

ENGEES Math-Phys-P 96

N.B. : Ce sujet comporte 6 pages de texte. Les calculatrices sont interdites.

Les calculs dans tous les exercices proposés sont des calculs élémentaires, ne nécessitant pas l'emploi de machines à calculer, dont, en conséquence, l'usage n'est pas autorisé.

La plupart des questions ne nécessitent qu'une réponse relativement courte, sans débordements inutiles. Une bonne présentation, une rédaction claire et précise, une orthographe correcte sont des qualités particulièrement appréciées des correcteurs.

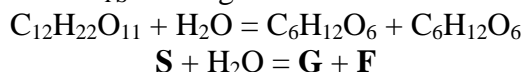
Données

masses molaires atomiques des éléments en g.mol^{-1} : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.

$\log_{10}2 = 0,30$; $\log_{10}3 = 0,48$; $\text{Ln}10 = 2,30$.

ETUDE CINETIQUE DE L'INVERSION DU SACCHAROSE

On considère la réaction d'hydrolyse du saccharose **S** ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) de masse molaire moléculaire $M_S = 342 \text{ g.mol}^{-1}$ en glucose **G** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) de masse molaire moléculaire $M_G = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ et en fructose **F** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) de masse molaire moléculaire $M_{FS} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ selon :



Cette réaction est catalysée en milieu acide.

Le saccharose **S** ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), le glucose **G** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) et le fructose **F** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sont des corps optiquement actifs dont les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha_D^{20}]$ à 20°C en utilisant comme source lumineuse le doublet D du sodium sont respectivement :

Corps	S	G	F
$[\alpha_D^{20}]$ ($^\circ/\text{dm}$).(cm^3/g)	+ 70	+ 50	- 90

On veut vérifier que l'ordre de la réaction est 1 par rapport au saccharose : $V = -d[\text{S}]/dt = k_a \cdot [\text{S}]$

On appelle $[\text{Y}]$ la concentration (en mol.L^{-1}) de l'espèce Y.

1. On utilise une solution de saccharose dont la concentration initiale est $[\text{S}]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (ou bien $C_{mS_0} = 171 \text{ g.L}^{-1}$) placée dans un polarimètre dont la longueur de la cuve est 20 cm.

1.1. Quel est le pouvoir rotatoire initial α_0 de la solution ?

1.2. Quel est le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution, lorsque la réaction est terminée ? Justifier le terme "inversion du saccharose" utilisé généralement pour l'hydrolyse du saccharose.

1.3. Quel est le pouvoir rotatoire α_t de la solution au temps t, lorsque la concentration du saccharose est $[\text{S}] = [\text{S}]_0 - x$? Exprimer le résultat en fonction de $[\text{S}]_0$ et de x.

2. Trouver la fonction $\varphi(\alpha_t)$ qui est une fonction affine du temps, le tracé de $\varphi(\alpha_t) = h(t)$ permettant de vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose. Comment déterminerait-on la constante de vitesse apparente k_a de la réaction ?

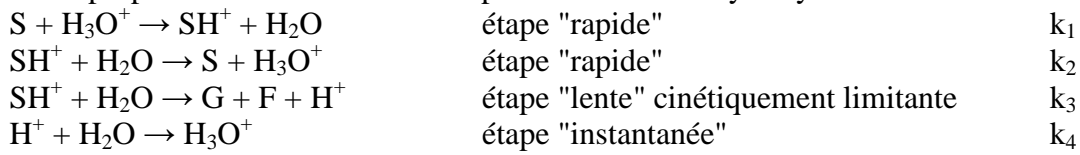
3. L'hypothèse réaction d'ordre 1 est vérifiée : $V = -d[\text{S}]/dt = k_a \cdot [\text{S}]$

On veut maintenant étudier l'influence du catalyseur. Pour cela on pose $V = k_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^n \cdot [\text{S}]$ et on mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à différents pH.

pH	3	3,5	4
$t_{1/2}$ (s)	693	2190	6930

Déterminer n et k_0 .

4. On propose le mécanisme suivant pour la réaction d'hydrolyse du saccharose :



Montrer que ce mécanisme rend compte de la loi expérimentale de vitesse.

5. La mesure du pouvoir rotatoire d'une solution sucrée ou initialement sucrée présente-t-elle un intérêt pratique ? Lequel ?