

# TP n°9

## Mutarotation du glucose

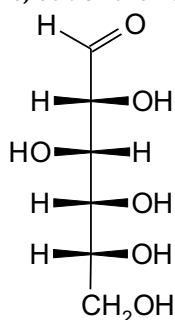
### Introduction :

Le glucose, de formule brute  $C_6(H_2O)_6$  est le représentant le plus connu de la famille des sucres ou hydrates de carbone, de formule générale  $C_n(H_2O)_n$ .

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

On le trouve à l'état naturel dans nombre de fruits et de plantes, de même que dans le sang humain à des concentrations (glycémie) allant de 0,08% à 0,10%. Il constitue la principale source d'énergie pour les cellules.

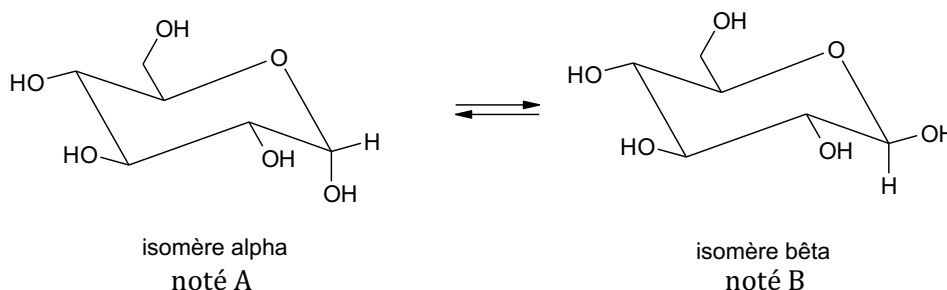
Il appartient à la famille des **aldoses**, c'est-à-dire qu'il possède une fonction **aldéhyde**, ainsi que des groupes hydroxyle. L'autre famille d'hydrates de carbone est la famille des **cétoses**, qui contiennent la fonction cétone ainsi que des groupes hydroxyle, et dont le représentant le plus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



Isomère linéaire du glucose

En raison de la présence simultanée du groupe aldéhyde et de groupes hydroxyle, le glucose peut donner lieu à des réactions d'hémiacétalisation 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'hémiacétalisation 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 séance :

- 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  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 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 100 mL, préparer une solution aqueuse de glucose de concentration massique  $C_0 = 100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'acide chlorhydrique de concentration  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Porter cette solution au reflux pendant 45 minutes. Laisser refroidir dans un cristalliseur rempli d'eau pendant environ deux heures, 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, diviser la classe en quatre groupes, chacun se voyant attribuer une concentration différente en acide chlorhydrique, parmi les valeurs :  $0,0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $0,0150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

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 la solution de catalyseur à la concentration qui vous a été attribuée. 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 assez rapidement 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 pendant 30 minutes.

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

En plus d'une introduction (justification du titre du TP, résumé des objectifs) 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) ;
- la détermination de la valeur de la constante cinétique  $k = k_1 + k_{-1}$  pour votre réaction ;
- la mise en commun entre binômes des différentes constantes  $k$  trouvées et la recherche d'une éventuelle corrélation linéaire  $k = \lambda[H^+] + \mu$ . 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°9

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Définir les objectifs et les grandes lignes de l'approche expérimentale				
<b>Analyser</b>	Justifier l'utilisation de la polarimétrie pour un suivi cinétique				
<b>Réaliser</b>	Mettre en œuvre un suivi cinétique par polarimétrie Évaluer l'incertitude associée à une mesure Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales				
<b>Valider</b>	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 Encadrer les résultats numériques essentiels ; souligner les mots les plus importants S'appuyer sur des graphes commentés Présenter ses résultats à l'oral Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
<b>Faire preuve d'initiative, travailler en équipe</b>	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente Organiser un travail d'équipe (ici pour déterminer l'influence d'un catalyseur)				

<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 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 linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel (modélisation affine) et en extraire les résultats, dont la pente et l'ordonnée à l'origine, avec leurs incertitudes, et le coefficient de corrélation Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi affine Extraire des paramètres cinétiques d'un modèle affine validé

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