

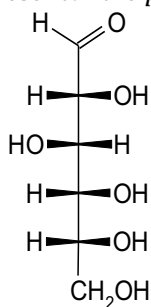
# TP n°7

## Mutarotation du glucose

### Introduction :

Le glucose, de formule brute  $C_6H_{12}O_6$ , est le représentant le plus connu de la famille des **oses** (classe de composés organiques ayant un groupe carbonyle et au moins deux groupes hydroxyle).

Il appartient à la famille des **aldoses**, c'est-à-dire qu'il possède une fonction **aldéhyde**, ainsi que des groupes hydroxyle. *L'autre famille d'oses est la famille des **cétooses**, qui contiennent la fonction cétone ainsi que des groupes hydroxyle, et dont le représentant le plus connu est le fructose.*



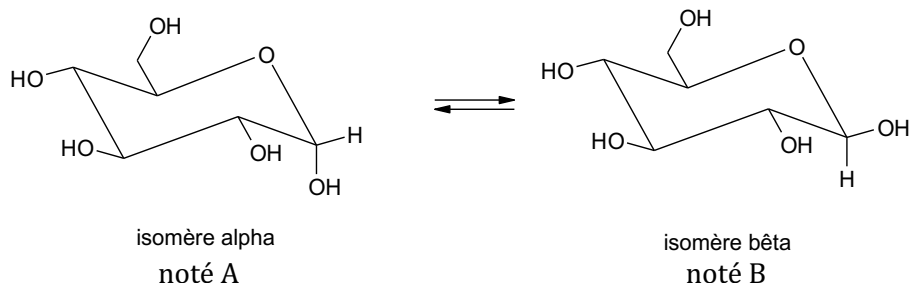
Isomère linéaire du glucose

Le glucose se trouve à l'état naturel dans nombre de fruits et de plantes, de même que dans le sang humain à des concentrations (glycémie) voisines de 5 à 10  $mmol \cdot L^{-1}$ . Il constitue la principale source d'énergie pour les cellules.

Les solutions de glucose naturelles étant dextrogyres, le glucose est également connu sous le nom de dextrose.

En raison de la présence simultanée du groupe aldéhyde et de groupes hydroxyle, le glucose peut donner lieu à des réactions d'hémicétylation intramoléculaire conduisant à sa **cyclisation**. On constate ainsi qu'en solution aqueuse, le glucose existe presque exclusivement sous forme de cycles à six chaînons, représentés ci-dessous.

L'hémicétylation donnant lieu à l'apparition d'un nouvel atome de carbone asymétrique pouvant être de l'une ou l'autre de ses configurations absolues, il y a deux cycles possibles, qui sont **diastéréoisomères** entre eux (ils ne sont pas énantiomères car tous les autres atomes asymétriques ne sont pas inversés) :



Isomères cycliques à six chaînons du glucose

L'isomère linéaire est en concentration négligeable en solution aqueuse (de l'ordre de 0,003%), de même que les cycles à sept ou cinq chaînons ou moins. On considérera donc ces isomères A et B comme les deux seules espèces du glucose en équilibre.

**N.B.** À l'état solide, le glucose est généralement obtenu par cristallisation à partir d'une solution aqueuse. Dans ce cas, le glucose obtenu est **exclusivement l'isomère A**.

Le glucose solide mis à votre disposition lors de cette séance est du glucose obtenu de cette manière.

## Objectifs :

On souhaite dans cette expérience :

- montrer que l'isomère A du glucose dissous en solution aqueuse s'isomérise en B selon l'équation :  $A_{(aq)} \rightleftharpoons B_{(aq)}$  et déterminer la valeur de la constante  $K^\circ$  de cet équilibre ;
- montrer que l'isomérisation est acido-catalysée et déterminer l'influence de la concentration en ions  $H^+_{(aq)}$  sur sa vitesse ;

On vérifiera également la loi cinétique découlant de l'hypothèse d'un ordre cinétique 1 pour les deux sens de la réaction.

## Travail à réaliser :

### a) Obtention d'une solution à l'équilibre

Des études préliminaires ont montré qu'en portant une solution aqueuse de glucose, contenant de l'acide chlorhydrique (catalyseur  $H^+_{(aq)}$ ) à la concentration  $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , au reflux pendant 45 minutes, on pouvait considérer que la réaction d'isomérisation  $A_{(aq)} \rightleftharpoons B_{(aq)}$  atteignait son état d'équilibre.

Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution aqueuse de glucose de concentration en masse  $C_0 = 100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'acide chlorhydrique de concentration  $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Porter cette solution au reflux pendant 45 minutes. Laisser refroidir dans un cristalliseur rempli d'eau pendant environ une heure, le temps que la solution revienne à température ambiante. Mesurer alors son pouvoir rotatoire, noté  $\alpha_\infty$ .

### b) Étude cinétique à température ambiante

Afin de réaliser l'étude cinétique et d'étudier l'influence de la concentration en catalyseur, attribuer à chaque binôme une concentration d'acide chlorhydrique comprise entre 0 et  $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Chaque binôme prépare alors 100 mL de solution d'acide chlorhydrique à la concentration attribuée.

Puis, dans une fiole de 50 mL, préparer une solution ayant exactement la même concentration en glucose que dans la partie a), à savoir  $C_0 = 100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mais en utilisant cette fois la solution d'acide chlorhydrique précédemment préparée.

Le chronomètre sera déclenché au moment où vous réalisez la solution, par exemple lorsque vous introduisez la solution d'acide chlorhydrique dans la fiole jaugée. L'instant précis du déclenchement n'a pas d'importance, mais on veillera à réaliser aussi rapidement que possible l'homogénéisation de la solution, le remplissage de la cuve du polarimètre et la première mesure de pouvoir rotatoire, afin de ne pas manquer trop de points au début de la réaction. Mesurer le pouvoir rotatoire toutes les minutes, de manière à obtenir un ensemble d'au moins 20 valeurs  $(t_i; \alpha_i)$ .

### c) Exploitation des résultats et compte-rendu

En plus d'une introduction et d'une conclusion, votre compte-rendu comportera les parties suivantes :

- la détermination de la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction d'isomérisation ;
- la vérification de la loi cinétique, basée sur l'hypothèse d'un ordre 1 pour les deux sens de la réaction d'isomérisation (voir données ci-dessous) et la détermination de la valeur de la constante cinétique  $k = k_1 + k_{-1}$  pour votre réaction, assortie de son incertitude ;
- la mise en commun entre binômes des différentes constantes  $k$  trouvées et la recherche d'une éventuelle corrélation affine  $k = \lambda[H^+] + \mu$ . Que représentent les constantes  $\lambda$  et  $\mu$  ?

*Données :*

\* Dans l'hypothèse où les deux sens de la réaction d'isomérisation sont d'ordre 1, de constantes cinétiques respectives  $k_1$  et  $k_{-1}$ , l'intégration de la loi de vitesse donne :

$$\ln([A] - [A]_\infty) = \ln(C_0 - [A]_\infty) - (k_1 + k_{-1})t$$

... où  $[A]$  et  $[A]_\infty$  désignent les concentrations de l'isomère A à un instant  $t$  et pour  $t \rightarrow +\infty$ .

\* Convertie en pouvoir rotatoire avec la loi de Biot, cette relation devient :

$$\ln(\alpha - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (k_1 + k_{-1})t$$

... où  $\alpha$ ,  $\alpha_0$  et  $\alpha_\infty$  désignent le pouvoir rotatoire de la solution mesurée aux instants  $t$ ,  $t = 0$  et  $t \rightarrow +\infty$ .

\* Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère A :  $[\alpha_A]_D^{25^\circ\text{C}} = +112 \text{ }^\circ\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$

\* Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère B :  $[\alpha_B]_D^{25^\circ\text{C}} = +18,7 \text{ }^\circ\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$

NOM :

## Grille d'évaluation TP n°7

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Énoncer une problématique expérimentale et proposer une stratégie pour y répondre Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés				
<b>Analyser</b>	Justifier l'utilisation de la polarimétrie pour mesurer des concentrations ou faire un suivi cinétique				
<b>Réaliser</b>	Suivre une transformation chimique en utilisant l'activité optique Évaluer l'incertitude associée à une mesure Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales				
<b>Valider</b>	Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre Confronter un modèle affine à des résultats expérimentaux et en extraire des paramètres cinétiques Analyser les résultats de manière critique				
<b>Communiquer</b>	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible, avec un vocabulaire adapté Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude Encadrer les résultats numériques essentiels ; souligner les mots les plus importants S'appuyer sur des graphes commentés				

<b>Capacités spécifiques</b>
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes et des masses avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer un pouvoir rotatoire Identifier les sources de variabilité lors d'une mesure et évaluer l'incertitude Présenter un résultat avec son incertitude et/ou le nombre de chiffres significatifs approprié
<i>techniques diverses</i>
Préparer une solution de concentration précise Construire un montage avec chauffage à reflux et en expliquer l'intérêt
<i>vérification d'un modèle affine</i>
Réaliser une régression linéaire avec un tableur (modélisation affine) et en extraire les paramètres : pente et l'ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi affine par une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés À l'aide d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation de type Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude-type sur les paramètres du modèle Extraire des paramètres cinétiques d'un modèle affine validé

<b>Note :</b>	
---------------	--



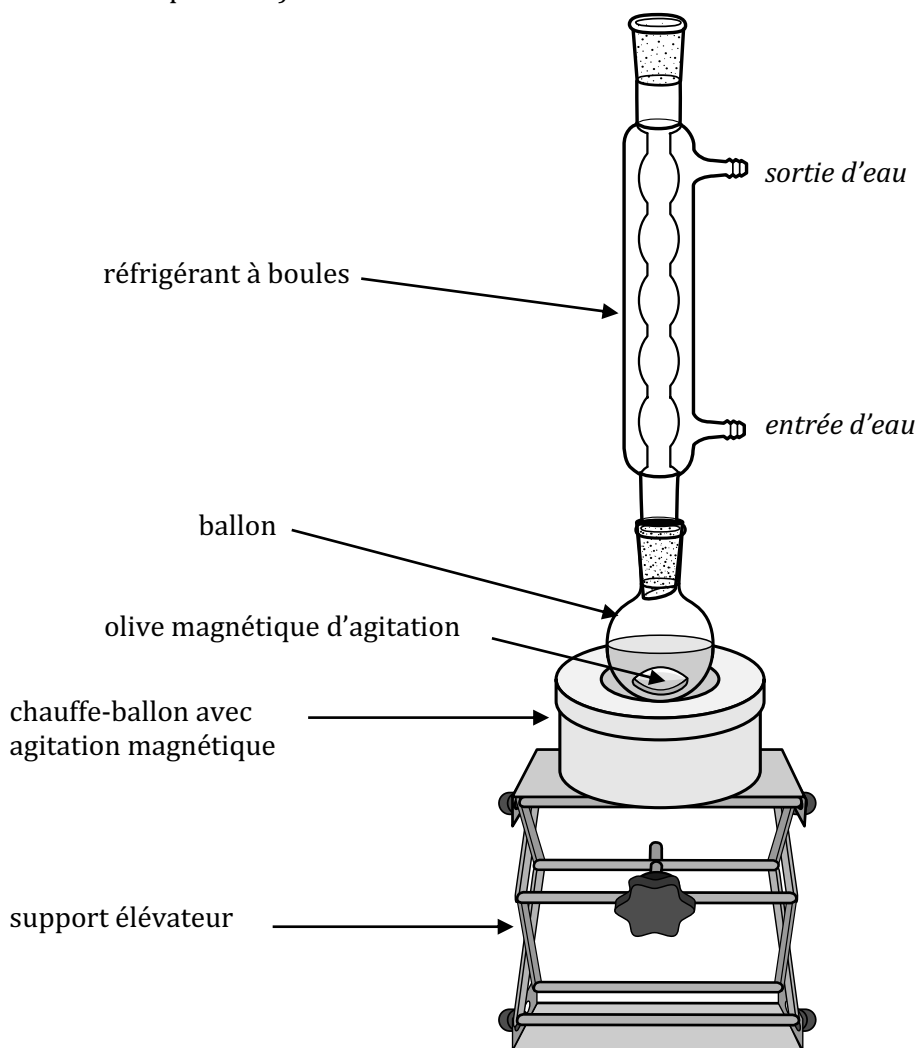
## FICHE : Le montage à reflux

Le montage à reflux est un montage très couramment utilisé au laboratoire.

Il permet de chauffer, souvent de porter à ébullition, le contenu d'un ballon, tout en liquéfiant les vapeurs émises dans un réfrigérant, de telle sorte que le liquide retombe dans le ballon.

L'intérêt de ce montage est double :

- limiter les pertes de matière ; avoir un volume de liquide approximativement constant dans le ballon ;
- éviter l'émission de vapeurs potentiellement nocives et/ou inflammables (quand le solvant n'est pas l'eau) dans l'air du laboratoire.



### Remarque :

Si on ne dispose pas d'un chauffe-ballon avec agitation, on peut utiliser :

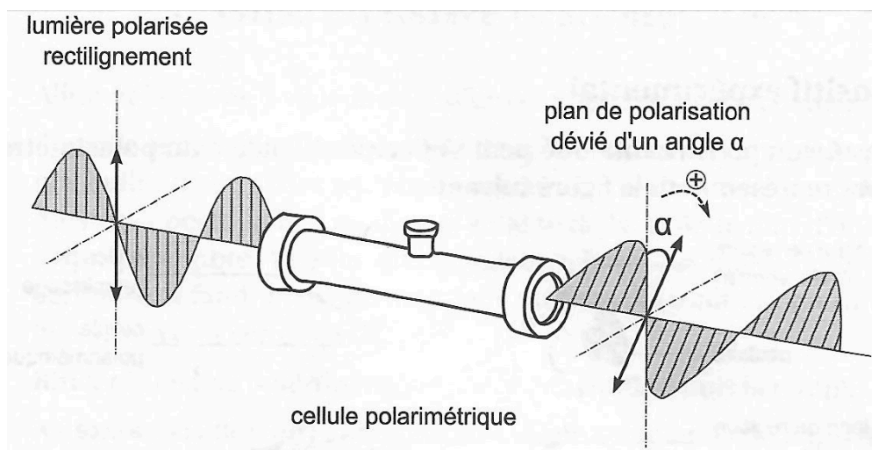
- un agitateur magnétique chauffant surmonté d'un bain-marie ou d'un bain d'huile ;
- un chauffe-ballon simple ; dans ce cas, on remplace l'olive magnétique par quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

## FICHE : La polarimétrie

### A) Définition

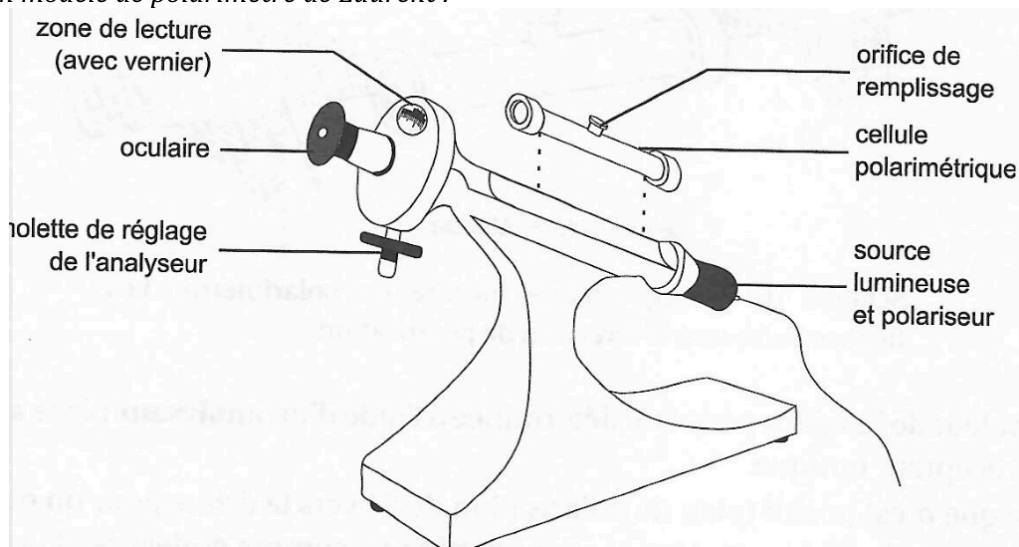
La polarimétrie est une méthode d'analyse physique consistant à mesurer le **pouvoir rotatoire** d'une solution contenue dans une cellule polarimétrique de longueur  $\ell$  connue.

*Rappel* : Le **pouvoir rotatoire** est un **angle**, très généralement exprimé en degrés, qui correspond à la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement lors de la traversée de la cellule.

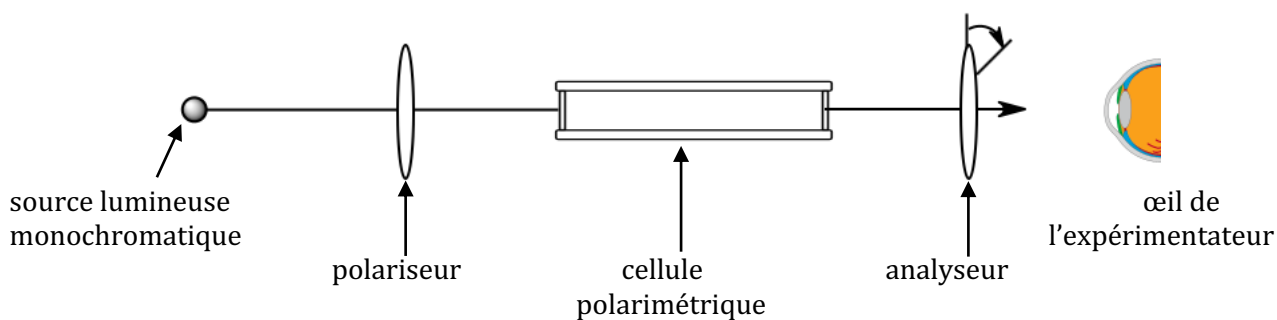


### B) Description du polarimètre de Laurent

*Dessin d'un modèle de polarimètre de Laurent :*



*Schéma de principe :*



### C) Mode d'emploi, réalisation d'une mesure

Allumer l'appareil quelques minutes avant utilisation pour que la lampe (à vapeurs de sodium en général) chauffe.

#### Remplissage de la cellule polarimétrique :

Le remplissage de la cellule se fait par un orifice spécialement prévu, ou bien en dévissant l'une des extrémités. Après remplissage, on veillera toujours à ce qu'aucune bulle ne se trouve sur le trajet du rayon lumineux et à ce qu'on referme bien la cuve de manière étanche pour éviter toute fuite de liquide dans l'appareil.

#### Vérification du réglage du zéro :

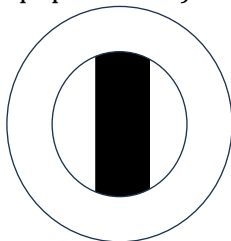
- remplir la cuve d'eau distillée ;
- rechercher l'équipénombre (voir schéma ci-dessous) ;
- vérifier sur le vernier que l'angle mesuré est bien  $\alpha = 0,00^\circ$ . Si ce n'est pas le cas, noter la valeur du décalage ; on le reportera sur chacune des mesures ultérieures. *Signaler le décalage au technicien de laboratoire après la séance, pour qu'il procède au réajustement du zéro.*

#### Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution :

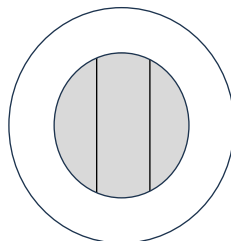
- remplir la cuve avec la solution à analyser ;
- rechercher l'équipénombre (voir schéma ci-dessous) ;
- lire la valeur de l'angle  $\alpha$  sur le vernier. Cet angle est **algébrique** (positif si on a tourné l'analyseur dans le sens horaire, la solution est alors dite *dextrogyre* ; négatif si on a tourné dans le sens antihoraire, la solution est *lévogyre*) ;
- bien rincer la cellule à l'eau distillée après utilisation.

#### Recherche de l'équipénombre :

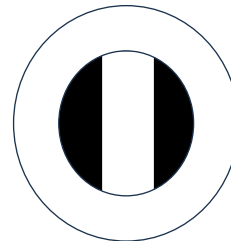
Après avoir ajusté l'oculaire à sa vue pour voir nettement les trois plages et leurs lignes de séparation, on recherche, en tournant la molette de l'analyseur, l'équipénombre, c'est-à-dire la position la plus précise possible telle que les trois plages soient sombres et aient des luminosités parfaitement égales. Bien noter que l'équipénombre doit être situé entre l'extinction totale de la zone centrale et l'extinction totale des zones latérales (rechercher ces extinctions totales en priorité, avant de chercher, entre les deux, l'équipénombre).



extinction plage centrale



équipénombre



extinction plages latérales

### D) Précision de la mesure

La précision de la polarimétrie dépend de la précision du vernier utilisé (en général  $\pm 0,05^\circ$ ). Cependant, on ne peut pas toujours garantir cette précision en raison des difficultés, parfois, du repérage de l'équipénombre. On essaiera d'estimer l'imprécision supplémentaire de cette détection au moment où on réalise les mesures.

### E) Utilisation de la polarimétrie

La polarimétrie est très utilisée en analyse dans le suivi de la concentration des **molécules chirales** dans une solution aqueuse. En effet, on rappelle la **loi de Biot** pour une solution aqueuse, dans une cuve de longueur  $\ell$  (en dm) contenant des molécules chirales  $A_i$  à une température  $T$  donnée et à une longueur d'onde donnée :

$$\alpha = \sum_{\text{molécules chirales } i} [\alpha]_i \cdot \ell \cdot C_i$$

... où  $C_i$  est la concentration de la molécule chirale  $A_i$  (en général, concentration en masse en  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) et  $[\alpha]_i$  est son pouvoir rotatoire spécifique (en  $^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$ ).

*Voir plus de précisions sur la polarimétrie et la loi de Biot dans le document de cours sur l'énantiométrie.*