Exercice 1 - Les 200 ans de la pastille de Vichy (9 points)

La pastille de Vichy est un bonbon de forme octogonale et de couleur blanche. Elle tient son nom de la ville française de Vichy où elle est fabriquée depuis 1825 à partir des eaux de la station thermale. La figure 1 montre quelques-unes de ces pastilles dont le fabricant vante les propriétés digestives en raison de la présence d'ions hydrogénocarbonate.



Figure 1. Quelques pastilles de Vichy.
https://fr.wikipedia.org/wiki/Pastille_de_Vichy

Les objectifs de cet exercice sont :

- estimer le volume d'eau de Vichy nécessaire pour fabriquer une pastille ;
- identifier la nature de l'arôme entrant dans la composition d'une pastille ;
- vérifier la composition en sucre d'une boisson réalisée à partir de pastilles de Vichy.

1. Composition en ions hydrogénocarbonate de la pastille de Vichy

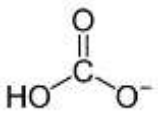
La figure 2 donne la composition d'une pastille de Vichy. Celle-ci contient 0,30 % en masse de sels minéraux, c'est-à-dire 0,22 % en masse d'ions hydrogénocarbonate de formule HCO_3^-.



Figure 2. Composition d'une pastille
https://fr.openfoodfacts.org/produit/3664346305631/pastille-vichy

Données

- masse d'une pastille de Vichy : $m_{pastille}$ = 2,64 g ;
- pK_A de quelques couples acide-base :
  - pK_A = 6,4 pour le couple acide-base $CO_2(aq)/HCO_3^-(aq)$,
  - pK_A = 10,3 pour le couple acide-base $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$;
- masse molaire de l'ion hydrogénocarbonate : $M(HCO_3^-)$ = 61,0 g·mol^{-1} ;
- formule semi-développée de l'ion hydrogénocarbonate :



Q1. Représenter la formule semi-développée de la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate.

Q2. Justifier le caractère amphotère de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

On dissout une pastille de Vichy dans de l'eau distillée. La solution obtenue, notée S_1, a un volume V_0 = 100 mL. Son pH vaut 9,0.

Q3. Tracer le diagramme de prédominance des deux couples acide-base auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.

Q4. En déduire que l'ion hydrogénocarbonate est la forme majoritaire contenue dans la solution S_1.

Q5. Calculer la valeur de la masse m_f d'ions hydrogénocarbonate contenus dans une pastille de Vichy.

Le calcul de la valeur de la masse m_f s'appuie sur les informations communiquées par le fabriquant de la pastille. On souhaite vérifier expérimentalement cette valeur.

On procède alors au titrage pH-métrique d'un volume V_1 = 50,0 mL de la solution S_1. On considère que les seuls ions titrés sont les ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$. La solution titrante est une solution aqueuse S_A d'acide chlorhydrique $\left(H_3O^+(aq) + C\ell^-(aq)\right)$ de concentration en quantité de matière $c_A = 0{,}50 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
La courbe représentant l'évolution du pH en fonction du volume V de solution titrante versée figure sur **l'ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q6. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Le volume V_E de solution titrante versé à l'équivalence du titrage est compris entre 10,0 mL et 15,0 mL.

Q7. Déterminer, en réalisant une construction sur l'**ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, la valeur du volume V_E.

On admettra par la suite que le volume équivalent vaut V_E = 12,0 mL.

Q8. Calculer la valeur de la quantité de matière n_1 d'ions hydrogénocarbonate titrés dans le volume V_1.

Q9. Montrer que la masse m_{exp} d'ions hydrogénocarbonate contenus dans une pastille de Vichy vaut 7,3 × 10^{-3} g.

Données

- L'incertitude-type $u(m_{exp})$, sur la valeur de la masse m_{exp} d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, obtenue expérimentalement peut être estimée en utilisant la relation :

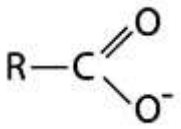
$$u\left(m_{exp}\right) = m_{exp} \times \sqrt{\left(\frac{u\left(c_A\right)}{c_A}\right)^2 + \left(\frac{u\left(V_E\right)}{V_E}\right)^2}$$

  L'incertitude-type $u(V_E)$ sur le volume à l'équivalence est estimée à 0,2 mL.
  L'incertitude-type $u(c_A)$ sur la concentration en quantité de matière de la solution titrante d'acide chlorhydrique est estimée à 0,01×10^{-2} mol·L^{-1} ;

- pour discuter de la compatibilité du résultat d'une mesure A_{mes} avec une valeur de référence A_{ref}, on peut utiliser le quotient $z = \frac{|A_{mes} - A_{ref}|}{u(A_{mes})}$ avec A_{mes} la valeur mesurée, A_{ref} la valeur de référence et $u(A_{mes})$ l'incertitude-type associée à la valeur mesurée.
  Si le quotient z calculé est supérieur à 2, on pourra considérer que la valeur mesurée n'est pas compatible avec la valeur de référence.

Q10. Vérifier si la masse m_{exp} d'ions hydrogénocarbonate obtenue expérimentalement est compatible avec la valeur de référence m_f calculée à partir des données du fabricant.

La pastille de Vichy contient des agents d'enrobage qui lui confèrent un aspect lisse et brillant. Les agents d'enrobage sont en partie constitués d'ions carboxylate dont une représentation est donnée figure 3.



R représente un groupe alkyle.

Figure 3. Représentation d'un ion carboxylate

Q11. Proposer une interprétation au résultat obtenu à la question précédente en considérant la composition des agents d'enrobage.

Pour comparer la quantité d'ions hydrogénocarbonate dans une pastille avec celle contenue dans un volume d'eau minérale de la station thermale, on procède à un nouveau dosage dans lequel l'eau minérale de Vichy est titrée par la solution S_A d'acide chlorhydrique.
On détermine que la valeur de la concentration en masse c_{me} en ions hydrogénocarbonate contenus dans l'eau minérale est $c_{me} = 4{,}37 \times 10^3$ mg·L^{-1}.
Le pH à l'équivalence du titrage vaut 4,3.

La figure 4 présente les caractéristiques de plusieurs indicateurs colorés.

Indicateur coloré	Couleur		Zone de virage
	Forme acide	Forme basique	
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	3,8 – 5,4
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 – 7,6
Rouge de méthyle	Rouge	Jaune	4,8 – 6,0
Phénolphtaléine	Incolore	Rose	8,2 – 10,0

Figure 4. Indicateurs colorés et zones de virage

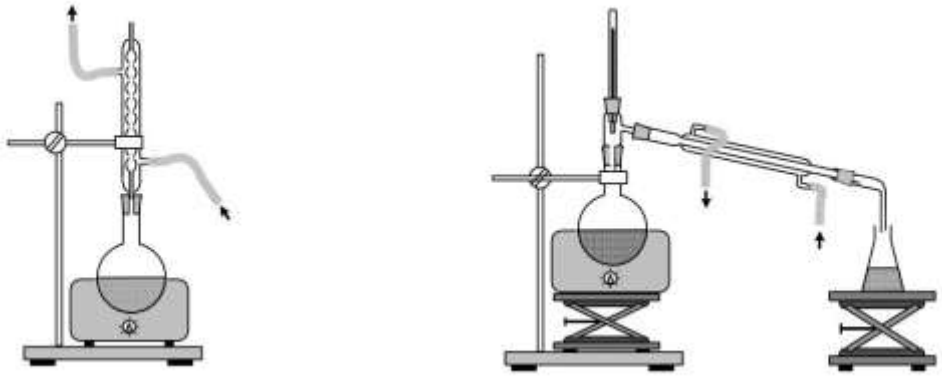
Q12. Choisir, en justifiant, un indicateur coloré adapté au titrage de l'eau de Vichy. Préciser le changement de couleur observé.

Q13. Calculer la valeur du volume, noté V_{Vichy}, d'eau minérale de la station thermale qu'il faut boire pour ingérer la même quantité d'ions hydrogénocarbonate que celle contenue dans une pastille de Vichy. L'exprimer en mL et commenter le résultat.

2. Arôme contenu dans la pastille de Vichy

L'étiquette de la figure 2 mentionne que la pastille de Vichy contient un arôme que l'on souhaite identifier.
Pour cela, on dissout 10 pastilles de Vichy dans 100 mL d'eau. On procède à l'hydrodistillation de cette solution. On recueille alors un distillat.

La figure 5 présente les schémas de deux montages expérimentaux.



Montage A Montage B

Figure 5. Schémas de deux montages expérimentaux

Q14. À partir de la figure 5, identifier le schéma du montage qui a été utilisé pour réaliser l'hydrodistillation de la solution.

Le distillat obtenu est constitué de deux phases : une phase huileuse odorante et une phase aqueuse. On cherche à extraire et caractériser la phase odorante du distillat en mettant en œuvre le protocole expérimental décrit ci-dessous.

Étape 1 : verser dans le distillat une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium.
Étape 2 : verser l'ensemble dans une ampoule à décanter.
Étape 3 : introduire avec précaution quelques millilitres de dichlorométhane.
Étape 4 : agiter l'ampoule à décanter, laisser décanter. Étape 5 : recueillir la phase organique.
Étape 6 : analyser la phase organique par chromatographie.

	Phase huileuse odorante	**Dichlorométhane**
Pictogramme de sécurité		
Solubilité dans l'eau	Faible	Quasi nulle
Solubilité dans l'eau salée	Très faible	Quasi nulle
Solubilité dans le dichlorométhane	Très forte	

Figure 6. Données physico-chimiques

Q15. À partir de la figure 6, justifier le choix du dichlorométhane comme solvant d'extraction.

La figure 7 présente le chromatogramme obtenu expérimentalement.

Le dépôt 1 est constitué de la phase organique extraite précédemment.
Le dépôt 2 est constitué d'une huile essentielle commerciale de menthe verte.

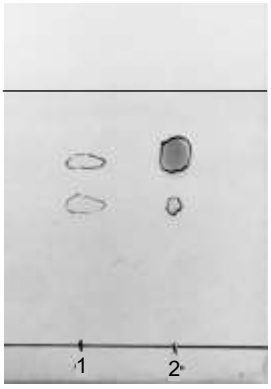


Figure 7. Chromatogramme obtenu expérimentalement

Q16. En déduire la nature probable de l'arôme contenu dans une pastille de Vichy.

3. Composition en sucre d'une boisson à base de pastilles de Vichy

Il existe dans le commerce des boissons réalisées à partir de pastilles de Vichy. Le sucre, sous forme de saccharose, entre très largement dans la composition de ces boissons.
La figure 8 présente la composition d'une telle boisson.

> **Ingrédients :** eau gazéifiée, sucre, pastilles menthe du bassin de Vichy, acide citrique, extraits naturels de menthe et de citron.

Figure 8. Composition d'une boisson à base de pastilles de Vichy.

La forte solubilité du saccharose dans l'eau s'explique par le grand nombre de ponts hydrogène que cette molécule peut former avec le solvant.
Ces ponts hydrogène se forment notamment entre les groupes hydroxyle d'une molécule de saccharose et les molécules d'eau.

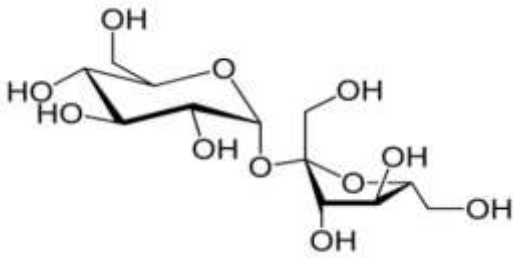


Figure 9. Représentation de la molécule de saccharose

Q17. Déterminer le nombre de groupes hydroxyle apparaissant sur la représentation de la molécule de saccharose de la figure 9.

Afin de vérifier la composition en saccharose dans cette boisson, on procède à un dosage par étalonnage. Pour cela, on prépare des solutions étalon de concentration en masse de saccharose connue, puis on mesure leur masse volumique.

La courbe d'étalonnage représentant les variations de la masse volumique, notée ρ, de ces solutions étalon en fonction de leur concentration en masse de saccharose, notée c, est donnée sur la figure 10.

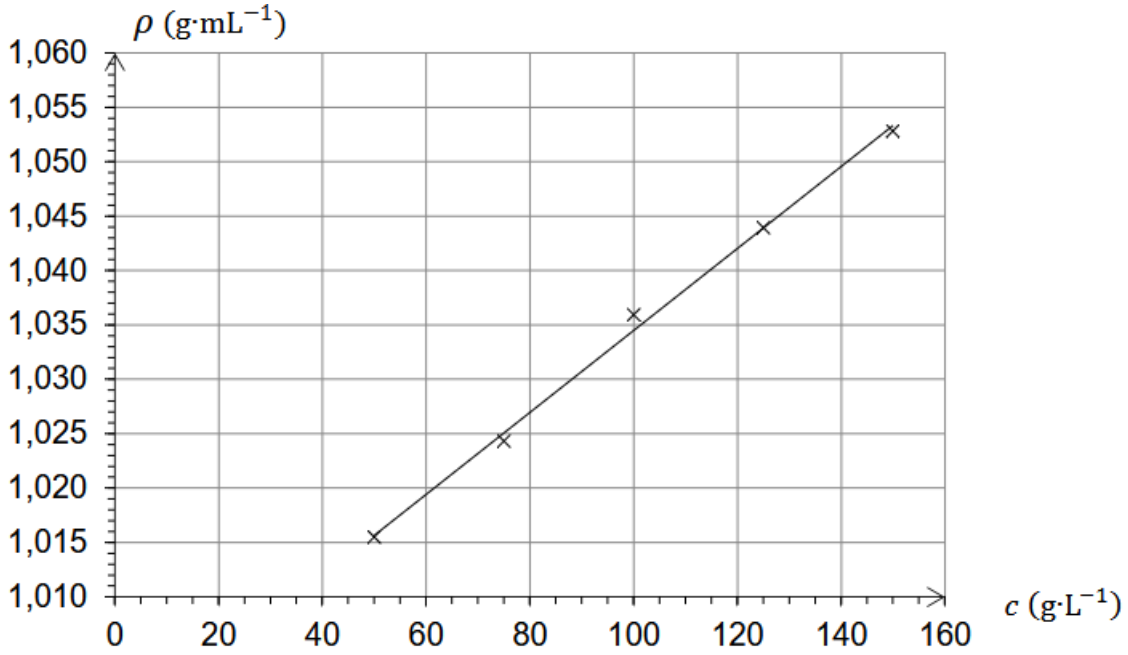


Figure 10. Évolution de la masse volumique de solutions étalon en saccharose en fonction de leur concentration en masse de saccharose.

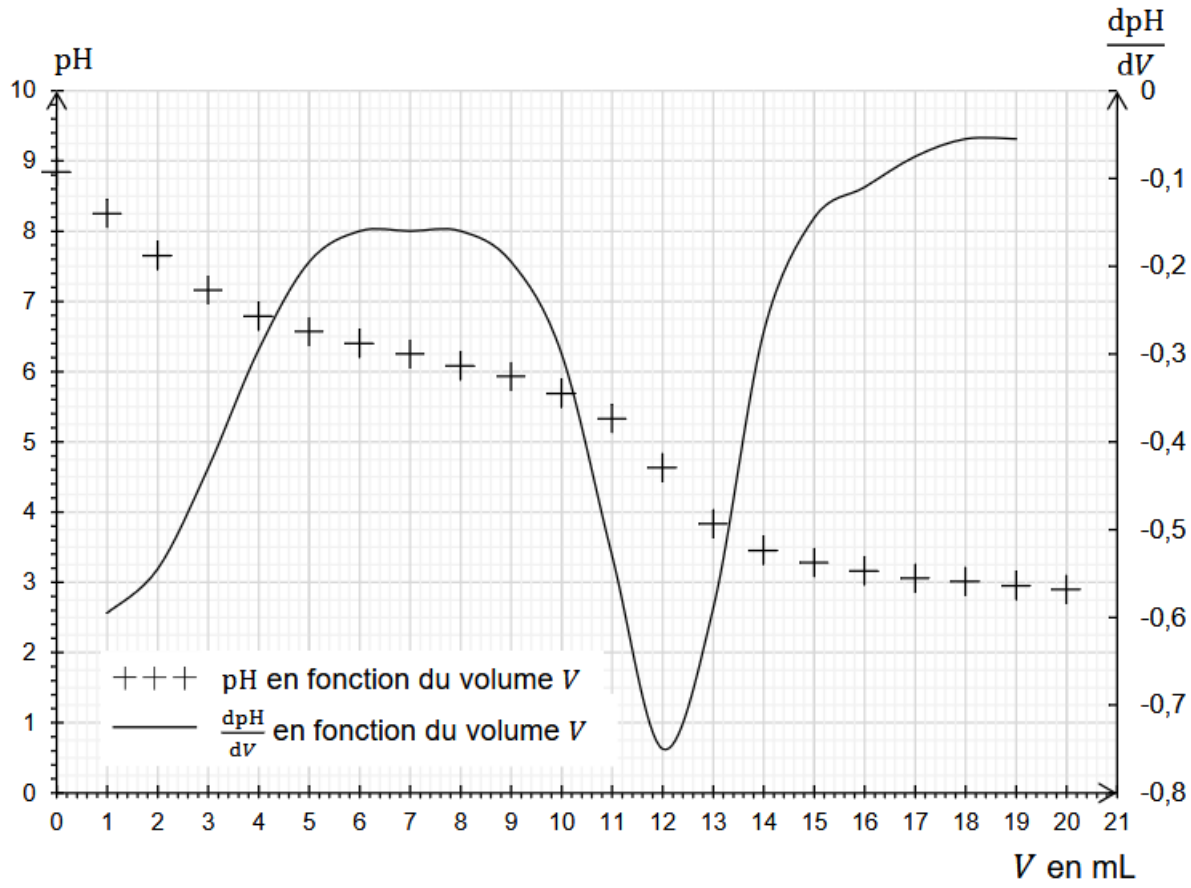
On prélève au laboratoire un échantillon de boisson dégazée dont on mesure le volume, noté $V_{boisson}$. On mesure ensuite la masse, notée $m_{boisson}$, de cet échantillon. On obtient les résultats suivants $V_{boisson}$ = 268,0 mL et $m_{boisson}$ = 276,8 g.

Le fabriquant indique qu'un volume de 100 mL de cette boisson contient 9,5 g de sucre.

Q18. Vérifier l'information donnée par le fabriquant.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter correctement sa démarche, même non aboutie, car elle sera évaluée.

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE (Q7)



Évolution du pH et de $\frac{dpH}{dV}$ de la solution titrée en fonction du volume V de solution titrante versée.