L'importance de la vitamine C

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

1 Parmi les trois propositions a), b) et c), indiquer celle qui correspond à la formule topologique de la vitamine C.

Dans la formule développée, le carbone du cycle lié à l'oxygène porte une chaîne de deux carbones : un groupe $\mathrm{CH}-\mathrm{OH}$, puis un groupe $\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$ en bout de chaîne.

La formule a) possède un carbone de trop dans cette chaîne (7 atomes de carbone au lieu de 6). La formule b) place les deux groupes OH sur le même carbone terminal.

La formule topologique de la vitamine C est la proposition **c)**.

MÉTHODE
En formule topologique, chaque extrémité ou sommet de la ligne brisée est un carbone. Compter les carbones, puis vérifier la position de chaque groupe OH, élimine vite les mauvaises propositions.

2 Déterminer le volume V_0 de solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_0 à prélever pour préparer la solution de concentration C_B.

Données utiles $C_0 = 0{,}200\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $C_B = 1{,}00\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_B = 200{,}0\ \mathrm{mL}$

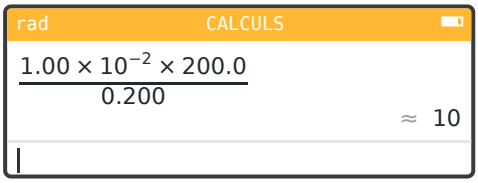
Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $C_0\,V_0 = C_B\,V_B$.

$$V_0 = \frac{C_B\,V_B}{C_0} = \frac{1{,}00\times10^{-2}\times200{,}0}{0{,}200}$$

$V_0 = 10{,}0\ \mathrm{mL}$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_0 et C_B, les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



3 Préciser la verrerie nécessaire pour mesurer V_0 et V_B.

Données utiles $V_0 = 10{,}0\ \mathrm{mL}$ (Q2) ; $V_B = 200{,}0\ \mathrm{mL}$

Le volume V_0 se prélève avec la pipette jaugée de 10,0 mL. Le volume V_B est fixé par la fiole jaugée de 200,0 mL, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Pipette jaugée de 10,0 mL pour V_0 ; fiole jaugée de 200,0 mL pour V_B.

PIÈGE
Proposer une éprouvette graduée ou un bécher : une dilution précise exige de la verrerie jaugée, pour le prélèvement comme pour le volume final.

4 Écrire l'équation de la réaction support du titrage avec les notations $\mathrm{AH_2}$ et $\mathrm{AH^-}$, et justifier qu'il s'agit d'une transformation acide-base au sens de Brønsted.

Couples mis en jeu : $\mathrm{AH_2/AH^-}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Au cours de la réaction, l'acide $\mathrm{AH_2}$ cède un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$, qui est capté par la base $\mathrm{HO^-}$. Ce transfert d'un ion $\mathrm{H^+}$ entre un acide et une base caractérise une transformation acide-base selon Brønsted.

$$\mathrm{AH_2\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow AH^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Écrire la réaction jusqu'à $\mathrm{A^{2-}}$. Seule la première acidité est titrée ici : l'énoncé précise que le couple mis en jeu est $\mathrm{AH_2/AH^-}$.

5 Justifier le changement de pente observé sur la courbe de titrage, en s'appuyant sur les conductivités molaires ioniques.

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

Seuls les ions participent à la conductivité ; la molécule AH_2 n'y contribue pas.

- Avant l'équivalence : les ions HO^- versés sont consommés. Chaque ajout apporte des ions Na^+ et forme autant d'ions AH^- : la conductivité augmente, avec $\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{AH}^-) = 8{,}43\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Après l'équivalence : il n'y a plus de AH_2. Les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent : $\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-) = 24{,}9\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comme $\lambda^\circ(\text{HO}^-) > \lambda^\circ(\text{AH}^-)$, la conductivité augmente plus vite après l'équivalence : la pente devient plus forte.

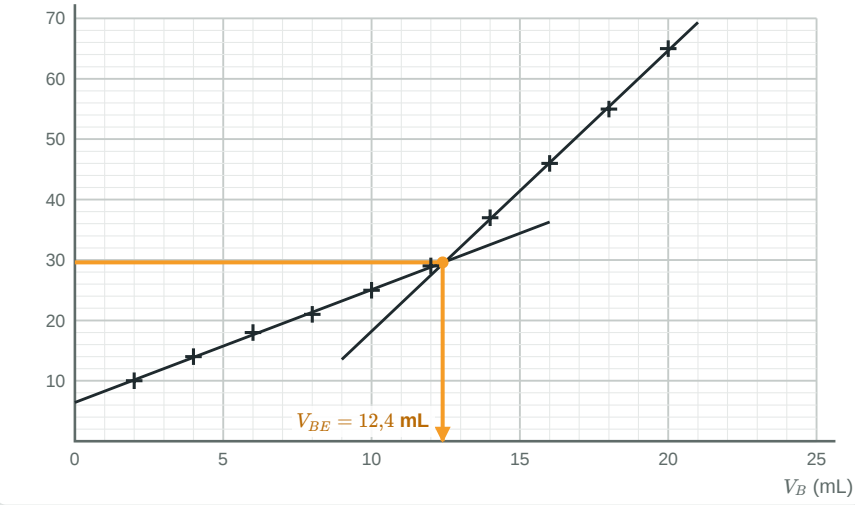
MÉTHODE
Pour chaque partie de la courbe, lister les ions dont la quantité augmente, diminue ou reste constante, puis comparer les sommes de leurs λ°. Ne pas oublier l'ion spectateur Na^+.

6 Déterminer le volume V_{BE} à l'équivalence.

On trace la droite moyenne passant au plus près des six premiers points, puis celle passant au plus près des quatre derniers. L'équivalence correspond à la rupture de pente : V_{BE} est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

$V_{BE} = 12{,}4\ \text{mL}$

COMPRENDRE
Avec ces concentrations, la loi de Kohlrausch donne environ $30\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ à l'équivalence : l'axe du sujet semble gradué en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ plutôt qu'en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cela ne change pas la lecture de V_{BE} .



6 · Figure 1 du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

7 En déduire la masse m de vitamine C dans le comprimé resté à l'air libre et vérifier qu'elle est comprise entre 190 mg et 230 mg.

Données utiles $C_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 12{,}4$ mL (Q6) ; $V_A = 20{,}0$ mL ; $V = 200{,}0$ mL ; $M = 176{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

À l'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques, ici une mole de HO^- pour une mole de AH_2 : $n_A(\text{AH}_2) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\,V_{BE}$.

Le prélèvement V_A ne représente qu'une partie de la solution S_A. Dans le comprimé entier :

$$m = C_B\,V_{BE} \times \frac{V}{V_A} \times M$$

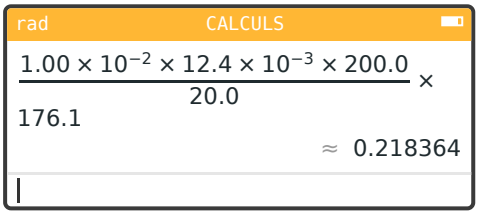
$$m = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}4 \times 10^{-3} \times \frac{200{,}0}{20{,}0} \times 176{,}1 = 0{,}218\ \text{g}$$

$m = 218$ mg, valeur bien comprise entre 190 mg et 230 mg.

PIÈGE
S'arrêter à la masse contenue dans les 20,0 mL titrés (21,8 mg). La solution S_A occupe 200,0 mL : il faut multiplier par $V/V_A = 10$.

PIÈGE
Laisser V_{BE} en mL avec C_B en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le résultat serait mille fois trop grand.

À LA CALCULATRICE



8 Justifier, à partir de l'information fournie par l'emballage, qu'une réaction de la vitamine C a bien eu lieu.

Données utiles emballage : 250 mg d'acide ascorbique par comprimé ; $m = 218$ mg (Q7)

Le comprimé laissé à l'air libre ne contient plus que 218 mg d'acide ascorbique, alors qu'un comprimé neuf en contient 250 mg. Même la borne haute de l'encadrement (230 mg) reste inférieure à 250 mg.

$m < 250$ mg : une partie de la vitamine C (environ 30 mg) a été consommée, elle a donc réagi avec le dioxygène de l'air.

9 Écrire les demi-équations des couples mis en jeu lors de la dégradation de la vitamine C par le dioxygène et retrouver l'équation de l'oxydation de la vitamine C.

Données utiles couples $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq})$ / $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq})$ et $\text{O}_2\,(\text{g})$ / $\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$

Oxydation de la vitamine C :
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^-$ $\quad(\times 2)$

Réduction du dioxygène : $\text{O}_2\,(\text{g}) + 4\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 4\,\text{e}^- = 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$ $\quad(\times 1)$

Le nombre d'électrons cédés doit être égal au nombre d'électrons captés (4). En additionnant, les 4 ions H^+ présents de chaque côté se simplifient :

$$2\,\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq}) + \text{O}_2\,(\text{g}) \longrightarrow 2\,\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

MÉTHODE
Demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. Les électrons ne figurent jamais dans l'équation finale.

10 Définir la vitesse volumique de disparition de la vitamine C.

La vitesse volumique de disparition de la vitamine C est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

$$v_{\text{disp}}(t) = -\frac{\text{d}[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}{\text{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

11 À partir de la figure 2, décrire qualitativement l'évolution de la vitesse de disparition de la vitamine C au cours du temps, à température donnée, et faire le lien avec un facteur cinétique à préciser.

À chaque date, la vitesse de disparition est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe. Cette tangente est très inclinée au début, puis de moins en moins : elle devient presque horizontale aux temps longs.

La vitesse de disparition est donc maximale à $t = 0$, puis elle diminue au cours du temps et tend vers zéro.

La vitesse diminue car la concentration du réactif (la vitamine C) diminue : la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

12 Déterminer graphiquement la vitesse volumique de disparition de la vitamine C à $T_1 = 25$ °C à la date $t_1 = 60$ h, en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

On trace la tangente à la courbe T_1 au point d'abscisse $t_1 = 60$ h. Elle passe par les points A(0 h ; 1,22 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) et B(94 h ; 0).

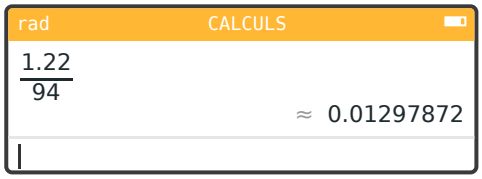
La vitesse est l'opposé de son coefficient directeur :

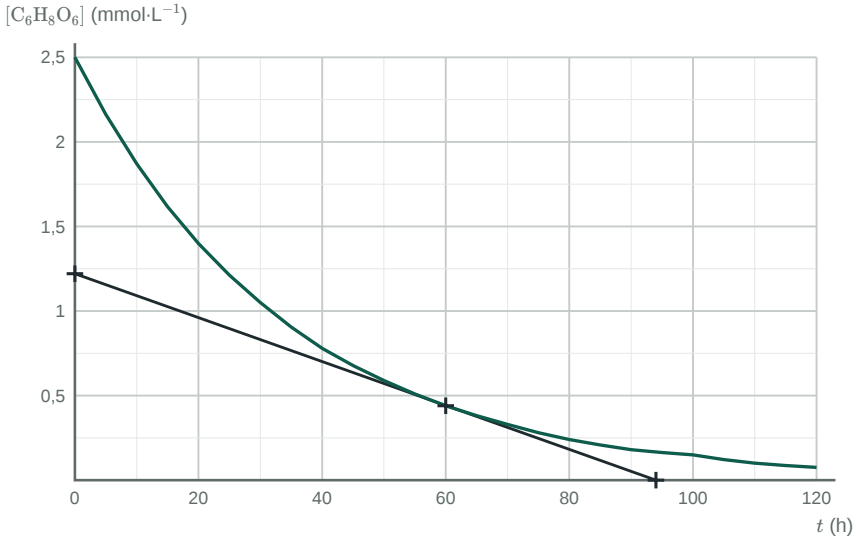
$$v_{\text{disp}}(t_1) = -\frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = -\frac{0 - 1{,}22}{94 - 0}$$

$v_{\text{disp}}(t_1) = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

MÉTHODE
Choisir deux points de la tangente très éloignés (ses intersections avec les axes), et non deux points de la courbe. Un tracé à la main donne ici entre $1{,}2 \times 10^{-2}$ et $1{,}4 \times 10^{-2}$: deux chiffres significatifs suffisent.

À LA CALCULATRICE





12 · Courbe à T_1 (figure 2) et sa tangente à $t_1 = 60$ h, passant par A(0 ; 1,22) et B(94 ; 0)

13 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à $T_1 = 25$ °C et vérifier sa cohérence avec la valeur annoncée dans le texte introductif de la partie B.

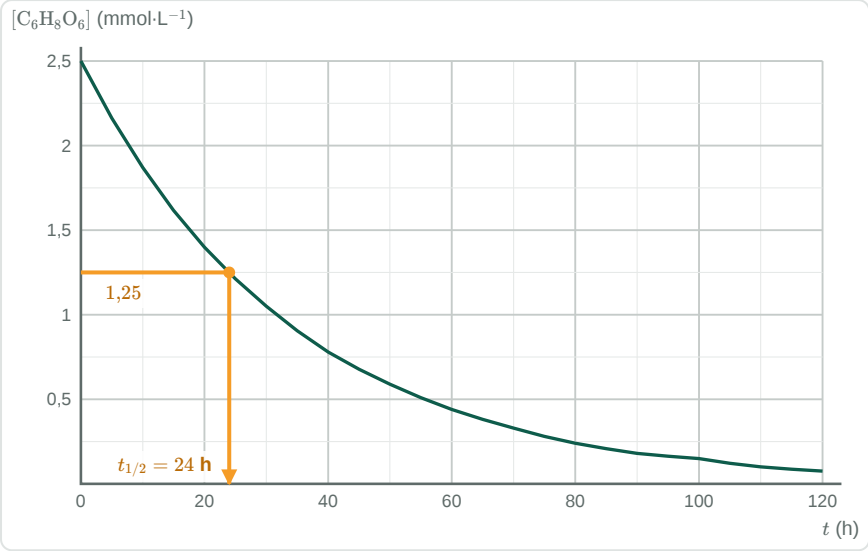
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de l'avancement final. Ici la vitamine C est entièrement consommée (sa concentration finale est nulle) : à $t_{1/2}$, sa concentration vaut la moitié de sa valeur initiale.

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6](t_{1/2}) = \frac{2{,}5}{2} = 1{,}25\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sur la courbe T_1, l'ordonnée 1,25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à l'abscisse 24 h.

$t_{1/2} = 24$ h : cohérent avec le texte, qui annonce la perte de la moitié de la vitamine C en 24 heures à température ambiante.

PIÈGE
Lire le temps à la moitié de la durée totale de l'expérience. Le temps de demi-réaction se lit à partir de la moitié de la concentration initiale, reportée sur l'axe vertical.



13 · Courbe à T_1 (figure 2) : lecture du temps de demi-réaction

14 En comparant les deux courbes de la figure 2, donner un deuxième facteur cinétique et indiquer pourquoi il est préférable de ne pas laisser le jus d'orange sur la table du petit déjeuner.

À la température $T_2 < T_1$, la concentration en vitamine C diminue moins vite : il faut environ 40 h pour qu'elle soit divisée par deux, contre 24 h à T_1. La transformation est plus lente quand la température est plus basse.

Sur la table, le jus est à température ambiante : sa vitamine C se dégrade plus vite que dans le réfrigérateur.

Le deuxième facteur cinétique est la température. Il faut conserver le jus au frais pour ralentir la dégradation de la vitamine C.

15 Justifier le fait que des taches colorées peuvent apparaître, comme l'indique la recommandation n° 1.

Données utiles $C_6H_8O_6\,(aq) + Cu^{2+}\,(aq) \longrightarrow C_6H_6O_6\,(aq) + Cu\,(s) + 2\,H^+\,(aq)$; le cuivre solide est rouge orangé

En présence d'ions Cu^{2+}, la vitamine C, qui est un réducteur, est oxydée. Les ions Cu^{2+} sont réduits en cuivre métallique $Cu\,(s)$.

Le cuivre solide formé, de couleur rouge orangé, se dépose sur la peau : il est responsable des taches colorées.

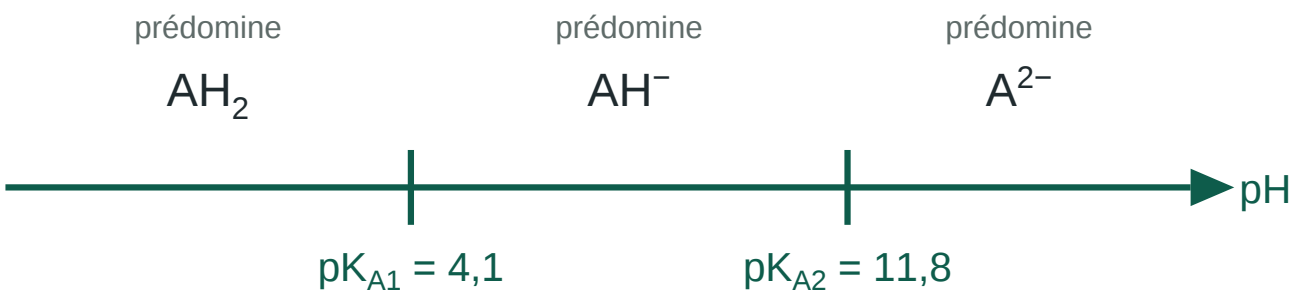
COMPRENDRE
Cette réaction consomme aussi la vitamine C : la crème se colore et perd en même temps son pouvoir antioxydant.

16 Établir le diagramme de prédominance pour les couples AH_2/AH^- et AH^-/A^{2-}.

Données utiles $pK_{A1} = 4{,}1$; $pK_{A2} = 11{,}8$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base prédomine si $pH > pK_A$.

AH_2 prédomine pour $pH < 4{,}1$; AH^- pour $4{,}1 < pH < 11{,}8$; A^{2-} pour $pH > 11{,}8$.



16 · Diagramme de prédominance de l'acide ascorbique

17 Évaluer le rapport $\frac{[AH_2]}{[AH^-]}$ pour la valeur de pH indiquée et justifier la recommandation n° 2 portant sur une valeur de pH à ne pas dépasser.

Données utiles $pH = 3{,}5$; $pK_{A1} = 4{,}1$

Pour le couple AH_2/AH^- : $pH = pK_{A1} + \log \frac{[AH^-]}{[AH_2]}$, donc

$$\frac{[AH_2]}{[AH^-]} = 10^{pK_{A1} - pH} = 10^{4{,}1 - 3{,}5} = 10^{0{,}6} = 4{,}0$$

À $pH = 3{,}5$, l'acide ascorbique AH_2 est quatre fois plus concentré que AH^- : il représente $\frac{4}{5} = 80\ \%$ de la vitamine C. Si le pH augmente, ce rapport diminue ; il vaut 1 à $pH = 4{,}1$ et AH_2 devient minoritaire au-delà.

Regard critique : AH_2 est majoritaire dès que $pH < 4{,}1$. Le seuil de 3,5 est donc plus exigeant que nécessaire, mais il garantit une forme acide nettement majoritaire.

$\frac{[AH_2]}{[AH^-]} \approx 4$ à $pH = 3{,}5$: tant que le pH ne dépasse pas 3,5, au moins 80 % de la vitamine C est sous forme AH_2.

COMPRENDRE
À ce pH, la forme A^{2-} est négligeable ($pK_{A2} = 11{,}8$) : seules AH_2 et AH^- comptent, d'où la proportion $4/(4+1)$.

À LA CALCULATRICE

