La vitamine C

Bac S 2015 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Nommer les familles associées aux groupes caractéristiques (a) et (b) entourés sur la molécule d'acide ascorbique.

Le groupe (a) est un enchaînement $-CO-O-C$: un carbone doublement lié à un oxygène et relié à un second oxygène, lui-même lié à un carbone.

Le groupe (b) est un groupe hydroxyle $-OH$ porté par un carbone tétraédrique.

(a) : famille des **esters** ; (b) : famille des **alcools**.

PIÈGE
Répondre « acide carboxylique » pour (a). Le second oxygène est lié à un carbone du cycle et non à un hydrogène : c'est un ester, ici cyclique.

MÉTHODE
Distinguer le nom du groupe (hydroxyle, ester) et celui de la famille (alcool, ester). La question demande la famille.

1.2.1 Recopier la formule de la molécule puis repérer le ou les atomes de carbone asymétriques par un astérisque, en justifiant.

Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

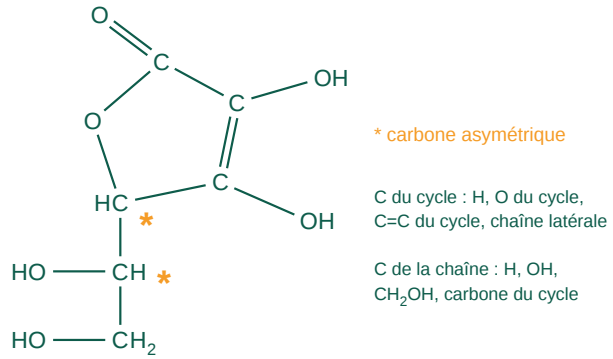
Deux carbones de la molécule remplissent cette condition :

- le carbone CH du cycle, lié à H, à l'oxygène du cycle, au carbone de la double liaison $C=C$ et au carbone de la chaîne latérale ;
- le carbone CH de la chaîne, lié à H, à OH, au groupe CH_2OH et au carbone du cycle.

La molécule possède **deux** carbones asymétriques, repérés sur la formule ci-dessous.

PIÈGE
Marquer un carbone engagé dans une double liaison ($C=O$ ou $C=C$) : il n'a que trois voisins. Le carbone de CH_2OH porte deux H identiques : il n'est pas asymétrique non plus.

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique et les énantiomères étaient au programme de Terminale S. Ils ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.



1.2.1 · Formule recopiée, carbones asymétriques repérés

1.2.2 Reconnaître si les trois représentations de stéréoisomères données sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.

Représentations 1 et 2 : chacune est l'image de l'autre dans un miroir plan, et les deux carbones asymétriques ont des configurations inversées. Elles ne sont pas superposables : ce sont des énantiomères.

Représentations 2 et 3 : seul le carbone asymétrique de la chaîne diffère (son hydrogène pointe vers l'arrière dans l'une, vers l'avant dans l'autre). Elles ne sont ni identiques ni symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan : ce sont des diastéréoisomères.

Représentations 1 et 3 : seul le carbone asymétrique du cycle diffère, ce sont aussi des diastéréoisomères.

1 et 2 : **énantiomères** ; 2 et 3 : **diastéréoisomères** ; 1 et 3 : **diastéréoisomères**.

PIÈGE
Ne comparer que 1 avec 2, puis 2 avec 3. Trois représentations donnent trois couples à examiner.

MÉTHODE
Avec deux carbones asymétriques : tous les deux inversés, énantiomères ; un seul inversé, diastéréoisomères ; aucun, molécules identiques.

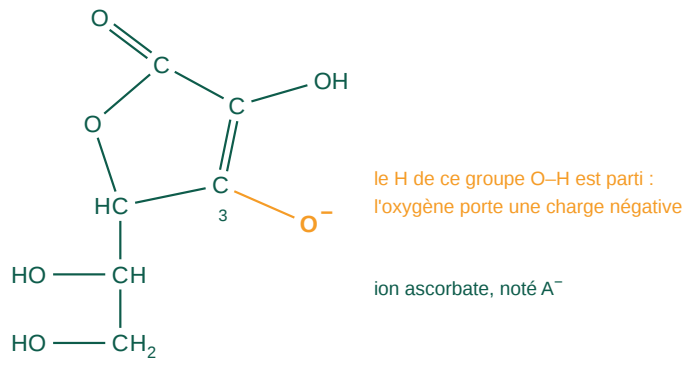
1.3 Représenter l'ion ascorbate, base conjuguée de l'acide ascorbique, sachant que l'hydrogène acide est celui du groupe hydroxyle porté par le carbone 3.

La base conjuguée s'obtient en retirant un ion H^+ à l'acide : $HA = A^- + H^+$.

L'hydrogène du groupe $-OH$ porté par le carbone 3 est cédé ; l'oxygène garde le doublet de la liaison et porte une charge négative. Le reste de la molécule est inchangé.

Ion ascorbate $C_6H_7O_6^-$: le groupe $-OH$ du carbone 3 devient $-O-$ (formule ci-dessous).

PIÈGE
Oublier la charge négative sur l'oxygène, ou retirer l'hydrogène d'un autre groupe hydroxyle que celui du carbone 3.



1.3 · Ion ascorbate

1.4 Sous quelle forme la substance active se trouve-t-elle sur la langue ? Dans l'estomac ? Justifier.

Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HA}/\mathrm{A}^-) = 4{,}1$; pH de l'estomac $\approx 1{,}5$; pH de la salive entre 5,5 et 6,1

Pour un couple acide-base : si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, l'acide HA prédomine ; si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, la base A^- prédomine.

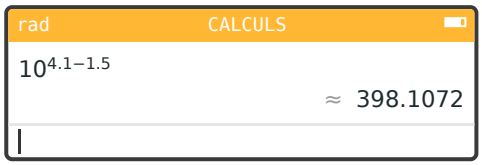
Sur la langue : $5{,}5 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 6{,}1$, donc $\mathrm{pH} > 4{,}1$.

Dans l'estomac : $\mathrm{pH} \approx 1{,}5 < 4{,}1$.

Sur la langue, la forme prédominante est l'**ion ascorbate** A^- ; dans l'estomac, c'est l'**acide ascorbique** HA.

COMPRENDRE
Prédominer ne veut pas dire être seul. Dans l'estomac, $\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A = -2{,}6$: il reste environ un ion A^- pour 400 molécules HA.

À LA CALCULATRICE





1.4 · Diagramme de prédominance du couple HA/A^-

2.1 Rédiger le protocole de préparation de la solution aqueuse S_A.

Données utiles un comprimé entier ; $V = 200{,}0$ mL

Il s'agit d'une dissolution.

- Réduire le comprimé en poudre dans un mortier, à l'aide d'un pilon.
- Avec un entonnoir, introduire toute la poudre dans une fiole jaugée de 200,0 mL.
- Rincer le mortier, le pilon et l'entonnoir à l'eau distillée, en recueillant l'eau de rinçage dans la fiole.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers environ, boucher, agiter jusqu'à dissolution.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (bas du ménisque sur le trait).
- Boucher et retourner plusieurs fois la fiole pour homogénéiser.

Dissolution du comprimé broyé dans une **fiole jaugée de 200,0 mL**, complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

PIÈGE
Oublier le rinçage du mortier et de l'entonnoir : toute la matière du comprimé doit arriver dans la fiole, sinon la masse mesurée est sous-estimée.

COMPRENDRE
Le volume est donné avec quatre chiffres significatifs (200,0 mL) : seule une fiole jaugée offre cette précision, pas un bécher ni une éprouvette.

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

L'espèce titrée est l'acide HA ; l'espèce titrante est la base HO^- apportée par la solution d'hydroxyde de sodium. L'acide cède un ion H^+ à la base.

$$\mathrm{HA\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation : c'est un ion spectateur. Une réaction de titrage est totale, on l'écrit avec une flèche simple.

2.3 La solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ convient-elle pour obtenir V_E proche de 10 mL ? Sinon, que peut-on faire ?

Données utiles $m = 250$ mg (étiquette) ; $M = 176{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 200{,}0$ mL ; $V_A = 20{,}0$ mL

La prise d'essai représente un dixième de la solution S_A ($V_A = V/10$) : elle contient $n_A = \dfrac{m}{10\,M}$.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_A = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\,V_E$, d'où

$$V_E = \frac{m}{10\,M\,C_B} = \frac{250\times10^{-3}}{10\times176{,}1\times0{,}100} = 1{,}42\times10^{-3}\ \text{L} = 1{,}42\ \text{mL}$$

Ce volume est bien inférieur à 10 mL : la solution disponible est trop concentrée et ne convient pas.

Comme V_E est inversement proportionnel à C_B, on dilue dix fois la solution titrante : $C'_B = 1{,}00\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donne $V'_E = 14{,}2$ mL, de l'ordre de 10 mL.

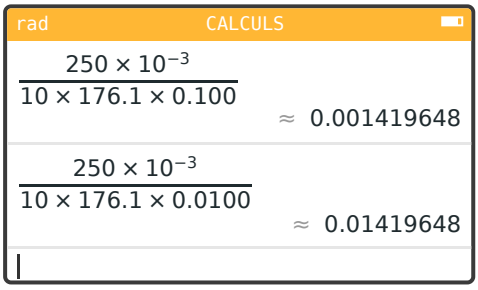
$V_E = 1{,}42$ mL : la solution **ne convient pas** ; il faut la **diluer environ dix fois** ($V'_E \approx 14$ mL).

PIÈGE
Calculer avec la quantité d'acide du comprimé entier. Seuls 20,0 mL sur 200,0 mL sont titrés : il faut diviser par 10.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme m, C_B et V_A. Un volume de 1,4 mL lu sur une burette graduée à 0,1 mL près serait connu à 7 % seulement.

MÉTHODE
Dilution au dixième : prélever 10,0 mL de solution mère à la pipette jaugée, verser dans une fiole jaugée de 100,0 mL, compléter à l'eau distillée, homogénéiser.

À LA CALCULATRICE



2.4 Parmi les quatre graphiques, lequel représente l'allure de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé ? Justifier.

Données utiles en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{Na}^+) = 5{,}01$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19{,}9$; $\lambda(\text{A}^-) = 3{,}42$

Avant l'équivalence : chaque ion HO^- versé est consommé par une molécule HA, non chargée, et il se forme un ion A^-. Le milieu s'enrichit en ions Na^+ et A^- : σ augmente.

Après l'équivalence : il n'y a plus de HA. Les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent, la quantité de A^- ne change plus : σ augmente encore.

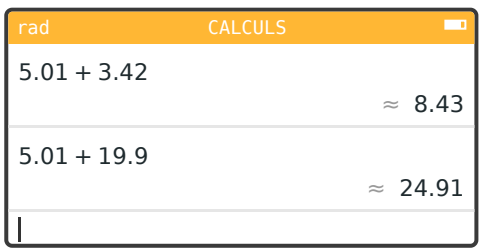
Comme $\lambda(\text{HO}^-) > \lambda(\text{A}^-)$, l'augmentation est plus rapide après l'équivalence : $5{,}01 + 19{,}9 = 24{,}9$ contre $5{,}01 + 3{,}42 = 8{,}43\ \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ avant.

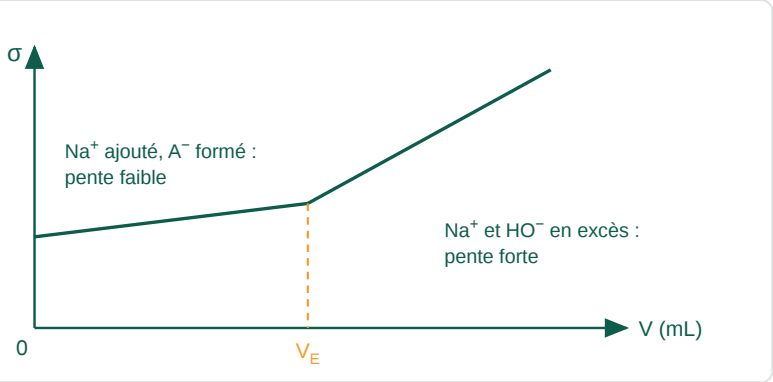
Représentation 2 : deux portions de droite croissantes, la seconde de pente plus forte.

PIÈGE
Choisir la représentation 3 par habitude. La pente n'est négative avant l'équivalence que si l'ion consommé est très conducteur (H_3O^+) ; ici l'espèce titrée est une molécule.

COMPRENDRE
La conductivité initiale n'est pas nulle : le comprimé contient aussi de l'ascorbate de sodium, donc des ions Na^+ et A^- dès le départ.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Allure de la représentation 2

2.5.1 Déterminer l'incertitude relative $\frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}}$ à l'aide de la relation fournie.

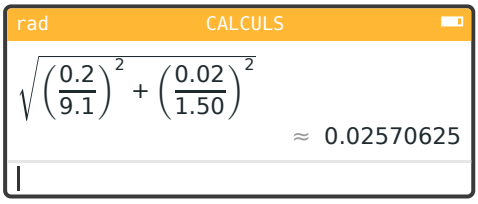
Données utiles $C_B = (1{,}50 \pm 0{,}02) \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = (9{,}1 \pm 0{,}2)$ mL

$$\frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}} = \sqrt{\left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2}$$

$$\frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}} = \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{9{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{1{,}50}\right)^2} = 0{,}026$$

$\frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}} = 0{,}026$, soit **2,6 %**.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Oublier la racine carrée : la relation de l'énoncé donne le carré de l'incertitude relative. Les puissances de dix de C_B et de $U(C_B)$ se simplifient dans le rapport.

COMPRENDRE
Le volume équivalent pèse le plus : 2,2 % contre 1,3 % pour la concentration. Pour gagner en précision, il faut d'abord mieux repérer l'équivalence.

2.5.2 Le résultat expérimental est-il en accord avec la mention portée sur la boîte ? Interpréter l'écart éventuellement obtenu.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 245$ mg ; incertitude relative 0,0257 (2.5.1) ; étiquette : 250 mg

$U(m_{\text{exp}}) = 0{,}0257 \times 245 = 6{,}3$ mg, arrondie par excès à un chiffre significatif : $U(m_{\text{exp}}) = 7$ mg.

$m_{\text{exp}} = (245 \pm 7)$ mg, soit $238\ \text{mg} \leqslant m \leqslant 252\ \text{mg}$.

La valeur de l'étiquette, 250 mg, appartient à cet intervalle : l'écart de 5 mg est inférieur à l'incertitude, il n'est pas significatif.

Il peut provenir d'une perte de poudre lors du broyage ou du transvasement, du repérage de l'équivalence sur le graphique, de l'ajustage des volumes (V, V_A) ou de la tolérance de fabrication du comprimé.

Remarque : avec les valeurs de l'énoncé, $10\,C_B\,V_E\,M$ donne 240 mg et non 245 mg ; on conserve la valeur fournie.

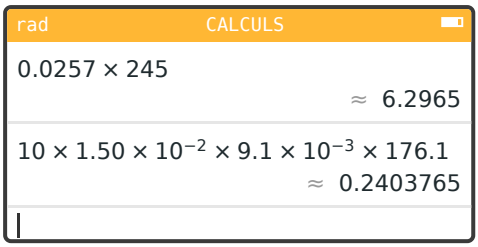
$m_{\text{exp}} = (245 \pm 7)$ mg : résultat **en accord** avec les 250 mg annoncés.

PIÈGE
Garder $U = 6{,}2965$ mg. Une incertitude s'écrit avec un seul chiffre significatif, arrondie par excès, et le résultat s'arrête au même rang qu'elle.

COMPRENDRE
Le sujet n'est pas cohérent : 245 mg correspondrait à $V_E \approx 9{,}3$ mL. Avec 240 mg, l'intervalle serait $[233; 247]$ mg et ne contiendrait plus 250 mg. Le jour de l'épreuve, on utilise la valeur donnée.

MÉTHODE
Comparer une mesure à une valeur de référence : calculer U, écrire l'intervalle $[m - U; m + U]$, puis regarder si la référence s'y trouve.

À LA CALCULATRICE



3.1 Pour vérifier par titrage la masse d'ascorbate de sodium d'un comprimé, quel réactif titrant choisir : A (hydroxyde de sodium), B (acide chlorhydrique) ou C (chlorure de sodium) ? Justifier.

L'ion ascorbate A^- est une base : il ne peut être titré que par un acide, qui lui cède un ion H^+.

- A : HO^- est une base, elle ne réagit pas avec A^-.
- B : $\mathrm{H_3O^+}$ est un acide, il réagit avec A^- selon $\mathrm{A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow HA\,(aq) + H_2O\,(l)}$.
- C : Na^+ et Cl^- n'ont pas de propriétés acido-basiques dans l'eau, ils sont spectateurs.

Seule la proposition **B** convient : la solution d'acide chlorhydrique.

MÉTHODE
On titre un acide par une base et une base par un acide. Identifier d'abord la nature de l'espèce à doser, puis chercher son partenaire dans la solution titrante.

3.2 Vérifier par un calcul que la masse totale des deux espèces conjuguées est équivalente à 500 mg d'acide ascorbique.

Données utiles $m(\mathrm{NaA}) = 285$ mg ; $M(\mathrm{NaA}) = 198{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $m(\mathrm{HA}) = 250$ mg ; $M(\mathrm{HA}) = 176{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Quantité d'ions ascorbate apportée par l'ascorbate de sodium :

$$n(\mathrm{A}^-) = \frac{m(\mathrm{NaA})}{M(\mathrm{NaA})} = \frac{285 \times 10^{-3}}{198{,}1} = 1{,}44 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

Un ion A^- qui capte un ion H^+ donne une molécule HA : cette quantité équivaut à une masse d'acide ascorbique

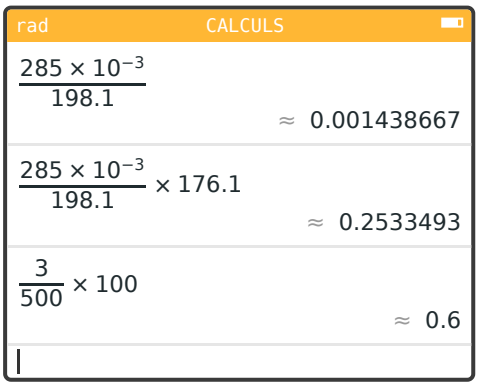
$$m' = n(\mathrm{A}^-) \times M(\mathrm{HA}) = \frac{285 \times 10^{-3}}{198{,}1} \times 176{,}1 = 0{,}253\ \mathrm{g} = 253\ \mathrm{mg}$$

Masse totale équivalente : $250 + 253 = 503$ mg.

$m_{\text{totale}} = 503\ \mathrm{mg} \approx 500\ \mathrm{mg}$: l'information de l'étiquette est vérifiée (écart de 0,6 %).

PIÈGE
Additionner les masses, $250 + 285 = 535$ mg. L'ascorbate de sodium contient du sodium : il faut passer par la quantité de matière, puis revenir à la masse d'acide.

À LA CALCULATRICE



3.3 Quel intérêt présente cette formulation par rapport à un comprimé qui contiendrait uniquement 500 mg d'acide ascorbique ?

La moitié de la vitamine C est apportée sous sa forme basique A^-. Le comprimé contient donc deux fois moins d'acide qu'un comprimé de 500 mg d'acide ascorbique pur, pour la même quantité de vitamine C disponible après passage dans l'estomac, où A^- redevient HA (1.4).

Croqué, il donne en bouche un milieu moins acide.

Formulation **moins acide**, donc moins agressive pour la bouche et le tube digestif, à quantité de vitamine C égale.

COMPRENDRE

Les quantités de HA et de A^- sont presque égales ($1{,}42$ et $1{,}44$ mmol) : le pH de la solution est voisin du $\mathrm{p}K_A$, soit 4,1. On parle de vitamine C tamponnée.

À LA CALCULATRICE

