

ACADEMIE DE POITIERS
XXXEMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 15 Janvier 2014

Durée 2h : 14h-16h

Thème : Chimie et Sport

AVERTISSEMENT :

le sujet comporte trois parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.

Partie 1 Extraction et dosage de la caféine

Partie 2 Autour de la vitamine C : acido-basicité et oxydo-réduction

Partie 3 Synthèse du paracétamol, purification et analyse

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

*Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le **Mercredi 12 février 2014**. Les 5 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien à l'IUT à une date non encore fixée (convocation par mail). Le lauréat régional (ou les 2 lauréats) ira représenter notre région au concours national à Paris les 9, 10 et 11 Avril 2014.*

Partie 1 : dosage de la caféine dans une boisson énergisante

Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelques 850 ans avant notre ère : un berger du Yémen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies d'un arbre des montagnes ... On considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était l'espèce responsable de cette excitation. Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'excitation du consommateur sera grande.

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenances différentes (notées boisson 1 et boisson 2) pour déterminer celui qui est le plus excitant.

On extrait la caféine des feuilles de thé et, avec la caféine purifiée, on prépare des solutions de caféine de différentes concentrations.

A l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure ensuite l'absorbance A de ces solutions de caféine.

1.A. Extraction de la caféine

Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses...

Étape 1 : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit des feuilles de thé et de l'eau distillée. Le chauffage et l'agitation durent 2 heures.

Étape 2 : la phase aqueuse précédente est refroidie et mélangée à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.

Étape 3 : la phase organique est mélangée à du chlorure de calcium anhydre puis filtrée.

Étape 4 : après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient essentiellement de la caféine.

Données :

	Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 65°C
Solubilité de la caféine	importante	faible	très importante

Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience. Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

1.A.1. Dans l'étape 1, quel est le rôle du réfrigérant ? Comment s'appelle cette étape ?

1.A.2. En utilisant les données, justifier le chauffage dans cette première étape.

1.A.3. Pour l'étape 2, faire un schéma annoté du dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite (justifier) ?

1.A.4. Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?

1.A.5. Quel est le rôle du chlorure de calcium anhydre ?

1.A.6. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

1.B. Préparation de solutions de caféine de différentes concentrations

Avec la caféine extraite que l'on a purifiée, on fabrique une solution mère de caféine dans le dichlorométhane de concentration 32 mg.L^{-1} .

On désire préparer des solutions filles de concentrations 4 mg.L^{-1} , 8 mg.L^{-1} , 12 mg.L^{-1} et 16 mg.L^{-1} .

1.B.1. Donner la formule littérale reliant les concentrations massiques de la solution fille et de la solution mère et toute autre grandeur utile.

1.B.2. Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration 16 mg.L^{-1} . Justifier votre choix.

- béchers de 100 mL et 200 mL
- fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 50,0 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL
- éprouvette graduée de 5 mL

1.C. Mesure d'absorbance

On a tracé ci dessous (figure n°1) le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine. Les λ_{max} sont à 226 nm et 271 nm.

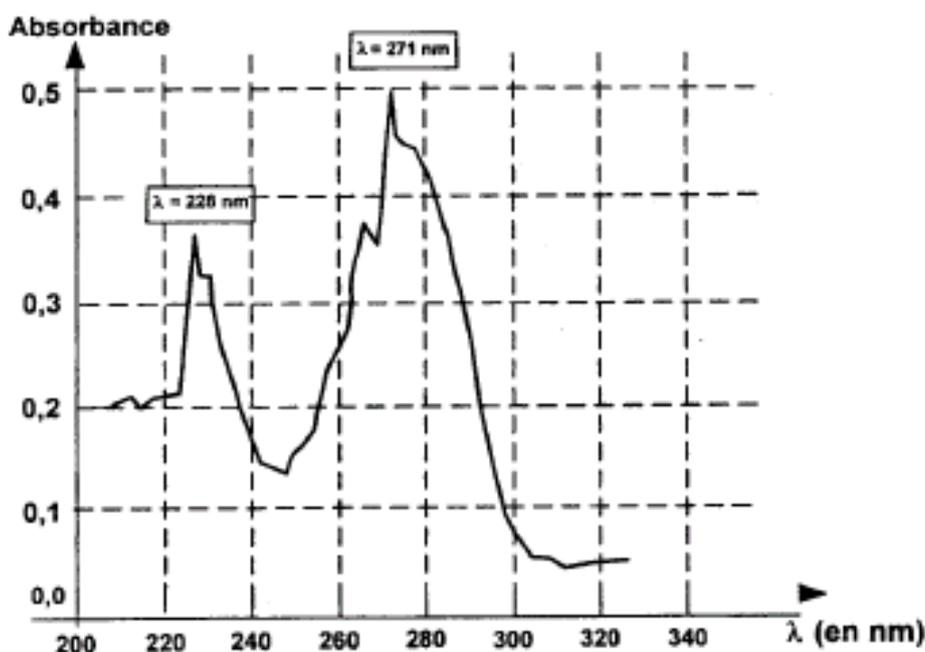


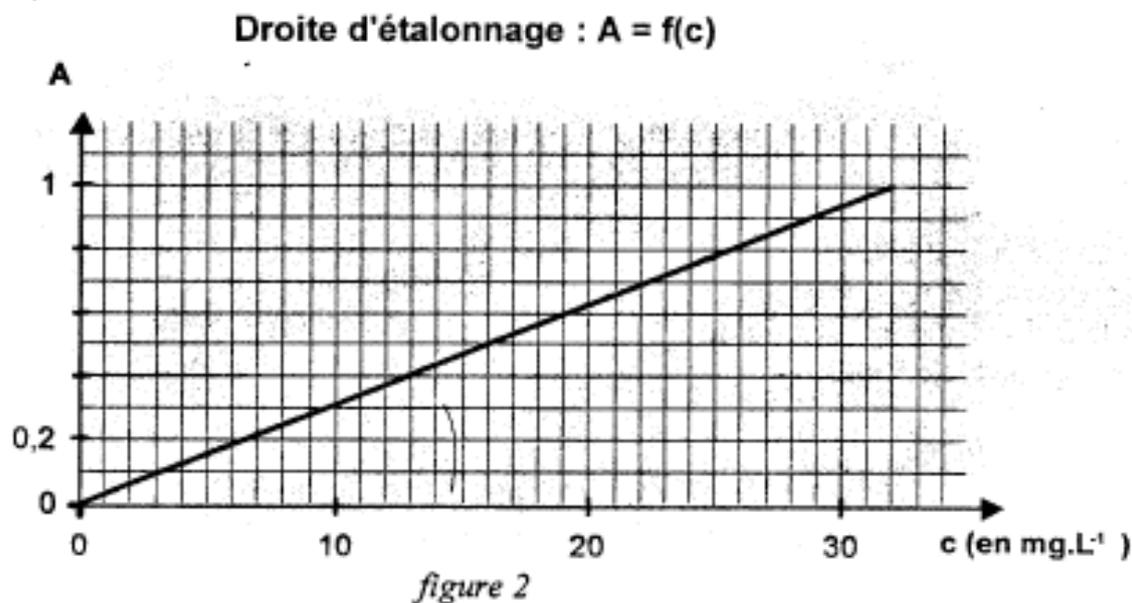
figure 1

1.C.1. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?

On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées.

Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption de la caféine.

On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et on mesure les absorbances des 5 solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe $A = f(c)$ ci-dessous (figure 2).



1.C.2. Ecrire et nommer la loi vérifiée par cette série de mesures.

1.C.3. Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0,17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0,53$ pour la boisson 2.

Déterminer la concentration massique en caféine dans ces deux tasses de café. Quel est le café le plus excitant pour un consommateur donné ?

1.C.4. À l'aide de la droite d'étalonnage, trouver la concentration de la solution qui a servi à faire le spectre d'absorption de la figure 1.

Partie 2 : autour de la vitamine C

Comme la plupart des vitamines, la vitamine C ne peut pas être produite par l'organisme alors qu'elle joue un rôle essentiel dans le métabolisme. Elle doit donc être apportée en quantité suffisante par l'alimentation. On la trouve dans de nombreux aliments (fruits et légumes, œufs, beurre, etc)

Une carence en vitamine C est responsable du scorbut, une maladie qui provoque le déchaussement des dents, une fatigue musculaire, des hémorragies et peut entraîner la mort par épuisement.

La partie A de l'exercice concerne l'étude des propriétés acides de la vitamine C et la partie B est liée à ses propriétés réductrices.

Partie A : Etude d'un comprimé de vitamine C

Document 1 : Notice d'un comprimé à croquer

Dosage à 500 mg :

Acide ascorbique 250 mg, ascorbate de sodium 285 mg (quantité correspondante en acide ascorbique 250 mg).

Excipients : mannitol, phosphate de riboflavine (sel de sodium), aspartame, talc, stéarate de magnésium, arôme orange.

Cette formulation permet de préserver les estomacs sensibles.

Dans l'estomac : $C_6H_7O_6^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2O(aq) + C_6H_8O_6(aq)$

Document 2 : Dissolution du comprimé

Un comprimé de vitamine C à 500 mg est dissous dans l'eau, de manière à obtenir précisément 200 mL de solution notée S.

La vitamine C est une vitamine hydrosoluble. La solubilité de la vitamine C dans l'eau est telle qu'on peut considérer que la totalité de la vitamine C contenue dans le comprimé est dissoute dans quelques millilitres d'eau.

Il est admis que lors de la dissolution, les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ion ascorbate n'évoluent pas.

La mesure du pH de la solution S est la suivante : $pH = 4,0 \pm 0,2$

Document 3 : Diagramme de distribution

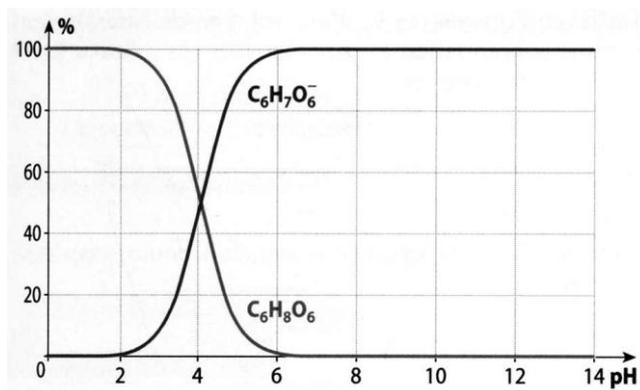
L'acide ascorbique, ou vitamine C, a pour formule $C_6H_8O_6$.

C'est un acide faible, sa base conjuguée est l'ion ascorbate, de formule $C_6H_7O_6^-$. Le diagramme de distribution ci-dessous de l'acide ascorbique et de l'ion ascorbate donne les pourcentages relatifs des deux espèces en milieu aqueux en fonction du pH.

Masses molaires :

$M(C_6H_8O_6) = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M(C_6H_7O_6Na) = 198,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Questions liées aux documents précédents :

2.A.1. Ecrire l'équation de Bronsted du couple acide ascorbique/ion ascorbate et montrer que l'on peut déduire des documents que son pK_a vaut 4,2.

2.A.2. Calculer la quantité $n_{\text{comprimé}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ d'acide ascorbique présent dans le comprimé puis la concentration molaire $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$ de la solution S en acide ascorbique sachant qu'elle contient autant d'acide ascorbique que le comprimé.

2.A.3. Calculer la quantité $n_{\text{comprimé}}(\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6)$ d'ascorbate de sodium présent dans le comprimé à partir de sa masse, puis la concentration molaire $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$ de la solution S en ion ascorbate sachant qu'elle contient autant d'ion ascorbate que le comprimé contient d'ascorbate de sodium.

2.A.4. Calculer la valeur théorique du pH de la solution S à partir des valeurs de pK_a et de concentrations précédemment obtenues. Cette valeur est-elle cohérente avec la valeur mesurée ?

2.A.5. Construire le diagramme de prédominance du couple acide ascorbique/ion ascorbate.

2.A.6. Le pH de l'estomac est d'environ 1,5. Quelle est la forme prédominante de ce couple dans l'estomac ?

2.A.7. Justifier qu'il soit indiqué que le comprimé de vitamine C soit dosé à 500 mg alors qu'il contient 250 mg de vitamine C et 285 mg d'ascorbate de sodium.

Partie B : Dosage de la vitamine C dans un jus d'orange

Le jus d'orange présente l'avantage d'apporter des sucres : du saccharose, du fructose, du glucose mais également de la vitamine C. Le glucose est l'une des molécules chimiques pourvoyeuses d'énergie pour le muscle. La vitamine C permet, en particulier, l'élimination des radicaux libres produits lors de l'effort et responsables de souffrances physiologiques : courbatures, blessures musculaires, vieillissement prématuré.

On mesure la concentration de glucose d'un jus d'orange par un dosage indirect du glucose par une solution de diiode. On a obtenu le résultat suivant : $C(\text{glucose}) = 0,21 \pm 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La présence de la vitamine C dans le jus de fruit induit une erreur sur la mesure de la quantité de glucose, en effet le diiode en excès peut aussi réagir avec la vitamine C. Il faudrait en tenir compte dans le calcul précédent. Pour vérifier l'importance de cette erreur, on va réaliser un dosage indirect de la vitamine C en suivant le protocole suivant :

Dosage indirect de la vitamine C

On dose cet acide présent en faisant intervenir une réaction d'oxydoréduction entre l'acide ascorbique et du diiode. La solution titrante est une solution aqueuse de diiode de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.B.1. Retrouver l'équation de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique par le diiode :



Les couples oxydant réducteur sont : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et I_2 / I^-

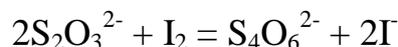
Le titrage est indirect car la réaction précédente est lente. On prélève $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 de jus d'orange à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans un erlenmeyer de $250,0 \text{ mL}$. On ajoute ensuite dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette jaugée un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de solution de diiode de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après 20 min d'agitation de la solution contenue dans l'erenmeyer, on titre l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ contenu dans une burette graduée. A proximité de l'équivalence on introduit quelques gouttes d'empois d'amidon dans le milieu réactionnel.

L'équivalence est obtenue pour un volume de thiosulfate versé : $V_2 = 10,0 \text{ mL}$.

2.B.2. Justifier le terme indirect pour ce dosage, expliquer le principe de ce type de dosage.

2.B.3. Retrouver l'équation de la réaction de titrage du diiode par le thiosulfate de sodium.



On donne les couples oxydant/réducteur : I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2.B.4. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?

2.B.5. A partir de la relation d'équivalence de ce dosage, déterminer l'expression littérale de la quantité de diiode en excès $n_{\text{I}_2\text{excès}}$.

2.B.6. Retrouver l'expression littérale de la quantité d'acide ascorbique :

$$n_{\text{acide ascorbique}} = C V - \frac{1}{2} C_2 V_2$$

2.B.7. En déduire la concentration C_1 d'acide ascorbique de ce jus d'orange.

2.B.8. Après relecture du protocole, repérer les différentes étapes de cette manipulation puis compléter le tableau ci-dessous :

Ce qu'on réalise	incertitudes dues au matériel	incertitudes dues au manipulateur	Comment minimise-t-on les incertitudes?

2.B.9. L'étude des différentes incertitudes de ce protocole nous permet d'évaluer la précision de cette mesure : $\frac{\Delta C}{C} = 5\%$. Exprimer le résultat de ce dosage en tenant compte de cette précision.

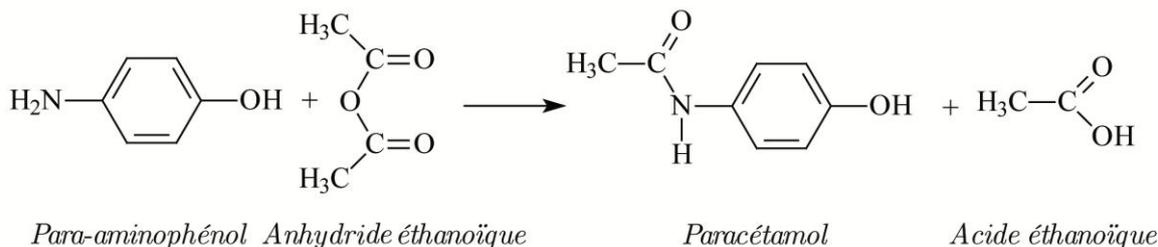
On ne conservera qu'un seul chiffre significatif pour la valeur de l'incertitude ΔC notée aussi $u(C)$.

2.B.10. Conclusion de cette étude : peut-on négliger la réaction de la vitamine C avec le diiode dans la mesure de la concentration de glucose ?

Partie 3 : le paracétamol

Le paracétamol ou N-4-hydroxyphényléthanamide est le principe actif d'une famille de médicaments antipyrétiques et analgésiques.

On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Données :

Espèce chimique	T _{fusion}	M (en g/mol)	Solubilité dans l'eau froide	Sécurité
Para-aminophénol	187 °C		Faible	
Anhydride acétique C ₄ H ₆ O ₃		102	Très soluble	Corrosif toxique
Paracétamol C ₈ H ₉ O ₂ N	170 °C	151	Très soluble	
Acide acétique C ₂ H ₄ O ₂		60	Très soluble	Corrosif toxique

Masse atomique molaire (g/mol) : C : 12 H : 1 O : 16 N : 14.

Masse volumique de l'anhydride éthanoïque : 1,08 g/mL.

Protocole

Synthèse

- On introduit dans un erlenmeyer 6,5 g de para-aminophénol, 50 mL d'eau et 3,5 g d'acide éthanoïque. L'ensemble est chauffé au bain marie pour dissoudre le para-aminophénol solide.
- On ajoute lentement 7,0 mL d'anhydride éthanoïque. On constate un échauffement de l'erlenmeyer.
- Lorsque le milieu réactionnel est revenu à température ambiante, on place l'erlenmeyer dans la glace. Un solide blanc apparaît.

Filtration sur büchner

- Préparer un montage de filtration sous le vide de la trompe à eau et filtrer le solide sur büchner. Laver le solide deux fois avec environ 5 mL d'eau froide.

Laisser sécher pendant 5 minutes et récupérer le solide sur une coupelle.

Recristallisation du produit obtenu

- Placer le paracétamol brut obtenu dans un erlenmeyer avec 40 mL d'eau et le chauffer jusqu'à ébullition.
- Mettre l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée. Attendre la recristallisation et filtrer sous vide le contenu de l'erlenmeyer.
- Placer les cristaux à 80°C dans une étuve.
- On obtient 6,4 g de paracétamol.

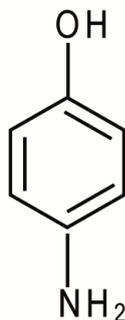
Chromatographie sur couche mince

On réalise une CCM (chromatographie sur couche mince de silice). On dépose les échantillons sur la ligne de base :

- (a) du paracétamol pur ; (b) le produit blanc obtenu recristallisé ; (c) le produit blanc obtenu avant recristallisation ; (d) du para-aminophénol.
- Après élution, la révélation du chromatogramme montre une seule tache pour (b) et deux taches pour (c).
- Les échantillons (a) et (d) présentent un rapport frontal R_f respectivement égal à 0,3 et 0,6.

Questions

3.1. Nommer et entourer les groupes fonctionnels intervenant dans le para-aminophénol.



3.2. À quel changement d'état correspond la fusion d'un corps ?

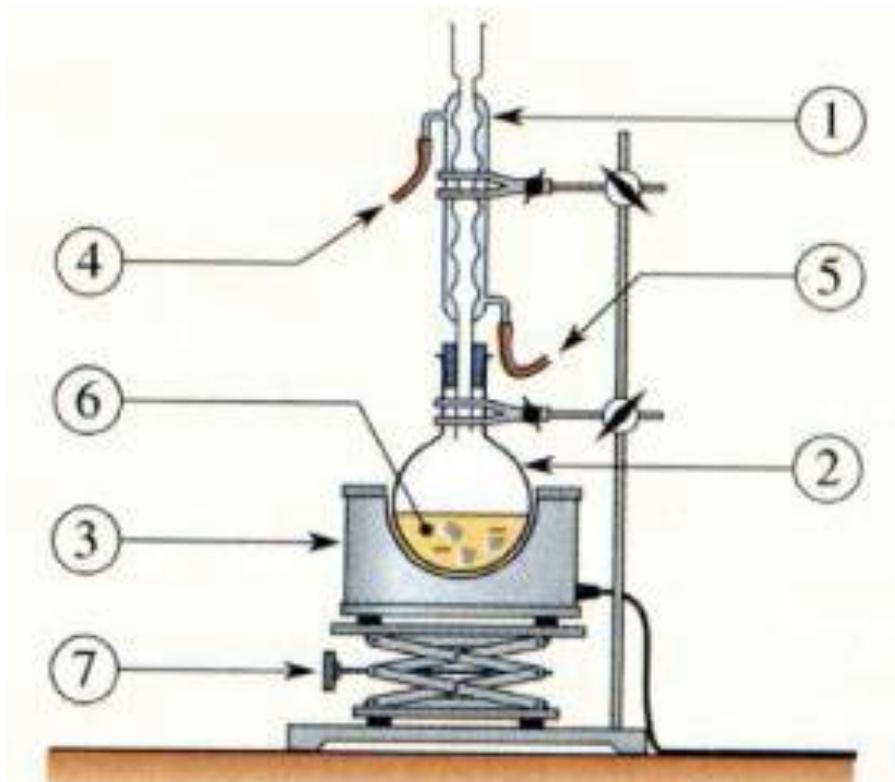
3.3. Calculer la masse molaire du para-aminophénol.

3.4. Déterminer les quantités de matière des réactifs. Quel est le réactif en défaut ?

3.5. Le réactif en excès est éliminé par hydrolyse. Écrire le bilan de la réaction.

3.6. Quelles sont les mesures de sécurité à respecter pour prélever 7,0 mL d'anhydride éthanoïque ?

3.7. Annoter le montage à reflux



3.8. À quoi sert le montage précédent ? Quel est le rôle des pierres ponce ? Quel est le rôle du matériel n° 7 ?

3.9. En quoi consiste la recristallisation ? Quel est son intérêt ?

3.10. Déterminer la masse de paracétamol dans l'hypothèse d'un rendement de 100%.

3.11. Déterminer le rendement expérimental obtenu.

3.12. Représenter le chromatogramme obtenu lors de la CCM.

3.13. Quel est l'intérêt d'une CCM ? Commenter le résultat obtenu.

3.14. Pourquoi la révélation est-elle nécessaire ?

3.15. Citer une méthode de révélation d'un chromatogramme.

3.16. Le paracétamol présente des propriétés analgésique et antipyrétique. Expliquer ces termes.

FIN DE L'ÉPREUVE