauffage à reflux sert à **réduire la durée de réaction** (facteur cinétique : température) tout en évitant les pertes par ébullition (les vapeurs se condensent et retombent dans le milieu réactionnel).

- Le mélange avec de l'eau salée permet de réaliser une **extraction liquide-liquide**, c'est-à-dire de séparer l'ester du milieu réactionnel car celui-ci est peu soluble dans l'eau salée tandis que les acides, l'alcool et l'eau sont très solubles dans l'eau salée.

- L'ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium permet **d'éliminer les traces d'acides** (acétique et sulfurique) restant dans la phase organique selon l'équation de réaction :



3. Rendement

3.1. (3,5) Par définition du rendement : $\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}}$ ici $\eta = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp}}}{n(\text{ester})_{\text{max}}}$

Détermination de $n(\text{ester})_{\text{exp}}$

Expérimentalement, on a récupéré un volume d'ester $V(\text{ester}) = 5,9 \text{ mL}$

$$\text{Donc } n(\text{ester})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{ester})_{\text{exp}}}{M(\text{ester})} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester})} \quad (\text{AN : non demandée ici})$$

Détermination de $n(\text{ester})_{\text{max}}$ (c'est-à-dire si la transformation était totale)

Il faut d'abord déterminer le réactif limitant :

Le mélange initial est un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol donc les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1 ici d'après l'équation). Les deux réactifs sont limitants.

On en déduit que $n(\text{ester})_{\text{max}} = n(\text{acide})_i = n(\text{alcool})_i = 0,10 \text{ mol}$.

$$\text{Calcul du rendement : } \eta = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i}$$

$$\eta = \frac{0,925 \times 5,9}{88,1 \times 0,10} = 0,62 = 62 \% \quad (\text{ce qui est cohérent pour une transformation limitée (double flèche dans l'équation de réaction)})$$

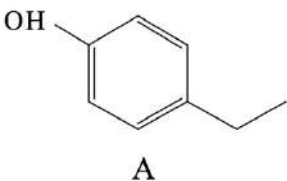
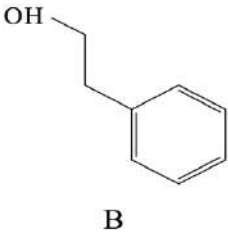
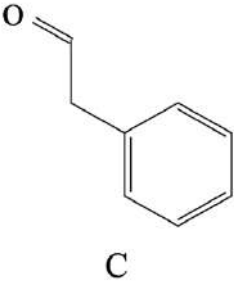
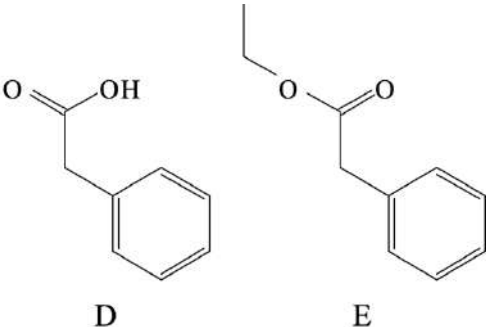
l'équation de réaction)

3.2. (0,5) Le rendement est théoriquement égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation mais expérimentalement il est inférieur car il faut tenir compte des pertes d'ester lors des étapes 2 et 3.

Exercice III : Étude de quelques molécules organiques

Les deux parties de cet exercice sont indépendantes et peuvent être faites dans l'ordre que vous souhaitez.

Partie n°1 : Identification spectrale de molécules organiques

| Document 1 : Odeurs, arômes, parfums | |
|---|--|
|  <p>A</p> |  <p>B</p> |
| Le 4-éthylphénol A contribue à donner à certains vins une odeur désagréable, de sueur ou de cuir, détectable dès que sa teneur dépasse $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. | Le 2-phényléthanol B est naturellement présent dans les essences de rose, de géranium et dans certains vins blancs. |
|  <p>C</p> |  <p>D E</p> |
| Le phényléthanal C a été mis en évidence dans des céréales, dans le chocolat et dans diverses fleurs. Des insectes l'utilisent pour communiquer. | L'acide phényléthanoïque D est un solide qui présente une odeur florale et sucrée ; l'un de ses dérivés le phényléthanoate d'éthyle E participe à l'arôme du miel. |

Document 2 : Analyses spectrales

Les figures 1 et 2 donnent respectivement des extraits des spectres infrarouge des composés A et B. Le spectre du composé A a été obtenu à partir d'une solution diluée de A dans le tétrachlorométhane CCl_4 alors que celui du composé B l'a été à partir d'un film de B pur à l'état liquide. Les figures 3 et 4 donnent les spectres de RMN des composés A et B.

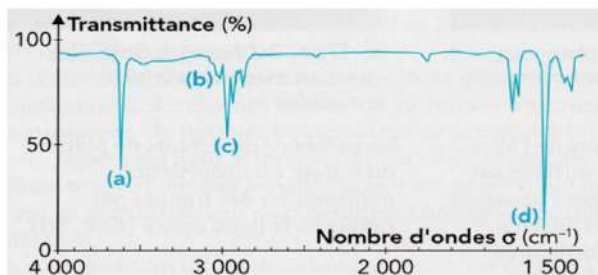


Figure 1

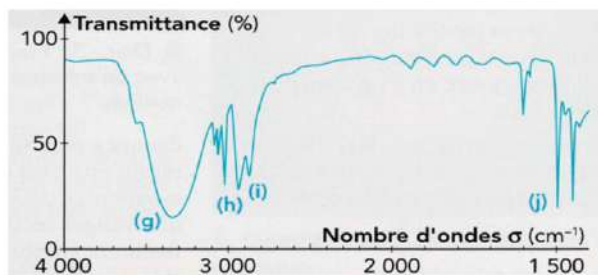


Figure 2

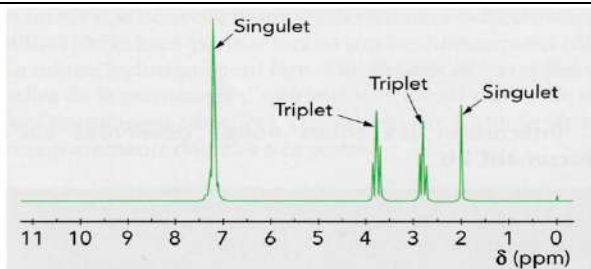


Figure 3

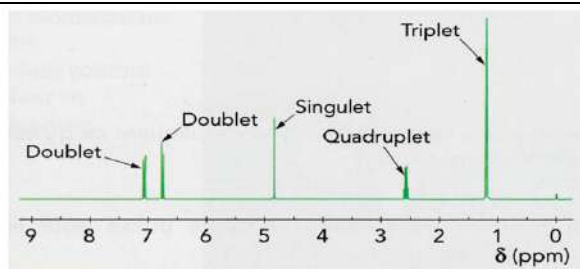


Figure 4

Document 3 : Données

Le vin est un mélange principalement constitué d'eau et d'éthanol.

Tableau I : bandes d'absorption de quelques liaisons en infrarouge

| Liaison | Nombre d'ondes σ (cm^{-1}) | Intensité | Liaison | Nombre d'ondes σ (cm^{-1}) | Intensité |
|--|--|-----------|------------------------------|--|-----------|
| O-H _{libre} | 3 580-3 650 | F ; fine | C=O _{ester} | 1700-1740 | F |
| O-H _{lié} | 3 200-3 400 | F ; large | C=O _{aldéh. cétone} | 1650-1730 | F |
| C _{tri} -H | 3 000-3 100 | M | C=O _{acide} | 1680-1710 | F |
| C _{tri} -H _{aromat.} | 3 030-3 080 | M | C=C _{aromat.} | 1450-1600 | M |
| C _{tét} -H | 2 800-3 000 | F | C _{tét} -H | 1415-1470 | F |

F : forte ; M : moyenne

Tableau II : déplacement chimique δ (ppm) de quelques protons

| Proton | δ (ppm) | Proton | δ (ppm) | Proton | δ (ppm) |
|-------------------------|----------------|------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| CH ₃ -C | 0,9 | Ar-H | 7-9 | C-CH ₂ -O-CO | 4,1 |
| CH ₃ -C-O | 1,4 | -CO-OH | 8,5-13 | C-CH ₂ -CO-O | 2,2 |
| CH ₃ -C-O-CO | 1,3 | R-OH | 0,5-5,5 | C-CH ₂ -Ar | 2,7 |
| R-CO-H | 9,9 | Ar-OH | 4,2-7,1 | C-CH ₂ -C | 1,3 |
| C-CH-Ar | 3,0 | C-CH ₂ -O-H | 3,6 | C-CH ₂ -C _{cycle} | 1,5 |

Ar désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

R désigne un radical alkyle et -CO- correspond au groupe C=O

- Déterminer les formules brutes de **A** et **B**. Conclure.
- A l'aide du *tableau I*, attribuer les bandes d'absorption, notées **a** et **g**, aux liaisons présentes dans les molécules de **A** et **B**.
- Les nombres d'ondes et la forme des signaux **a** et **g** sont différents. Expliquer pourquoi.

La dégustation d'un vin blanc conduit à envisager la présence de traces des composés **A** et **B**.

- Quelles sont les constituants majoritaires du vin ?
- Indiquer alors, pour quelle raison le spectre infrarouge de ce vin ne permettrait pas de vérifier la présence du composé **B** dans ce vin ?
- Représenter la formule semi-développée de **B**.
- En justifiant la réponse, trouver le spectre RMN correspondant au composé **B** (figure 3 ou 4) et mettre en correspondance les signaux du spectre avec la formule semi-développée de **B**.

Remarque : Les hydrogènes du cycle aromatique du composé B sont considérés comme tous équivalents et n'ayant aucun voisin.

Partie n°2 : Contrôle de qualité du lait

Le lait de vache est un liquide biologique de densité 1,03. Il est constitué de 87 % d'eau, 4,7 % de lactose et de 3,5 à 4 % de matières grasses (proportions en masse). Il renferme aussi de la caséine, des vitamines A et D, et des ions minéraux : calcium, sodium, potassium, magnésium, chlorure...

L'industrie laitière met en œuvre divers contrôles de qualité du lait, avant de procéder à sa transformation (production de yaourts par exemple) ou à sa commercialisation. Cet exercice est consacré à deux de ces tests : la détermination de l'acidité Dornic et le dosage de la teneur en ions chlorure.

Document : L'échelle d'acidité Dornic

Un lait frais est légèrement acide, son pH est compris entre 6,6 et 6,8. Cependant, le lactose subit naturellement une dégradation biochimique progressive sous l'effet des bactéries, et il se transforme en acide lactique. En conséquence, plus le pH du lait est faible et moins il est frais.

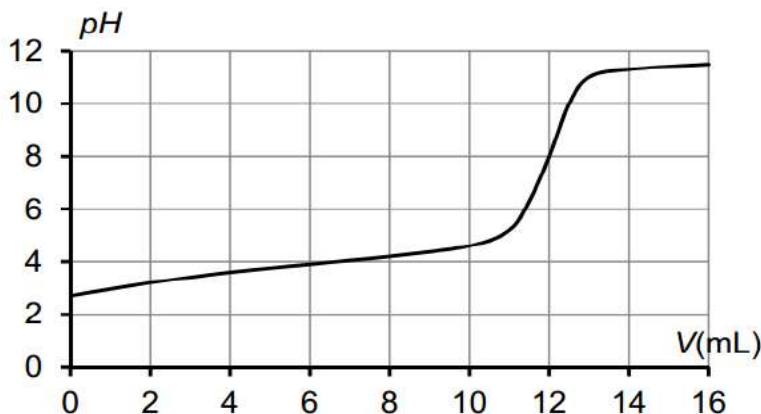
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C

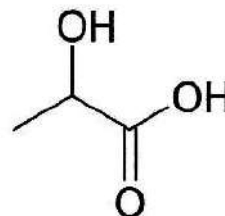
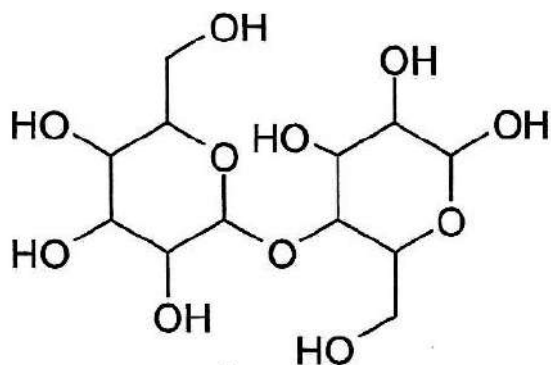
| | | | |
|----------------------------------|--------|--------|----------|
| Ion | Ag^+ | Cl^- | NO_3^- |
| $\lambda^\circ(mS.m^2.mol^{-1})$ | 6,19 | 7,63 | 7,14 |

- Couleurs et zone de virage d'indicateurs colorés acido-basiques usuels :

| Indicateur coloré | Teinte de la forme acide | Zone de virage | Teinte de la forme basique |
|---------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|
| Hélianthine | rouge | $3,1 < pH < 4,4$ | jaune |
| Bleu de bromothymol | jaune | $6,0 < pH < 7,6$ | bleu |
| Phénolphtaléine | incolore | $8,0 < pH < 10$ | rosé |

- Courbe de titrage suivi par pH-métrie de 20,0 mL de solution d'acide lactique de concentration molaire $3,00 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $5,00 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$.





Lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$

Acide lactique $C_3H_6O_3$

L'industrie laitière utilise le degré Dornic pour quantifier l'acidité d'un lait. Cette unité doit son nom à Pierre Dornic (1864 - 1933), ingénieur agronome français. Un degré Dornic (1 °D) correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait.

Pour être considéré comme frais, un lait doit avoir une acidité inférieure ou égale à 18 °D.

Entre 18 °D et 40 °D, le lait caille (il « tourne ») lorsqu'on le chauffe ; c'est la caséine qui floccule. Au-delà de 40 °D, il caille à température ambiante.

Les yaourts ont une acidité Dornic généralement comprise entre 80 °D et 100 °D. Tableau de correspondance entre acidité Dornic et pH du lait :

| Acidité Dornic (° D) | pH |
|----------------------|------------------|
| Inférieure à 18 | Entre 6,6 et 6,8 |
| 20 | 6,4 |
| 24 | 6,1 |
| Entre 55 et 60 | 5,2 |

1. Méthode Dornic

Un technicien dose l'acidité d'un lait selon la méthode Dornic. C'est-à-dire qu'il réalise le titrage à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) à $0,111 \text{ mol.L}^{-1}$, appelée soude caustique.

Il prélève 10,0 mL de lait, y ajoute deux gouttes de phénolphtaléine et verse la soude Dornic goutte à goutte en agitant le mélange, jusqu'à obtenir une couleur rose pâle. Le volume de soude versée est alors de $2,1 \pm 0,1 \text{ mL}$.

On admettra que l'acidité du lait est uniquement due à l'acide lactique.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.
- 1.2. Justifier le choix de la phénolphthaléine comme indicateur de fin de réaction.
- 1.3. Pourquoi n'ajoute-t-on que deux gouttes de phénolphthaléine ?
- 1.4. Le lait dosé est-il frais ? Un raisonnement argumenté et des calculs rigoureux sont attendus.
- 1.5. Quel intérêt pratique y-a-t-il à choisir de la soude Dornic pour mesurer l'acidité d'un lait ?

2. Détermination de la teneur en ions chlorure

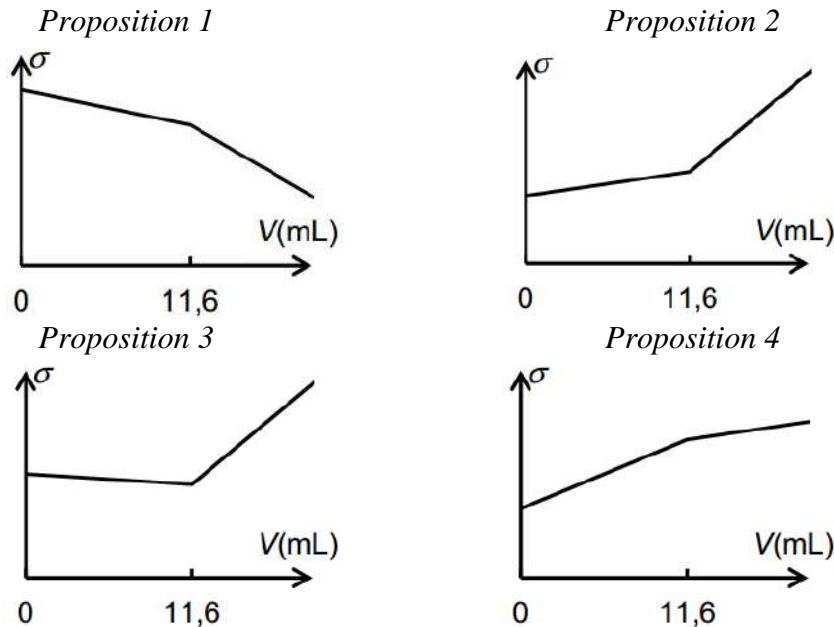
La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation. Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$.

Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à $1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre 20,0 mL de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration molaire $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est $11,6 \pm 0,1 \text{ mL}$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2. Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier.



2.3. Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.

Corrigé de l'exercice III :

Partie n°1: Identification spectrale de molécules organiques

1.1. A et B sont la même formule brute, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$; Ce sont des isomères.

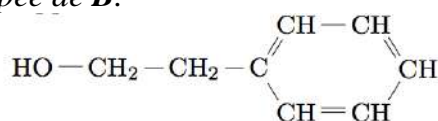
1.2. Le signal a est fin et se situe vers 3600 cm^{-1} . C'est celui d'une liaison O-H pour un alcool dilué. Le signal g est large et se situe vers 3300 cm^{-1} . C'est celui d'une liaison O-H pour un alcool à l'état liquide.

1.3. La différence dans les signaux s'explique par la présence ou non de liaisons hydrogène ; Pour un alcool dilué il n'y a pas de liaisons hydrogène (ou très peu ; on parle donc de $\text{O} - \text{H}_{\text{libre}}$) contrairement à un alcool à l'état liquide $\text{O} - \text{H}_{\text{lié}}$.

1.4. Un vin contient surtout de l'eau et de l'éthanol.

1.5. Le spectre infrarouge du vin ne permettrait pas de vérifier la présence du composé B car les bandes d'absorptions de la liaison O-H de l'éthanol (présent en quantité bien plus importante que le composé B) se superposent et donc masquent les bandes d'absorptions de la liaison O-H du composé B.

1.6. La formule semi-développée de B.



1.7. En étudiant la molécule de "droite à gauche" ;

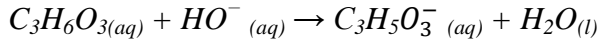
- Les hydrogènes du cycle aromatique vont présenter un singulet à plus de 7 ppm.
- Les hydrogènes $-CH_2$ proches du cycle vont présenter un triplet (car ils possèdent deux voisins) à 2,8-3 ppm
- Les hydrogènes $-CH_2$ proche de $-OH$ vont présenter un triplet (car ils possèdent deux voisins) à 3,6-3,8 ppm
- L'hydrogène du groupe hydroxyle va présenter un singulet car il n'y a pas de couplage possible. (singulet à 2 ppm).

En conclusion la figure 3 correspond au spectre RMN du composé B

Partie n°2 : Contrôle de qualité du lait

1. Méthode Dornic

1.1. L'équation de la réaction support du titrage est :



1.2. Un indicateur coloré convient à un titrage pH-métrique si le pH à l'équivalence est inclus dans la zone de virage de l'indicateur coloré. D'après la courbe de titrage pH-métrique similaire donnée, le pH à l'équivalence est environ égal à 8 ce qui confirme le choix de la phénolphthaléine (les deux autres indicateurs changeraient de teinte avant l'équivalence).

Remarque : la courbe de titrage n'étant pas en ANNEXE, elle n'était pas à rendre et donc la détermination rigoureuse du pH à l'équivalence par la méthode des tangentes parallèles est non exigée ici. De plus, la taille de la courbe n'aurait pas permis une détermination précise.

1.3. La phénolphthaléine appartient à un couple acide/base dont les deux formes ont une couleur différente. Sa forme acide réagit donc avec la base HO^- lors du titrage et augmente donc légèrement le volume à l'équivalence. Il est ainsi nécessaire d'en verser très peu (« 2 gouttes ») pour ne pas fausser le titrage.

1.4. Pour savoir si le lait dosé est frais, il faut déterminer son degré Dornic (c'est-à-dire la masse d'acide lactique dans un litre de lait) et donc exploiter les résultats du titrage réalisé par le technicien.

L'équivalence d'un titrage est définie par le changement de réactif limitant. À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage : il n'en reste donc plus.

On peut donc écrire : $\frac{n(\text{acide lactique})_{\text{titré}}}{1} = \frac{n(HO^-)_{\text{versé}}}{1}$

$$\text{Soit } C_A \cdot V_{\text{titré}} = C_B \cdot V_E$$

$$\Leftrightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_E}{V_{\text{titré}}} \quad (\text{concentration molaire})$$

Or la concentration massique t et la concentration molaire sont liées par la relation : $t = C_A \cdot M_A$

$$\text{Donc : } t = \frac{C_B \cdot V_E}{V_{\text{titré}}} \cdot M(\text{acide lactique})$$

$$\text{AN : } t = \frac{0,111 \times 2,1}{10,0} \times (3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 3 \times 16,0) = 2,1 \text{ g.L}^{-1}$$

D'après la définition du degré Dornic, le lait titré a une acidité de **21 °D**.

Il n'est donc **pas frais** car son acidité Dornic est **supérieure à 18 °D**.

1.5. On peut être étonné de la valeur particulière de la concentration de la soude Dornic ($0,111 \text{ mol.L}^{-1}$) mais celle-ci a été choisie pour déterminer facilement l'acidité Dornic : en effet, comme $C_B \times M(\text{acide lactique}) = 10$, on constate que pour un volume à l'équivalence de 2,1 mL, la concentration massique en acide lactique est $2,1 \text{ g.L}^{-1}$ et donc son acidité Dornic est 21 °D. En titrant avec de la soude Dornic, il suffit de multiplier le volume à l'équivalence par 10 pour déterminer l'acidité Dornic ce qui est fort pratique.

2. Détermination de la teneur en ions chlorure

2.1. L'équation support du titrage est : $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$

2.2. Le changement de pente correspond à l'équivalence, c'est-à-dire au changement de réactif limitant. Avant l'équivalence : À chaque fois qu'un ion Cl^- réagit avec un ion Ag^+ , un ion spectateur NO_3^- tombe dans le bécher. C'est comme si un ion NO_3^- remplaçait un ion Cl^- . Comme les ions Cl^- ont une meilleure conductivité molaire ionique ($\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$), la conductivité σ du milieu diminue. On obtient ici une droite de pente négative. Après équivalence : Il n'y a plus d'ions Cl^- . La concentration en ion Ag^+ et NO_3^- augmente donc la conductivité augmente. On obtient une droite de pente positive.

Conclusion : c'est la proposition 3 qui convient pour ce titrage.

2.3. Pour déterminer si le lait est mammiteux, il faut déterminer sa concentration massique en ions chlorure en exploitant les résultats du titrage.

D'après la définition de l'équivalence (cf 1.5.) : À l'équivalence : $\frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{titré}}}{1} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}}{1}$

Soit $C_1 \cdot V_{\text{titré}} = C_2 \cdot V_E \Leftrightarrow C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_{\text{titré}}}$ (concentration molaire)

Or $t = C \cdot M$ donc $t = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_{\text{titré}}} \cdot M(\text{Cl}^-)$

A.N. : $t = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 11,6 \times 35,5}{20,0} = 1,03 \text{ g.L}^{-1}$

Le lait étudié n'est donc pas «mammiteux» car sa concentration massique en ions chlorure est comprise entre $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$.