La vitamine C sans sucre

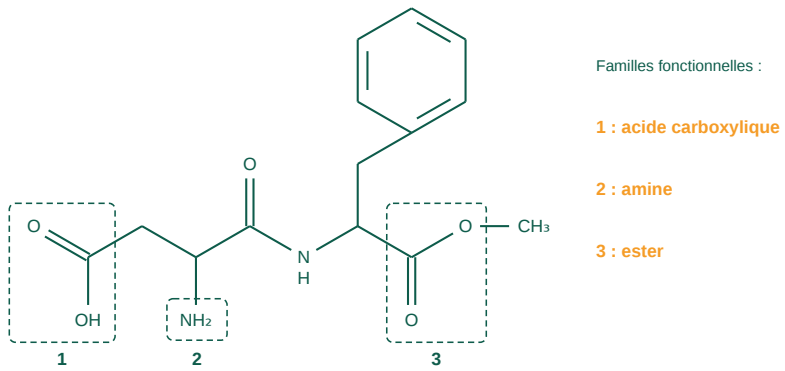
Bac 2022 Amérique du Nord Jour 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

A.1 Nommer la famille fonctionnelle correspondant à chacun des trois groupes caractéristiques entourés dans l'annexe.

- Groupe 1 ($-COOH$, groupe carboxyle) : famille des acides carboxyliques.
- Groupe 2 ($-NH_2$, groupe amino) : famille des amines.
- Groupe 3 ($-COO-C$, groupe ester) : famille des esters.

1 : acide carboxylique ; 2 : amine ; 3 : ester

PIÈGE
Le groupe 3 n'est pas un acide carboxylique : l'oxygène simplement lié porte un groupe CH_3 et non un H. La question demande la famille, pas le nom du groupe (carboxyle, amino).



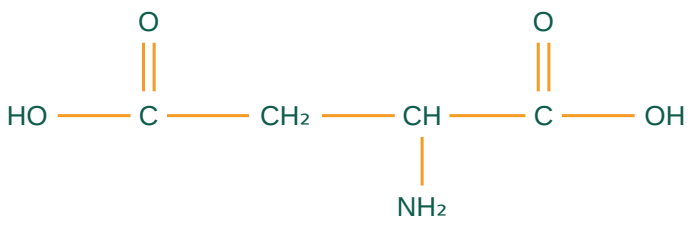
A.1 · Annexe complétée : les trois familles fonctionnelles

A.2 Représenter la formule semi-développée de l'acide aspartique.

Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de ligne brisée est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. La chaîne compte quatre atomes de carbone : deux groupes carboxyle aux extrémités, un groupe CH_2 et un groupe CH qui porte NH_2.

$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, formule brute $C_4H_7O_4N$ (schéma ci-dessous)

MÉTHODE
Dans une formule semi-développée, les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas dessinées : on écrit CH_2, NH_2, OH. Vérifier ensuite que chaque carbone a bien quatre liaisons.



A.2 · Formule semi-développée de l'acide aspartique

A.3 À l'aide de la table des nombres d'onde, identifier le spectre infrarouge de l'aspartame. Justifier.

Données utiles C=O ester : 1700 – 1740 cm^{-1} ; C=O acide carboxylique : 1680 – 1710 cm^{-1} ; C=O amide : 1650 – 1700 cm^{-1}

Les deux molécules possèdent des groupes carboxyle et amino ; seul l'aspartame possède en plus un groupe ester et un groupe amide.

Le spectre 2 présente une bande forte vers 1740 cm^{-1} : elle est dans le domaine de la liaison C=O d'un ester (1700 – 1740 cm^{-1}) et hors du domaine de la liaison C=O d'un acide carboxylique (1680 – 1710 cm^{-1}).

Dans le spectre 1, la bande C=O de plus grand nombre d'onde se situe vers 1690 cm^{-1} (acide carboxylique) : il n'y a pas de bande attribuable à un ester.

Le spectre 2 est celui de l'aspartame ; le spectre 1 est celui de l'acide aspartique.

MÉTHODE
Pour départager deux spectres, chercher une liaison présente dans une seule des deux molécules, puis la bande correspondante. Ici la zone 2500 – 3500 cm^{-1} (O–H, N–H) est commune : elle ne permet pas de conclure.

B.1 Déterminer le volume de réactif (B) liquide à prélever dans le protocole 1.

Données utiles $n_B = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol ; $M(B) = 108\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_B = 1{,}04\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

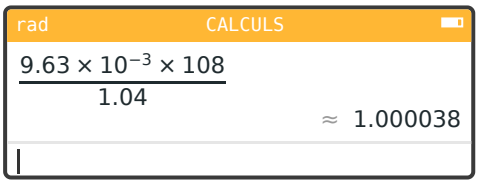
Masse à prélever : $m_B = n_B \times M(B)$; volume : $V_B = \dfrac{m_B}{\rho_B}$, donc

$$V_B = \frac{n_B \times M(B)}{\rho_B} = \frac{9{,}63 \times 10^{-3} \times 108}{1{,}04}$$

$V_B = 1{,}00\ \text{mL}$

COMPRENDRE
Les trois données ont trois chiffres significatifs : le résultat aussi, d'où 1,00 mL et non 1 mL. Les unités sont cohérentes : des g divisés par des $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ donnent des mL.

À LA CALCULATRICE



B.2 Déterminer la valeur du rendement η_1 de la synthèse avec le protocole 1.

Données utiles $m_A = 3{,}00$ g ; $n_B = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol ; $m_C = 4{,}12$ g ; $M(A) = 267\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 447\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quantité de A : $n_A = \dfrac{m_A}{M(A)} = \dfrac{3{,}00}{267} = 1{,}12 \times 10^{-2}$ mol.

Les nombres stœchiométriques de A et B valent 1 et $n_B < n_A$: B est le réactif limitant, donc $n_{C,\text{max}} = n_B = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol.

Masse maximale de C : $m_{C,\text{max}} = n_B \times M(C) = 9{,}63 \times 10^{-3} \times 447 = 4{,}30$ g.

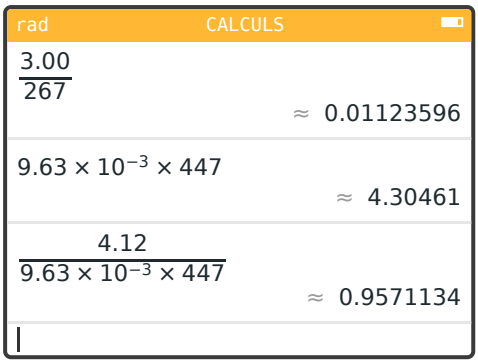
$$\eta_1 = \frac{m_C}{m_{C,\text{max}}} = \frac{4{,}12}{9{,}63 \times 10^{-3} \times 447}$$

$\eta_1 = 0{,}957$, soit $\eta_1 = 95{,}7\ \%$

PIÈGE
Calculer le rendement à partir de A sans chercher le réactif limitant : on trouverait 82 %, valeur fausse. Le rendement se rapporte toujours au réactif limitant, ici B.

MÉTHODE
Contrôle avec le protocole 2 : $n_A = 2{,}57 \div 267 = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol $= n_B$, et $3{,}44 \div 4{,}30 = 0{,}80$. On retrouve les 80 % du tableau.

À LA CALCULATRICE



B.3 Expliquer pourquoi le rendement du protocole 1 est supérieur à celui du protocole 2. Proposer un autre protocole pour améliorer ce rendement.

Données utiles protocole 1 : $n_A = 1{,}12 \times 10^{-2}$ mol (B.2) ; protocole 2 : $n_A = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol ; $n_B = 9{,}63 \times 10^{-3}$ mol dans les deux cas

Dans le protocole 2, $n_A = n_B$: le mélange est stœchiométrique et le rendement n'est que de 80 %, la transformation n'est donc pas totale.

Dans le protocole 1, la quantité de B est la même mais le réactif A est introduit en excès. Cet excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de C : l'avancement final se rapproche de l'avancement maximal et le rendement augmente (95,7 % contre 80 %).

Le réactif A est en excès dans le protocole 1. Autre protocole : éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation (ou introduire B en large excès).

COMPRENDRE
Retirer un produit empêche la réaction inverse de se faire : le système évolue dans le sens direct tant qu'il reste du réactif limitant. Ajouter un catalyseur accélère la transformation sans améliorer ce rendement.

B.4 En exploitant le tableau, identifier le rôle joué par le palladium sur carbone. Justifier.

Les protocoles 2 et 3 utilisent les mêmes quantités de réactifs à la même température et donnent la même masse de C (3,44 g), donc le même rendement (80 %).

Avec le palladium sur carbone, ce résultat est obtenu en 1 h ; sans lui, il faut 2 h. Le palladium sur carbone diminue la durée de la transformation sans modifier l'état final, et il ne figure pas dans l'équation de la réaction.

Le palladium sur carbone est un catalyseur.

MÉTHODE
Pour identifier le rôle d'un paramètre, comparer deux expériences qui ne diffèrent que par ce paramètre : ici les protocoles 2 et 3, et non le protocole 1 dont la masse de A est différente.

C.1 Choisir, parmi les trois propositions, la valeur de la concentration c en quantité de matière apportée d'acide ascorbique. Justifier.

Données utiles $m = 0{,}50$ g ; $V = 200{,}0$ mL ; $M(\mathrm{C_6H_8O_6}) = 176\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{0{,}50}{176 \times 200{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Proposition b : $c = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Laisser le volume en mL donne $1{,}4 \times 10^{-5}$ (proposition a) ; oublier la masse molaire donne $2{,}5$ (proposition c, qui est en fait une concentration en masse en $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.50}{176 \times 0.2000} \approx 0.01420455$$

C.2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide ascorbique et l'eau.

L'acide ascorbique est un acide faible : il cède un ion H^+ à l'eau et la transformation est limitée (double flèche).

$$C_6H_8O_6\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_6H_7O_6^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

C.3 Montrer qu'à l'équilibre $K_A = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}^2}{(c - [H_3O^+]_{éq}) \times c^\circ}$.

Par définition, pour le couple $C_6H_8O_6$ / $C_6H_7O_6^-$:

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

D'après l'équation (C.2), il se forme autant d'ions ascorbate que d'ions oxonium : $[C_6H_7O_6^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$.

Conservation de la matière : l'acide apporté est soit resté sous forme acide, soit transformé en ion ascorbate, donc $[C_6H_8O_6]_{éq} = c - [C_6H_7O_6^-]_{éq} = c - [H_3O^+]_{éq}$.

En remplaçant dans l'expression de K_A :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{(c - [H_3O^+]_{éq}) \times c^\circ}$$

MÉTHODE
Un tableau d'avancement en concentrations donne le même résultat : à l'équilibre, $c - x$ pour l'acide, x pour l'ion ascorbate et pour H_3O^+, avec $x = [H_3O^+]_{éq}$.

C.4 Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A puis le pK_A du couple acide ascorbique / ion ascorbate.

Données utiles $pH = 2{,}9$; $c = 1{,}4 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (C.1) ; $c^\circ = 1$ mol · L^{-1}

$$[H_3O^+]_{éq} = c^\circ \times 10^{-pH} = 10^{-2{,}9} = 1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_A = \frac{(10^{-2{,}9})^2}{(1{,}4 \times 10^{-2} - 10^{-2{,}9}) \times 1} = 1{,}2 \times 10^{-4}$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log(1{,}2 \times 10^{-4}) = 3{,}9$$

$K_A = 1{,}2 \times 10^{-4}$ et $pK_A = 3{,}9$

PIÈGE
Négliger $[H_3O^+]_{éq}$ devant c au dénominateur n'est pas demandé ici : la formule de C.3 se calcule telle quelle. K_A n'a pas d'unité.

COMPRENDRE
Le pH est donné au dixième : deux chiffres significatifs pour K_A et une décimale pour le pK_A suffisent. Garder la valeur non arrondie de $10^{-2{,}9}$ dans la calculatrice pour le calcul.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$10^{-2.9} \approx 0.001258925$$

$$\frac{(10^{-2.9})^2}{1.4 \times 10^{-2} - 10^{-2.9}} \approx 1.243924 \times 10^{-4}$$

$$-\log\left(\frac{(10^{-2.9})^2}{1.4 \times 10^{-2} - 10^{-2.9}}\right) \approx 3.905206$$

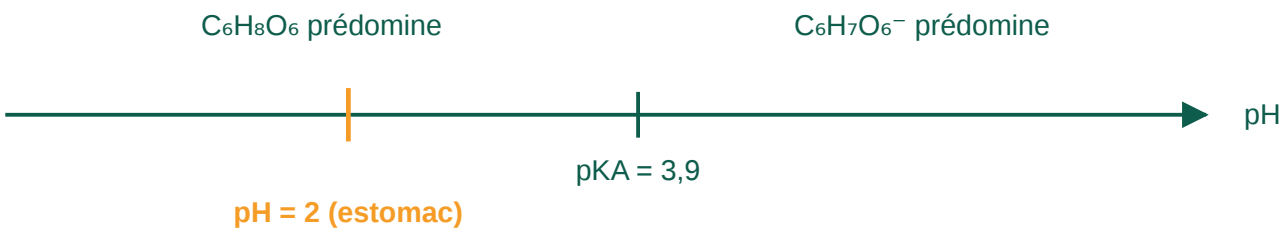
C.5 Représenter le diagramme de prédominance du couple acide ascorbique / ion ascorbate et en déduire la forme majoritaire dans l'estomac, où le pH vaut environ 2.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 3{,}9$ (C.4)

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme acide $\mathrm{C_6H_8O_6}$ prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, c'est la forme basique $\mathrm{C_6H_7O_6^-}$ (diagramme ci-dessous).

Dans l'estomac, $\mathrm{pH} \approx 2 < \mathrm{p}K_A = 3{,}9$.

Dans l'estomac, la forme majoritaire est l'acide ascorbique $\mathrm{C_6H_8O_6}$.



C.5 · Diagramme de prédominance du couple acide ascorbique / ion ascorbate

C.6 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide ascorbique (acide du couple $\mathrm{C_6H_8O_6}$ / $\mathrm{C_6H_7O_6^-}$) réagit avec l'ion hydroxyde (base du couple $\mathrm{H_2O}$ / $\mathrm{HO^-}$). La réaction support d'un titrage est totale : flèche simple.

$$\mathrm{C_6H_8O_6\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_6H_7O_6^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

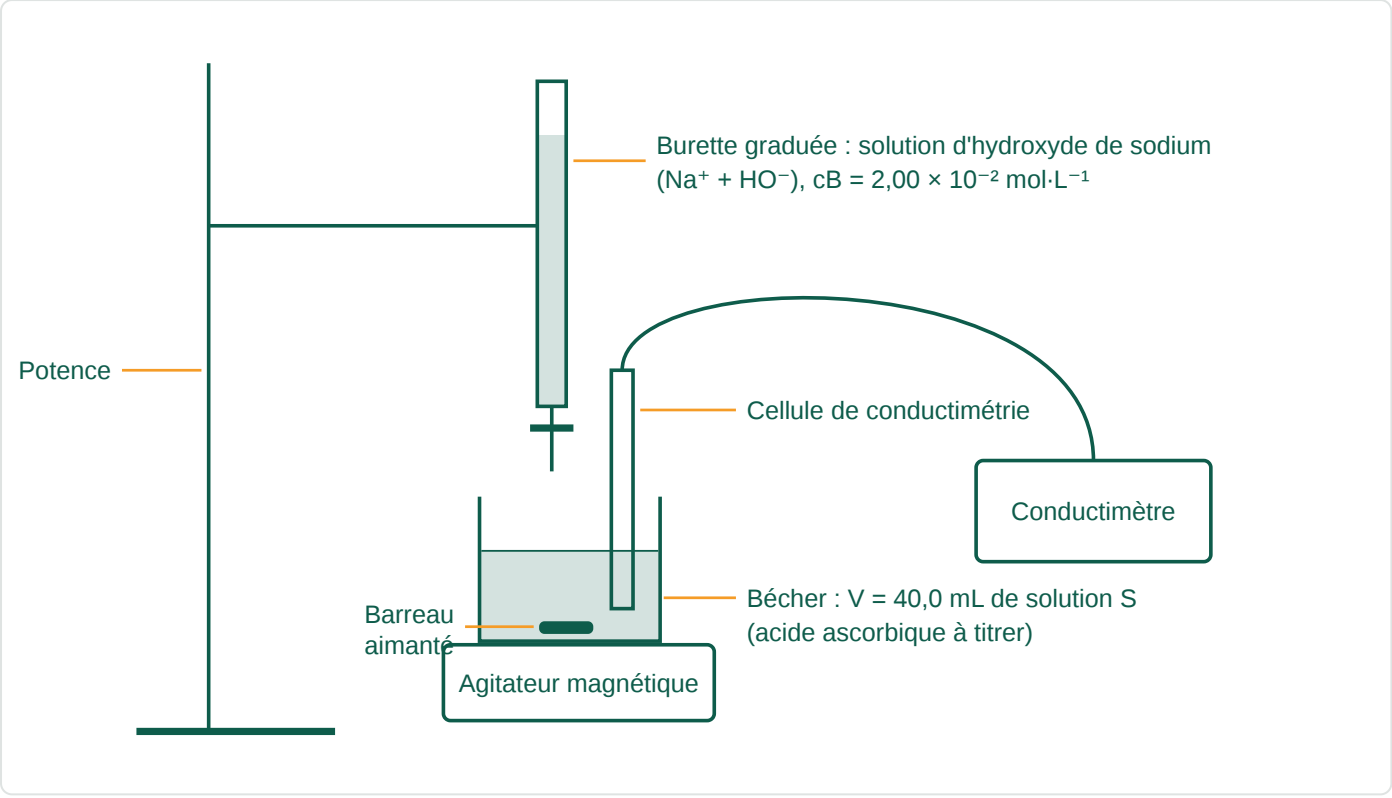
PIÈGE
L'ion sodium $\mathrm{Na^+}$ est spectateur : il n'apparaît pas dans l'équation, mais il compte dans la conductivité (C.8).

C.7 Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental du titrage.

Le schéma doit faire apparaître :

- la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium, $c_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$;
- le bécher contenant la solution titrée : $V = 40{,}0$ mL de solution S ;
- l'agitateur magnétique et le barreau aimanté ;
- la cellule de conductimétrie plongée dans la solution et reliée au conductimètre.

Schéma légendé ci-dessous.



C.7 · Dispositif du titrage conductimétrique

C.8 Interpréter qualitativement l'évolution de la pente de la courbe de titrage.

Données utiles λ° en $\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $C_6H_7O_6^-$: 3,42 ; Na^+ : 5,01 ; HO^- : 19,9

Avant l'équivalence, les ions HO^- versés sont entièrement consommés. Chaque ajout apporte des ions Na^+ et forme autant d'ions $C_6H_7O_6^-$: la quantité d'ions augmente, la conductivité augmente, avec une pente faible car ces deux ions conduisent peu.

Après l'équivalence, il n'y a plus d'acide ascorbique : les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent. L'ion HO^- a une conductivité ionique molaire bien plus grande que celle de l'ion ascorbate ($19{,}9 > 3{,}42$) : la conductivité augmente plus vite.

La pente est positive et faible avant l'équivalence, puis plus forte après : la rupture de pente repère l'équivalence.

COMPRENDRE
La conductivité initiale n'est pas nulle : le comprimé contient aussi de l'ascorbate de sodium, qui apporte des ions Na^+ et $C_6H_7O_6^-$ dès le départ. L'acide ascorbique, molécule non chargée, ne conduit pas.

C.9 Déterminer la concentration en quantité de matière d'acide ascorbique de la solution titrée.

Données utiles $c_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V = 40{,}0$ mL ; courbe de titrage

On trace les deux droites qui modélisent la courbe avant et après la rupture de pente : leur point d'intersection donne le volume à l'équivalence, $V_E = 8{,}2$ mL.

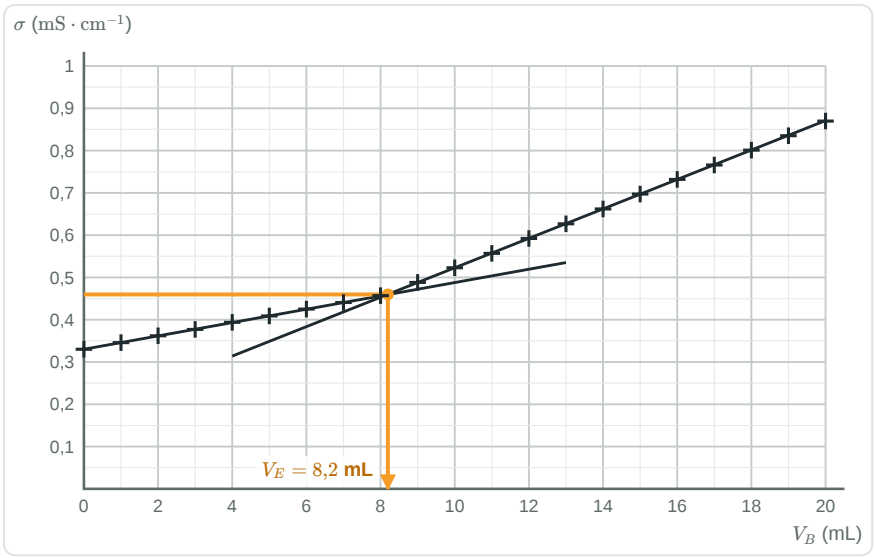
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (C.6) : $n(C_6H_8O_6)_{\text{titré}} = n(HO^-)_{\text{versé}}$, soit $c_A \times V = c_B \times V_E$.

$$c_A = \frac{c_B \times V_E}{V} = \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 8{,}2}{40{,}0}$$

$c_A = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Lire V_E sur le premier point qui s'écarte (8 ou 9 mL) : l'équivalence est à l'intersection des deux droites, tracées à la règle en s'appuyant sur les points éloignés de la rupture.

COMPRENDRE
Le rapport V_E/V est sans unité : inutile de convertir les volumes en litres. La lecture graphique limite le résultat à deux chiffres significatifs.



C.9 · Courbe de titrage du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.00 \times 10^{-2} \times 8.2}{40.0} \approx 0.0041$$

C.10 En déduire la valeur de la masse m d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

Données utiles $c_A = 4{,}1 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} (C.9) ; $V_0 = 250{,}0$ mL ; $M = 176$ g · mol^{-1}

Le comprimé entier a été dissous dans le volume V_0 de solution S, de concentration c_A : $n = c_A \times V_0$ et $m = n \times M$.

$$m = c_A \times V_0 \times M = 4{,}1 \times 10^{-3} \times 250{,}0 \times 10^{-3} \times 176$$

$m = 0{,}1804$ g $\approx 0{,}18$ g

PIÈGE
Utiliser le volume prélevé $V = 40{,}0$ mL au lieu de $V_0 = 250{,}0$ mL : on obtiendrait la masse d'acide dans la prise d'essai (0,029 g), pas dans le comprimé.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$4.1 \times 10^{-3} \times 0.2500 \times 176 \approx 0.1804$$

C.11 Écrire la masse trouvée avec un nombre adapté de chiffres significatifs, sachant que $u(m) = 0{,}01$ g.

Données utiles $m = 0{,}1804$ g (C.10) ; $u(m) = 0{,}01$ g

L'incertitude-type porte sur le centième de gramme : le dernier chiffre écrit pour m doit être celui des centièmes.

$m = 0{,}18$ g avec $u(m) = 0{,}01$ g

MÉTHODE
Le résultat d'une mesure s'arrondit au même rang décimal que son incertitude-type : écrire 0,1804 g laisserait croire à une précision au dixième de milligramme.

C.12 Comparer la valeur mesurée à la valeur de référence en calculant le rapport $\frac{|m - m_{\text{réf}}|}{u(m)}$ et commenter.

Données utiles $m = 0{,}18$ g (C.11) ; $m_{\text{réf}} = 200{,}00$ mg $= 0{,}200$ g ; $u(m) = 0{,}01$ g

$$\frac{|m - m_{\text{réf}}|}{u(m)} = \frac{|0{,}18 - 0{,}200|}{0{,}01} = 2$$

L'écart entre la valeur mesurée et la valeur de référence vaut deux incertitudes-types. On considère qu'une mesure est compatible avec la référence tant que ce rapport ne dépasse pas 2 : la mesure est donc compatible avec l'indication du fabricant, mais à la limite.

Rapport égal à 2 : la masse mesurée (0,18 g) est compatible, de justesse, avec les 200 mg annoncés.

COMPRENDRE

Le résultat dépend de la lecture de V_E : avec 8,5 mL on trouverait 0,19 g et un rapport de 1. Une valeur mesurée un peu faible peut venir d'une dissolution incomplète du comprimé.

À LA CALCULATRICE

