

Exercice 1 – Titration indirect des ions nitrate

La toxicité des nitrates provient essentiellement de leur transformation en nitrites dans l'organisme. La principale source de pollution de l'eau par les nitrates est l'utilisation massive d'engrais. L'exercice suivant se propose d'étudier un protocole permettant de déterminer la teneur en ions nitrate NO_3^- d'un engrais de jardin.

Principe du titrage :

Un excès connu d'ions Fe^{2+} réagit avec les ions nitrate contenus dans une solution préparée à partir d'un engrais liquide. Les ions Fe^{2+} qui n'ont pas réagi sont titrés par une solution de dichromate de potassium.

Protocole expérimental :

On introduit dans un ballon bicol de 500 mL, muni d'un réfrigérant à eau disposé verticalement, 1,00 g d'engrais liquide, 115 mL d'eau distillée, 45,0 mL d'une solution acidifiée de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $c_1 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 40,0 mL d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est porté à ébullition pendant 5 minutes. Après refroidissement, le milieu réactionnel est transvasé en totalité dans un bécher de 500 mL. Une solution de dichromate de potassium de concentration molaire $c_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet d'effectuer le titrage des ions Fe^{2+} restants.

Données :

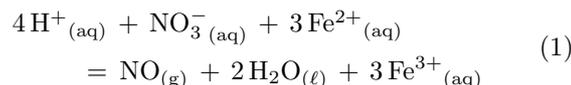
$$M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sel de Mohr : $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$, masse molaire $M = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

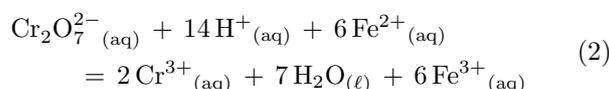
1. S'agit-il d'un dosage direct ou indirect ? Justifiez.
2. Quelle masse m faut-il peser pour préparer $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire $c = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
3. Quelle est la quantité de matière en ions Fe^{2+} , notée n_1 , présente dans un prélèvement de volume $V_1 = 45,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $c_1 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
4. Quel est le nom du montage utilisé dans le protocole expérimental ? Aide : un ballon « bicol » comporte deux ouver-

tures, une verticale pour brancher le réfrigérant à eau, et une seconde, normalement bouchée, qui permet d'ajouter des réactifs sans avoir à débrancher le réfrigérant.

5. Sachant que les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$ et $(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})})$, en déduire que l'équation de la réaction entre les ions nitrate, issus de l'engrais liquide, et les ions Fe^{2+} , contenus dans la solution de sel de Mohr, est :



6. On donne par la suite l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions Fe^{2+} :



Retrouvez cette équation.

Sachant que le volume équivalent trouvé lors du titrage est $V_E = 10,0 \text{ mL}$, en déduire la quantité de matière n_2 d'ions dichromate versée à l'équivalence.

7. À partir de l'équation de la réaction (2), déterminer la quantité de matière n_3 en ions Fe^{2+} dosée par les ions dichromate (On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement).
8. Vérifier que la quantité de matière n_4 en ions Fe^{2+} qui a réagi avec les ions nitrate est $n_4 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
9. À partir de l'équation de la réaction (1), déterminer la quantité de matière n_5 d'ions nitrate présente dans 1,00 g d'engrais liquide (On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement).
10. En déduire la masse d'ions nitrate m_{nitrate} présente dans 1,00 g d'engrais liquide puis trouver le pourcentage massique en ions nitrate p_{nitrate} dans l'engrais liquide. Aide : le pourcentage massique est défini par :

$$p_{\text{nitrate}} = \frac{m_{\text{nitrate}}}{m_{\text{engrais}}} \times 100$$

Exercice 2 – Formulation de l'aspirine

L'acide acétylsalicylique, ou aspirine, est le médicament le plus vendu dans le monde.

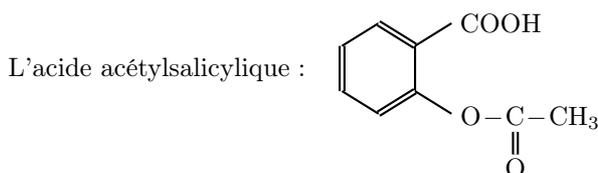
Cependant, la prise d'aspirine n'est pas sans danger, elle peut provoquer des ulcères à l'estomac ou être à l'origine de saignements. C'est afin de limiter ces risques que ce médicament se présente sous différentes formulations. On se propose dans cet exercice d'en étudier deux : l'aspirine simple et l'aspirine pH8.

Données :

L'acide acétylsalicylique sera noté AH et l'ion acétylsalicylate A^- . La forme AH est liposoluble tandis que la forme A^- est hydrosoluble.

La muqueuse de l'estomac (muqueuse gastrique) présente des

lipides au niveau de ses tissus.



$$M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

pK_A du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate (AH/A^-) : 3,5 à la température de l'étude expérimentale.

$$pH_{\text{estomac}} = 2 \text{ et } pH_{\text{intestin}} = 8.$$

D'après la notice de l'aspirine simple :

COMPOSITION : Acide acétylsalicylique 500 mg
EXCIPIENTS : Amidon de maïs, poudre de cellulose granulée
FORME PHARMACEUTIQUE : Comprimés
CLASSE PHARMACOTHÉRAPEUTIQUE : Antalgique périphérique, antipyrétique
MODE ET VOIE D'ADMINISTRATION : Voie orale. Boire immédiatement après dispersion complète des comprimés dans un grand verre d'eau, de préférence au moment des repas.

D'après la notice de l'aspirine pH8 :

COMPOSITION : Acide acétylsalicylique 500 mg
EXCIPIENTS : Amidon de riz, acétophtalate cellulose, phtalate d'éthyle
FORME PHARMACEUTIQUE : Comprimé gastro-résistant
CLASSE PHARMACOTHÉRAPEUTIQUE : Antalgique périphérique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevée, antiagrégant plaquettaire
MODE ET VOIE D'ADMINISTRATION : Voie orale. Les comprimés sont à avaler tels quels avec une boisson (par exemple eau, lait, jus de fruits).

1. Questions préliminaires

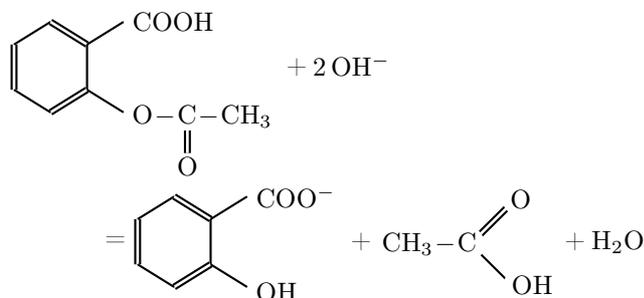
- 1.1. Recopier la formule de l'aspirine et préciser, après les avoir encadrés, le nom des groupes caractéristiques (ou fonctionnels) qu'elle contient.
- 1.2. Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques du couple AH/A^- .
Sous quelle forme, AH ou A^- , l'organisme assimile-t-il l'aspirine dans l'estomac et dans l'intestin ?

2. L'aspirine simple

- 2.1. Pourquoi l'aspirine simple est-elle absorbée par la muqueuse gastrique ?
- 2.2. Justifier le mode d'administration de cette formulation d'aspirine décrit dans le texte.
- 2.3. Afin de vérifier l'indication « 500 mg » de la notice, on saponifie l'aspirine par un excès de soude et on dose cet excès par une solution d'acide chlorhydrique. Le protocole opératoire est le suivant :

Introduire dans un ballon un comprimé d'aspirine simple, 10 mL d'eau distillée, 10,0 mL de solution de soude de concentration molaire $c_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce.
Chauffer le mélange à reflux pendant une vingtaine de minutes.
Verser le contenu refroidi du ballon dans une fiole jaugée de 100,0 mL, récupérer l'eau de rinçage et compléter le niveau au trait de jauge avec de l'eau distillée.
Doser alors 10,0 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c_A = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de phénolphaléine.
Expérimentalement, le volume équivalent d'acide versé vaut : $V_{AE} = 8,4 \text{ mL}$.

On modélise la transformation chimique ayant lieu avant le dosage par la réaction (1) :



L'indicateur coloré choisi permet de ne doser que la base OH^- présente dans le milieu. L'équation support du dosage (2) est $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

- 2.3.1. Calculer la quantité de matière $n_i(\text{OH}^-)$ d'ions hydroxyde introduits dans le ballon.
- 2.3.2. Déduire du volume équivalent versé, la quantité de matière n d'ions hydroxyde en excès présente dans le prélèvement de 10,0 mL puis la quantité de matière n' d'ions hydroxyde en excès présente dans les 100,0 mL de départ.
- 2.3.3. Utiliser l'équation (1) pour déterminer la quantité d'ions hydroxyde $n(\text{OH}^-)$ consommée lors de la transformation et en déduire la quantité d'aspirine présente dans le ballon. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.
- 2.3.4. En déduire la masse m d'aspirine contenue dans le comprimé.
Calculer l'écart relatif :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m - m_{\text{notice}}}{m_{\text{notice}}}$$

Le résultat confirme-t-il l'indication « 500 mg » de la notice ?

3. L'aspirine pH8

Expérience A :

On dispose de deux béchers contenant respectivement 50 mL de solution d'acide chlorhydrique et 50 mL de solution de soude. Les deux solutions ont la même concentration molaire : $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute dans chacun d'eux un comprimé d'aspirine pH8 et on agite.

Après quelques minutes, on constate que le comprimé s'est dissous dans le bécher contenant la solution de soude alors que le comprimé ajouté dans la solution d'acide reste intact.

Expérience B :

Dans un bécher contenant 50 mL d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de bleu de bromothymol, on introduit un comprimé d'aspirine pH8. Le bleu de bromothymol apparaît alors bleu (sa couleur en milieu basique). On écrase ensuite le comprimé, détruisant ainsi son enrobage, le bleu de bromothymol vire alors au jaune (sa couleur en milieu acide).

- 3.1. Interpréter l'expérience A et justifier l'indication de la notice « comprimé gastro-résistant ».
- 3.2. On qualifie l'aspirine pH8 d'aspirine « retard », pourquoi ?
- 3.3. Interpréter l'expérience B pour expliquer pourquoi, d'après la notice, les comprimés doivent être avalés « tels quels » (c'est à dire sans les croquer).
- 3.4. Dans quel(s) but(s) cette formulation a-t-elle été créée ?

Exercice 1 – Titration indirect des ions nitrate

1. Il s'agit d'un dosage indirect ; en effet, l'espèce dont on veut connaître la quantité, les ions nitrate NO_3^- réagissent avec les ions fer (II) Fe^{2+} , et ce sont les ions fer (II) restants qui sont dosés (dosage indirect *en retour*) et pas directement les ions nitrate.

2. Quantité de matière n nécessaire :

$$n = cV = \frac{m}{M} \Rightarrow m = cVM$$

Application numérique : l'énoncé a la bonté de nous fournir la masse molaire du sel de Mohr :

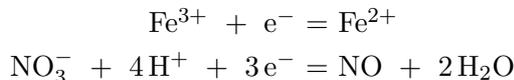
$$m = 0,200 \times 0,0500 \times 392,1 = 3,92 \text{ g}$$

3. Quantité de matière en ions fer (II) Fe^{2+} :

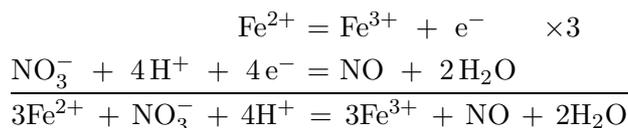
$$n_1 = c_1V_1 = 0,200 \times 0,0450 = 9,00 \text{ mmol}$$

4. Le montage utilisé est un montage à reflux. Il permet de chauffer les réactifs à ébullition, donc d'accélérer la réaction, sans perte de matière.

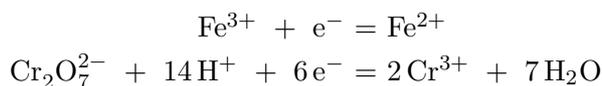
5. Écrivons les demi-équations associées à chaque couple :



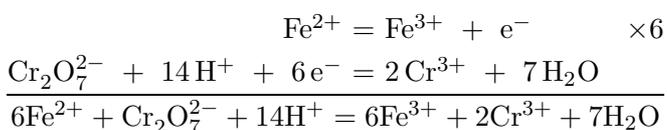
Il faut additionner trois fois la première à la seconde :



6. Les couples en jeu sont ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$). Les demi-équations associées s'écrivent :



Il faut additionner six fois la première à la seconde :



Les ions dichromate versé ont une concentration $c_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, par suite :

$$n_2 = c_2V_E = 0,100 \times 0,0100 = 1,00 \text{ mmol}$$

7. À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{versé}}}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{dosé}}}{6}$$

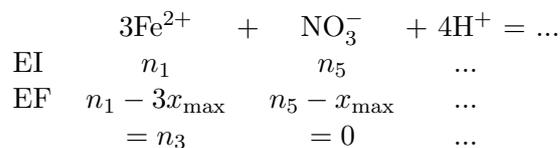
En utilisant les notations de l'énoncé (indispensable pour avoir les points!) :

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{n_3}{6} \Leftrightarrow n_3 = 6n_2 \\ &\Rightarrow n_3 = 6 \times 1,00 = 6,00 \text{ mmol} \end{aligned}$$

8. La quantité initiale d'ions fer (II) est n_1 , la quantité finale, après réaction avec les ions nitrate, est n_3 , donc la quantité qui a réagi est égal à la différence :

$$n_4 = n_1 - n_3 = 9,00 - 6,00 = 3,00 \text{ mmol} \quad \text{c. q. f. d.}$$

9. Tableau d'avancement pour la réaction (1) :



D'après la quantité finale d'ions fer (II) :

$$n_1 - 3x_{\text{max}} = n_3 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = \frac{n_1 - n_3}{3} = \frac{n_4}{3}$$

D'après la quantité finale d'ion dichromate :

$$\begin{aligned} n_5 = x_{\text{max}} &\Rightarrow n_5 = \frac{n_4}{3} \\ &\Rightarrow n_5 = \frac{3,00}{3} = 1,00 \text{ mmol} \end{aligned}$$

10. Masse d'ions nitrate correspondante :

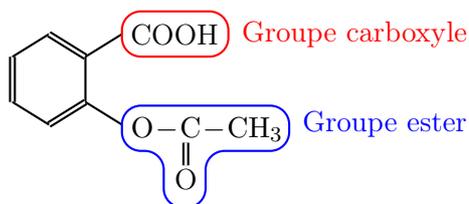
$$\begin{aligned} m_{\text{nitrate}} &= n_5M \\ m_{\text{nitrate}} &= 1,00 \times 10^{-3} \times (14,0 + 3 \times 16,0) \\ m_{\text{nitrate}} &= 6,20 \times 10^{-2} \text{ g} = 62,0 \text{ mg} \end{aligned}$$

Pourcentage massique :

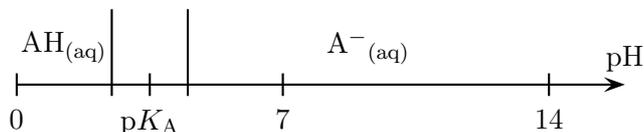
$$\begin{aligned} p_{\text{nitrate}} &= \frac{m_{\text{nitrate}}}{m_{\text{engrais}}} \times 100 \\ p_{\text{nitrate}} &= \frac{0,0620}{1,00} \times 100 = 6,2\% \end{aligned}$$

Exercice 2 – Formulation de l'aspirine

1.1.



1.2.



Dans l'estomac, $\text{pH}_{\text{estomac}} < \text{p}K_A - 1 = 2,5$ donc l'aspirine est sous sa forme acide, notée $\text{AH}_{(\text{aq})}$. Dans l'intestin, $\text{pH}_{\text{intestin}} > \text{p}K_A + 1 = 4,5$ donc l'aspirine est sous sa forme basique, notée $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$.

2.1. L'aspirine simple est liposoluble. Les parois de l'estomac étant tapissées de lipides, l'absorption de la forme acide de l'aspirine est donc possible.

2.2. D'une part, l'aspirine est peu soluble dans l'eau ; pour une meilleure dissolution, le mode d'administration recommande un deuxième verre d'eau immédiatement après la prise du comprimé, simplement dispersé dans un premier verre d'eau. Avec deux verres d'eau dans l'estomac, la dissolution sera facilitée.

La prise au moment des repas, donc estomac plein, permet de limiter les risques d'ulcères de l'estomac.

2.3.1. Notons $V_B = 10,0$ mL le volume de soude versé dans le ballon :

$$n_i(\text{OH}^-) = c_B V_B$$

$$n_i(\text{OH}^-) = 1,0 \times 0,0100 = 10 \text{ mmol}$$

2.3.2. À l'équivalence du dosage, les réactifs $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ sont dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{OH}^-)_{\text{dosé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}}$$

En utilisant les notations de l'énoncé :

$$n = c_A V_{AE}$$

$$n = 5,0 \times 10^{-2} \times 0,0084$$

$$n = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,42 \text{ mmol}$$

La prise d'essai de 10,0 mL sur un volume total de la fiole de 100,0 mL implique un facteur dix pour les quantités de matière :

$$n' = \frac{100,0}{10,0} n = 4,2 \text{ mmol}$$

2.3.3. n' est la quantité restante, à l'état final, d'ions hydroxyde ; $n_i(\text{OH}^-)$ est la quantité initiale. La quantité consommée est donc :

$$n(\text{OH}^-) = n_i(\text{OH}^-) - n'$$

$$n(\text{OH}^-) = 10 - 4,2 = 5,8 \text{ mmol}$$

La quantité d'aspirine n_{aspirine} , réactif limitant de la réaction (1), est telle que :

$$\frac{n_{\text{aspirine}}}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{2}$$

$$\Rightarrow n_{\text{aspirine}} = \frac{5,8}{2} = 2,9 \text{ mmol}$$

2.3.4. Masse d'aspirine dans un comprimé :

$$m = n_{\text{aspirine}} M = 2,9 \times 10^{-3} \times 180 = 0,52 \text{ g}$$

Écart relatif :

$$\frac{m - m_{\text{notice}}}{m_{\text{notice}}} = \frac{0,52 - 0,500}{0,500} = 4,0 \%$$

Cet écart, inférieur à 5 %, permet de conclure que la masse d'aspirine déterminée est conforme à l'indication de l'étiquette, aux erreurs expérimentales près.

3.1. Dans l'estomac, le pH est acide ($\text{pH}_{\text{estomac}} = 2$). Or l'expérience A montre que le comprimé ne se dissout pas en milieu acide, il résiste donc à l'acidité de l'estomac. C'est la raison pour laquelle on parle de « comprimé gastro-résistant ».

3.2. Le comprimé d'aspirine pH8 ne se dissolvant pas dans l'estomac, il ne sera pas absorbé immédiatement : il faudra attendre la vidange gastrique, environ trois heures, pour qu'il passe dans l'intestin, se dissolve en raison du milieu basique ($\text{pH}_{\text{intestin}} = 8$), et que le principe actif soit finalement absorbé. L'absorption est donc retardée.

3.3. L'expérience B montre que l'enveloppe du comprimé contient une base, alors que l'intérieur contient un acide, l'acide acétylsalicylique ou aspirine, qui est le principe actif, et que cette acide se dissout.

Autrement dit, tant que l'enveloppe est intacte, l'acide acétylsalicylique ne se dissout pas. Si on veut éviter une dissolution immédiate dans l'estomac, il faut donc préserver l'enveloppe, et donc ne pas croquer les comprimés.

3.4. Cette formulation a été créée afin d'administrer le principe actif aspirine plus lentement, généralement pour ses propriétés anti-inflammatoires ou anti-agrégant plaquettaire, et en évitant les effets secondaires de l'aspirine sur la muqueuse de l'estomac. Cette formulation est donc avantageuse si on ne recherche pas un effet immédiat.

I – Dosage des ions nitrate .../16

- Dosage indirect, expliqué
- $m = cVM = 3,92 \text{ g}$
- $n_1 = c_1V_1 = 9,00 \text{ mmol}$, TOR
- Montage à reflux
- $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad \times \textcircled{3}$
- $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \times \textcircled{1}$
- $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $n_2 = c_2V_E$
- $n_2 = 1,00 \text{ mmol}$
- Proportions stoechiométriques + $n_3/6 = n_2$
- $n_3 = 6,00 \text{ mmol}$
- $n_4 = n_1 - n_3$
- $n_5 = n_4/3$, justifié
- $n_5 = 1,00 \text{ mmol}$
- $m_{\text{nitrate}} = n_5M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ mg}$, TOR
- $p = 6,20 \%$

II – Formulation de l'aspirine .../16

- Groupes entourés + nommés, TOR
- Diagramme de prédominance
- AH prédomine, justifié
- Liposoluble
- Estomac plein \neq ulcère + dissolution deux verres
- $n_i(\text{OH}^-) = c_B V_B = 10 \text{ mmol}$, TOR
- Proportions stoechiométriques + $n = c_A V_{AE}$, TOR
- $n = 0,42 \text{ mmol}$ et $n' = 4,2 \text{ mmol}$
- $n(\text{OH}^-) = n_i(\text{OH}^-) - n' = 5,8 \text{ mmol}$
- $n_{\text{aspirine}} = n(\text{OH}^-)/2 = 2,9 \text{ mmol}$
- $m = n_{\text{aspirine}}M = 0,52 \text{ g}$
- $\Delta m/m = 4,0 \%$ + Accord
- Explications gastro-résistant
- Explications retard
- Préservation de l'enveloppe + 2 dissolutions
- Sans les effets secondaires sur l'estomac + lent

Total .../36

Note .../20

I – Dosage des ions nitrate .../16

- Dosage indirect, expliqué
- $m = cVM = 3,92 \text{ g}$
- $n_1 = c_1V_1 = 9,00 \text{ mmol}$, TOR
- Montage à reflux
- $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad \times \textcircled{3}$
- $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \times \textcircled{1}$
- $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $n_2 = c_2V_E$
- $n_2 = 1,00 \text{ mmol}$
- Proportions stoechiométriques + $n_3/6 = n_2$
- $n_3 = 6,00 \text{ mmol}$
- $n_4 = n_1 - n_3$
- $n_5 = n_4/3$, justifié
- $n_5 = 1,00 \text{ mmol}$
- $m_{\text{nitrate}} = n_5M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ mg}$, TOR
- $p = 6,20 \%$

II – Formulation de l'aspirine .../16

- Groupes entourés + nommés, TOR
- Diagramme de prédominance
- AH prédomine, justifié
- Liposoluble
- Estomac plein \neq ulcère + dissolution deux verres
- $n_i(\text{OH}^-) = c_B V_B = 10 \text{ mmol}$, TOR
- Proportions stoechiométriques + $n = c_A V_{AE}$, TOR
- $n = 0,42 \text{ mmol}$ et $n' = 4,2 \text{ mmol}$
- $n(\text{OH}^-) = n_i(\text{OH}^-) - n' = 5,8 \text{ mmol}$
- $n_{\text{aspirine}} = n(\text{OH}^-)/2 = 2,9 \text{ mmol}$
- $m = n_{\text{aspirine}}M = 0,52 \text{ g}$
- $\Delta m/m = 4,0 \%$ + Accord
- Explications gastro-résistant
- Explications retard
- Préservation de l'enveloppe + 2 dissolutions
- Sans les effets secondaires sur l'estomac + lent

Total .../36

Note .../20