

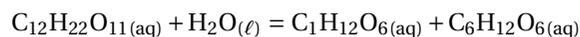
TD DE PRÉPARATION À L'ORAL

Exercice Rev5.1 - Hydrolyse du saccharose

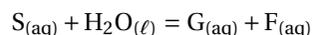
Thème(s) : cinétique, loi de BIOT, détermination d'ordre.

Le saccharose (C₁₂H₂₂O₁₁), saccarose ou sucrose est un sucre à la saveur douce. Extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière, il est très largement utilisé pour l'alimentation humaine.

Lors de son ingestion, le saccharose est hydrolysé par les sucs gastriques et libère, en quantité équimolaires, du fructose et du glucose, deux isomères de formule brute C₆H₁₂O₆. L'hydrolyse du saccharose en solution aqueuse peut être modélisé par la réaction suivante :



qui peut être simplifiée en :



où S représente le saccharose, G le glucose et F le fructose.

Les trois constituants sont optiquement actifs. La cinétique de cette réaction est suivie par un polarimètre de LAURENT. L'hydrolyse est réalisée à 298 K catalysée par de l'acide chlorhydrique à pH constant.

Cette réaction admet un ordre global et sa vitesse a pour expression :

$$v_r = k [S]^a [H_2O]^b [H_3O^+]^c$$

où *k* est la constante de vitesse et *a*, *b* et *c* les ordres partiels par rapport à chacune des espèces.

1. Exprimer la vitesse de disparition du saccharose. Montrer qu'il est possible de simplifier la loi de vitesse et de l'exprimer uniquement en fonction de la concentration en saccharose et d'une constante de vitesse *k'* à définir.
2. En supposant un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose, exprimer l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps.

3. Exprimer le pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant $t = 0$ s, le pouvoir rotatoire α de la solution à un instant quelconque t et le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution à $t \rightarrow \infty$.

4. Montrer la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k' t$$

5. Les données suivantes sont réalisées à 25 °C.

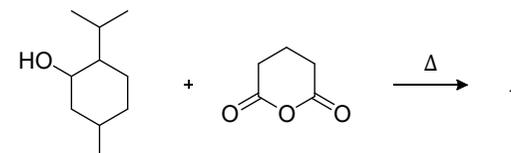
<i>t</i> / min	0	7,180	18,00	27,05	36,80	56,07	101,7	∞
α / °	+24,09	+21,405	+17,73	+15,00	+12,40	+7,80	+0,30	-10,74

Déterminer la valeur de *k'*.

6. L'énergie d'activation de cette réaction est de 120 kJ·mol⁻¹. Estimer la durée nécessaire pour que 99 % du saccharose soit transformée en glucose et fructose à la température de 20 °C dans le cas d'une hydrolyse quantitative.

Exercice Rev5.2 - Question ouverte

Le 7,20-diisocyanoadociane est une molécule naturelle rare qui a été synthétisée pour son intérêt comme antipaludique. L'une des étapes est représentée ci-dessous.



Document : bandes observées sur le spectre infrarouge du produit A

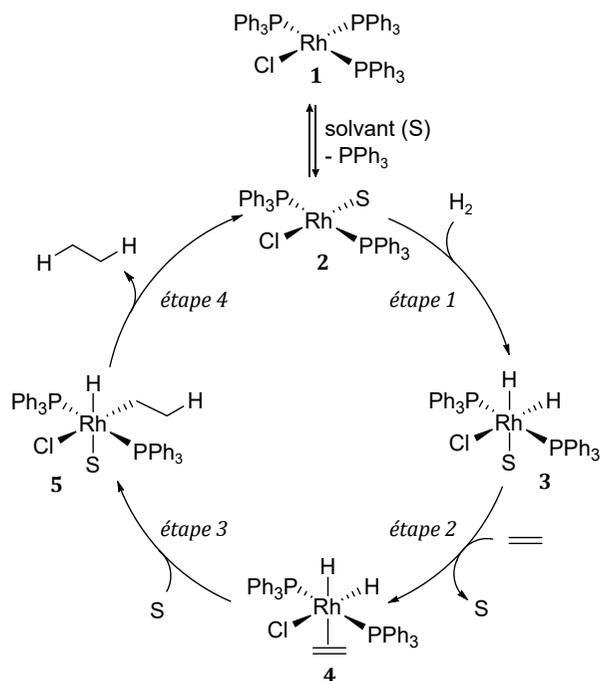
σ / cm ⁻¹	1700	1735	2800-3200
caractéristique	très intense	très intense	très large

Proposer une structure pour le composé A ainsi qu'un mécanisme rendant compte de sa formation.

Exercice Rev5.3 - Dihydrogénation en catalyse homogène

Thème(s) : cycle catalytique, orbitales moléculaires.

Geoffrey WILKINSON est un chimiste britannique ayant reçu le prix NOBEL en 1973 avec Ernst Otto FISCHER pour leurs recherches pionnières, effectuées de façon indépendante, sur la chimie des organo-métalliques. Il a également développé le catalyseur de WILKINSON, permettant l'hydrogénation des alcènes en alcanes en phase homogène et en conditions atmosphériques (25 °C, 1 bar). Le complexe de WILKINSON (complexe **1**) est stable à l'état solide, cependant dans l'éthanol, il subit une substitution d'un ligand phosphine par une molécule de solvant.

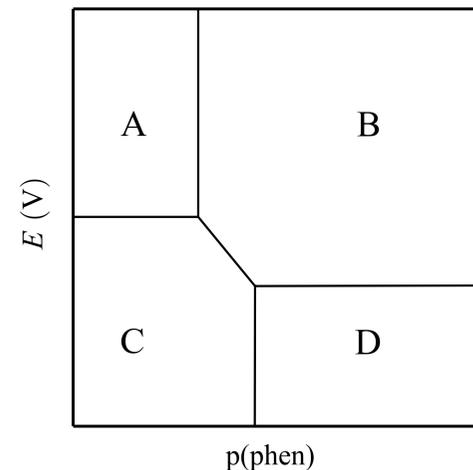
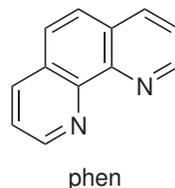


1. Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.
2. Quel complexe est le pré-catalyseur? Le catalyseur?
3. Donner le nombre d'oxydation du rhodium au sein des complexes **1**, **2**, **3**, **4** et **5**.
4. Indiquer la nature des quatre étapes.
5. Donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de la molécule H₂. Donner le caractère liant, non liant ou antiliant des orbitales moléculaires obtenues.

6. Représenter les orbitales atomiques (OA) $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} du rhodium.
7. Schématiser les interactions entre les OM du dihydrogène et les OA $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} du rhodium. Justifier le caractère σ -accepteur et π -donneur du ligand.

Exercice Rev5.4 - Complexes d'orthophénanthroline

L'orthophénanthroline, notée phen, est un ligand. On considère le diagramme de prédominance E-p(phen) de Fe²⁺_(aq), Fe³⁺_(aq), [Fe(phen)₃]²⁺_(aq) et [Fe(phen)₃]³⁺_(aq). À la frontière, la concentration d'une espèce contenant un élément fer est de 1,0.10⁻² mol · L⁻¹.



1. Donner la denticité du ligand orthophénanthroline et identifier les atomes impliqués dans la liaison avec l'entité centrale.
2. Proposer une représentation tridimensionnelle du complexe [Fe(phen)₃]³⁺_(aq). Est-il chiral?
3. Attribuer les domaines A, B, C et D aux différentes espèces considérées.
4. Déterminer les équations des droites horizontales et verticales.
5. À pH = 6, dans de l'eau aérée ($p_{O_2} = 1$ bar), le fer (II) n'est stable qu'en présence d'orthophénanthroline. Justifier.
6. À pH = 4, dans de l'eau aérée ($p_{O_2} = 1$ bar), le fer (II) n'est jamais stable. Justifier.

Données : $pK_a(\text{phenH}^+_{(aq)}/\text{phen}_{(aq)}) = 5,0$; $E^\circ_{O_2(g)/H_2O(l)} = 1,23$ V; $E^\circ_{Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}} = 0,77$ V;
 $\log \beta^{II}([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}_{(aq)}) = 21,2$; $\log \beta^{III}([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}_{(aq)}) = 14,0$.