

CHIMIE

Durée : 2 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Ce sujet est constitué de 4 parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

La vitamine C

La vitamine C (de formule $C_6H_8O_6$) est aussi appelée acide ascorbique. On la note $AsCH_2$ par la suite.

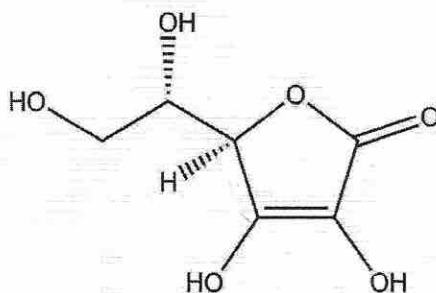
Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Conversion température °C en K : $T(K) = 273 + \theta(^{\circ}C)$

1. Étude structurale de la vitamine C

La réactivité des molécules biologiquement actives étant étroitement liée à leur structure tridimensionnelle, on se propose d'étudier la stéréochimie de la vitamine C ou plus précisément de l'acide L-(+)-ascorbique, représenté ci-dessous :



- 1.1. Recopier cette formule sur la copie et entourer les carbones stéréogènes (carbones asymétriques) présents dans la molécule tout en déterminant leur descripteur stéréochimique (*R* ou *S*). Donner le descripteur stéréochimique (*Z* ou *E*) de la double liaison carbone – carbone. Les réponses seront soigneusement justifiées.
- 1.2. Dédire de l'analyse précédente le nombre de stéréoisomères de configuration (autres que celui déjà dessiné) que possède la vitamine C. Préciser le raisonnement suivi.
- 1.3. Indiquer la signification du caractère « (+) » dans le nom de la molécule.

2. Synthèse de la vitamine C (documents 1 et 2)

La vitamine C a été isolée et identifiée en 1931 par Albert Szent-Gyorgyi. Elle a été indépendamment synthétisée à partir du D-glucose par le chimiste polonais Reichstein en 1933 et par le groupe britannique de Haworth en 1934. La synthèse élaborée par Reichstein est à la base d'une production annuelle de plus de 80 000 tonnes. Les principales étapes de cette synthèse sont présentées dans le **document 1** page 4.

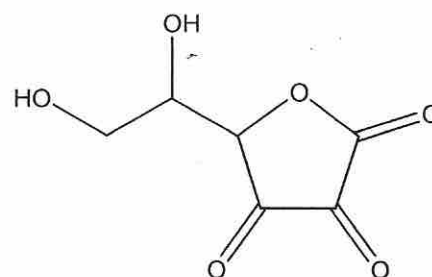
- 2.1. Représenter le D-glucose en représentation de Cram. Préciser la signification de la lettre « D » dans le nom de la molécule.
- 2.2. Donner le nom de la réaction effectuée lors de l'étape 1.
- 2.3. Indiquer l'intérêt de l'utilisation d'un procédé biochimique de fermentation bactérienne pour la transformation du D-sorbitol en L-sorbose lors de l'étape 2.
- 2.4. L'étape 3 commence par la cyclisation du L-sorbose en L-sorbofuranose en milieu acide.
 - 2.4.1. Rappeler le mécanisme de l'hémiacétalisation en milieu acide en utilisant l'exemple de la réaction de la propanone et de l'éthanol.
 - 2.4.2. En déduire la structure du L-sorbofuranose, conduisant à l'obtention du composé **A**, dont on donnera une représentation de Haworth.
 - 2.4.3. Un autre stéréoisomère est obtenu lors de la cyclisation en milieu acide du L-sorbose en L-sorbofuranose. Justifier son existence. Préciser sa structure en représentation de Haworth et indiquer la nature de la relation de stéréoisomérisie existant avec le composé précédent.
- 2.5. La synthèse de Reichstein a été améliorée par rapport à la synthèse originale pour la production industrielle de vitamine C. Cette amélioration consiste essentiellement en une modification de l'étape 4 (**document 2** page 4). Les composés intermédiairement obtenus (notés **I1** et **I2**) sont plus ou moins isolables en fonction de la quantité d'acide utilisée.
 - 2.5.1. Indiquer la catégorie de réactions à laquelle appartient la réaction réalisée lors de l'étape 4.1. Justifier que la réaction soit réalisée en milieu basique.
 - 2.5.2. Nommer la réaction effectuée à l'étape 4.2. En donner le mécanisme détaillé. On pourra simplifier l'écriture de la molécule substrat et partir de l'acide carboxylique plutôt que du carboxylate.
 - 2.5.3. Préciser le nom de la réaction effectuée à l'étape 4.3. Préciser l'intérêt de la suite des étapes 3 puis 4.3. (documents 1 et 2 page 4)

3. Étude cinétique d'oxydation de la vitamine C par les ions cuivre II (Cu²⁺) (**document 3** page 4)

Pour cette partie, on ne tient pas compte de la stéréochimie des molécules.

La vitamine C peut être oxydée par les ions cuivre II en acide déshydroascorbique (A₅C). De nombreuses études existent sur cette dégradation. L'influence des concentrations en ions cuivre II, en vitamine C et de la température sur la cinétique de la réaction a été notamment étudiée.

La structure de l'acide déshydroascorbique est donnée ci-contre :



On supposera que lors de cette réaction, les ions cuivre II sont réduits en cuivre métallique Cu.

- 3.1. Proposer une équation d'oxydo-réduction traduisant la réaction entre la vitamine C et les ions cuivre II. On utilisera les notations abrégées.
- 3.2. En supposant que la réaction admette un ordre initial, écrire l'expression de la vitesse initiale de la réaction, notée v_0 , en fonction des concentrations initiales en vitamine C et en ion cuivre II. On notera respectivement α et β les ordres partiels initiaux par rapport à la vitamine C et aux ions cuivre II et on appellera k la constante de vitesse de la réaction.
- 3.3. Énoncer la loi d'Arrhenius en précisant le nom des différentes grandeurs.
- 3.4. On donne dans le **document 3**, les résultats obtenus lors d'expériences en faisant varier la température dans des conditions où les concentrations en vitamine C et en ions cuivre II sont fixées.
 - 3.4.1. Montrer que : $\ln v_0 = a - \frac{b}{RT}$ où a et b sont des constantes que l'on explicitera en fonction des différents paramètres.
 - 3.4.2. En déduire, par une méthode graphique, la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction.

3.5. A 25 °C, on double la concentration des ions cuivre II en maintenant la concentration en vitamine C inchangée. On constate que la vitesse v_0 est doublée. Que peut-on en déduire ?

4. Titrages de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent

Indication : dans cette dernière partie où une tâche complexe est demandée, toute initiative sera valorisée.

Lors d'une activité expérimentale au laboratoire, l'objectif est de contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent.

Deux méthodes sont mises en œuvre. L'une est un titrage indirect d'oxydo-réduction, l'autre un titrage pH-métrique assisté par ordinateur.

Les protocoles sont indiqués dans le **document 4** page 5. Les résultats expérimentaux des étudiants, pour une méthode donnée, ont été comparables et ceux d'un binôme d'étudiants sont donnés dans le **document 4**.

Le **document 5** page 6 donne un extrait de la notice du Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent.

Question : En interprétant les résultats expérimentaux, indiquer, en justifiant, si l'une des deux méthodes est plus performante que l'autre pour contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent.

Données :

Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C :

couple oxydant /réducteur	$E^\circ(V)$
$C_6H_6O_6_{aq} (Asc) / C_6H_8O_6_{aq} (AscH_2)$	0,13
$I_{2_{aq}} / I^-_{aq}$	0,54
$S_4O_6^{2-}_{aq} / S_2O_3^{2-}_{aq}$	0,08

Masse molaire moléculaire de la vitamine C : 176 g.mol⁻¹

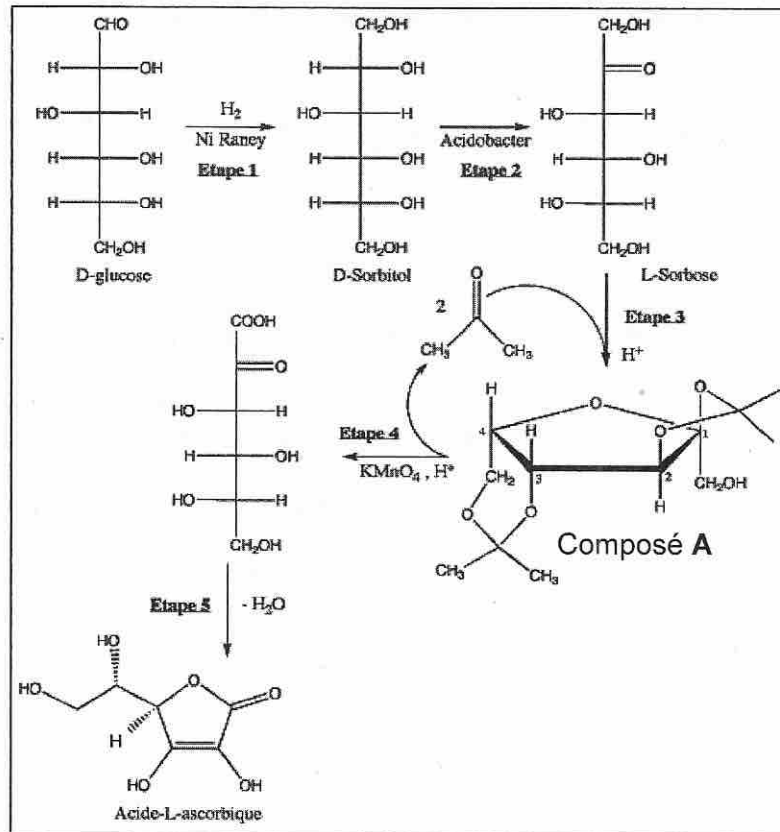
On note HAsc⁻ l'ion ascorbate.

pK_a du couple H₂Asc / HAsc⁻ à 25 °C : 4,2.

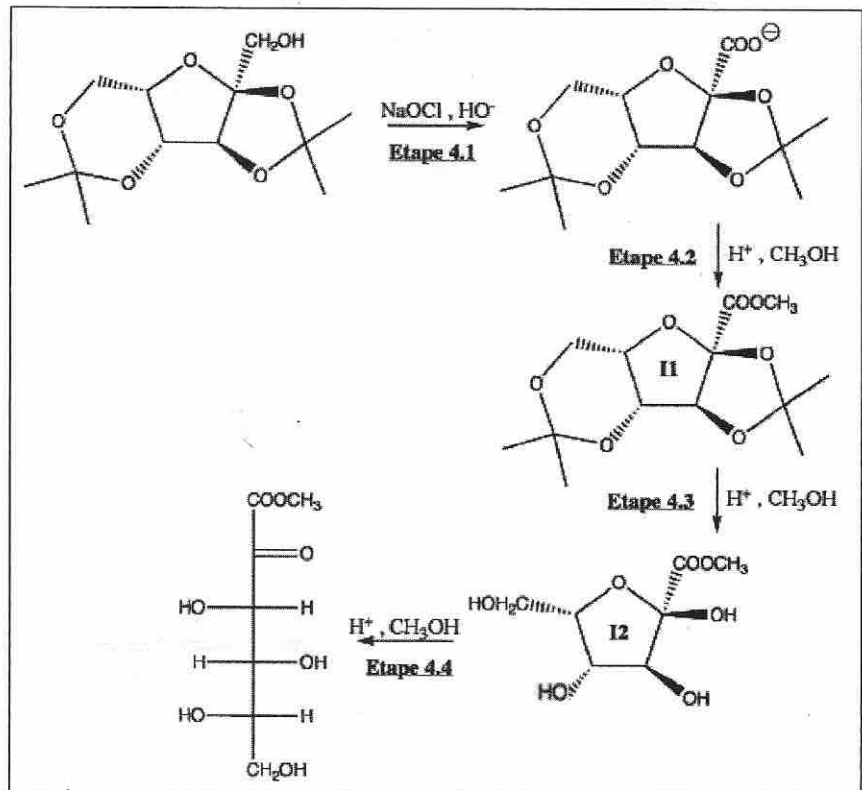
pK_e = 14

$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 V$ (à 25 °C)

Document 1 : principales étapes de la synthèse de Reichstein



Document 2 : détail et modifications de l'étape 4



Document 3 : influence de la température sur la cinétique d'oxydation de la vitamine C

Température (°C)	v_0 (unité arbitraire)
15	3,93
25	9,74
40	67,4
50	191

Document 4 : titrages de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent

Protocoles

Titration 1 : la vitamine C est oxydée par un excès connu de diiode ($I_{2\text{aq}}$), le dosage effectué est le titrage en retour de l'excès de diiode (n'ayant pas réagi avec la vitamine C) par les ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-\text{aq}}$).

Titration 2 : titrage acido-basique de la vitamine C par la soude ($Na^+_{\text{aq}} + HO^-_{\text{aq}}$) avec un suivi pH-métrique.

Mise en œuvre expérimentale

Préparation de la solution S de vitamine C

Dissoudre un comprimé de Vitascorbol^{MD} 1000 mg effervescent dans 50,0 mL d'eau. La vitamine C est très soluble dans l'eau mais certains excipients ne le sont pas et restent en suspension.

Filtrer la solution dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau à 100 mL. La solution ainsi préparée est nommée « solution S ».

Titration par oxydo-réduction (titrage 1)

Prélever un volume $V_S = 10,0$ mL de la solution S et ajouter un volume $V_I = 20,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_{\text{diiode}} = 0,050$ mol.L⁻¹. Effectuer le titrage en retour de l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+_{\text{aq}} + S_2O_3^{2-\text{aq}}$) de concentration $C_{\text{thio}} = 0,10$ mol.L⁻¹. Réaliser un premier titrage rapide pour repérer le volume équivalent, puis un second où l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume versé à l'équivalence est noté V_{eq} .

Pour bien repérer l'équivalence, on ajoute, lorsque la solution devient « jaune paille », une pointe de spatule de thiodène qui colore en bleu la solution en présence de diiode.

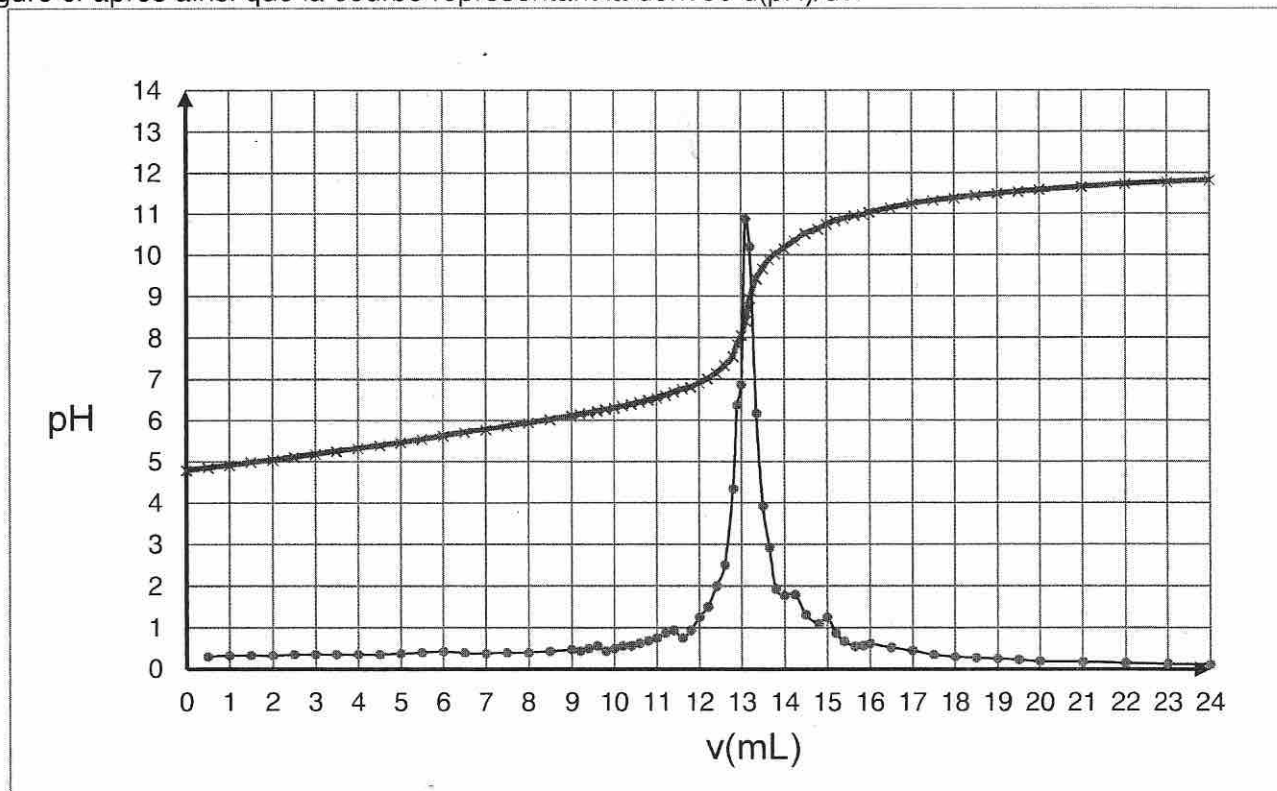
Titration acido-basique (titrage 2)

Prélever un volume $V_{S'} = 10,0$ mL de la solution S et la titrer par une solution de soude de concentration $C_{\text{soude}} = 0,050$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie.

Résultats expérimentaux

Titration par oxydo-réduction (titrage 1) : Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 8,6 \pm 0,1$ mL.

Titration acido-basique (titrage 2) : La courbe de titrage $\text{pH} = f(v)$ obtenue expérimentalement est reportée sur la figure ci-après ainsi que la courbe représentant la dérivée $d(\text{pH})/dv$.





Dénomination du médicament

VITASCORBOL 1 g, comprimé effervescent ACIDE ASCORBIQUE (VIT C) NON ASSOCIEE.

Posologie

RESERVE A L'ADULTE (à partir de 15 ans).

Un comprimé par jour. Le comprimé doit être dissout dans un demi-verre d'eau.

Liste complète des substances actives et des excipients pour un comprimé effervescent.

Acide ascorbique 1,000 g

Les autres composants sont :

Bicarbonate de sodium, acide citrique anhydre, saccharose, saccharine sodique, polyoxyéthylène glycol 6000, benzoate de sodium, arôme orange*, jaune orangé S (E 110).

*Composition de l'arôme orange : huiles essentielles d'orange (citral-limonène - linalol - décanal) - jus concentré d'orange - maltodextrine.