

Titration d'un arôme de vanille

Objectif :

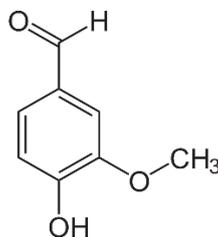
On souhaite déterminer le titre massique en vanilline d'un arôme de vanille naturelle Bourbon.



La vanilline est le constituant principal de l'essence de vanille. Elle est extraite de gousses séchées et fermentées.



Sa formule chimique semi développée (les hydrogènes étant omis sur les carbones du cycle) est la suivante :

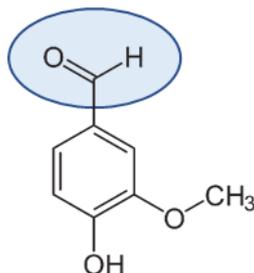


La vanilline est un aldéhyde.

Question 1 :

Entourer la fonction aldéhyde dans la formule topologique.

Réponse :



Le nom UICPA de la vanilline est 4-hydroxyl-3 methoxybenzaldéhyde. L' éthylvanilline est une molécule non naturelle obtenue par synthèse, ayant une odeur proche de celle de la vanille avec une intensité aromatique de 2 à 4 fois plus forte et dont le nom UICPA est 4-hydroxyl-3 ethoxybenzaldéhyde

Question 2 :

Expliquer le nom donné à la vanilline

Donner la formule semi-développée de l'éthylvanilline.

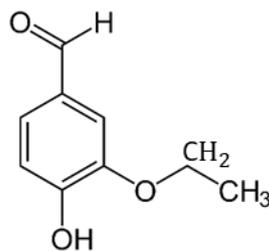
Réponse :

Le nom de la vanilline se justifie ainsi. Les carbones du cycle aromatiques sont numérotés, le carbone lié au groupe aldéhyde recevant le numéro 1

La vanilline comporte une fonction étheroxyde sur le carbone numéro 3, ce que traduit le terme 3 methoxy (un oxygène lié au carbone d'un groupe méthyle et au carbone 3 du cycle aromatique.

La vanilline comporte également un groupe hydroxyl sur le carbone de numéro 4

Dans l'éthylvanilline, il suffit donc de substituer un groupe ethyl au groupe methyl de la fonction étheroxyde, ce qui donne :



Afin de titrer l'arôme de vanille, on commence par créer une solution de référence S_1 en dissolvant une faible quantité de vanilline commerciale dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$. On observe que le pH de la solution diminue, ce qui indique que les ions $HO_{(aq)}^-$ sont consommés pendant la phase de dissolution.

Question 3 :

Justifier qu'une réaction acido-basique s'est déroulée pendant la dissolution et faire apparaitre le mécanisme réactionnel en identifiant le site de la vanilline sur lequel s'opère la réaction.

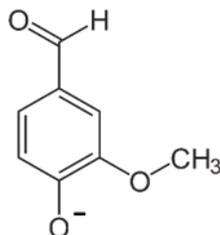
En déduire la formule semi-développée de la base du couple $(VH_{(aq)}, V_{(aq)}^-)$ dans lequel figure la vanilline.

Ecrire l'équation de la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre sachant que le pK_A du couple $(VH_{(aq)}, V_{(aq)}^-)$ à 25°C vaut 7,4.

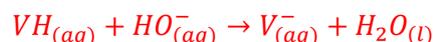
Quelle caractéristique a cette réaction ?

Réponse :

Les ions $HO^-_{(aq)}$ interviennent dans le couple acide-base ($H_2O_{(l)}, HO^-_{(aq)}$). Ils réagissent donc sur la vanilline qui se comporte comme un acide. Le seul site où ils peuvent capter un proton est le groupe hydroxyl de la vanilline dans lequel la liaison est polarisée. VH est donc la vanilline et sa base conjuguée V^- a pour formule topologique :



La réaction prépondérante est :



La constante de réaction est :

$$K = \frac{[V^-_{(aq)}]}{[VH_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]} = \frac{[V^-_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{[VH_{(aq)}]} \times \frac{1}{[H_3O^+_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-7,4}}{10^{-14}} = 10^{6,6}$$

La valeur très grande de cette constante indique que la réaction est totale.

On donne la solubilité à 25°C en gL^{-1} dans l'eau de différentes espèces chimiques :

Chlorure de sodium	Vanilline	Glucose
360	10	900

Question 4

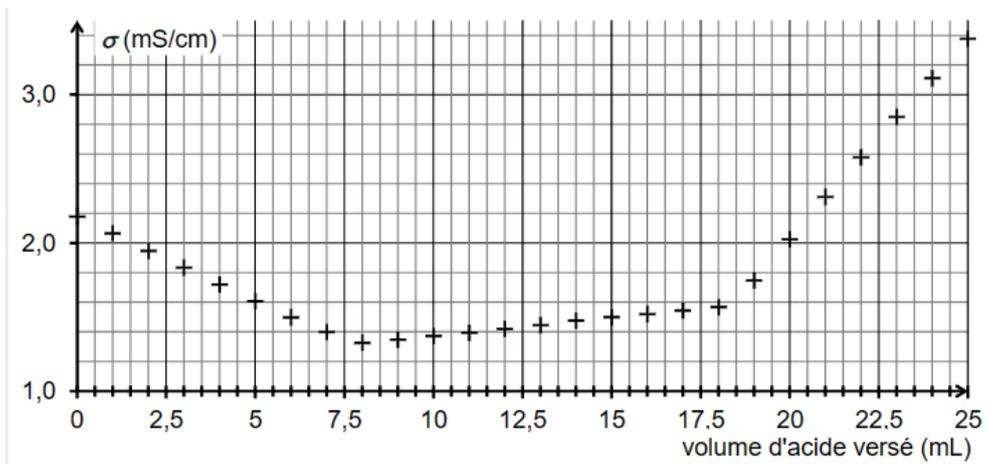
Expliquer pourquoi on procède à une dissolution de la vanilline dans une solution d'hydroxyde de sodium plutôt que dans de l'eau distillée avant de procéder à son titrage.

Réponse :

La vanilline a une solubilité très faible dans l'eau mais bonne dans une solution d'hydroxyde de sodium

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 auquel on ajoute 150 mL d'eau distillée, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie. On notera $V'_1 = 170 \text{ mL}$ le volume total à titrer.

On obtient la courbe suivante :



La courbe de titrage fait apparaître 3 phases : Une première dans laquelle la conductivité décroît, une seconde dans laquelle elle croît lentement et une troisième dans laquelle elle croît plus fortement.

Question 4 :

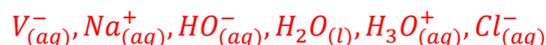
Décrire les espèces chimiques en présence en début de réaction et identifier les couples acido-basiques concernés en les classant par force de leur espèce acide.

En déduire la réaction prépondérante se déroulant dans la première phase et calculer sa constante de réaction.

Justifier l'allure de fonction affine décroissante de la conductivité fonction du volume d'acide versé dans cette première phase.

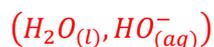
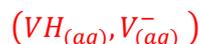
Réponse :

Les espèces en présence (en quantités significatives) sont :

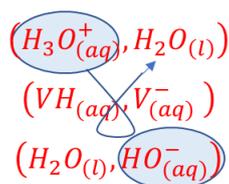


Les $HO_{(aq)}^-$ sont dus à un excès n'ayant pas réagi pendant la phase de dissolution précédente.

Les couples acido-basiques concernés, rangés par force de l'espèce acide mise en premier sont :

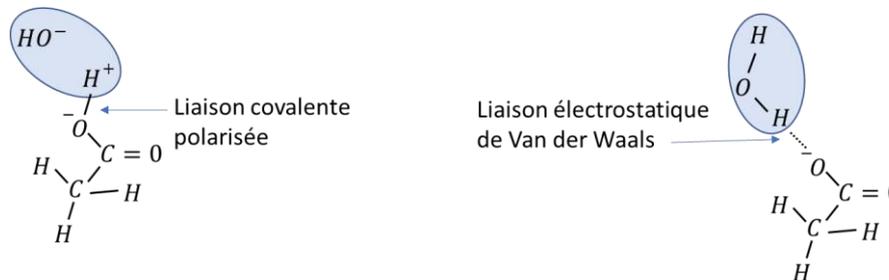


L'acide le plus fort réagit préférentiellement sur la base du couple où l'acide est le plus faible autrement dit la base la plus forte.



Ceci peut se comprendre sur cet exemple où on suppose dans la solution les espèces prédominantes présentes, en dehors de l'eau $H_2O_{(l)}$, comme étant l'ion éthanotate $CH_3COO_{(aq)}^-$, l'ion oxonium

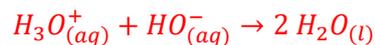
$H_3O^+_{(aq)}$, l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ et les ions spectateurs chlorure et sodium. En effet, si les ions $H_3O^+_{(aq)}$ réagissent avec les ions éthanoate produisant ainsi des molécules d'acide éthanoïque $CH_3COOH_{(aq)}$ alors ces dernières finiront par réagir avec des ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$, comme illustré sur la figure suivante, la réaction inverse étant thermodynamiquement défavorable. Ainsi au bilan, les ions $H_3O^+_{(aq)}$ auront réagi avec les ions $HO^-_{(aq)}$.



Ecriture de la réaction chimique



D'où la réaction prépondérante, obtenu par la règle du gamma :



Cette réaction a une constante d'équilibre valant 10^{14} donc elle est totale.

Dans la première phase, les ions $H_3O^+_{(aq)}$ éliminent donc les ions $HO^-_{(aq)}$ en excès.

La loi de Kohlrausch donne la conductivité de la solution sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{HO^-} [HO^-_{(aq)}] + \lambda_{Na^+} [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-_{(aq)}] + \lambda_{V^-} [V^-_{(aq)}]$$

Pendant la première phase, en négligeant l'effet de dilution (le volume d'acide versé étant au maximum 25 mL pour un volume de solution de 250 mL) la concentration en ions $Na^+_{(aq)}$ et en ions $V^-_{(aq)}$ restent constante. Si le volume d'acide versé augmente d'une quantité dV_a alors la conductivité varie d'une quantité $d\sigma$ et la dérivée est donc :

$$\frac{d\sigma}{dV_a} = \lambda_{HO^-} \frac{d[HO^-_{(aq)}]}{dV_a} + \lambda_{Cl^-} \frac{d[Cl^-_{(aq)}]}{dV_a}$$

Or le nombre d'ions $HO^-_{(aq)}$ consommés est égal au nombre d'ions $Cl^-_{(aq)}$ apportés. Ainsi

$$[Cl^-_{(aq)}] = \frac{n_{Cl^-}}{V'_1 + V_a} = \frac{c_a V_a}{V'_1 + V_a} \approx \frac{c_a V_a}{V'_1}$$

$$[HO^-_{(aq)}] = \frac{n_{HO^-}}{V'_1 + V_a} = \frac{n_{HO^-}(0) - c_a V_a}{V'_1 + V_a} \approx \frac{n_{HO^-}(0) - c_a V_a}{V'_1}$$

Et donc :

$$\frac{d\sigma}{dV_a} \approx (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-}) \frac{c_a}{V'_1} < 0$$

On voit ainsi que la dérivée est constante et négative ce qui explique l'allure de fonction affine décroissante de la conductivité dans cette première phase.

Question 5

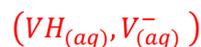
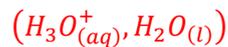
Écrire la réaction prépondérante se déroulant dans la seconde phase.

Que peut-on déduire sur la conductivité molaire de l'ion vanillinate V^- de la forme de fonction affine croissante de la conductivité dans cette phase ?

Lire sur le graphique le volume d'acide nécessaire pour faire disparaître les ions $HO_{(aq)}^-$, celui pour faire disparaître les ions $HO_{(aq)}^-$ et les ions vanillinate et en déduire la concentration $c(S_1)$ en ions vanillinate dans la solution S_1 .

Réponse :

Dans la seconde phase, les couples acido-basiques concernés, rangés par force de l'espèce acide mise en premier ne sont plus que deux :



D'où la réaction prépondérante :



Donc la constante d'équilibre n'est autre que l'inverse de K_A soit $10^{7,4}$. Cette réaction est donc totale.

En reprenant la démarche précédente :

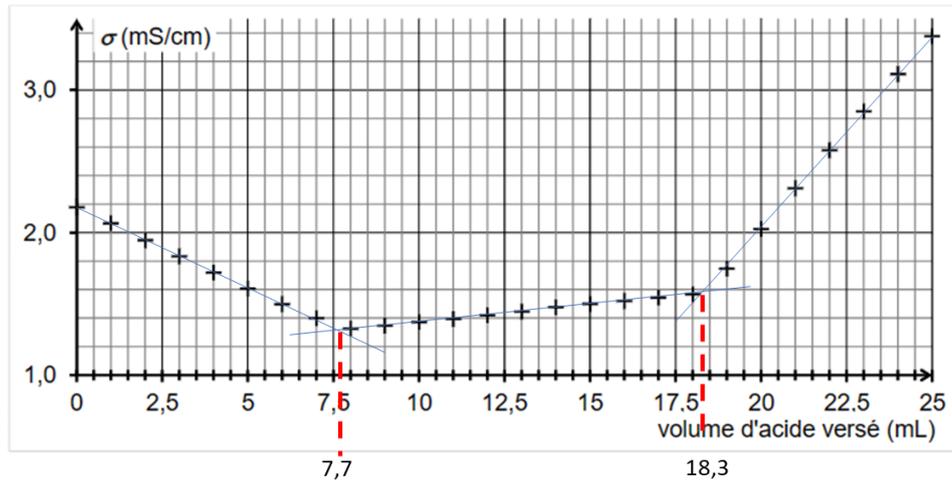
$$\frac{d\sigma}{dV_a} = \lambda_{V^-} \frac{d[V_{(aq)}^-]}{dV_a} + \lambda_{Cl^-} \frac{d[Cl_{(aq)}^-]}{dV_a} = (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{V^-}) \frac{c_a}{V'_1}$$

Cette dérivée étant positive d'après le graphique, on en déduit que l'on a :

$$\lambda_{V^-} < \lambda_{Cl^-}$$

On peut même en déduire que les valeurs de conductivité molaire sont voisines car la valeur de la dérivée est faible (faible pente sur le graphique).

Le volume pour faire disparaître les ions $HO_{(aq)}^-$ se lit en déterminant l'abscisse du point d'intersection des courbes de conductivité des deux premières phases.



On lit :

$$V_{eq1} = 7,7 \text{ mL}$$

Le volume pour faire disparaître les ions $HO_{(aq)}^-$ et les ions $V_{(aq)}^-$ se lit en déterminant l'abscisse du point d'intersection des courbes de conductivité des deux phases suivantes. On lit :

$$V_{eq2} = 18,3 \text{ mL}$$

Le volume nécessaire pour éliminer les ions vanillinate est donc :

$$V_{eq} = V_{eq2} - V_{eq1} = 10,6 \text{ mL}$$

Le nombre d'ions $H_3O_{(aq)}^+$ consommés est donc :

$$n_{H_3O^+} = c_a V_{eq}$$

Il est égal au nombre d'ions vanillinate consommés :

$$n_{V^-} = c(S_1) V_1$$

Ainsi :

$$c(S_1) = \frac{c_a V_{eq}}{V_1}$$

Soit numériquement :

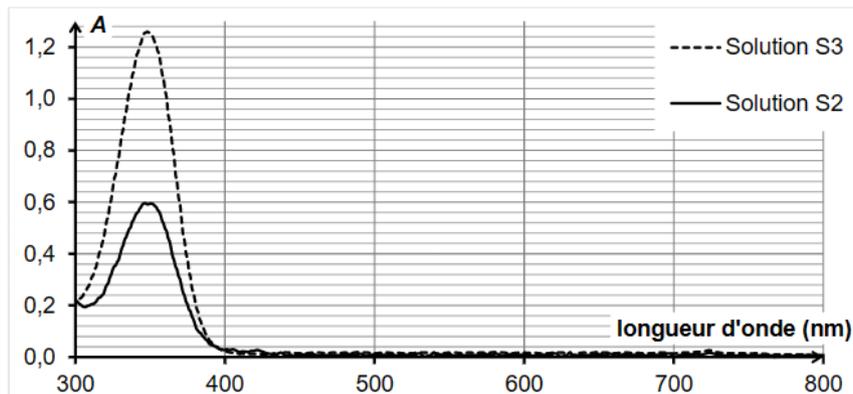
$$c(S_1) = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 10,6}{20} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

On cherche maintenant à titrer un arôme alimentaire de vanille Bourbon. Pour cela on place 1,0 mL de cet arôme dans une ampoule à décanter avec un peu d'eau. On ajoute une solution d'éthanoate d'éthyle dans laquelle la vanilline migre formant avec cette dernière une phase organique non miscible avec la phase aqueuse. On sépare la phase organique de la phase aqueuse et on la mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium dans laquelle migre la vanilline dans une phase séparée de la phase organique.

On transvase la phase aqueuse contenant la vanilline dans une fiole jaugée de 250 mL que l'on complète au trait avec une solution d'hydroxyde de sodium. On appelle S_2 cette solution et on note $V(S_2)$ son volume donc de 250 mL.

On réalise alors les spectres d'absorption UV-visible de la solution S_2 et d'une solution S_3 obtenue en diluant 1000 fois la solution de référence S_1 .

On obtient les spectres ci-dessous :



Question 6 :

Calculer la concentration molaire $c(S_3)$ de la vanilline dans la solution S_3

Réponse :

$$c(S_3) = \frac{c(S_1)}{1000} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Question 7 :

En utilisant la loi de Beer Lambert supposée vérifiée dans les conditions de l'expérience, en déduire la concentration molaire $c(S_2)$ de la vanilline dans la solution S_2

Déterminer la formule brute de la vanilline et en déduire sa masse molaire.

En déduire la masse de vanilline présente dans 1 litre d'arôme alimentaire Bourbon.

Réponse :

La loi de Beer Lambert exprime l'absorbance A d'une solution aqueuse contenant un soluté de concentration molaire c traversée par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ sur une épaisseur L , le soluté étant seul à absorber sur cette longueur d'onde :

$$A = \varepsilon L c$$

où $k = \varepsilon L$ est une constante ayant la même valeur pour les différentes solutions étudiées.

Sur le graphique, on note qu'il existe une longueur d'onde, pour laquelle les absorbances des deux solutions sont maximales. La lecture graphique donne la valeur :

$$\lambda = 350 \text{ nm}$$

Pour cette longueur d'onde, on peut lire sur le graphique :

$$A(S_2) = 0,6$$

$$A(S_3) = 1,26$$

Or :

$$\frac{A(S_2)}{A(S_3)} = \frac{k c(S_2)}{k c(S_3)}$$

Ainsi :

$$c(S_2) = c(S_3) \frac{A(S_2)}{A(S_3)}$$

Soit numériquement :

$$c(S_2) = 5,3 \times 10^{-5} \times \frac{0,6}{1,26} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

La formule brute de la vanilline est $C_8H_8O_3$ et sa masse molaire :

$$\begin{aligned} M &= 8 M(C) + 8 M(H) + 3 M(O) = 8 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 3 \times 16,0 \\ &= 96,0 + 8,0 + 48,0 = 152 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

La masse de vanilline dans 1,0 mL d'arôme est donc :

$$m_1 = c(S_2) V(S_2) M$$

Et la masse de vanilline dans 1 L d'arôme :

$$m = 1000 c(S_2) V(S_2) M$$

Soit numériquement :

$$m = 1000 \times 2,5 \times 10^{-5} \times 250 \times 10^{-3} \times 152 = 9,5 \times 10^{-1} \text{ g} = 950 \text{ mg}$$

Conclusion :

Il y a donc 950 mg de vanilline dans 1 litre d'arôme vanille Bourbon