# étude de la vitamine C contenue dans les kiwis

Bac 2023 Métropole Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

**Q1** Représenter la formule semi-développée de l'acide ascorbique, puis nommer les familles fonctionnelles associées aux groupes A et B.

Formule semi-développée : voir la figure (chaque sommet de la formule topologique est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène pour atteindre quatre liaisons).

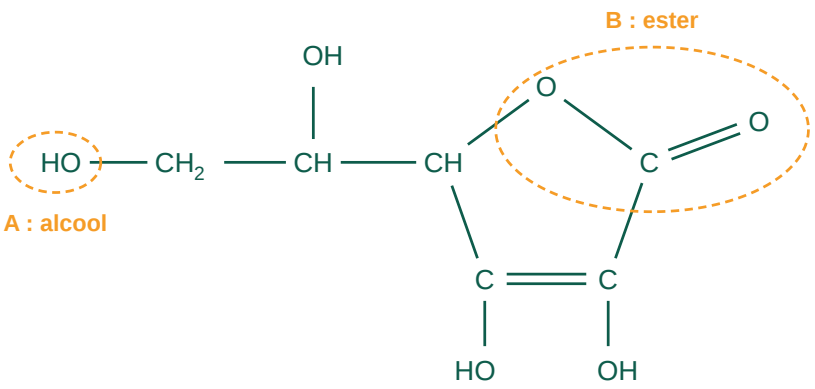
Groupe A : groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ porté par un carbone tétraédrique, famille des **alcools**.

Groupe B : groupe $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}^-$ lié à deux atomes de carbone, famille des **esters**.

A : famille des alcools ; B : famille des esters.

**PIÈGE**
Confondre B avec un acide carboxylique ou une cétone. L'atome de carbone du $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ est lié à un oxygène lui-même lié à un carbone : c'est un ester (ici cyclique).

**MÉTHODE**
Vérifier la formule semi-développée en recomptant les atomes : on doit retrouver la formule brute $\mathrm{C_6H_8O_6}$, soit 6 C, 8 H et 6 O.




**Q1** · Formule semi-développée de l'acide ascorbique, groupes A et B repérés

**Q2** Justifier que le spectre infrarouge de la figure 1 est compatible avec la structure de l'acide ascorbique.

La molécule possède des liaisons $\mathrm{O}-\mathrm{H}$, $\mathrm{C}-\mathrm{H}$, $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ et $\mathrm{C}=\mathrm{C}$. Sur le spectre, on repère :

- une bande forte et large entre $3200$ et $3700\ \mathrm{cm^{-1}}$ : liaisons $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ ;
- des bandes vers $3000\ \mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle $2850$ – $3100\ \mathrm{cm^{-1}}$ : liaisons $\mathrm{C}-\mathrm{H}$ ;
- une bande forte et fine vers $1700\ \mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle $1650$ – $1730\ \mathrm{cm^{-1}}$ : liaison $\mathrm{C}=\mathrm{O}$.

La bande de la liaison $\mathrm{C}=\mathrm{C}$ ($1620$ – $1680\ \mathrm{cm^{-1}}$), faible, est attendue au même endroit que celle de $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ : elle peut être masquée.

Les bandes des liaisons $\mathrm{O}-\mathrm{H}$, $\mathrm{C}-\mathrm{H}$ et $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ sont présentes : le spectre est compatible avec la structure.

**PIÈGE**
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche et son échelle change à $2000\ \mathrm{cm^{-1}}$. Citer pour chaque bande l'intervalle du tableau et la liaison associée.

**Q3** Déterminer la quantité de matière initiale $n_0$ d'acide ascorbique introduite dans la fiole jaugée.

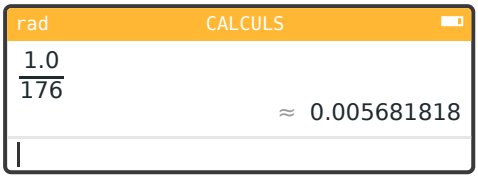
**Données utiles** $m_0 = 1{,}0$ g ; $M = 176$ g · mol$^{-1}$

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1{,}0}{176}$$

$n_0 = 5{,}7 \times 10^{-3}$ mol

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme la masse 1,0 g, donnée la moins précise. Pour les calculs suivants, on garde la valeur non arrondie en mémoire.

**À LA CALCULATRICE**




**Q4** Donner la définition d'un acide faible.

Un acide faible est un acide dont la réaction avec l'eau n'est pas totale : elle conduit à un état d'équilibre où l'acide et sa base conjuguée coexistent.

**COMPRENDRE**
En termes de taux d'avancement final : $\tau < 1$ pour un acide faible, $\tau = 1$ pour un acide fort.

**Q5** Montrer que l'acide ascorbique est un acide faible dans l'eau.

**Données utiles** $n_0$ (Q3) ; $V_{\text{fiole}} = 50$ mL ; pH $= 2{,}6$ ; $c^\circ = 1{,}0$ mol · L$^{-1}$

Concentration en acide apporté : $C = \dfrac{n_0}{V_{\text{fiole}}} = \dfrac{5{,}7 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0{,}11$ mol · L$^{-1}$.

Si la réaction était totale, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\max} = C$.

Or, à l'état final : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}6} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol · L$^{-1}$.

Taux d'avancement final :

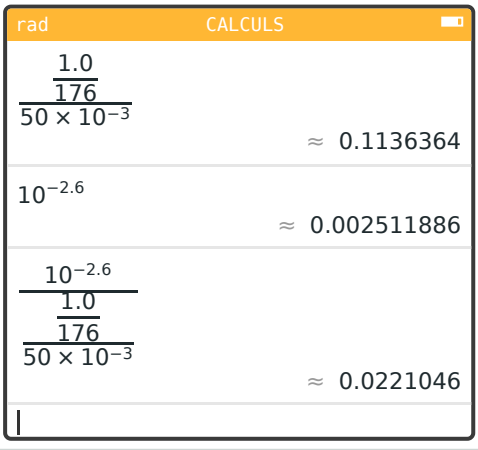
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C} = \frac{2{,}5 \times 10^{-3}}{0{,}11} = 0{,}022$$

$\tau \approx 2{,}2\ \% < 100\ \%$ : la réaction avec l'eau n'est pas totale, l'acide ascorbique est un acide faible.

**PIÈGE**
Laisser le volume en mL : $50$ mL $= 50 \times 10^{-3}$ L.

**MÉTHODE**
Autre argument possible : un acide fort de même concentration donnerait $\text{pH} = -\log(C/c^\circ) = 0{,}94$. Le pH mesuré (2,6) est plus élevé : la réaction n'est pas totale.

**À LA CALCULATRICE**



**Q6** Donner l'expression de la constante d'acidité $K_A$ du couple en fonction des concentrations à l'équilibre et de $c^\circ$, puis montrer que le $\mathrm{p}K_A$ est proche de $4{,}2$.

**Données utiles** $C = 0{,}11\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q5)

$$K_A = \frac{[\mathrm{C_6H_7O_6^-}] \times [\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{C_6H_8O_6}] \times c^\circ}$$

D'après l'équation, il se forme autant d'ions $\mathrm{C_6H_7O_6^-}$ que d'ions $\mathrm{H_3O^+}$, et chaque ion formé consomme une molécule d'acide :

$[\mathrm{C_6H_7O_6^-}] = [\mathrm{H_3O^+}]_f$ et $[\mathrm{C_6H_8O_6}] = C - [\mathrm{H_3O^+}]_f$

$$K_A = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f^2}{(C - [\mathrm{H_3O^+}]_f) \times c^\circ} = \frac{(2{,}5 \times 10^{-3})^2}{(0{,}11 - 2{,}5 \times 10^{-3}) \times 1{,}0} = 5{,}7 \times 10^{-5}$$

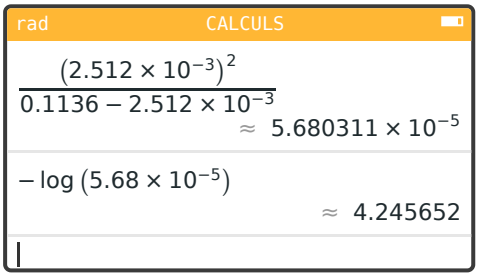
$$\mathrm{p}K_A = -\log(K_A) = -\log(5{,}7 \times 10^{-5})$$

$\mathrm{p}K_A = 4{,}2$ : on retrouve bien la valeur attendue, $4{,}2$.

**PIÈGE**
Écrire $[\mathrm{C_6H_8O_6}] = C$ sans justifier. Ici l'écart est faible (2 %), mais la concentration à l'équilibre est $C - [\mathrm{H_3O^+}]_f$ : il faut le dire.

**MÉTHODE**
Un tableau d'avancement en concentrations donne les mêmes relations : à l'état final, $x_f/V = [\mathrm{H_3O^+}]_f$ pour les deux produits et $C - x_f/V$ pour l'acide.

**À LA CALCULATRICE**




**Q7** Déterminer l'espèce acide-base prédominante associée à l'acide ascorbique dans le jus d'un kiwi jaune.

**Données utiles** $\mathrm{pH_{jus}} = 3{,}5$ ; $\mathrm{p}K_A = 4{,}2$ (Q6)

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme acide du couple prédomine. Ici $3{,}5 < 4{,}2$.

L'espèce prédominante dans le jus est la forme acide, l'acide ascorbique $\mathrm{C_6H_8O_6}$.

**MÉTHODE**
Tracer l'axe de pH avec la frontière à $\mathrm{p}K_A$ : l'acide prédomine à gauche, la base conjuguée à droite. On place ensuite le pH de la solution.

**Q8** En exploitant le résultat du titrage, montrer que la quantité de matière de diiode dosé lors de l'étape 2 est égale à $4{,}13 \times 10^{-4}$ mol.

**Données utiles** $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ; $V_2 = 16{,}5$ mL

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage
$\mathrm{I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-}$ :

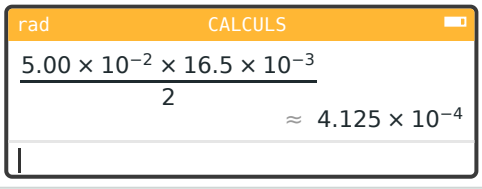
$$\frac{n(\mathrm{I_2})_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(\mathrm{S_2O_3^{2-}})_{\text{versé}}}{2} \quad \text{soit} \quad n(\mathrm{I_2})_{\text{dosé}} = \frac{C_2 \times V_2}{2}$$

$$n(\mathrm{I_2})_{\text{dosé}} = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 16{,}5 \times 10^{-3}}{2}$$

$n(\mathrm{I_2})_{\text{dosé}} = 4{,}13 \times 10^{-4}$ mol, valeur attendue.

**PIÈGE**
Oublier le coefficient 2 devant $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$ : il faut deux ions thiosulfate pour une molécule de diiode, d'où la division par 2.

**À LA CALCULATRICE**



**Q9** Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans un kiwi jaune, puis déterminer combien il faudrait en manger pour satisfaire les besoins journaliers d'un adulte.

**Données utiles** $C_1 = 2{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $V_1 = 20{,}0$ mL ; $n(\text{I}_2)_{\text{dosé}} = 4{,}13 \times 10^{-4}$ mol (Q8) ; $V = 50{,}0$ mL ; $V_S = 250$ mL ; $M = 176\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; apport recommandé : 110 mg par jour

Diiode introduit à l'étape 1 : $n(\text{I}_2)_i = C_1 \times V_1 = 2{,}9 \times 10^{-2} \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}8 \times 10^{-4}$ mol.

Diiode consommé par l'acide ascorbique : $n(\text{I}_2)_{\text{cons}} = n(\text{I}_2)_i - n(\text{I}_2)_{\text{dosé}} = 5{,}8 \times 10^{-4} - 4{,}13 \times 10^{-4} = 1{,}7 \times 10^{-4}$ mol.

D'après l'équation de l'étape 1, une mole d'acide ascorbique réagit avec une mole de diiode. Dans la prise d'essai $V = 50{,}0$ mL : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_V = n(\text{I}_2)_{\text{cons}} = 1{,}7 \times 10^{-4}$ mol.

La solution S (250 mL) contient tout le jus du kiwi, et on en a prélevé 50,0 mL :

$n_{\text{kiwi}} = \dfrac{250}{50{,}0} \times n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_V = 5 \times 1{,}7 \times 10^{-4} = 8{,}4 \times 10^{-4}$ mol (calcul mené sans arrondi intermédiaire).

$m_{\text{kiwi}} = n_{\text{kiwi}} \times M = 8{,}4 \times 10^{-4} \times 176 = 0{,}15$ g, soit environ 150 mg.

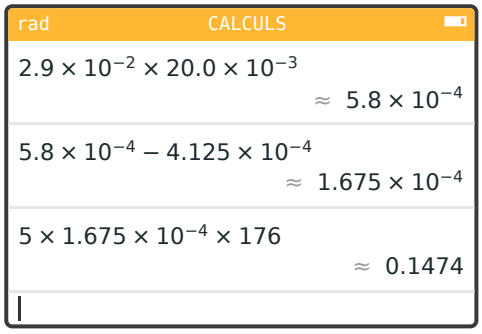
Comme $150\ \text{mg} > 110\ \text{mg}$, un kiwi apporte plus que le besoin journalier.

$m_{\text{kiwi}} \approx 0{,}15$ g : un seul kiwi jaune suffit à couvrir les besoins journaliers d'un adulte.

**PIÈGE**
Oublier le facteur 5 : seul un cinquième de la solution S est dosé. Sans lui, on trouve 29 mg et on conclut à tort qu'il faut quatre kiwis.

**MÉTHODE**
Dosage par excès : quantité consommée = quantité introduite − quantité restante, celle-ci étant donnée par le titrage. On remonte ensuite de la prise d'essai à l'échantillon entier.

**À LA CALCULATRICE**




**Q10** Expliquer sans calcul si le kiwi vert contient plus ou moins d'acide ascorbique que le kiwi jaune.

**Données utiles** $V_2' = 19{,}7$ mL ; $V_2 = 16{,}5$ mL

$V_2' > V_2$ : il faut davantage de thiosulfate pour atteindre l'équivalence, donc il reste plus de diiode après l'étape 1. La quantité de diiode introduite étant la même, l'acide ascorbique du kiwi vert en a consommé moins.

Le kiwi vert contient moins d'acide ascorbique que le kiwi jaune de même masse.

**PIÈGE**
Raisonner comme pour un titrage direct (« volume plus grand donc plus d'acide »). Ici on titre le réactif restant : plus le volume équivalent est grand, moins il y avait d'espèce à doser.

**Q11** À l'aide des demi-équations électroniques des deux couples, établir l'équation de la réaction entre l'acide ascorbique et le bleu de méthylène $\text{BM}^+$.

**Données utiles** couples $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ / $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et $\text{BM}^+$ / BMH

Oxydation de l'acide ascorbique : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^-$

Réduction du bleu de méthylène : $\text{BM}^+ + \text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{BMH}$

Les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons : on les additionne, puis on simplifie un ion $\text{H}^+$ présent de chaque côté.

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq}) + \text{BM}^+\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq}) + \text{BMH}\,(\text{aq}) + \text{H}^+\,(\text{aq})$$

**PIÈGE**
Écrire $\text{BM}^+ + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{BMH}$ : les charges ne sont pas équilibrées. Il faut deux électrons pour passer d'une charge $+2$ à une charge nulle.

**MÉTHODE**
Pour une demi-équation : équilibrer les atomes autres que O et H, puis O avec $\text{H}_2\text{O}$, H avec $\text{H}^+$, enfin les charges avec des électrons. Vérifier les charges de l'équation finale : $+1$ de chaque côté.

**Q12** Exprimer la vitesse volumique de disparition de l'acide ascorbique en fonction de $C_{ASC}$, puis déterminer sa valeur à l'instant initial à 28 °C.

**Données utiles** figure 2, courbe à 28 °C : $C_{ASC}(0) = 1{,}10 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$v_{\text{disp}}(t) = -\frac{\text{d}C_{ASC}}{\text{d}t}$$

C'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $C_{ASC}(t)$ à l'instant considéré.

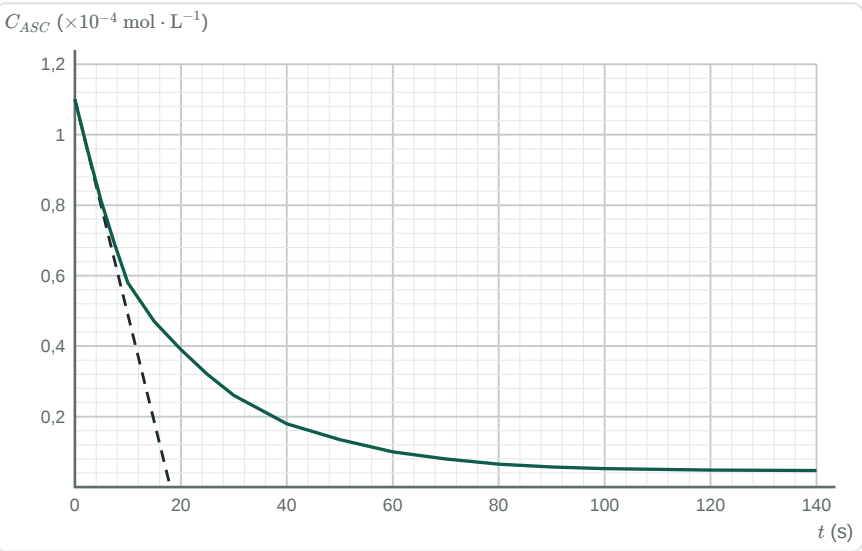
On trace la tangente à la courbe à 28 °C en $t = 0$ : elle passe par les points $(0\ ;\ 1{,}10 \times 10^{-4})$ et $(18\ ;\ 0)$.

$$v_{\text{disp}}(0) = -\frac{0 - 1{,}10 \times 10^{-4}}{18 - 0}$$

$$\boxed{v_{\text{disp}}(0) \approx 6 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

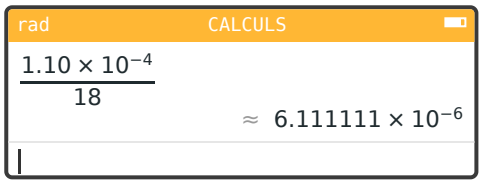
**PIÈGE**
Oublier le signe « − » : la concentration diminue, la dérivée est négative, mais une vitesse de disparition est positive. Ne pas confondre non plus la tangente avec la corde joignant les deux premiers points.

**COMPRENDRE**
Le tracé d'une tangente est peu précis : selon le tracé, elle coupe l'axe des temps entre 15 et 20 s. Toute valeur comprise entre $5{,}5 \times 10^{-6}$ et $7 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est cohérente ; un seul chiffre significatif suffit.




**Q12** · Courbe à 28 °C de la figure 2 et tangente à l'origine (en tirets)

**À LA CALCULATRICE**




**Q13** En utilisant les courbes de la figure 2, identifier en justifiant deux facteurs cinétiques de la réaction.

**Température** : à 40 °C, la concentration $C_{ASC}$ décroît plus vite qu'à 28 °C (à $t = 20$ s, environ $0{,}15 \times 10^{-4}$ contre $0{,}39 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La réaction est plus rapide quand la température est plus élevée.

**Concentration du réactif** : sur chaque courbe, la tangente est de moins en moins inclinée au cours du temps. La vitesse de disparition diminue à mesure que la concentration en acide ascorbique diminue.

Les deux facteurs cinétiques sont la température et la concentration des réactifs.

**COMPRENDRE**
Interprétation microscopique : une température ou une concentration plus élevée augmente la fréquence des chocs efficaces entre les entités réactives.