

Énoncé

Exercice sur 10 points

Le colorant E127, de couleur rouge, est utilisé pour teinter certains aliments comme les cerises confites. Il est également présent dans des médicaments comme les révélateurs de plaque dentaire. C'est un composé ionique, de formule brute $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_6\text{I}_4\text{O}_5$, noté plus simplement Na_2Ery , présent en solution sous la forme d'ions Na^+ et Ery^{2-} . Les ions Ery^{2-} constituent l'une des trois formes acide-base de l'érythrosine.

Les objectifs de l'exercice sont d'étudier le dosage de ce colorant dans un révélateur de plaque dentaire, la synthèse de la forme la plus acide, notée H_2Ery , de l'érythrosine et la cinétique de la décoloration de celle-ci par l'eau de Javel.

Données

- écriture simplifiée et formule topologique des différentes formes acide-base associées à l'érythrosine :

Écriture simplifiée	H_2Ery	HEry^-	Ery^{2-}
Formule topologique			

- valeurs de $\text{p}K_{\text{A}}$ à 25 °C des couples acide-base associés à l'érythrosine :

- $\text{H}_2\text{Ery} / \text{HEry}^-$: $\text{p}K_{\text{A}1} = 2,4$;
- $\text{HEry}^- / \text{Ery}^{2-}$: $\text{p}K_{\text{A}2} = 3,8$.

- valeurs de masses molaires de quelques espèces :

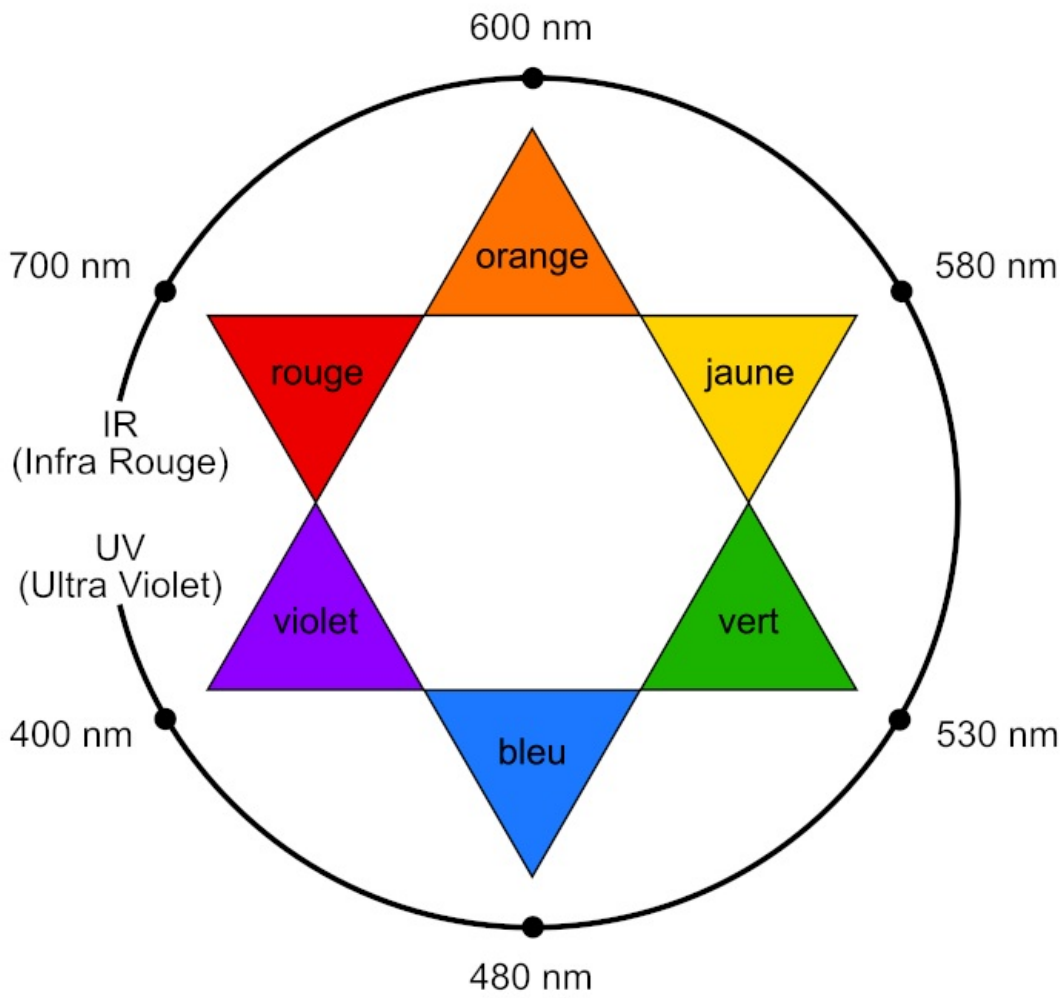
Nom	Colorant E127	Forme la plus acide de l'érythrosine	Forme la plus acide de la fluorescéine	Diiodure
Écriture simplifiée ou formule brute	Na_2Ery	H_2Ery	H_2Flu	I_2
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	880	836	332	254

Partie 1. Dosage du colorant E127 dans un révélateur de plaque dentaire

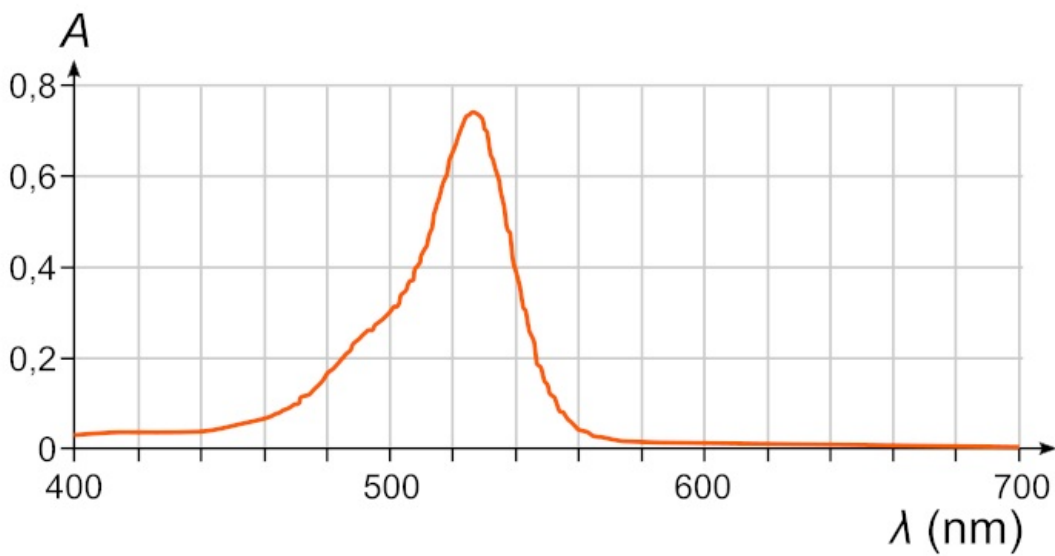
Un révélateur de plaque dentaire est une solution vendue en pharmacie permettant d'améliorer le brossage des dents. Elle est préparée à partir du colorant E127.

Données :

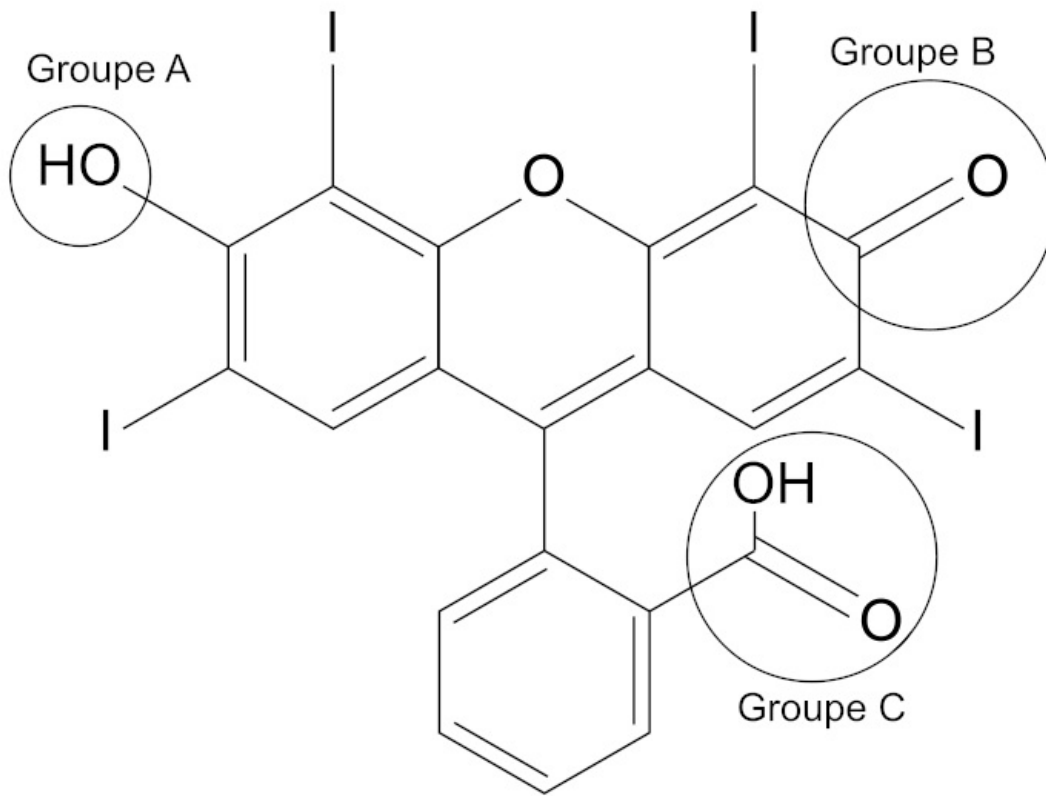
- masse volumique du révélateur de plaque dentaire étudié : $\rho = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$;
- pH du révélateur de plaque dentaire étudié : $\text{pH} = 7,0$;
- cerceau chromatique :



• spectre d'absorption d'une solution aqueuse du colorant E127 de concentration en soluté apporté égale à $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et de pH égal à 7,0 :



1. À l'aide de la formule topologique de la forme H_2Ery de l'érythrosine ci-dessous, nommer les familles fonctionnelles associées aux groupes caractéristiques A, B et C.



Observez la représentation de la molécule. Chaque groupe entouré appartient à une famille fonctionnelle différente. Attention à ne pas les assimiler aux groupes fonctionnels.

2. Identifier, en justifiant, la forme de l'érythrosine qui prédomine dans le révélateur de plaque dentaire étudié.

Le pH du révélateur de plaque dentaire est donné dans l'énoncé. Le diagramme de prédominance des différentes formes d'érythrosine permet d'identifier l'espèce prédominante au pH du révélateur.

Sur le site du fabricant, il est indiqué que le révélateur de plaque dentaire, de couleur rouge, est une solution hydroalcoolique contenant le colorant E127 à 2 % en masse.

Afin de vérifier l'indication précédente sur le titre massique, on réalise les expériences décrites ci-dessous. Préparation de la solution à doser :

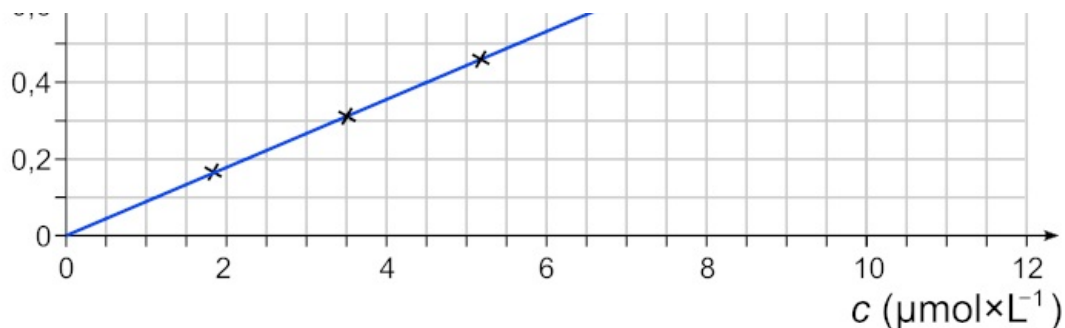
- on introduit 0,5 mL de révélateur de plaque dentaire dans une fiole jaugée de 2,0 L que l'on complète avec de l'eau distillée : on obtient la solution S.

Dosage spectrophotométrique par étalonnage :

- à partir d'une solution aqueuse de colorant E127 de concentration en soluté apporté égale à $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, on prépare par dilution six solutions filles ;
- on mesure l'absorbance de chacune de ces solutions à une longueur d'onde appropriée ; les mesures sont reportées sur le graphe de la figure 1 ;
- on mesure l'absorbance de la solution S à la même longueur d'onde ; on obtient $A = 0,484$.

Figure 1. Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en quantité de matière de colorant E127 apporté





3. Justifier la couleur rouge du révélateur de plaque dentaire étudié.

Déterminez le maximum d'absorption avec le spectre d'absorption. La couleur du révélateur correspond à la couleur complémentaire de celle déterminée avec le spectre d'absorption.

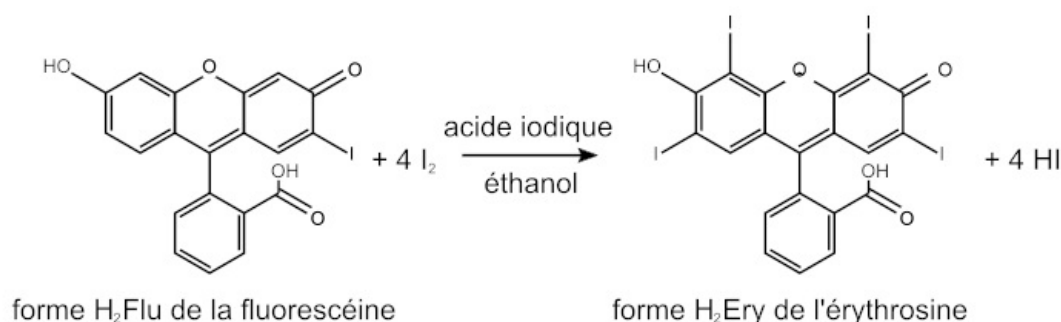
4. Après avoir montré que la concentration du colorant E127 apporté dans le révélateur de plaque dentaire est égale à $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, déterminer la valeur du titre massique en colorant E127 du révélateur de plaque dentaire analysé. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

La courbe d'étalonnage et la mesure de l'absorbance de la solution permettent de déterminer la concentration de la solution S. Or, la solution S a été diluée donc la concentration de la solution mère puis celle du titre massique de la solution mère permettent de conclure.

Partie 2. Synthèse de l'érythrosine à partir de la fluorescéine

L'érythrosine peut être synthétisée à partir d'un autre colorant, la fluorescéine, en présence d'acide iodique et d'éthanol ; l'équation de la réaction modélisant cette synthèse est donnée ci-dessous :



Dans une publication scientifique, on trouve les informations suivantes :

- les différentes étapes d'un protocole de synthèse de l'érythrosine :

- étape n° 1 :

réaliser la synthèse de la forme H₂Ery de l'érythrosine à partir de 5,0 g de fluorescéine H₂Flu et de 9,5 g de diiode I₂, en présence d'éthanol et d'acide iodique ;

chauffer et agiter le mélange pendant deux heures à une température de 60 °C,

- étape n° 2 :

après refroidissement, filtrer le mélange à l'aide d'un filtre Büchner puis laver le solide rouge obtenu avec de l'eau et de l'éthanol,

- étape n° 3 :

mesurer la température de fusion du solide rouge obtenu ;

- la valeur du rendement r de la synthèse : $r = 59 \%$.

D'après N. Pietrancosta et al., Bioorganic & Medicinal Chemistry, 18 (2010), 6922, 6933.

5. Identifier le rôle des étapes n° 1, n° 2 et n° 3 du protocole expérimental de synthèse de l'érythrosine.

Chaque étape correspond à un type de réaction chimique ou à une étape expérimentale.

6. Identifier l'opération du protocole expérimental réalisée pour optimiser la vitesse de formation de l'érythrosine.

Déterminez un facteur cinétique qui permette d'accélérer la réaction chimique.

7. Déterminer le réactif limitant de la synthèse de l'érythrosine.

Comparez les quantités de matières initiales des réactifs. Attention à tenir compte de la stœchiométrie de la réaction !

8. Montrer que la masse d'érythrosine de forme H_2Ery obtenue expérimentalement est d'environ 4,6 g.

La quantité de matière maximale d'érythrosine obtenue et la valeur du rendement de la réaction permettront de déterminer la quantité de matière expérimentale.

9. Déterminer le nombre de flacons de 10 mL de révélateur de plaque dentaire, de pH égal à 7 et de concentration égale à $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en colorant E127, qu'il est possible de fabriquer grâce à cette synthèse.

La masse précédente donne la quantité de matière d'érythrosine réellement obtenue. Or, on peut calculer la quantité de matière nécessaire par flacon donc le rapport des deux valeurs donnera le nombre de flacons.

Partie 3. Suivi cinétique de la décoloration d'une solution de colorant E127 par l'eau de Javel

Le filtre Büchner utilisé lors de la synthèse précédente est coloré par les résidus de colorant E127 rouge. Pour le décolorer, on peut utiliser de l'eau de Javel.

En effet, la forme Ery^{2-} de l'érythrosine réagit avec les ions hypochlorite ClO^- contenus dans l'eau de Javel pour former un produit incolore. Cette réaction est supposée totale.



On réalise, à 25 °C, les deux expériences A et B décrites ci-après :

- dans des béchers de 50 mL, deux solutions sont préparées à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel de concentration en ions hypochlorite égale à $0,73 \text{ mol L}^{-1}$:

Solution	S_A	S_B
Volume d'eau de Javel (mL)	5	10
Volume d'eau distillée (mL)	5	0

- pour l'expérience A :

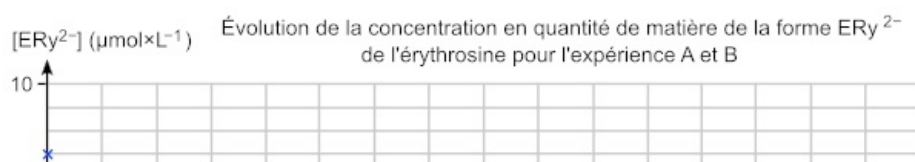
- à la date $t = 0 \text{ s}$, on verse dans le bécher contenant la solution S_A un volume de 10,0 mL d'une solution aqueuse de colorant E127 de concentration en soluté apporté égale à $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
- on remplit rapidement une cuve spectrophotométrique avec le mélange réactionnel, on l'introduit dans un spectrophotomètre réglé à une longueur d'onde appropriée et on relève les valeurs d'absorbance en fonction du temps ;

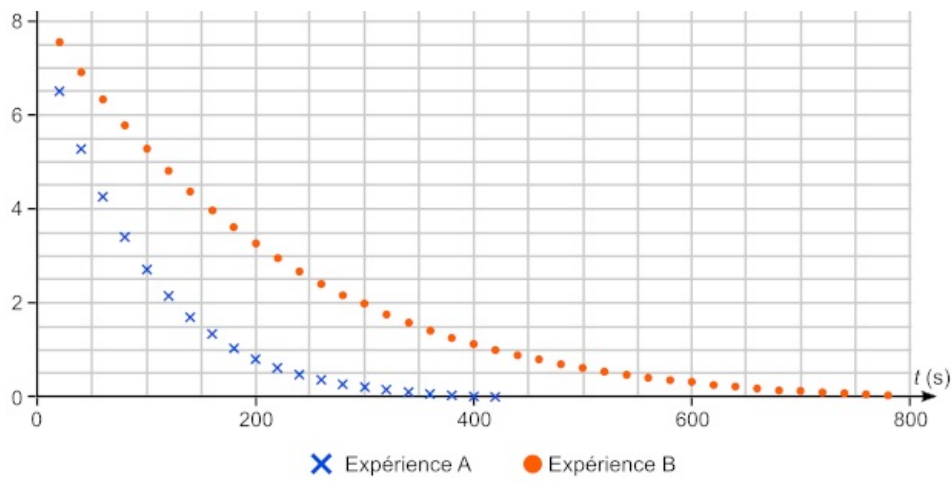
- pour l'expérience B, on recommence les mêmes opérations avec la solution S_B .

Dans chacun des mélanges réactionnels préparés, l'érythrosine est présente sous la seule forme Ery^{2-} et cette forme est la seule espèce qui absorbe à la longueur d'onde choisie.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de la concentration en quantité de matière de la forme Ery^{2-} de l'érythrosine pour l'expérience A et B (figure 2).

Figure 2. Évolution de la concentration en quantité de matière de la forme Ery^{2-} de l'érythrosine pour l'expérience A et B





10. Décrire qualitativement, en exploitant la figure 2, l'évolution de la vitesse volumique de disparition de la forme Ery^{2-} de l'érythrosine au cours du temps pour l'expérience A. Proposer un facteur cinétique à l'origine de cette évolution.

La vitesse volumique de disparition de l'érythrosine en un point correspond à la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

11. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction pour l'expérience A. Commenter.

Le temps de demi-réaction correspond à l'abscisse du point correspondant à la moitié de la concentration initiale en érythrosine.

12. Expliquer comment il est possible d'optimiser la décoloration du filtre Büchner.

Analysez les deux courbes données afin de déterminer un autre facteur cinétique.