

EXERCICE 1 COMMUN À TOUS LES CANDIDATS**LA VITAMINE C SANS SUCRE (10 POINTS)**

La vitamine C, ou acide ascorbique, joue un rôle essentiel dans le métabolisme, dans la lutte contre les affections virales ou bactériennes, l'assimilation du fer... Elle ne peut pas être produite par l'organisme, mais on la trouve dans de nombreux aliments (fruits, légumes, œufs, beurre, etc.) dans des quantités variables. Dans le commerce, on trouve de l'acide ascorbique sous forme de comprimés contenant de l'aspartame. L'aspartame, édulcorant de synthèse, est choisi pour son haut pouvoir sucrant et sa faible teneur en calories.

Formule topologique de l'aspartame :

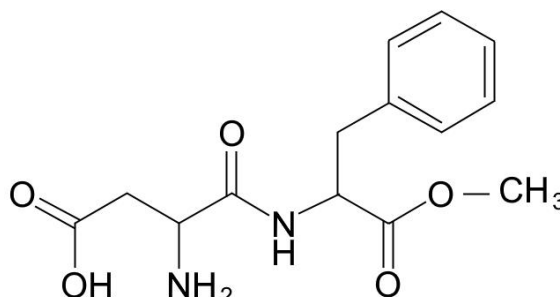
**Donnée :**

Table des nombres d'onde de vibrations de valence de quelques liaisons

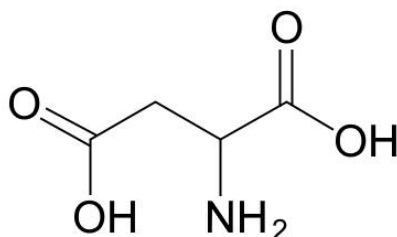
Liaison	Famille chimique	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	Intensité
O-H libre	Alcool libre	3580 - 3670	F
O-H lié	Alcool lié	3200 - 3400	F
N-H	Amine primaire	3100 - 3500 (2 bandes)	m
N-H	Amine secondaire	3100 - 3500	m
N-H	Amide	3100 - 3500 (1 bande amide II et 2 bandes amines I)	F
= C _{tri} -H	Alcène	3000 - 3100	m
= C _{tri} -H	Aromatique	3030 - 3080	m
= C _{tri} -H	Aldéhyde	2700 - 2900	m
O-H	Acide carboxylique	2500 - 3200	F
C _{tri} = O	Aldéhyde et cétone	1650 - 1730	F
C _{tri} = O	Acide carboxylique	1680 - 1710	F
C _{tri} = O	Ester	1700 - 1740	F
C _{tri} = O	Amide	1650 - 1700	F
C _{tri} = C _{tri}	Alcène	1000 - 1250	m
C _{tri} = C _{tri}	Aromatique	1600 à 1450 (3 à 4 bandes)	m
N-H	Amine ou amide	1560 - 1640	F ou m
C _{tét} -H	Alcane	1000 - 1250	F
C _{tét} -O	Alcool	1050 - 1450	F
C _{tét} -N	Amine	1000 - 1400	

F : fort ; m : moyen ; f : faible

A. La molécule d'aspartame et un précurseur de sa synthèse, l'acide aspartique

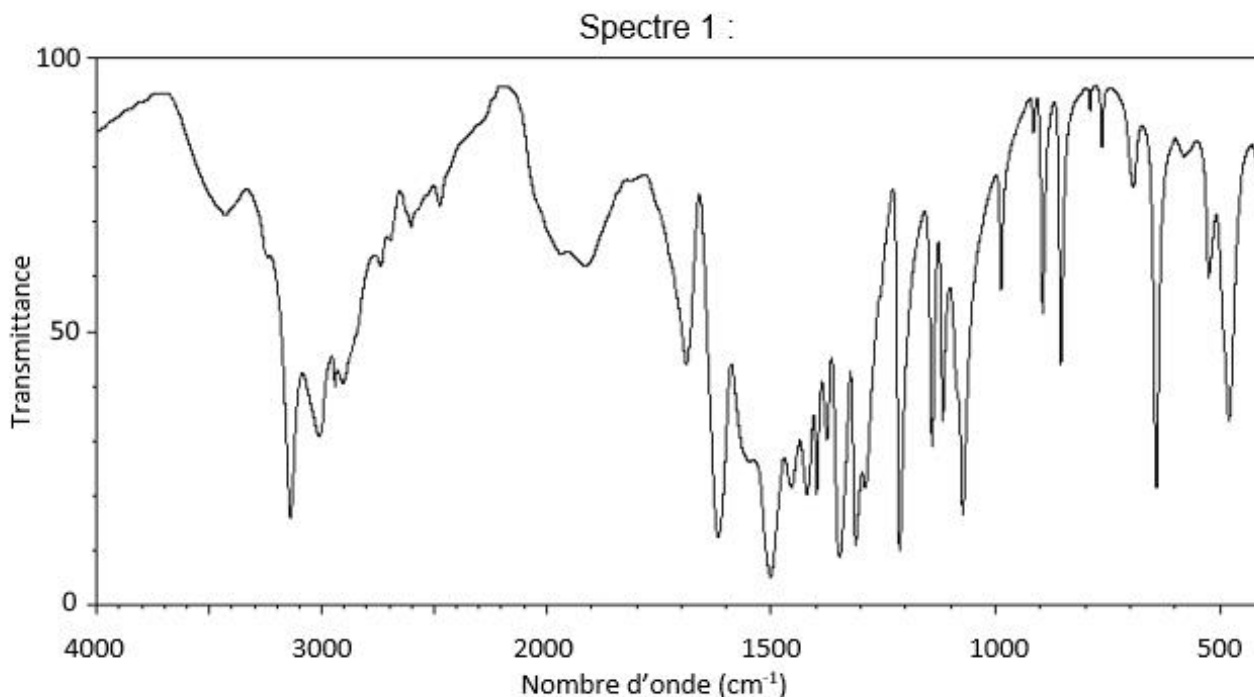
A.1. Dans le tableau en **annexe à rendre avec la copie (page 19/19)**, trois groupes caractéristiques présents dans l'aspartame sont entourés. Nommer la famille fonctionnelle correspondant à chaque groupe caractéristique.

L'aspartame peut être synthétisé en laboratoire à partir de l'acide aspartique dont la formule topologique est donnée ci-dessous :

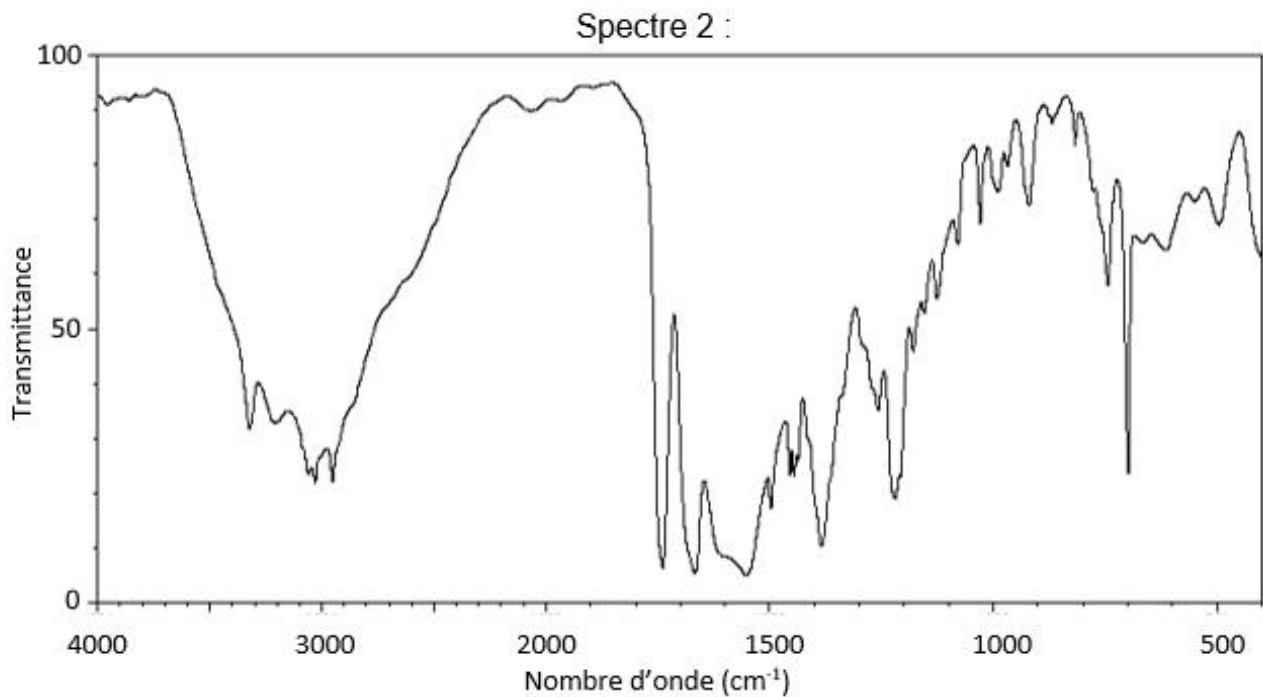


A.2. Représenter la formule semi-développée de l'acide aspartique.

Les spectres, obtenus par spectroscopie infrarouge, de l'aspartame et de l'acide aspartique sont présentés ci-après :



Exercice 1 (obligatoire)

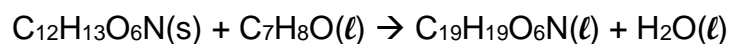


D'après https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

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

B. Une étape de la synthèse de l'aspartame

La synthèse de l'aspartame nécessite une dizaine d'étapes. Une des premières étapes, consiste à transformer l'espèce chimique (A) pour former l'espèce chimique (C) :



(A) (B) (C)

Plusieurs protocoles effectués à la même température sont envisagés. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Protocole	Masse de réactif A (g)	Quantité de matière du réactif B (mol)	Masse de produit C (g)	Rendement η (%)	Durée (h)	En présence de palladium sur carbone
1	3,00	$9,63 \times 10^{-3}$	4,12	?	1	oui
2	2,57	$9,63 \times 10^{-3}$	3,44	80	1	oui
3	2,57	$9,63 \times 10^{-3}$	3,44	80	2	non

Exercice 1 (obligatoire)

Données :

- masses molaires moléculaires des espèces chimiques A, B et C :

$$M(A) = 267 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M(B) = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M(C) = 447 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- masse volumique de l'espèce chimique B : $\rho_B = 1,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- B.1.** Déterminer le volume de réactif (B) liquide à prélever dans le protocole 1.
- B.2.** Déterminer la valeur du rendement η_1 de la synthèse avec le protocole 1.
- B.3.** Expliquer pourquoi la valeur du rendement du protocole 1 est supérieure à celle du protocole 2. Proposer un autre protocole pour améliorer ce rendement.
- B.4.** En exploitant les informations du tableau précédent, identifier le rôle joué par le palladium sur carbone. Justifier.

C. L'acide ascorbique

L'acide ascorbique est un acide faible de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

On dissout un comprimé de 0,50 g d'acide ascorbique dans l'eau. Le volume de la solution obtenue est de 200,0 mL.

Données :

- masse molaire de l'acide ascorbique $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- conductivités ioniques molaires :

Ion	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	Na^+	HO^-
λ° en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	3,42	5,01	19,9

- C.1.** Choisir, parmi les trois propositions suivantes, la valeur de la concentration c en quantité de matière apportée d'acide ascorbique en justifiant la réponse :
- a. $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ b. $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c. $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C.2.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation prenant place entre l'acide ascorbique et l'eau.

Exercice 1 (obligatoire)

La valeur du pH à l'équilibre de la solution obtenue en dissolvant le comprimé est de 2,9.

C.3. Montrer qu'à l'équilibre, la constante d'acidité K_A peut s'écrire :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{(c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}) \times c^\circ}$$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration standard et c la concentration en quantité de matière apportée d'acide ascorbique.

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

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

Le fabricant fournit les informations suivantes :

Ce que contient LAROSCORBINE 500 mg SANS SUCRE, comprimé à croquer édulcoré à l'aspartame

- Pour un comprimé à croquer, les substances actives sont :

Vitamine C	500,00 mg
Sous forme d'acide ascorbique	200,00 mg
Sous forme d'ascorbate de sodium	337,40 mg

On souhaite vérifier l'information concernant la masse d'acide ascorbique présent dans un comprimé.

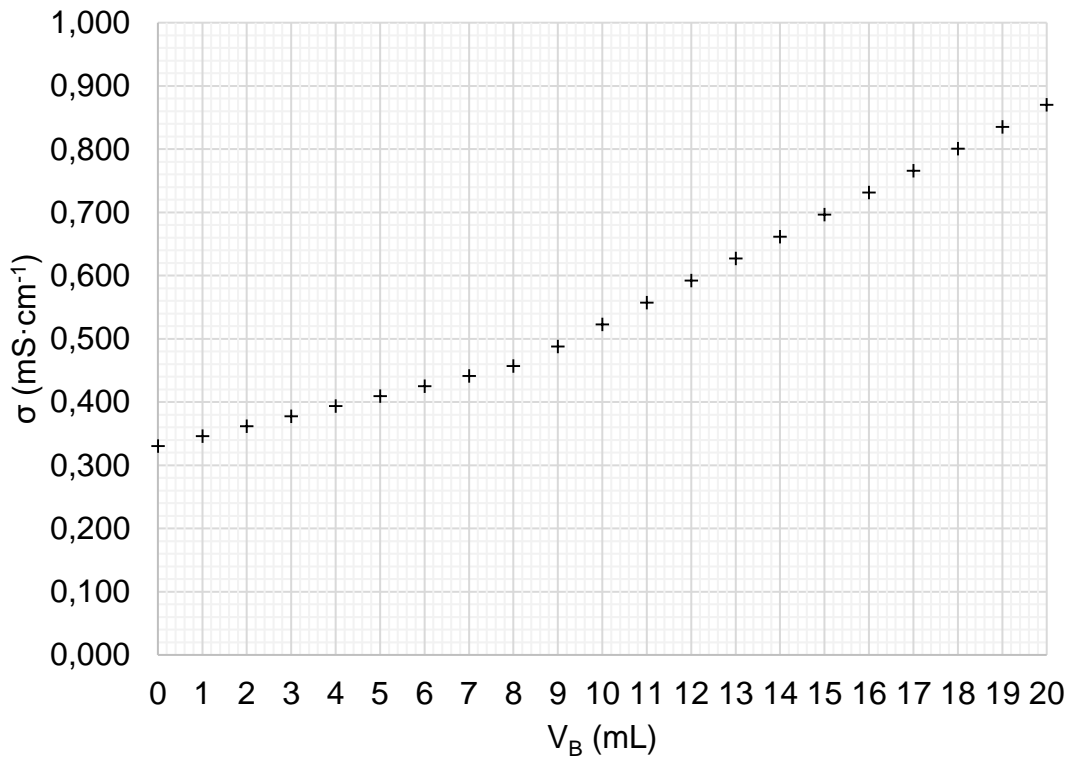
On dissout un comprimé de vitamine C dans l'eau distillée pour obtenir une solution S de volume V_0 égal à 250,0 mL. On prélève un volume $V = 40,0 \text{ mL}$ de cette solution S que l'on titre par un suivi conductimétrique avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $c_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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

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

Exercice 1 (obligatoire)

La courbe ci-dessous, obtenue lors du titrage, représente l'évolution de la conductivité σ du milieu réactionnel en fonction du volume d'hydroxyde de sodium V_B versé : σ en $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.



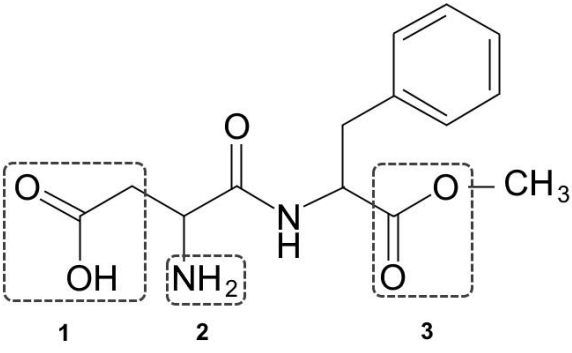
- C.8.** Interpréter qualitativement l'évolution de la pente de la courbe de titrage.
- C.9.** Déterminer la concentration en quantité de matière d'acide ascorbique de la solution titrée.
- C.10.** En déduire la valeur de la masse m d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

On estime l'incertitude-type associée à cette mesure à $u(m) = 0,01 \text{ g}$.

- C.11.** Écrire la masse trouvée à la question précédente avec un nombre adapté de chiffres significatifs.
- C.12.** Comparer la valeur mesurée à la valeur de référence en calculant le rapport $\frac{|m - m_{\text{réf}}|}{u(m)}$ et commenter.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Exercice 1 – Question A.1.

<p>Formule topologique de l'aspartame :</p> 	<p>Familles fonctionnelles :</p> <p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>
---	---

Exercice A – Question B.1.

Schéma 1

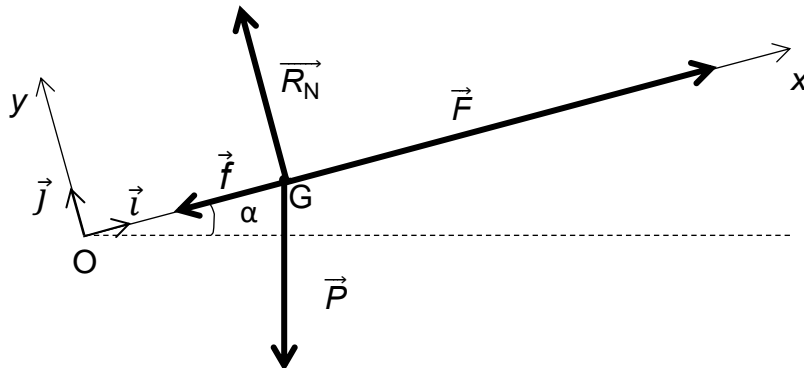
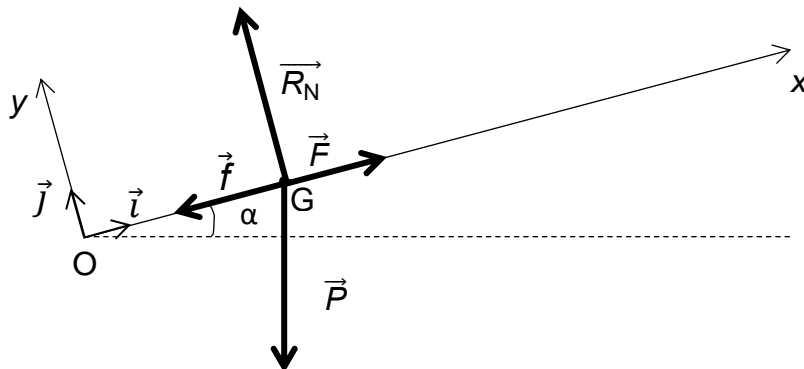


Schéma 2



Exo 1 vitamine C

- A1) 1. Acide carboxylique $\text{Ar}) \text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$
 2. Amine
 3. Ester

A3) ce qui différencie l'aspartame de l'acide aspartique: Fonction ester supplémentaire dans l'aspartame
 La bande ester $\text{C}=\text{O}$ [1700-1740] est plus fortement marquée sur le spectre 2

Aspartame = spectre 2

B1) $\rho = \frac{m}{V}$ $V_B = \frac{m_B}{\rho_B} = \frac{n_B \times M_B}{\rho_B} = \frac{9,63 \cdot 10^{-3} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 1,00 \text{ mL}$ (3CS)

B2) rendement: $\eta = \frac{n(\text{produit obtenu})}{n(\text{produit obtenu si réaction totale})}$

$n(\text{produit obtenu}) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{4,12 \text{ g}}{447 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

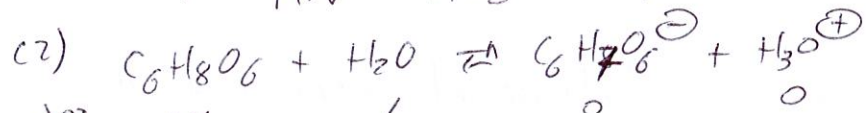
$n(\text{produit réaction totale}) = x_{\text{max}} = n(\text{réactif limitant}) = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 proportion stoechiométrique $\frac{0,011 \text{ mol}}{267} = \frac{3,20}{267} = \frac{n(A)}{1} > \frac{n(B)}{1} = 9,63 \cdot 10^{-3} = x_{\text{max}}$
 B est limitant

on en déduit $\eta = \frac{9,22 \cdot 10^{-3}}{9,63 \cdot 10^{-3}} = 95,7\%$ (3CS)

B3) La quantité de réactif A est plus importante dans le protocole 1
 on peut aussi augmenter la température éliminer l'eau (l'un des produits)

B4) Le palladium permet de diminuer la durée de réaction pour déplacer l'équilibre
 Il n'intervient pas dans l'équation-bilan.
 C'est donc un catalyseur

C1) $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,50 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2CS) réponse b.



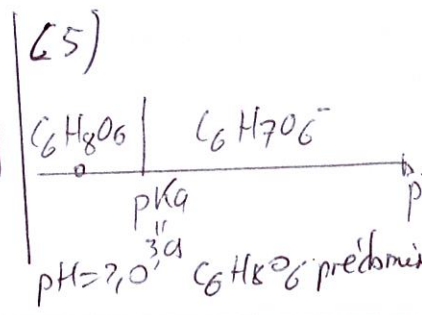
$\left\{ \begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{x_f}{V} \\ [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-] &= \frac{x_f}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] &= \frac{c_v - x_f}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned} \right.$

$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$

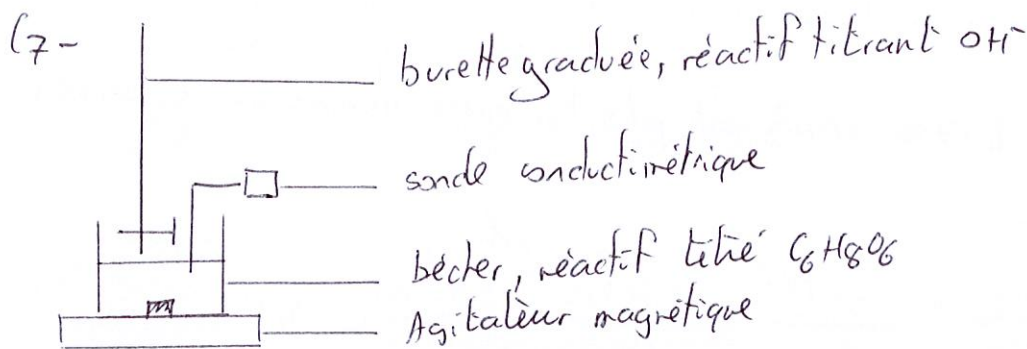
C4) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$K_a = \frac{(10^{-2,9})^2}{[1,4 \cdot 10^{-2} - 10^{-2,9}]} = [1,2 \cdot 10^{-4}]$

$\text{p}K_a = -\log K_a = 3,9$



C6 - Hydroxyde OH^- on dose $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ couples $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O}$

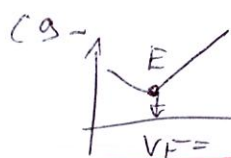


C8 - La conductivité dépend de la concentration des ions.

Avant équivalence : $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ et Na^+ (du titrant) présent.

Après équivalence : $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ et Na^+ et OH^- (qui n'est plus consommé)

différence : OH^- augmente \oplus fortement la conductivité après équivalence



c.9 - 1) A l'équivalence : $\frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1}$

2)
$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} = \frac{2,0215^2 \times 8,5 \cdot 10^{-3}}{40,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3)
$$\frac{m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)} = C_B \times V_E$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = C_B \times V_E \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 2,02 \cdot 10^{-2} \times 8,5 \cdot 10^{-3} \times 176 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$n = C \cdot V$$

$$n = 4,25 \cdot 10^{-3} \times 2500$$

$$n = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 1,06 \cdot 10^{-3} \times 176$$

$$m = 187 \text{ mg}$$

dans un comprimé.

$$m = \frac{2500 \text{ mL}}{40,0 \text{ mL}} \times 3,0 \cdot 10^{-2} = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

↑ proportion dosé

c.11 - $m = 0,187 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ écart au centième soit $m = 0,19 \pm 0,01 \text{ g}$ (2CS)

c.12 - $\left| \frac{m - m_{\text{ref}}}{u(m)} \right| = \left| \frac{0,19 - 0,20}{0,01} \right| = 1$

$$|m - m_{\text{ref}}| = |u(m)|$$

la différence entre référence et l'expérience est de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesure.

cette différence s'explique donc par l'erreur de mesure réalisée pendant l'expérience