

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale

La chimie est utilisée en analyse médicale et vétérinaire pour contrôler le bon fonctionnement des organismes vivants. La chimie a permis de faire l'inventaire des constituants de la matière vivante et de mesurer leurs rapports ; elle donne aussi des moyens de comprendre, de freiner ou de provoquer leurs transformations, enfin elle peut fournir des substituts de ces constituants.

A - Dosage de la propanone dans l'urine (protocole expérimental), ou dans une solution aqueuse (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Références : Caen 1990, Lille 1990, Clermont-Ferrand 1990, Pau 1990, Orléans-Tours 1991, Nancy-Metz 1991

I.2 - Index thématique : dosage rédox, iodométrie, extraction, méthylcétones

I.3 - Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

I.4 - Données : les ions iodures I^- et iodates IO_3^- sont incolores

acétone : liquide de densité 0,798, Téb 56,2 °C sous pression atmosphérique, soluble dans l'eau, l'éther, l'éthanol...

diiode : solide noir-violet, brun en solution concentrée, jaune par dilution, peu soluble dans l'eau pure, soluble dans une solution d'iodure de potassium

iodoforme : solide jaune, T_f 123 °C, densité 4, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau

dichlorométhane : liquide incolore, de densité 1,34

Masses molaires atomiques en g/mol : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Na = 23 ; S = 32 ; I = 127

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 41-49.

Potentiels standard d'électrode (en V) : I_2/I^- 0,54 ; IO_3^-/I_2 1,195 - 0,072 pH ; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 0,08 (tétrathionate/thiosulfate)

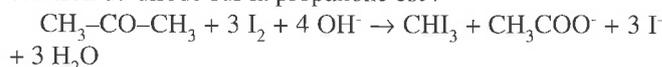
pK du couple CH_3COOH/CH_3COO^- = 4,8

Formule du thiosulfate cristallisé : $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$

II - Intérêt et principe

L'urine de certains malades peut contenir de l'acétone. On se propose de la mettre en évidence et de déterminer sa concentration. L'acétonurie traduit des troubles du métabolisme des lipides et des glucides.

En milieu fortement basique, la propanone réagit de manière quantitative avec le diiode. On utilise du diiode en excès. L'excès est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue. L'équation bilan de la réaction du diiode sur la propanone est :



L'iodoforme ou triiodométhane est un précipité jaune. En milieu fortement basique, le diiode subit une dismutation :



Pour doser le diiode en excès, il faut repasser en milieu acide.

III - Matériels et produits

Certains produits ne sont pas les mêmes, ou leurs concentrations sont différentes dans le protocole et les manipulations. Ils sont signalés dans cette liste par "P" ou "M".

- Erlenmeyer de 200 cm³ muni d'un bouchon rodé
 - Bain-marie
 - Dessicateur
 - Büchner, trompe à eau et fiole à vide
 - Pipettes jaugées de 10 et 25 cm³ (P) ou 20 cm³ (M)
 - Pipette graduée, bécher, burette
 - Fioles jaugées de 100 cm³ et 1 L
 - Ampoule à décanter (P)
 - Urine à doser (P) ou solution aqueuse d'acétone (M)
 - Solution de diiode de concentration $C(I_2)$ voisine de 0,05 mol.L⁻¹ (M)
 - Solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2,5 mol.L⁻¹
 - Dichlorométhane, méthanol
 - Solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol.L⁻¹
 - Solution d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹ (P)
 - Acide chlorhydrique à 10 % (M)
- La solution aqueuse d'acétone (M) sera préparée de la façon suivante : verser 10 à 14 cm³ d'acétone dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. Prélever 10 cm³ de cette solution mère et ajuster à 100 cm³ dans une autre fiole jaugée. On obtient ainsi une solution qui contient $1,0 \pm 0,2$ g/L d'acétone.

Première partie (P)

IV - Mode opératoire (P)

4.1 - Formation d'iodoforme

On réalise cet essai deux fois. L'un sert pour caractériser l'iodoforme, l'autre pour réaliser le dosage. On introduit dans un erlenmeyer 10 cm³ d'urine et 25 cm³ d'une solution de diiode de concentration $C(I_2)$. On ajoute 5 cm³ de la solution de soude à 2,5 mol.L⁻¹. On bouche, on agite énergiquement pendant quelques minutes. Il se forme un précipité d'iodoforme. On laisse la réaction se poursuivre pendant 15 minutes.

4.2 - Caractérisation de l'iodoforme

Sur le produit de l'un des essais, on ajoute 3 cm³ de dichlorométhane. On bouche, on agite énergiquement. Après repos, on obtient deux phases ; on transvase la phase organique inférieure dans un bécher et on évapore au bain-marie. On recristallise l'iodoforme dans un mélange équimolaire de méthanol et d'eau. Le produit est passé au dessicateur, puis pesé : $m = 48,9$ mg.

4.3 - Dosage

4.3.1 - Dosage préliminaire de la solution de diiode

On prélève 20 cm³ de solution de diiode qu'on dose par la solution de thiosulfate de sodium. Le volume versé à l'équivalence est $V = 12,0$ cm³.

4.3.2 - Dosage du diiode en excès

On acidifie le produit du second essai (4.1) par addition de 15 cm³ de solution d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹. On dose ensuite le diiode en excès par la solution de thiosulfate de sodium. Le volume versé à l'équivalence est $V' = 6,7$ cm³.

V - Résultats et questions (P)

5.1 - Décrire la verrerie utilisée à chaque étape

R : En 4.1, les prélèvements d'urine et de diiode se feront avec une pipette jaugée, la soude peut être prélevée avec moins de précision à l'aide d'une pipette graduée.

En 4.2, le dichlorométhane est prélevé avec une pipette graduée munie d'une propipette. On verse le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique de la phase aqueuse. Pour la recristallisation, on ajoute à l'iodoforme juste le volume nécessaire de méthanol et d'eau pour le dissoudre à chaud. L'iodoforme précipite par refroidissement. On filtre sur büchner.

Au § 4.3.1, on prélève la solution de diiode avec une pipette jaugée, la solution de thiosulfate est placée dans la burette.

Au § 4.3.2, l'acide sulfurique est mesuré à l'aide d'une éprouvette.

5.2 - Quel rôle a le dichlorométhane ?

R : Il sert à dissoudre l'iodoforme.

5.3 - Pourquoi sépare-t-on la phase organique ? Comment ?

R : On obtient l'iodoforme dans un solvant volatil facile à éliminer par évaporation. On utilise une ampoule à décanter pour la séparation. On peut aussi prélever la solution inférieure dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette plongeant dans cette phase et d'une propipette.

5.4 - A quoi sert un dessicateur ? Quel produit peut-on utiliser pour dessécher l'iodoforme ? Pourquoi ?

R : On conserve dans un dessicateur les produits à l'abri de l'humidité. On dépose une substance hygroscopique, ne réagissant pas avec lui, dans une coupelle à côté du produit à protéger de l'humidité, par exemple P_4O_{10} .

5.5 - Comment peut-on caractériser l'iodoforme ?

R : Par sa température de fusion mesurée à l'aide d'un banc de Köfler.

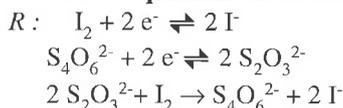
5.6 - Comment préparer 100 cm³ d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹ à partir du produit cristallisé ?

R : On pèse exactement 2,48 g de produit qu'on dissout dans une fiole jaugée de 100 cm³ par de l'eau distillée. On ajuste le volume d'eau au trait de jauge. On bouche, on homogénéise en retournant plusieurs fois la fiole.

5.7 - Comment peut-on caractériser l'équivalence dans le dosage du diiode par le thiosulfate de sodium ?

R : La solution de diiode est brune, elle s'éclaircit. On ajoute alors une pointe de spatule de thiodène ou 1 cm³ d'empois d'amidon ; l'empois d'amidon forme avec le diiode un complexe bleu violacé dont la coloration disparaît à l'équivalence.

5.8 - Écrire l'équation-bilan du dosage en commençant par les demi-équations électroniques



5.9 - En déduire la concentration de la solution de diiode

$$R : 0,1 \times 10^{-3} \times 12,0 = 2 \times C(I_2) \times 10^{-3} \times 20 \\ C(I_2) = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

5.10 - Au cours de l'addition de l'acide sulfurique, comment peut-on s'assurer que l'on est rendu en milieu acide ?

R : En touchant un morceau de papier pH avec un agitateur en verre préalablement trempé dans la solution homogénéisée.

5.11 - Calculer la concentration en acétone en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹

R : L'échantillon contenait 25 cm³ de solution de diiode à 0,03 mol.L⁻¹, soit 0,75.10⁻³ mol de diiode ; on trouve n mol de diiode après réaction :

$$n = 1/2 \times 0,1 \times 10^{-3} \times 6,7 = 0,335.10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de moles de diiode consommées par la réaction avec la propanone est :

$$(0,75 - 0,335) 10^{-3} = 0,415.10^{-3} \text{ mol.}$$

Il y avait donc : 1/3 x 0,415 x 10⁻³ = 0,138.10⁻³ mol de propanone dans 10 cm³ d'urine. La concentration de l'acétone dans l'urine est donc :

$$C_M = 0,014 \text{ mol.L}^{-1} \quad C_P = C_M \times 58 = 0,800 \text{ g.L}^{-1}$$

5.12 - Depuis 1978, les laboratoires d'analyses médicales expriment les concentrations en millimolarités (mM) ; dans certains services hospitaliers, on continue à exprimer les résultats en mg pour 100 cm³ de solution. Exprimer les résultats avec ces unités.

$$R : C' = 14 \text{ mM et } C'' = 80 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$$

5.13 - A partir de la masse d'iodoforme (4.2), en supposant que la réaction (II) soit totale, déterminer le rendement de la suite des opérations décrites en 4.2.

R : Si la réaction est totale, on doit obtenir 0,138.10⁻³ mol d'iodoforme, soit en mg 0,138 x M (iodoforme) = 0,138 x 394 = 54,4 mg ; le rendement des opérations de purification est donc 48,9/54,4 = 90 %.

Deuxième partie (M)

VI - Mode opératoire (M)

6.1 - On dose une solution d'acétone dans l'eau, simulant l'urine. On réalise deux essais. Pour chacun, prélever 10 cm³ de solution à doser, ajouter 10 cm³ de soude à 10 %, puis 20 cm³ d'une solution de diiode de concentration voisine de 0,05 mol.L⁻¹.

6.2 - Attendre 10 minutes en agitant de temps en temps, puis ajouter de l'acide chlorhydrique à 10 % par fractions successives de 1 cm³ jusqu'à l'apparition d'une coloration brune. Continuer d'ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution présente un pH voisin de 1 (vérifié à l'aide de papier pH).

6.3 - Doser la solution au moyen d'une solution titrée T de thiosulfate de sodium donnée par le professeur, de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

6.4 - Doser la solution de diiode fournie, par le même moyen.

6.5 - Variante

Prendre 3 erlenmeyers de 250 cm³ munis de bouchons. Dans l'un, verser 10 cm³ d'eau distillée, 20 cm³ d'une solution de diiode à environ 0,05 mol.L⁻¹ et 15 à 20 cm³ de lessive de soude.

Remarque : on utilisait autrefois la normalité pour exprimer le titre d'une solution. Une solution oxydante normale (N = 1) correspondait à une solution dont 1 litre pouvait consommer une mole d'électron dans la réaction considérée. Si on considère la réaction entre une solution de diiode et une solution de thiosulfate de sodium, la première absorbe une mole d'électron quand sa concentration est 0,5 mol.L⁻¹. Une solution de diiode à 0,05 mol.L⁻¹ était donc décimolaire (0,1 N). La normalité changeait avec le type de réaction considérée : dans la réaction d'oxydation du diiode en iodate IO₃⁻, la même solution libérerait (10 x 0,05) = 0,5 mol d'électron, elle serait 0,5 N.



Dans les deux autres erlenmeyers, remplacer l'eau distillée par 10 cm³ de solution à doser. Boucher, agiter sans mouiller les bouchons, attendre 20 minutes ; l'iodoforme précipite. Ajouter environ 20 cm³ de solution d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide vérifiée à l'aide de papier pH. Doser le diiode contenu dans chaque erlenmeyer par une solution de thiosulfate de concentration connue C. Ajouter une pointe de spatule de thiodène en fin de dosage pour mieux repérer le volume à l'équivalence. Calculer la concentration de la solution à doser.

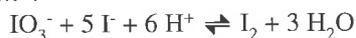
R : V₀ est le volume de thiosulfate à l'équivalence versé dans la solution témoin, V₁ est la moyenne des volumes versés dans les deux autres erlenmeyers (répéter la manipulation jusqu'à l'obtention de deux résultats concordants). C x 10⁻³ (V₀ - V₁) x 1/2 = n(I₂), quantité de diiode consommé par la solution à doser, la quantité de propanone dans la prise d'essai est donc n = 1/3 n(I₂).

VII - Résultats et questions

7.1 - Questions sur le mode opératoire proposé

7.1.1 - Par addition d'acide chlorhydrique, on voit apparaître une coloration brune. A quoi est-elle due ? Quelle réaction doit-on invoquer ? On appellera D le corps apparu.

R : C'est du diiode. L'addition d'ions H_3O^+ qui consomment des ions OH^- déplace l'équilibre de dismutation :



7.1.2 - Au moyen de quelle solution le dose-t-on habituellement ? Écrire l'équation-bilan de ce dosage.

R : Une solution de thiosulfate de sodium (voir 5.8).

7.1.3 - Un indicateur de fin de réaction est-il nécessaire ?

R : La solution de diiode passe du brun à l'incolore, mais, dans la solution d'acétone, il s'est formé de l'iodoforme. L'iodoforme contribue avec I_2 à colorer la solution en jaune. Il faut donc utiliser un indicateur.

7.1.4 - Au cas où on utiliserait un indicateur, lequel prendre ? Quel changement de couleur observera-t-on ? Justifier cet usage.

R : Le passage du jaune clair à l'incolore est difficile à apprécier. On utilise l'empois d'amidon qui forme un complexe bleu violet avec le diiode, le mélange devient incolore à l'équivalence avec la solution du diiode (6.4), ou jaune paille avec la solution qui contient l'iodoforme (6.3).

7.1.5 - Que mettra-t-on dans la burette, et dans le bécher ? Où placera-t-on l'indicateur ?

R : dans le bécher : la solution à doser,
dans la burette : la solution T.

L'indicateur sera ajouté au bécher (1 cm³ environ) quand la solution est presque décolorée. On verra ainsi disparaître la couleur bleu-violet, ce qui est en général plus aisé que de noter l'apparition d'une coloration.

7.1.6 - Pourquoi demande-t-on de faire deux essais ?

R : Pour réduire le risque d'erreur accidentelle sur le résultat. On prend la moyenne de deux mesures dont l'écart ne dépasse pas 3 %.

7.1.7 - Préciser la verrerie utilisée pour mesurer les volumes.

R : SOLUTIONS	PIECES DE VERRERIE
acétone	pipette jaugée
soude	éprouvette ou pipette graduée
diiode	pipette jaugée
acide chlorhydrique	burette

7.2 - Résultats

Exprimer en cm³ les volumes mesurés à l'équivalence. Noter V_0 le volume retenu

R : V_1 et V_2 ; $V_0 = 1/2 (V_1 + V_2)$

7.3 - Calculs

7.3.1 - Déterminer la concentration exacte de la solution de diiode C_0

R : D'après l'équation du dosage (5.8) : $0,1 \times 10^{-3} \times V_0 = 2 C_0 \times 10^{-3} \times 20$

7.3.2 - Quelle est la quantité de matière q_1 de diiode présente dans 20 cm³ de solution ?

R : $C_0 \times 20 \cdot 10^{-3} = q_1$

7.3.3 - Quelle est la quantité de matière q_2 de D dans la solution après acidification

R : D est le diiode (7.11). $q_2 = 1/2 V \times 0,1 \times 10^{-3}$

7.3.4 - Calculer la quantité de matière q_3 de diiode qui a réagi sur l'acétone contenue dans la prise d'essai de 10 cm³. Justifier.

R : $q_1 - q_2$

7.3.5 - Calculer la quantité de matière d'acétone q_4 dans la prise de 10 cm³.

R : $q_4 = 1/3 q_3$

7.3.6 - Calculer la concentration de la solution d'acétone en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹

R : $C_M = 10^2 \times q_4$ $C_p = 58 \times C_M$

7.4 Questions complémentaires

7.4.1 - Nommer les corps obtenus dans la réaction du diiode sur l'acétone

R : CH_3COO^- = acétate ou éthanoate
 CHI_3 = iodoforme ou triiodométhane

7.4.2 - Préciser leurs caractéristiques physiques (couleur, état physique).

R : CH_3COO^- est en solution, incolore ; CHI_3 est un solide jaune, insoluble dans l'eau.

7.4.3 - Le diiode est peu soluble dans l'eau. Quelle astuce utilise-t-on pour en "dissoudre" des quantités appréciables ? Sous quelle forme chimique le diiode est-il présent dans la solution ?

R : I_2 forme un complexe avec l'iodure I⁻. On dissout I_2 dans une solution de KI. Le diiode est sous la forme du complexe I_3^- .

7.4.4 - Écrire les équations des demi-réactions rédox qui interviennent dans la dismutation du diiode.

R : $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 I^-$
 $6 H_2O + 2 IO_3^- + 10 e^- \rightleftharpoons I_2 + 12 OH^-$

7.4.5 - T peut subir, en milieu acide, une réaction semblable qui peut être réalisée dans un tube à essais, en ajoutant à environ 5 cm³ de solution T, 1 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %.

a) Noter vos observations. Interpréter.

R : Le contenu du tube devient opalescent, il s'est formé un solide jaune pâle insoluble (soufre colloïdal).

b) Donner les demi-équations électroniques relatives au couples mis en jeu, puis l'équation-bilan.

R : $HS_2O_3^- + 5 H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 S + 3 H_2O$ à $0,6 < pH < 1,7$
 $HS_2O_3^- + H_2O \rightleftharpoons 2 SO_2 + 3 H^+ + 4 e^-$
 $HS_2O_3^- + H^+ \rightleftharpoons SO_2 + S + H_2O$

c) Cette réaction peut-elle se produire au cours des dosages précédents ?

R : HS_2O_3^- est en très petite quantité et réagit avec I_2 plutôt qu'avec lui-même.

7.4.6 - Placer dans un tube à essais une petite quantité de solution de diiode, ajouter un peu de soude. Noter vos observations. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré, observer, ajouter à nouveau de la soude, conclure.

R : La solution se décolore en milieu basique par dismutation et redevient jaune en milieu acide car le système est renversable.

7.4.7 - Pourquoi doit-on agiter et attendre pendant 10 minutes avant de doser le diiode (4.1) ?

R : La précipitation d'un solide qui se forme de plus au cours d'une réaction multi-étapes, n'est pas instantanée ; en agitant, on améliore le contact entre les réactifs.

7.4.8 - Pourquoi le dosage direct de l'acétone par une solution de diiode de molarité connue n'est-il pas possible ?

R : La réaction du diiode sur la propanone est lente, elle ne répond pas aux exigences d'une réaction de dosage volumétrique.

7.4.9 - La formation d'iodoforme peut servir à caractériser certaines cétones.

a) Lesquelles ? A quoi servait l'iodoforme ?

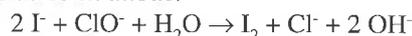
R : La formation d'iodoforme est un test des méthylcétones $\text{CH}_3\text{-CO-R}$. L'iodoforme a été utilisé pour ses propriétés antiseptiques.

b) Mettre dans un erlenmeyer environ 100 cm^3 d'eau, 6 g d'iodure de potassium et 10 cm^3 de propanone. Ajouter lentement, en agitant, environ 80 cm^3 d'eau de Javel à 12° chlorométriques. On observe la formation d'un précipité jaune d'iodoforme. Laisser reposer une dizaine de minutes. L'iodoforme est soluble dans la propanone. La plupart du temps, il faut donc veiller à ne pas mettre trop de propanone pour réussir ce test. Ici, la propanone en excès est très diluée

dans l'eau et l'iodoforme reste insoluble dans le mélange à base aqueuse.

c) A quoi sert l'eau de Javel ?

R : C'est un mélange équimoléculaire basique de chlorure et d'hypochlorite. L'eau de Javel apporte les ions OH^- nécessaires à la réaction, l'ion ClO^- oxyde les iodures en diiode.



d) Montrer que l'eau de Javel est en excès par rapport à KI (K = 39 ; I = 127)

R : L'eau de Javel utilisée est à 12° chlorométriques, c'est-à-dire qu'un litre libère 12 litres de dichlore par acidification.



80 cm^3 d'eau de Javel correspondent à $42,8 \cdot 10^{-3}$ moles d'ions ClO^- qui sont donc en excès par rapport aux ions iodures. Ceux-ci sont donc intégralement oxydés en diiode, la quantité de KI étant $36 \cdot 10^{-3}$ mol.

e) Quel est le réactif limitant dans la réaction entre le diiode et la propanone ? C = 12 ; H = 1 ; O = 16

R : La quantité de KI est $36 \cdot 10^{-3}$ mol. La quantité de propanone est $(10 \times 0,79)/58 = 136 \cdot 10^{-3}$ mol. On dispose donc de $18 \cdot 10^{-3}$ mol de I_2 pour $136 \cdot 10^{-3}$ mol de propanone. I_2 est le réactif limitant.

f) Calculer la masse d'iodoforme susceptible d'être formée.

R : 3 moles de diiode engendrent 1 mole d'iodoforme de masse 394 g.

$$m = 394 \times 1/3 \times 18 \times 10^{-3} = 2,36 \text{ g d'iodoforme}$$

g) Calculer le rendement de la réaction

R : $m(\text{g})$ est la masse mesurée, $R \% = m/2,36$

7.4.10 - Dans quel organe du corps humain trouve-t-on l'iode plus concentré qu'ailleurs ?

R : Dans la thyroïde ; sa carence provoque le goitre et si elle est plus sévère le crétinisme et le nanisme.

7.4.11 - L'élément iode possède un isotope radioactif ($^{131}_{53}\text{I}$). On l'utilise comme traceur en médecine. Quel est le nombre d'électrons, protons et neutrons de cet isotope ?

R : 53 électrons et protons, 78 neutrons.

B - Analyse quantitative de composés carbonylés hydrosolubles par titrage potentiométrique (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Références : Paris 1989

I.2 - Index thématique : composés carbonylés, dosage acido-basique en chimie organique

I.3 - Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

I.4 - Prolongements : addition nucléophile sur composé carbonyle

I.5 - Données :

masses molaires atomiques H C N O Cl Na
 en g.mol⁻¹ 1 12 14 16 35,5 23
 propanone : CH₃-CO-CH₃, r = 790 kg/m³, T_{éb} = 56 °C

II - Principe et intérêt

La méthode applicable aux composés carbonyles solubles dans l'eau a été utilisée dans l'industrie des matières plastiques. Elle peut servir aussi à doser l'acétone dans l'urine, dans les résidus de solvants, ou des effluents. L'hydroxylamine est une base faible dans l'eau, le pK_a du couple NH₃OH⁺/NH₂OH est 6. Le chlorure d'hydroxylammonium réagit avec le composé carbonyle en donnant une oxime et en libérant de l'acide chlorhydrique. C'est cet acide qui est dosé ; en supposant que la réaction précédente est quantitative, on peut rapporter la quantité d'acide libérée à la quantité de composé carbonyle initial.



III - Matériel et produits

- pH-mètre avec électrode de verre et électrode de référence
 fioles jaugées de 50 et 100 cm³
 pipettes jaugées de 10 et 25 cm³
 bain-marie vers 45 °C
 thermomètre
- solution d'hydroxyde de sodium (soude) à 0,50 mol.L⁻¹
 solution aqueuse de chlorure d'hydroxylammonium à 6,95 g dans 100 cm³ (S1)
 solution aqueuse d'acétone (propanone) à doser (S)

IV - Mode opératoire

1 - Prélever 10 cm³ exactement de la solution S et les introduire dans une fiole jaugée de 100 cm³.

Ajouter exactement 50 cm³ de solution S1.

Compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Transvaser le contenu de la fiole dans un erlenmeyer qu'on place au bain-marie pendant 5 minutes ; veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 50 °C. Agiter.

Refroidir l'erlenmeyer sous le jet d'un robinet d'eau froide.

2 - Titrer exactement 25 cm³ de la solution de l'erlenmeyer (Se) par la solution de soude à l'aide d'un pH-mètre précédemment étalonné.

Faire un second dosage.

3 - Préparer une solution témoin (St) de 50 cm³ de solution S1 dilués à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Titrer exactement 25 cm³ de cette solution avec la même solution de soude que précédemment.

V - Questions

1.1 - Avec quel instrument prélever 10 cm³ de solution S à doser ?

R : Pipette jaugée.

1.2 - Même question pour 50 cm³ de la solution S1

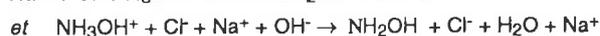
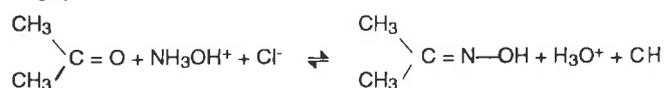
R : Pipette jaugée ou fiole jaugée.

1.3 - Même question pour 25 cm³ de solution Se (IV-2)

R : Pipette jaugée.

2.1 - Donner les équations chimiques relatives au dosage IV.2

R :



On dose d'abord l'acide fort H₃O⁺, puis éventuellement l'acide faible NH₃OH⁺.

2.2 - Donner un tableau des mesures (V, pH) (IV.2). Tracer sur papier millimétré les courbes pH = f(V), en déduire les volumes de soude versés à l'équivalence (V_{E1} et V_{E2} en cm³).

2.3 - Pourquoi demande-t-on de refaire le dosage ?

R : Pour accroître la précision du dosage, on prend la moyenne V_E de deux mesures ne différant pas de plus de 3 %. On évite ainsi une erreur accidentelle.

3.1 - Quelle est l'utilité du dosage IV.3 ? A quelle réaction est-il associé ?

R : Il permet de doser la solution de chlorure d'hydroxylammonium diluée par 2. On vérifie ainsi son titre.



3.2 - Donner un tableau (V, pH) ; tracer le graphe pH = f(V) pour le dosage IV.3. En déduire le volume de soude versé à l'équivalence V_{E3} en cm³.

4.1 - Quel est le nombre de moles de propanone contenues dans 10 cm³ de la solution S ?

$$R : 4 (0,5 \times 10^{-3} \times V_E) = n$$

4.2 - Quelle est la concentration de la propanone dans S (g.L⁻¹)

$$R : 58 \times n \times 102 = C$$

4.3 - Combien de cm³ de propanone pure contiendrait un litre de solution S ?

$$R : \frac{C}{790} \times 103$$

On doit avoir mis un léger excès de chlorure d'hydroxylammonium pour que ces résultats aient un sens. On peut le vérifier (V.3.2).

5.1 - Pourquoi placer le mélange réactionnel au bain-marie à 50 °C (IV.1) ? Pourquoi ne faut-il pas dépasser cette température ?

R : • La réaction est lente parce qu'on se trouve en milieu légèrement acide. En effet, c'est la forme basique

NH_2OH qui a les propriétés nucléophiles lui permettant de s'additionner sur le groupe carbonyle. On accélère la réaction en chauffant et on favorise du même coup la déshydratation en oxime du produit d'addition.

• Pour éviter une vaporisation partielle de l'acétone.

5.2 - Montrer que les conditions initiales de la réaction correspondent bien expérimentalement à un pH légèrement acide. En déduire la forme prédominante du couple NH_3OH^+/NH_2OH .

R : - On peut le vérifier au papier pH.

- On peut vérifier a posteriori qu'on a mis un excès de solution de chlorure d'hydroxylammonium ; les conditions initiales de la réaction sont celles de la solution témoin St (IV.3 et V.3.2), soit $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydroxylammonium. On calcule :

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log c = 3,15$$

- La forme NH_3OH^+ prédomine.

5.3 - Pourquoi faut-il refroidir le mélange avant le dosage ?

R : L'indication de l'électrode dépend de la température.

5.4 - Calculer le nombre de moles de chlorure d'hydroxylammonium utilisées dans la préparation de S1.

$$R : 6,95/69,5 = 0,1 \text{ mol.}$$

5.5 - Comparer avec le nombre de moles de propanone de la solution à doser. Commenter.

R : 0,05 mol de chlorure d'hydroxylammonium ont été mélangées avec n mol. (V.4.1) de propanone ; n doit être inférieur à 0,05.

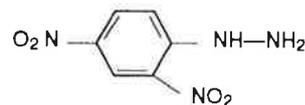
6.1 - Quel est le nom usuel de la propanone ?

R : Acétone.

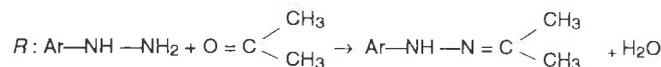
6.2 - Peut-on l'obtenir par oxydation d'un alcool ? Si oui, lequel ? Préciser les conditions expérimentales requises.

R : Oui, le propan-2-ol, par oxydation ménagée.

6.3 - La propanone réagit, en milieu acide, avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine.



Écrire l'équation de cette réaction par analogie avec la réaction utilisée au § II.



6.4 - La propanone réagit-elle sur le réactif de Schiff ?

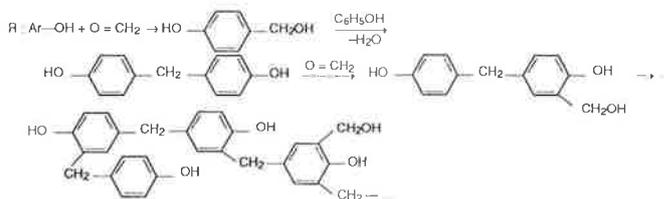
R : Non, la fuchsine décolorée par le dioxyde de soufre (réducteur) constitue le réactif de Schiff. C'est un réactif des aldéhydes.

6.5 - Le groupe $>C=O$ existe dans d'autres types de composés organiques, en citer trois.

R : urée $NH_2-CO-NH_2$, amide $R-NH-CO-R'$, acide carboxylique $R-CO-OH$, ester $R-CO-O-R'$, carbonate ou uréthane $R-O-CO-NHR'...$

6.6 - Citer une réaction de polymérisation mettant en œuvre un dérivé carbonyle ; écrire l'équation chimique associée.

On obtient un phénoplaste tridimensionnel thermodurcissable.



C - Dosage d'un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Références : Nantes 1990

I.2 - Index thématique : dosage acido-basique, polyacide, dosage rédox, manganimétrie

I.3 - Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

I.4 - Données :

acide oxalique $HOOC-COOH$ ou acide éthanedioïque

couples acide/base $H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$ $pK_1 = 1,2$
 $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ $pK_2 = 4,2$

couples rédox

MnO_4^-/Mn^{2+}

$E^\circ = 1,51 \text{ V}$

SO_4^{2-}/H_2SO_3

$E^\circ = 0,20 \text{ V}$

$Cl_2(g)/Cl^-$

$E^\circ = 1,36 \text{ V}$

II - Principe et intérêt

Dans le mécanisme de coagulation du sang intervient une enzyme, la thrombine, qui doit être activée par un cofacteur métallique, les ions Ca^{2+} . On mesure la concentration en ions Ca^{2+} du sérum sanguin à l'aide d'une solution d'ions

oxalates $C_2O_4^{2-}$ de concentration connue. Ici, on se propose de déterminer la composition d'un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium. On dose simultanément par une solution de soude de concentration connue les deux acidités de l'acide oxalique, puis on dose l'oxalate et l'acide oxalique par le permanganate en milieu sulfurique.

III - Matériel et produits

- erlenmeyers ou béchers
- bain-marie à 60 °C
- burettes
- pH-mètre avec électrode de verre et électrode au calomel
- pipettes jaugées de 10 cm³
- éprouvette ou pipette graduée, propipette
- solution d'acide oxalique et oxalate de sodium
- solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹
- solution de permanganate de potassium à 2,4.10⁻² mol.L⁻¹
- solution d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹

IV - Mode opératoire

4.1 - Dosage pH-métrique

On opère sur une prise d'essai de 20 cm³. Tracer la courbe pH = f(V) avec V (cm³), volume de soude versé.

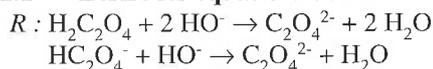
4.2 - Dosage manganométrique

On opère sur 10 cm³ de solution à doser. On ajoute 20 cm³ environ d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹. On chauffe au bain-marie en agitant. Noter le volume de solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence. On retiendra la moyenne de deux essais concordants.

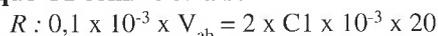
V - Résultats et questions

5.1 - pH-métrie (les volumes sont exprimés en cm³)

5.1.1 - Écrire les équations des réactions utilisées



5.1.2 - Noter le volume V_{ab} de solution de soude versé à l'équivalence et calculer la concentration en acide oxalique C_1 comme si la solution ne contenait que cet acide.

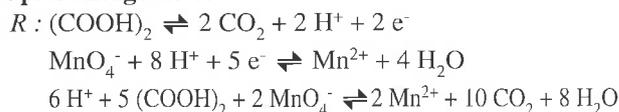


5.1.3 - On n'observe sur la courbe qu'un seul "saut" de pH. Pourquoi ?

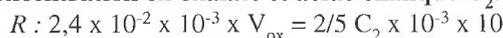
R : Les deux acidités sont de force voisine et sont dosées ensemble.

5.2 - Manganimétrie

5.2.1 - 1 Écrire l'équation de la réaction de dosage après avoir donné les demi-équations électroniques des couples antagonistes.



5.2.2 - Noter le volume V_{ox} de solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence et calculer la concentration en oxalate et acide oxalique C_2 .



5.2.3 - Pourquoi ajoute-t-on un acide à la solution à doser ?

R : L'équation de la réaction montre qu'elle consomme des ions H_3O^+ . En outre, on transforme l'oxalate en acide oxalique.

5.2.4 - Pourquoi prend-on de l'acide sulfurique de préférence à l'acide chlorhydrique ?

R : Les ions apportés ne doivent pas réagir avec les espèces qui interviennent dans le dosage ; l'ion Cl^- peut être oxydé par MnO_4^- .

5.2.5 - Pourquoi chauffer ?

R : Pour accélérer la réaction qui est lente au début

5.2.6 - Cette réaction est autocatalysée. Expliquer. Comment vérifier cette explication ?

R : La réaction est catalysée par les ions Mn^{2+} qu'elle produit. On pourrait le vérifier en comparant les vitesses de décoloration de solutions d'acide oxalique et de permanganate en défaut, dont l'une aurait été additionnée de sulfate de manganèse (II). Pour que la comparaison soit probante, il faut veiller à ce que les concentrations soient égales dans chaque solution.

5 - 3 Donner les concentrations en acide oxalique et en oxalate de sodium de la solution.

R : Soient x et y les concentrations respectives :

$$x = C_1$$

$$\text{et } x + y = C_2$$

$$\text{donc } y = C_2 - C_1$$

La fin de chapitre L'analyse chimique médicale du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie paraîtra dans le prochain numéro de *L'Actualité Chimique*.