

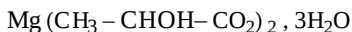
Manipulations sur le thème : Chimie et Santé

par Christian PETITFAUX
Délégué Régional des Olympiades Nationales
de la Chimie en Champagne-Ardenne

En vue des épreuves pratiques du concours régional des Olympiades Nationales de la Chimie, nous avons mis au point des manipulations qui s'inscrivent dans le thème : «**Chimie et Santé**». Convaincus de leur adaptabilité à l'enseignement secondaire nous proposons ici trois d'entre-elles*.

A - DOSAGE DU MAGNÉSIMUM DANS UN MÉDICAMENT

Le médicament étudié est du «MAGNESPASMYL» vendu dans les pharmacies soit sous forme de comprimés, soit sous forme de granulés. Il contient comme agent actif du lactate de magnésium de formule :



La présentation en granulés utilisée ici contient une importante part d'excipient principalement composé de saccharose, de nouvelle coccine et d'essence de framboise. Le but de la manipulation est de déterminer le pourcentage de lactate de magnésium présent dans ce médicament.

Pour cela, tous les ions Mg^{2+} présents dans une prise d'essai de volume connu seront remplacés par des ions H^+ à l'aide d'une résine échangeuse de cations.

* Ces protocoles ont également été testés lors d'Universités d'Été organisées depuis plusieurs années à Reims et relatives à l'enseignement expérimental des Sciences Physiques.

Il suffira alors de doser par une base les ions H^+ libérés pour pouvoir calculer (en plusieurs étapes !) le pourcentage de lactate de magnésium dans le médicament.

1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Peser **exactement** environ 1,5 g de granulés. Les introduire dans un erlenmeyer de 250 cm³ et ajouter 100 cm³ d'eau distillée mesurés à l'éprouvette graduée. Agiter plusieurs minutes à l'aide d'un agitateur magnétique et chauffer jusqu'à environ 40°C pour favoriser la solubilisation du lactate de magnésium. Laisser refroidir puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de 250 cm³, rincer deux fois l'erlenmeyer et ajouter les eaux de rinçage au contenu de la fiole jaugée puis diluer exactement à 250 cm³. Filtrer cette solution à l'aide d'un filtre en papier introduit dans un entonnoir. La solution limpide obtenue est alors prête pour le dosage.

2. DOSAGE

La résine échangeuse de cations a été traitée avant la séance. Elle est sous forme protonique (H^+ fixé en ayant fait passer une solution concentrée d'acide chlorhydrique). S'assurer de la qualité du rinçage en faisant passer un peu d'eau distillée. L'éluat recueilli en bas de la colonne doit être neutre (pH mesuré au papier indicateur) et ne doit pas contenir d'ions chlorure (test du nitrate d'argent). Faire passer sur la colonne (en recueillant l'éluat dans un erlenmeyer de 250 cm³) 25 cm³ exactement mesurés de la solution précédemment préparée avec une vitesse de 2 à 3 cm³ par minute. Faire passer ensuite environ 75 cm³ d'eau distillée à une vitesse de 5 à 6 cm³ par minute.

Lorsque le volume élué est de l'ordre de 100 cm³, et après avoir vérifié que les dernières gouttes d'éluat ne sont pas acides, doser tout l'éluat avec une solution de soude $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Remarques

– Pour limiter une éventuelle carbonatation, cette solution diluée de soude est à préparer au dernier moment par dilution de la soude $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ fournie (10 cm³ dans 100 cm³ par exemple).

– Si le temps le permet, une seconde prise d'essai de 25 cm³ pourra ensuite être passée sur la résine et éluee dans les mêmes conditions pour pouvoir confirmer le résultat du dosage.

3. EXPLOITATION DES MESURES

Calculer successivement :

- la quantité d'ions H⁺ contenus dans l'éluat,
- la quantité de lactate de magnésium contenue dans le solide initial,
- le pourcentage massique de lactate de magnésium dans le médicament.

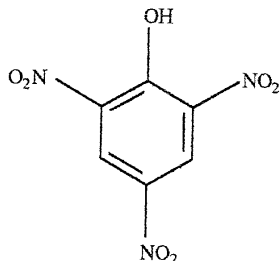
4. RÉSULTATS OBTENUS ET COMMENTAIRES

La valeur obtenue de 20 ± 1 % correspond exactement à celle indiquée par le fabricant. L'étape filtration lors de la mise en solution de l'échantillon peut être supprimée, l'aspect trouble de la solution brute ne semblant pas avoir une grande incidence par la suite.

B - PRÉPARATION, UTILISATION ET DOSAGE DE L'ACIDE PICRIQUE

par Christian PETITFAUX et Jacqueline DELAUNAY
Professeurs de Chimie à l'UFR Sciences de Reims - 51100 Reims

La manipulation concerne l'acide picrique.



ou (2,4,6-trinitrophénol)

Masse molaire : 229,1 g.mol⁻¹.

Ce produit est, à la température ordinaire, un solide jaune pâle (PF de l'ordre de 120°C). Il était utilisé, il y a une trentaine d'années, pour le pansement des brûlures superficielles (solution aqueuse à 1/100).

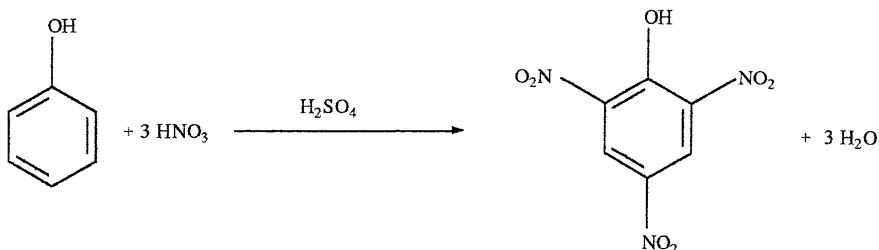
Il donne des sels avec les bases et des composés d'addition avec de nombreux composés aromatiques (complexes de transfert de charge résultant d'une interaction $\pi - \pi$). Ces deux types de composés appelés picrates sont des solides à point de fusion caractéristique par exemple :

- 90°C pour le picrate de toluène,
- 100°C pour le picrate d'éthylbenzène,
- 150°C pour le picrate de naphthalène.

Enfin, la présence des groupements nitro entraîne un renforcement très marqué de l'acidité de la fonction phénol, ce qui donne à une solution d'acide picrique un comportement de monoacide fort. Les manipulations proposées illustrent les différentes informations précédentes.

1. PRÉPARATION DE L'ACIDE PICRIQUE

La synthèse sera effectuée par action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique sur le phénol :



Précautions

- Il faut éviter tout contact du phénol avec la peau, l'emploi de gants est **INDISPENSABLE** tout au long de la manipulation.
- L'utilisation d'acides concentrés (mélange sulfonitrique) oblige à manipuler sous **LA HOTTE** et à porter des lunettes.
- Enfin, il faut signaler immédiatement à un des enseignants toute anomalie ou toute incertitude éventuelle relative au mode opératoire.

Mode opératoire

- Peser directement dans un ballon bicol de 100 cm³ une masse exactement connue de l'ordre de 1 g de phénol, y introduire un barreau aimanté.
- Placer le ballon dans une cuvette remplie d'eau glacée disposée sur un agitateur magnétique.
- Mettre en place le réfrigérant à boules et l'ampoule à brome.
- Verser dans l'ampoule à brome environ 20 cm³ d'acide sulfurique concentré (mesurés à l'éprouvette graduée).
- Mettre en route l'agitateur et faire couler lentement les 20 cm³ d'acide sulfurique.
- Après la fin de l'addition, continuer à agiter quelques minutes. Pendant ce temps en opérant dans un erlenmeyer de 25 cm³ placé sous la hotte dans une cuvette remplie d'eau glacée, préparer un mélange sulfonitrique en versant lentement environ 20 cm³ d'acide sulfurique concentré dans environ 20 cm³ d'acide nitrique concentré.
- Mettre ce mélange sulfonitrique dans l'ampoule à brome et commencer à l'introduire lentement goutte à goutte dans le ballon. Lorsque 1/3 environ du mélange est versé, enlever le bain d'eau glacée et continuer l'addition en maintenant l'agitation (l'addition demande au total une vingtaine de minutes).
- A la fin de l'addition, remplacer le bain d'eau froide par un bécber rempli d'eau chaude (80 à 100°C).
- Au bout de cinq à sept minutes, enlever le bécber d'eau chaude, laisser refroidir quelques minutes puis verser doucement le mélange dans un grand bécber contenant environ 350 cm³ d'eau distillée glacée. L'acide picrique cristallise progressivement.
- Filtrer sur verre fritté n° 4 en utilisant la trompe à eau. Rincer l'acide picrique avec 5 à 6 cm³ d'eau distillée glacée préalablement acidifiée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.
- Le solide sera séché sur une feuille de papier filtre, puis transvasé dans une boîte de pétri préalablement tarée.
- Déterminer la masse obtenue. Déterminer le point de fusion au banc Kofler.
- Calculer le rendement de la préparation.

2. IDENTIFICATION D'HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR LEUR PICRATE

- 1) Dissoudre dans un erlenmeyer de 25 cm³ environ 0,5 g de naphthalène dans environ 5 cm³ d'éthanol. Chauffer au bain-marie jusqu'à solubilisation totale.
- 2) Dissoudre dans un erlenmeyer de 50 cm³ environ 2 g d'acide picrique dans 25 cm³ d'éthanol. Chauffer également au bain-marie.
- 3) Prélever à l'éprouvette graduée environ 5 cm³ de la seconde solution, les verser dans l'erlenmeyer de 25 cm³. Refroidir sous un courant d'eau froide.
- 4) Filtrer le solide apparu sur verre fritté en utilisant la trompe à eau. Laver le solide avec un peu d'éthanol. Sécher une partie des cristaux à l'aide d'une feuille de papier filtre. Déterminer le point de fusion au banc Kofler.
- 5) Parmi les trois hydrocarbures (fournis directement en solution dans l'alcool et dont il faut penser à relever les numéros) trouver en reprenant le test précédent (paragraphe 3) celui ou ceux qui sont des hydrocarbures aromatiques.
- 6) Dans chaque cas où le test est positif, filtrer le précipité comme ci-dessus, mesurer le point de fusion pour identifier l'hydrocarbure aromatique mis en évidence.

3. DOSAGE D'UN ÉCHANTILLON D'ACIDE PICRIQUE

L'acide solide est mélangé à un excipient ne possédant pas de propriétés acido-basiques dans l'eau.

- 1) Peser précisément, environ 500 à 600 mg de l'échantillon à analyser directement dans le bécher de 100 cm³ qui sera utilisé pour effectuer le dosage.
- 2) Étalonner le pH-mètre et les électrodes, mettre en place les électrodes, remplir la burette de soude exactement $2,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 3) Relever les valeurs numériques de la courbe $\text{pH} = f$ (volume de soude ajoutée).
- 4) Tracer la courbe sur du papier millimétré, déterminer l'abscisse du point d'équivalence et calculer le pourcentage d'acide picrique contenu dans l'échantillon analysé.

4. RÉSULTATS OBTENUS

A titre d'exemple lors du concours régional de 1991 concernant dix-huit lycéens, le rendement moyen de la préparation a été de 38 %, le point de fusion généralement compris entre 119 et 122°C. L'hydrocarbure aromatique à identifier était du naphthalène. Le point de fusion le plus élevé obtenu a été de 148°C pour le picrate correspondant. Enfin le dosage de l'échantillon d'acide picrique n'appelle aucune remarque particulière, on retrouve la proportion d'excipient introduit (ici NaCl) à moins de 1 % près.

C - PRÉPARATION ET DOSAGE DE L'ACIDE ORTHOBORIQUE

par Christian PETITFAUX
et Luc LEPICIER

Professeur au lycée Libergier - 51100 Reims

1. THÉORIE

1.1. Généralités

L'acide orthoborique H_3BO_3 ou $\text{B}(\text{OH})_3$ est un solide qui se déshydrate en HBO_2 quand la température s'élève au-dessus de 100°C. Il est utilisé pour la conservation des matières organiques dans l'industrie alimentaire.

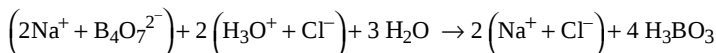
De plus, c'est un antiseptique léger peu irritant et légèrement bactéricide (exemples : glycérine boratée à 28 % ou eau boratée à 3 % utilisée dans les rince-œil).

1.2. Principe de la préparation

La solubilité de l'acide orthoborique dans l'eau varie beaucoup avec la température.

T (°C)	0	20	100
Solubilité en (g.L ⁻¹)	20	52	391

Le tétraborate de sodium décahydraté ou borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) traité par un acide fort en présence d'eau conduit à la formation d'acide borique selon la réaction :

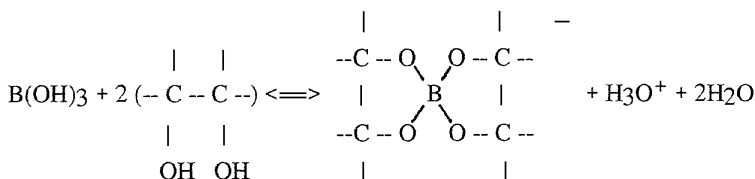


Par refroidissement l'acide orthoborique cristallise.

1.3. Principe du dosage

L'acide borique est un monoacide très faible ($\text{pK}_a = 9,2$). Son dosage direct par la soude est délicat en pH-métrie (saut de pH très petit) et impossible en présence de phénolphtaléine.

Par contre, en présence d'un excès de polyol tel que le glycérol (ou propane-1,2,3-triol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) ou le mannitol (ou hexane-1,2,3,4,5,6-hexol : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$) la dissociation de l'acide n'est plus la même : elle est plus forte car il y a formation d'un complexe selon la réaction :



2. MANIPULATION

2.1. Préparation de l'acide orthoborique

Dans un erlenmeyer de 250 cm^3 dissoudre à l'ébullition 30 g de Borax dans le minimum d'eau (entre 40 et 100 cm^3). Arrêter le chauffage et ajouter quelques gouttes d'hélianthine qui colore la solution en jaune. Ajouter à la burette, dans la solution bouillante de l'acide chlorhydrique concentré en agitant jusqu'au virage au rose franc.

Laisser refroidir à l'air cinq minutes puis refroidir sous un courant d'eau froide et ensuite dans un bain d'eau glacée. Filtrer sur bûchner. Rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée glacée et verser sur le filtre les derniers cristaux.

2.2. Purification par recristallisation

Remettre tout le produit brut dans un erlenmeyer et ajouter de l'eau bouillante jusqu'à dissolution totale.

Laisser refroidir à l'air lentement pendant une vingtaine de minutes pour revenir à la température ambiante.

Filtrer sur büchner. Arrêter l'aspiration et rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée. Laver le produit sur le büchner avec un peu d'eau et remettre l'aspiration puis tasser fortement les cristaux sur le büchner avec le tapon. Continuer l'aspiration trois minutes.

Étendre le produit sur du papier filtre épais et le presser fortement entre plusieurs couches de papier filtre jusqu'à ce qu'il semble sec. Peser (en présence d'un examinateur) le solide à 10^{-1} g près.

2.3. Dosage pH-métrique du produit obtenu

Peser exactement (à 10^{-2} g près) une masse de produit voisine de 1 g. La dissoudre dans 50 à 100 cm³ d'eau distillée. Ajouter 20 cm³ de glycérol mesurés à l'éprouvette.

Doser par pH-métrie avec la solution de soude titrée fournie après avoir standardisé correctement le pH-mètre.

Construire la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ en serrant les points dans la zone d'équivalence.

Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.

3. EXPLOITATION DES MESURES

3.1. Pureté de l'acide orthoborique

Calculer le volume théorique de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence lors du dosage pH-métrique.

En comparant au volume expérimental en déduire la pureté (exprimée en %) du solide obtenu.

3.2. Rendement

Calculer le rendement global effectif de la préparation c'est-à-dire le rapport entre la masse d'acide orthoborique **sec** obtenue et la masse théorique si la réaction était totale et l'acide orthoborique complètement insoluble dans l'eau.

3.3. Exemple de résultats

Lorsque le solide est correctement séché on peut facilement dépasser les 95 % de pureté, le rendement global est alors dépendant des volumes d'eau utilisés et surtout des températures, de cristallisation et de recristallisation.

Dans les condition usuelles de dilution :

- solubilisation du borax dans 90 cm³ d'eau,
- addition de 32 cm³ d'acide chlorhydrique,
- recristallisation dans 60 cm³ d'eau,
- rinçage avec 10 cm³ d'eau,

on obtient un rendement global maximum théorique de 64 % si on suppose que la température de cristallisation est voisine de 5°C et celle de recristallisation de 20°C. Par contre cette valeur limite n'est plus que de 48 % si ne refroidissant pas assez lors de la cristallisation, on suppose une température uniforme de 20°C en conservant les mêmes volumes de dilution.