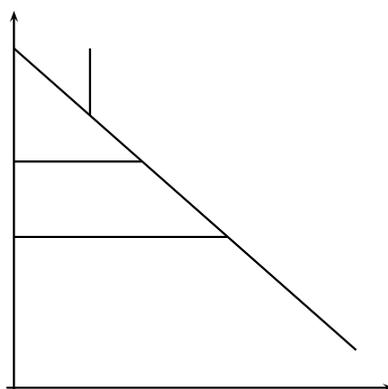


Sujet :

L'iode est en solution aqueuse sous forme HIO_3 , IO_3^- , I_2 , I_3^- et I^- . On donne l'allure du diagramme potentiel-pH :



Identifier les espèces dans chaque domaine.

Questions subsidiaires de l'examinatrice : est-ce qu'un nombre d'oxydation non entier a un sens physique ? Pouvez-vous donner la structure de Lewis de I_3^- pour justifier ?

On veut doser des sucres dans du jus d'orange. On prélève 20 cm^3 de jus que l'on dilue dans 100 mL . On ajoute 20 mL de diiode (de concentration connue dont j'ai oublié la valeur) et 20 mL d'hydroxyde de sodium à 2 mol/L . On laisse reposer 30 min à l'abri de la lumière.

On ajoute de l'acide chlorhydrique à 2 mol/L puis on dose par du thiosulfate.

On donne les représentations de Fischer du glucose et les représentations Cram de la saccharose.

Questions subsidiaires de l'examinatrice : est-ce que vous savez lire la représentation de Fischer ? (finalement, ça a du bon de déborder un peu après la sonnerie en chimie !) Configuration absolue des carbones ?

Le glucose se cyclise selon une réaction d'hémiacétalisation selon un cycle à 6 (dont un oxygène) ou un cycle à 5 (dont un oxygène). Identifier les quatre cycles possibles.

Questions subsidiaires de l'examinatrice : pourquoi seulement un cycle à 5 et 6 ? mécanisme de la réaction en supposant que l'on est en milieu basique ?

Quelle est la verrerie utilisée pour le dosage ?

Question subsidiaire de l'examinatrice : écrivez les réactions qui ont lieu.

Il y avait d'autres questions mais je n'ai pas eu le temps de finir.

Commentaires :

Identifier les espèces, nombres d'oxydation, sens physique, structure de Lewis : facile. Fischer : j'ai mis plus de temps pour bien voir dans l'espace comment ça se cyclisait. J'espère ne pas avoir fait trop d'erreurs. Pour le dosage, il s'agit d'un dosage en retour. Le diiode passe sous forme IO_3^- puis oxyde le sucre. On dose l'iode qui n'a pas réagi (d'ailleurs on avait fait un TP comme ça en sup il me semble). Au départ, je ne savais pas si je devais oxyder la fonction aldéhyde ou la fonction alcool. L'examinatrice m'a alors posé des questions sur les tests de la carbonyle, j'ai sorti le test à la 2,4-DNPH puis l'expérience du miroir d'argent. Elle m'a un peu cuisiné sur le miroir d'argent. « S'il y a une fonction alcool et une fonction aldéhyde et que l'on fait un miroir d'argent. Quelle fonction réagit ? — l'aldéhyde... ». J'en déduis que l'aldéhyde est plus facile à oxyder donc si le diiode a le choix, il prendra l'aldéhyde. J'écris les deux demi-équations électroniques et j'équilibre. Elle me demande si IO_3^- est stable en milieu acide. Je réponds non. « Mais vous avez créé un acide carboxylique... ». J'acquiesce et change l'acide carboxylique en ion carboxylate (on est en milieu basique). Je fais un bilan des espèces après l'oxydation du sucre. Il y a du I^- (à cause du IO_3^- qui s'est réduit) mais il reste du IO_3^- . Je passe le reste de l'heure à essayer de trouver sous quelle forme se transforme le IO_3^- restant lors du passage en milieu acide.

Après la fin du temps imparti, je lui demande quelle était la réponse. Sous quelle forme se trouve le IO_3^- après passage en milieu acide. « Il peut être sous forme I_2 , I_3^- et HIO_3 , peu importe, on dose en retour le tout. — mais comment sait-on qu'il ne se trouve pas sous forme I^- vu que l'on ne connaît pas *a priori* le potentiel ?, demandè-je — euh... je n'avais pas réfléchi jusque là... (blanc de 20 s) je pense que l'on peut considérer que la réaction précédente a peu modifié le potentiel. On peut alors considérer qu'on est suffisamment haut pour obtenir I_2 , I_3^- ou HIO_3 ».