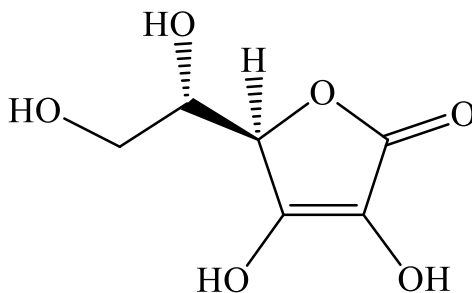


Question simple

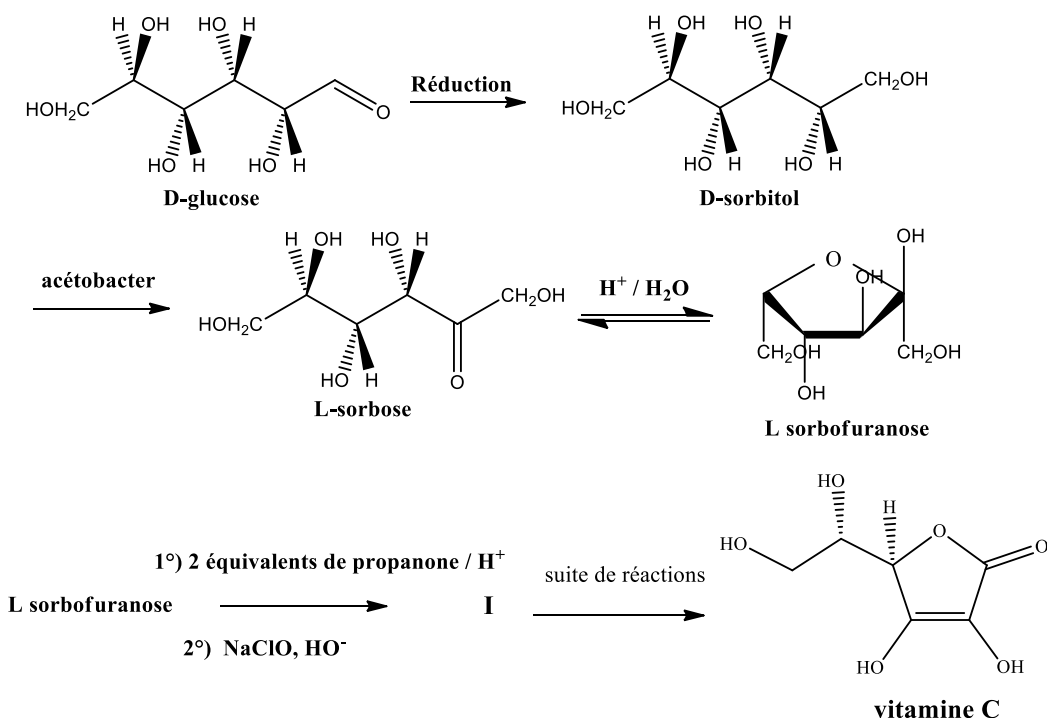
Présenter la réaction d'addition nucléophile d'un alcool sur un dérivé carbonyle (bilan et mécanisme) en mentionnant ses caractéristiques et son intérêt.

Donner le résultat de la réaction dans le cas du D-glucose.

Question ouverte : La vitamine C



La vitamine C, ou acide L-(+)-ascorbique dont la formule est donnée ci-dessous, est un diacide noté H_2Asc . Elle intervient dans l'élaboration des tissus, de l'osséine des os et stimule la formation des globules rouges. Les besoins journaliers pour un être humain sont de l'ordre de 110 mg. Elle est présente dans de nombreux aliments dont les agrumes mais cette « réserve naturelle » n'est pas suffisante pour couvrir la totalité des besoins de l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire. Sa production industrielle à partir du D-glucose est basée sur le procédé Reichstein qui permet d'obtenir chaque année plus de 80 000 tonnes de vitamine C et dont les principales étapes sont représentées ci-dessous.



Identifiez les réactions mises en jeu dans les différentes les étapes de l'obtention de l'intermédiaire I à partir du D-glucose dans le procédé Reichstein de synthèse de la vitamine C. Proposez un réactif pour réaliser la première étape ainsi qu'un réactif chimique pour la deuxième étape. Expliquez l'intérêt de l'utilisation de la bactérie acétobacter à la place d'un réactif chimique. Trouvez une suite de réactions permettant d'obtenir la Vitamine C à partir de l'intermédiaire I.

A l'aide des données et documents fournis proposez un protocole permettant d'évaluer le volume de jus d'orange à ingérer pour couvrir les besoins journaliers d'un être humain en Vitamine C. La méthode d'analyse sera décrite en précisant le matériel utilisé et le principe des mesures. Vous justifierez le choix de ce protocole par des propriétés chimiques de la Vitamine C. L'allure de la courbe du document sera interprétée qualitativement. La précision du résultat sera étudiée à partir de scripts en langage Python lors de la préparation et durant l'exposé, en particulier en complétant les lignes 17 et 18 du script fourni ainsi qu'à partir de la ligne 28.

Données :

Masse molaire en g.mol^{-1} : Acide ascorbique : 176

Constantes à 298 K :

Acide ascorbique H_2Asc : $\text{pK}_{\text{A}1} = 4,1$ $\text{pK}_{\text{A}2} = 11,8$

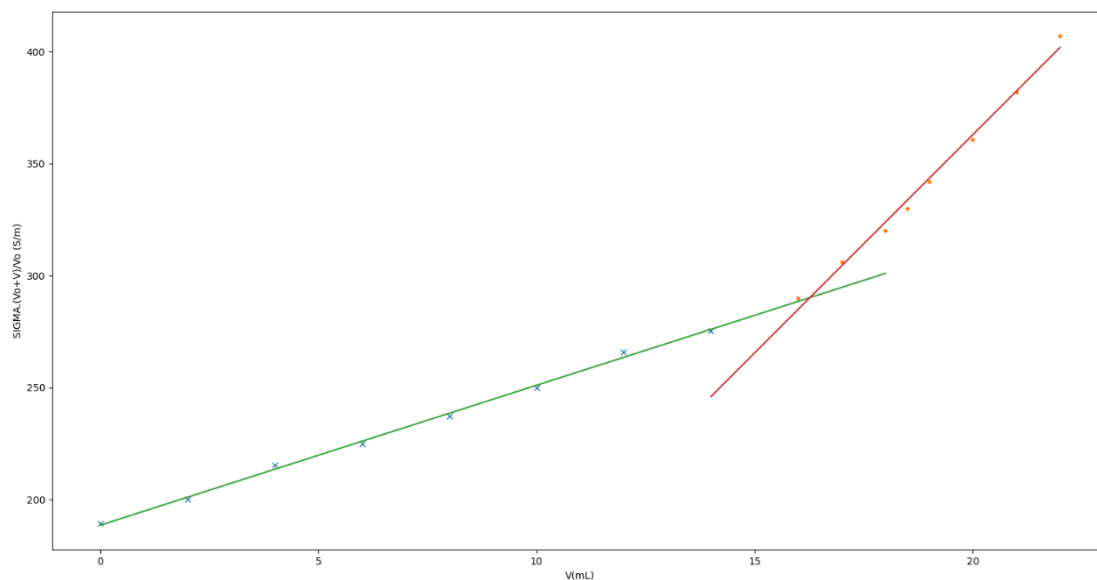
Conductivités molaires ($\text{S.m}^2\text{mol}^{-1}$) : Na^+ : 5,01 ; HAsc^- : 3,4 ; HO^- : 19,8 ; H_3O^+ : 35

Acide hypochloreux HClO : $\text{pK}_{\text{A}} = 7,5$

$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,5 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

Document : Dosage de 50 mL d'un jus d'orange par la soude $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Le volume dosé est prélevé à l'aide d'une fiole jaugée de 50 mL dont l'incertitude type de 0,035 mL



Script Python : exploitation des mesures

VITAMINE C (à compléter).py

```
01 | #import des bibliothèques
02 | import numpy as np
03 | import matplotlib.pyplot as plt
04 |
05 | V1=np.array([0,2,4,6,8,10,12,14]) #valeurs volumes V < Veq
06 | V2=np.array([16,17,18,18.5,19,20,21,22]) #valeurs volumes V > Veq
07 |
08 | #valeurs des conductivités corrigées :
09 | SIG1=np.array([189.2,200,215.3,225,237.4,250.1,265.8,275.5])#V <
Veq
10 | SIG2=np.array([290,306,320,330,342,360.8,382,407]) # V > Veq
11 |
12 | #Linéarisation de données :
13 | a1,b1=np.polyfit(V1,SIG1,1)
14 | a2,b2=np.polyfit(V2,SIG2,1)
15 | X1=np.array([0,18])
16 | X2=np.array([14,22])
17 | #àcompléter
18 | #àcompléter
19 |
20 | plt.plot(V1,SIG1,'x')
21 | plt.plot(V2,SIG2,'.')
22 | plt.xlabel("V(mL)")
23 | plt.ylabel("SIGMA.(Vo+V)/Vo (S/m)")
24 | plt.plot(X1,Y1)
25 | plt.plot(X2,Y2)
26 | plt.show()
27 |
28 | #affichage de la valeur de Veq :
29 | #àcompléter
```

Script Python :Estimation de l'incertitude

```
###INCERTITUDE SUR LE VOLUME EQUIVALENT
#Mesures et demi intervalles d'erreur
V1=np.array([0,2,4,6,8,10,12,14]) #valeurs V < Veq (burette)
V2=np.array([16,17,18,18.5,19,20,21,22]) #valeurs V > Veq (burette)
#mesures de conductivité corrigée :
SIG1=np.array([189.2,200,215.3,225,237.4,250.1,265.8,275.5]) #V < Veq
SIG2=np.array([290,306,320,330,342,360.8,382,407]) # V > Veq
DV1=0.1 # demi intervalle d'erreur sur V < Veq
DV2=0.1 # demi intervalle d'erreur sur V > Veq

#Détermination de l'incertitude sur Veq :
Nrd=10000 # nombre de tirages aléatoires

Veq_rd=[]
for k in range (Nrd) :
    V1_rd=V1+(DV1*np.random.uniform(-1,1,len(V1)))
    V2_rd=V2+(DV2*np.random.uniform(-1,1,len(V2)))
    a1_rd, b1_rd=np.polyfit(V1_rd,SIG1,1)
    a2_rd, b2_rd=np.polyfit(V2_rd,SIG2,1)
    Veq_rd.append((b2_rd-b1_rd)/(a1_rd-a2_rd))

Veq= sum(Veq_rd)/Nrd
uVeq=np.std(Veq_rd,ddof=1)
print('valeur moyenne de Veq=',Veq,'mL')
print('incertitude type sur Veq=',uVeq,'mL')
```

```
16.26828913782952

>>> (executing file "VITAMINE C.py")
16.26828913782952

>>> (executing file "VITAMINE C_INCERTITUDE.py")
valeur moyenne de Veq= 16.2
6451916742638 mL
incertitude type sur Veq= 0
.05650227746254339 mL

>>>
```

Source structure

##INCERTITUDE SUR LE VOLUME EQUIVALENT

Annexe : fonctions Python

np.polyfit(X,Y,1) : permet de modéliser une relation linéaire entre deux paramètres X et Y par $Y = a.X + b$, à partir de 2 listes abscisses : X et ordonnées : Y

Renvoie une liste **L= np.polyfit(X,Y,1)** telle que :

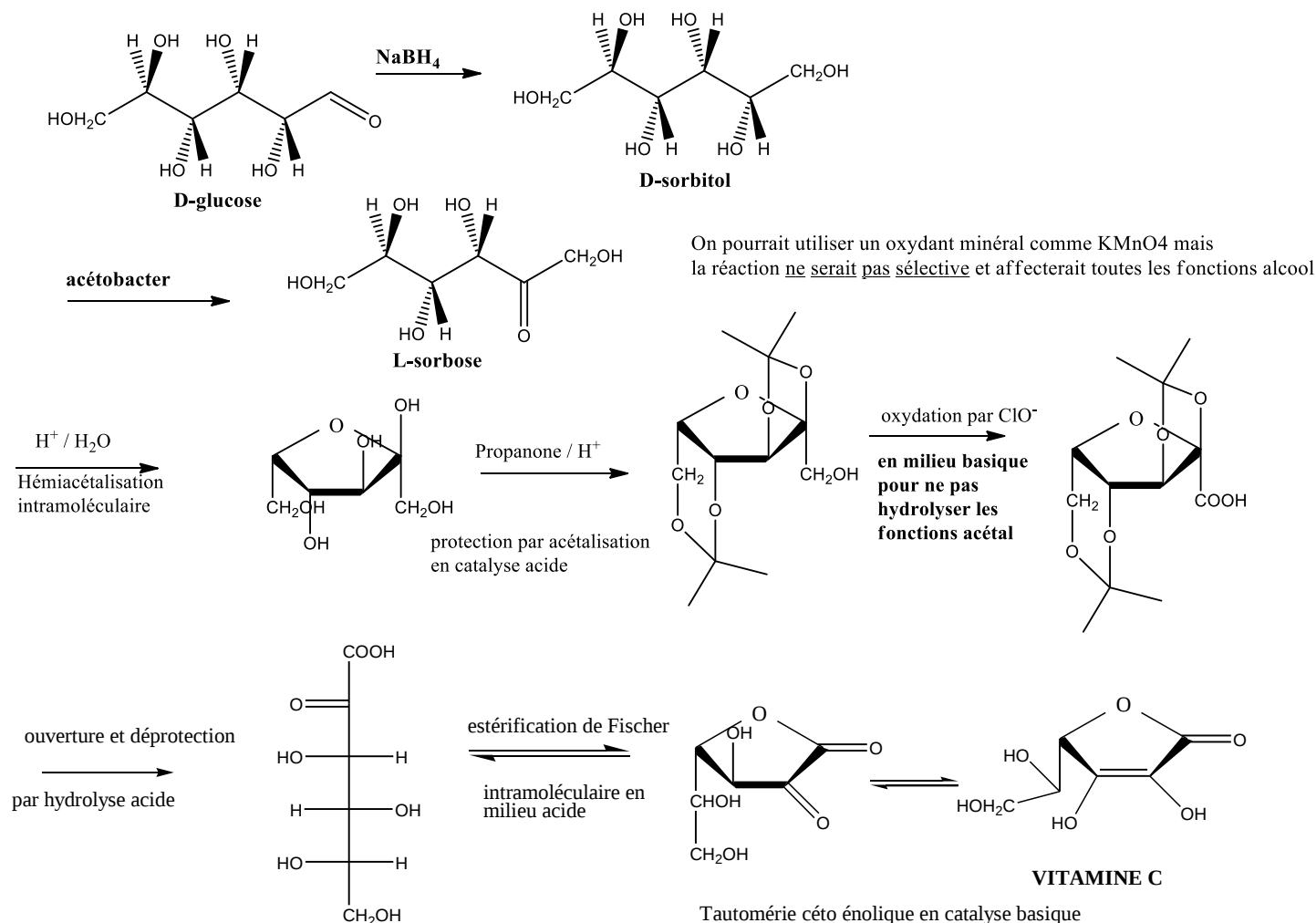
- Le premier élément de la liste L[0] est le paramètre a (coefficient directeur)
- Le second élément de la liste L[1] est le paramètre b (ordonnée à l'origine)

np.random.uniform(-1,1,N) : réalise un tirage aléatoire de N valeurs équiprobables (loi rectangulaire) entre -1 et 1 stockées dans un tableau de dimension N.

Corrigé de la question ouverte

La valeur de $\text{CO}_2(\text{dissous})$ dans le verre est différente de celle observée à l'équilibre $\Rightarrow$ L'équilibre n'est sans doute pas réalisé (diffusion du $\text{CO}_2(\text{gaz})$ car système ouvert à l'atmosphère) et la pression de $\text{CO}_2(\text{gaz})$ est inférieure à 10^5 Pa .

Synthèse industrielle de la vitamine C.



Dosage acido basique de la Vitamine C suivi par conductimétrie.

Adapté au dosage de la première acidité car pK_A faible. Les fonctions acides sont les O-H portés par les carbones de la fonction alcène car les bases conjuguées anioniques sont stabilisées par mésomérie. Le dosage de la deuxième acidité trop faible n'est pas visible.

Conductimétrie : mesure de la conductivité σ de la portion de solution entre les deux plaques de platine. σ proportionnelle à la conductivité molaire des ions et de leur concentration. On corrige les valeurs de σ du facteur de dilution pour obtenir des portions linéaires (constante déterminée par étalonnage avec KCL de C connue).

$V < V_{\text{eq}}$: on ajoute Na^+ qui s'accumule et HO^- qui disparaît (limitant) et on transforme H_2AsC neutre en HAsC^- conducteur donc σ croît.

$V > V_{\text{eq}}$: on ajoute Na^+ et HO^- en excès $\Rightarrow \sigma$ augmente beaucoup car HO^- très conducteur.

Intersection des 2 portions déterminée à l'aide de « Polyfit » => $V_{eq} = 16,3 \text{ mL}$.

A l'équivalence $n_{acide} = n_{HO^-} \Leftrightarrow n_{acide} = C_{HO^-} \cdot V_{eq}$ et $m_{acide} = M \cdot C_{HO^-} \cdot V_{eq} = 28,7 \text{ g}$ dans $V_0 = 50 \text{ mL}$.

=> Pour avoir l'apport journalier recommandé de $m_J = 110 \text{ mg}$ il faut boire :

$$V = \frac{V_0 \cdot m_J}{m_{acide}} = \frac{V_0 \cdot m_J}{M \cdot C_{HO^-} \cdot V_{eq}} = \mathbf{192 \text{ mL}} \text{ (environ un verre de jus d'orange).}$$

Précision sur le résultat obtenue à partir de la formule $\frac{u(V)}{V} = \sqrt{\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$ en supposant

la concentration de soude connue avec une incertitude négligeable.

$u(V_{eq}) = 0,056 \text{ mL}$ obtenu à partir du script utilisant la méthode de Monte Carlo pour évaluer par tirage aléatoire les incertitudes sur les pentes et ordonnées à l'origine des segments de la courbe

de dosage => $\frac{u(V)}{V} = \mathbf{0,0203 \text{ soit environ } 2 \%}$.

Grille d'évaluation : Dissolution d'un comprimé effervescent de vitamine C

		+	-
Analyser et s'appropriier le problème 4 points			
Savoir exploiter les informations	Identifier la nature du gaz libéré à partir de la composition du comprimé. La mesure du pH fournit $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$		
Savoir choisir les domaines de concepts physiques et les notions utiles	Solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau. Propriétés acides de $\text{CO}_2(\text{dissous})$ Réactions acido basiques		
Savoir poser un problème	Déduire V_{CO_2} à partir de $n_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$. Déduire $n_{\text{CO}_2(\text{gaz})}$ connaissant $n_{\text{CO}_2(\text{dissous})}$		
Mise en place d'une stratégie de résolution 11 points			
Introduire les paramètres physicochimiques pertinents	Constantes thermodynamiques d'équilibre Concentration des ions en solution Nombre de moles Volume de la solution P_{CO_2} T		
Introduire des simplifications pertinentes	Supposer la réaction quantitative Reconnaître une espèce prédominante grâce au pH Assimiler CO_2 à un G.P.		
Maîtriser les lois et leurs domaines d'application	Définition des constantes d'acidité Bilan de concentration Bilan de matière pour les espèces carbonées pH d'un mélange tampon loi des gaz parfaits		
Maîtriser les réactions en chimie organique	acétalisation et hydrolyse d'un acétal ; stabilité connaître des réducteurs en chimie organique Propriétés oxydantes et acido basiques de ClO^- acido basicité en chimie organique Estérification Equilibre céto-énolique ; conditions expérimentales Retrosynthèse ; identification des synthons		
Choix et maîtrise des outils mathématiques	Calcul des concentrations initiales des réactifs Calcul des concentrations à l'état final Passage aux nombres de moles		
Savoir réaliser efficacement les calculs analytiques et la traduction numérique	Calcul de V_{CO_2} Application numérique et unités		
Faire une analyse critique de la démarche 2 points			
Analyse critique de la méthode	Critique de la valeur de la concentration en $\text{CO}_2(\text{dissous})$ Comparaison avec la valeur issue d'une autre méthode Equilibre de dissolution de $\text{CO}_2(\text{gaz})$		
Interagir et communiquer 3 points			
	Clarté de l'exposé.		
	Capacité de réponse aux questions de l'examineur.		
	Capacité d'écoute et de prise en compte des informations fournies par l'examineur.		