

## CHIMIE

Durée : 2 heures

**Rappel : 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.*

*Cette épreuve porte sur un thème commun : le saccharose. Elle est constituée de quatre 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.*

### Le saccharose

Le saccharose (également nommé saccharose, sucre de table ou sucre blanc) est un sucre au goût doux et agréable, très largement utilisé pour l'alimentation. Il est extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière, et il est produit sous forme de petits cristaux blancs. Dans ce sujet, nous nous intéresserons à quelques aspects de son extraction et de ses propriétés.

#### **Données et notations générales :**

- $R$  la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;
- $M_{\text{sac}}$  la masse molaire du saccharose,  $M_{\text{sac}} = 342,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$  ;
- $K_e$  le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ .

#### **Numéros atomiques et électronégativités (dans l'échelle de PAULING) de quelques éléments :**

élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Electronégativité	2,20	2,55	3,44

#### **1. Extraction du saccharose de la betterave sucrière**



source : [labetterave.com](http://labetterave.com)

#### **Document 1.1 : présentation**

Pour parvenir au consommateur tel que le soleil et la nature l'ont fait, le sucre stocké au cœur de la plante doit être extrait en éliminant, étape par étape, les autres constituants du végétal. Ce travail d'extraction mobilise un savoir-faire spécifique associé à d'importants équipements industriels.

Source : [lesucre.com](http://lesucre.com)

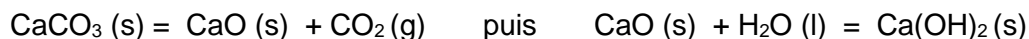
Nous nous intéressons dans cette partie à une étape importante du processus : l'épuration des jus sucrés, résumée dans le document ci-après.

**Document 1.2** : résumé du procédé d'épuration des jus sucrés

Le jus obtenu contient la totalité du sucre présent dans la betterave, mais également des **impuretés qu'il faut éliminer** (sels minéraux, composés organiques...). L'opération s'effectue par épuration calco-carbonique : une adjonction successive de lait de chaux (à base de pierres calcaires) puis de gaz carbonique permet de former des sels insolubles et des précipités qui fixent les impuretés. Le mélange est alors envoyé dans des **filtres** qui retiennent les impuretés et libèrent le jus sucré clair.

Source : *lesucre.com*

A partir des pierres calcaires (dont le composé principal est  $\text{CaCO}_3$ ), les industries sucrières fabriquent elles-mêmes les agents nécessaires à l'épuration : le dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) et la chaux, de formule  $\text{CaO}$ , qui est ensuite hydratée pour donner après filtration une solution limpide appelée lait de chaux, nom commun de la solution aqueuse saturée en précipité d'hydroxyde de calcium de formule  $\text{Ca(OH)}_2$ . Les équations chimiques sont les suivantes :



Les impuretés (acides citrique, oxalique et maléique, cations métalliques tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , matières azotées ...) sont éliminées sous forme de précipités solides formés consécutivement à l'ajout progressif de lait de chaux (jusqu'à  $\text{pH} = 11$  environ).

**Données** (à  $25^\circ\text{C}$  supposée être la température d'étude) :

	$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{Fe(OH)}_2$	$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Ca(C}_2\text{O}_4)$
Produit de solubilité	$10^{-5,1}$	$10^{-15,1}$	$10^{-11,2}$	$10^{-33,5}$	$10^{-8,6}$

- 1.1. Comment expliquer qualitativement que le  $\text{pH}$  d'une solution aqueuse (initialement neutre) augmente par ajout de lait de chaux ?
- 1.2. On suppose dans cette question que la solution aqueuse a été préparée à partir d'eau pure par ajout de  $\text{Ca(OH)}_2$  solide jusqu'à saturation. Evaluer alors le  $\text{pH}$  d'une solution de lait de chaux.
- 1.3. L'élimination des cations métalliques tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  est-elle efficace lorsque le  $\text{pH}$  du jus sucré vaut 11 ? Une réponse justifiée et quantifiée est attendue.
- 1.4. On s'intéresse à présent à l'élimination de l'acide oxalique. L'acide oxalique est un diacide carboxylique de formule  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dont les  $\text{pK}_a$  des couples associés sont 1,3 et 4,3.
  - 1.4.1. Proposer un schéma de Lewis pour l'acide oxalique.
  - 1.4.2. Sous quelle forme acido-basique dissoute se trouve essentiellement l'acide oxalique lorsque le  $\text{pH}$  du jus sucré vaut 11 ?

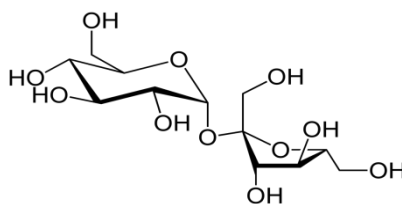
- 1.4.3. Proposer une équation de réaction correspondant à la précipitation de cette forme dissoute par réaction avec le précipité  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 1.4.4. Calculer la valeur de la constante associée à cette équation de réaction. Commenter.

Le dioxyde de carbone permet la précipitation des ions calcium en excès sous forme de carbonate de calcium, de formule  $\text{CaCO}_3$  (étape dite de carbonatation).

Le jus sucré clair obtenu est encore traité et, après quelques étapes, on obtient des cristaux de saccharose.

## 2. Présentation de la molécule de saccharose

La molécule de saccharose est représentée ci-après :



- 2.1. Quelles fonctions chimiques caractéristiques sont présentes dans la molécule de saccharose ?
- 2.2. La solubilité du saccharose dans l'eau

Solubilité (en g par g d'eau) du saccharose dans l'eau en fonction de la température :

Température (°C)	0	10	20	30	40
Solubilité (g de saccharose par g d'eau)	1,81	1,89	2,00	2,15	2,34

- 2.2.1. Comment peut-on interpréter la très grande solubilité du saccharose dans l'eau ?
- 2.2.2. Indiquer, en justifiant, le signe de l'enthalpie de la réaction de dissolution du saccharose dans l'eau.
- 2.3. Le pouvoir rotatoire
- 2.3.1. Le saccharose est-il chiral ? Justifier.
- 2.3.2. La concentration d'une solution aqueuse de saccharose peut être évaluée par polarimétrie. Des solutions de saccharose de concentrations connues avec précision (notées C) sont introduites dans un tube polarimétrique de longueur 2,00 dm, les pouvoirs rotatoires (notés  $\alpha$ ) de ces solutions à la longueur d'onde 589,3 nm sont déterminés et indiqués ci-après :

C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,300	0,150	0,100	0,075
$\alpha$ (degré)	39,9	19,9	13,3	10,0

Donner la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du saccharose à 589,3 nm en explicitant la loi utilisée.

### 3. L'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose conduit à un mélange équimolaire de glucose et de fructose. Ce mélange est dit « **sucre inverti** ».

3.1. En utilisant le résultat obtenu à la question précédente et les données ci-après, proposer une explication à l'appellation de « sucre inverti ».

Glucose :  $M = 180,2 \text{ g.mol}^{-1}$  ; pouvoir rotatoire spécifique à 589,3 nm :  $[\alpha]_D = 52,7 \text{ }^\circ.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$

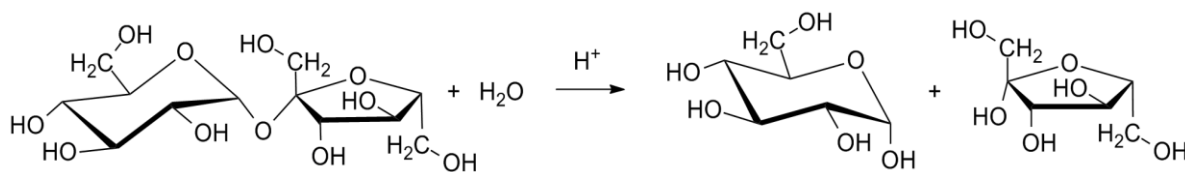
Fructose :  $M = 180,2 \text{ g.mol}^{-1}$  ; pouvoir rotatoire spécifique à 589,3 nm :  $[\alpha]_D = -92,2 \text{ }^\circ.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$

#### Document 2 : l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose a pour effet de rompre la liaison osidique en libérant du glucose et du fructose en quantités équimolaires. Cette réaction est cependant si lente qu'une solution aqueuse de saccharose peut demeurer pratiquement stable pendant des années.

L'hydrolyse est réalisée soit en présence d'une enzyme, l'invertase, soit en présence d'acide :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (saccharose) +  $\text{H}_2\text{O}$  (eau)  $\rightarrow$   $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (glucose) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (fructose)

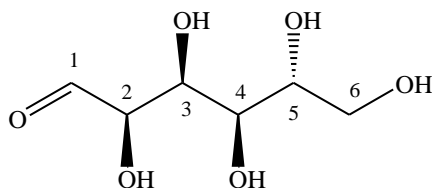
Dans les boissons, l'hydrolyse, en présence d'un acide (acide citrique, acide phosphorique), se produit partiellement, voire totalement, au cours du temps. Plus la boisson est acide (bas pH), plus l'hydrolyse est rapide. Le sirop de sucre inverti est utilisé par les cuisiniers professionnels.



(d'après Wikipédia)

#### 3.2. Différentes formes du glucose en solution

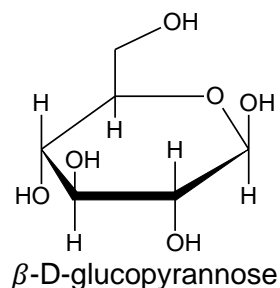
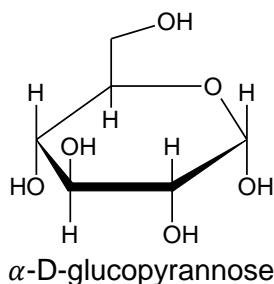
La représentation de Cram de la forme linéaire du D-glucose est la suivante :



3.2.1. Préciser les descripteurs stéréochimiques (*R* ou *S*) des atomes asymétriques. La réponse sera justifiée par l'ordre de priorité de chacun des substituants.

3.2.2. Proposer une représentation de Fischer du D-glucose.

En solution aqueuse à 25 °C, la forme linéaire précédente ne représente que des traces des molécules de glucose. Les représentations de Haworth des deux composés les plus abondants sont indiquées ci-après :



- 3.2.3. Indiquer la relation de stéréoisomérisie qui existe entre ces deux composés (notés  $\alpha$  et  $\beta$  dans la suite).
- 3.2.4. Nommer la réaction responsable de leur formation à partir du glucose.
- 3.2.5. Représenter le plus précisément possible le(s) mécanisme(s) de la (des) réaction(s) expliquant la formation de ces deux composés.
- 3.2.6. D'autres composés cycliques sont-ils envisageables ? Comment interpréter la régiosélectivité observée lors de cette réaction ?

### Compte rendu d'expérience :

Les deux composés  $\alpha$  et  $\beta$  ont pu être isolés purs à l'état solide : leur pouvoir rotatoire spécifique a été mesuré à 25 °C et à 589,3 nm :

$\alpha$ -D-glucopyranose :  $[\alpha]_{\alpha} = +112 \text{ } ^{\circ}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$      $\beta$ -D-glucopyranose :  $[\alpha]_{\beta} = +18,7 \text{ } ^{\circ}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$

Si on introduit en solution aqueuse des cristaux purs d' $\alpha$ -D-glucopyranose, à la concentration de  $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , le pouvoir rotatoire de la solution diminue jusqu'à atteindre la valeur  $[\alpha]_{\text{G}} = 52,7 \text{ } ^{\circ}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ . La valeur finale du pouvoir rotatoire de la solution est la même si l'on part d'une solution de  $\beta$ -D-glucopyranose pur.

- 3.2.7. Interpréter les résultats observés et indiquer les proportions de ces deux composés  $\alpha$  et  $\beta$  à l'équilibre.
- 3.3. Donner la valeur, à 25°C, de la constante de l'équilibre d'hydrolyse du saccharose toujours modélisé par l'équation :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  sachant que, pour cette équation,  $\Delta_r G^{\circ} (25^{\circ}\text{C}) = -28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 3.4. Commenter le résultat obtenu ainsi que l'affirmation lue au document 2 : « une solution aqueuse de saccharose peut demeurer pratiquement **stable** pendant des années ».
- 3.5. Expliquer le rôle de l'invertase.
- 3.6. Proposer un mécanisme pour la réaction d'hydrolyse du saccharose en présence d'acide citrique ou d'acide phosphorique (modélisé par  $\text{H}^+$ ).
- 3.7. Etude cinétique de l'hydrolyse du saccharose en présence d'acide.

A température constante et dans une solution tamponnée à pH = 5, on mesure par polarimétrie l'évolution de la concentration en saccharose notée [S] en fonction du temps :

temps (heure)	0	100	200	500	750	1000
---------------	---	-----	-----	-----	-----	------

[S] (mol.L <sup>-1</sup> )	0,400	0,346	0,280	0,196	0,140	0,100
----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Cette hydrolyse est ensuite réalisée à la même température mais dans une solution tamponnée à pH = 3,8 : le temps de demi-réaction est alors de 31 heures.

- 3.7.1. Vérifier que les données précédentes sont cohérentes avec une réaction d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{exp}}$ .
- 3.7.2. Vérifier que les données précédentes sont cohérentes avec une réaction d'ordre 1 par rapport aux ions oxonium et en déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$  de l'hydrolyse du saccharose.

#### 4. Masse de saccharose correspondant à un effort physique pour une personne

**Indication** : dans cette dernière partie où une « tâche complexe » est demandée, toute initiative sera valorisée. **Plusieurs modes de résolution** sont envisageables et les données ne sont pas toutes nécessaires à chaque mode de résolution.

##### Document 3.1 : définition et données numériques

On appelle valeur énergétique d'un aliment, l'énergie thermique fournie par la combustion complète d'une masse  $m = 1,00$  g de cet aliment dans du dioxygène pur. Elle s'exprime en kilojoules par gramme d'aliment (kJ.g<sup>-1</sup>).

capacité thermique massique du cuivre à pression constante : 0,389 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  
 capacité thermique massique de l'eau à pression constante : 4,18 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

enthalpie standard de formation de l'eau liquide : - 285,80 kJ.mol<sup>-1</sup>

enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone gazeux : - 393,51 kJ.mol<sup>-1</sup>

enthalpie standard de formation du saccharose solide : - 2221,9 kJ.mol<sup>-1</sup>

enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux : 0 kJ.mol<sup>-1</sup>

Masses molaires atomiques (g.mol<sup>-1</sup>) : H : 1,0      C : 12,0      O : 16,0

##### Document 3.2 : compte-rendu (adapté et simplifié) d'une expérience

On fait brûler 2,00 g de saccharose dans un calorimètre (enceinte adiabatique) en cuivre de masse 1 150 g. Ce calorimètre contient également 2 200 g d'eau liquide. On observe que l'élévation de la température (mesurée avec précision) est de 3,42°C. Il est précisé que la combustion complète du saccharose conduit uniquement à du dioxyde de carbone et à de l'eau.

##### Document 3.3 : modélisation des aspects énergétiques liés à un effort physique

La personne considérée ici est un homme de 40 ans, d'une taille de 1,75 m et de masse 65 kg, jouant au tennis « en simple ». Ce joueur de tennis consomme environ 2100 kJ pendant une heure d'activité.

On suppose que cette énergie « brûlée » peut être restituée par l'énergie thermique dégagée par la combustion du saccharose ingéré par ce même sportif (même si en réalité c'est le glucose, issu par exemple de « l'inversion du saccharose », qui sert de « carburant » pour les cellules de ce sportif).

**Répondre à la question :** Déterminer la masse de saccharose que doit consommer le joueur de tennis pour régénérer le sucre qu'il a « brûlé » au cours d'un effort de deux heures. On précisera bien les hypothèses et approximations effectuées.