

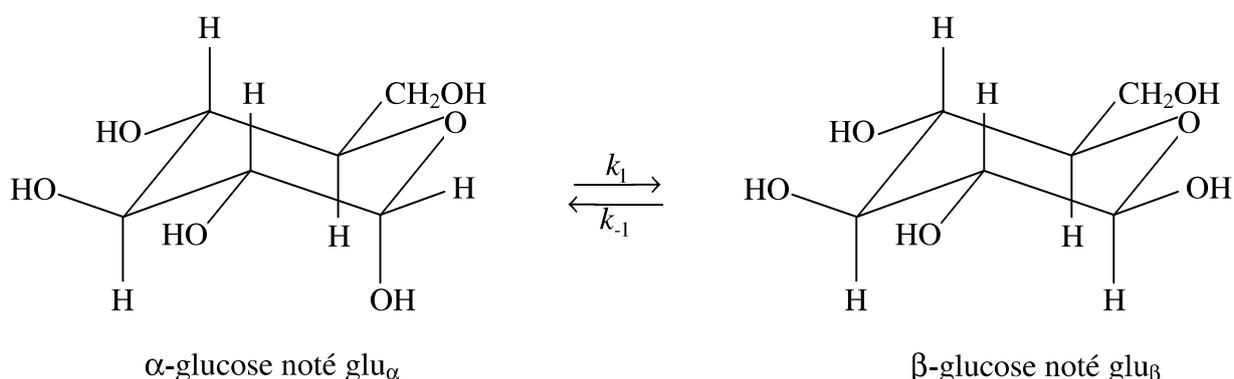
Étude de la mutarotation du glucose suivi par polarimétrie

Les questions qui précèdent les cadres contenant une astérisque peuvent être étudiées avant la manipulation.

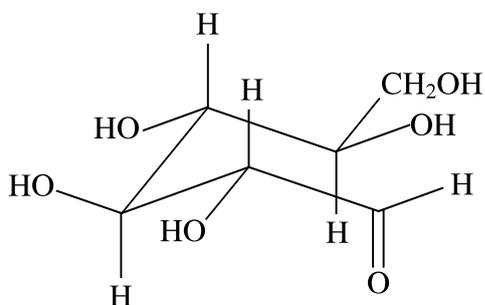
I) Théorie

1) La réaction de mutarotation du glucose

On appelle mutarotation la réaction correspondant à la mise en solution du glucose ; à l'équilibre, on obtient un mélange des deux stéréoisomères : l'anomère α et l'anomère β , qui ne diffèrent que par la position d'un des groupements OH.



Le passage d'une forme à l'autre se fait par l'intermédiaire de la forme ouverte suivante :



Selon le solvant dans lequel il est recristallisé, le glucose solide est sous forme α ou β . La manipulation se fait à partir de α -glucose.

La réaction de mutarotation est lente en milieu neutre mais est accélérée en présence d'acides ou de bases.

2) Cinétique de la réaction

a) On se propose d'abord de vérifier que chaque réaction $\text{glu}_\alpha \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{glu}_\beta$ admet un ordre 1.

On déterminera alors les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

b) Dans un deuxième temps, on étudie le type de catalyse. La réaction étant catalysée par les acides et les bases, k_1 et k_{-1} dépendent du pH.

La catalyse acide-base est dite spécifique si seuls les ions H_3O^+ et HO^- sont catalyseurs. Alors, on peut écrire $k_i = k_{i0} + A_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + B_i \cdot [\text{HO}^-]$.

En revanche, si tout acide ou base catalyse la réaction, on dit que la catalyse acide-base est généralisée. Alors, on peut écrire $k_i = k_{i0} + A_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + B_i \cdot [\text{HO}^-] + C_i \cdot [\text{A}^-] + D_i \cdot [\text{AH}]$.

Les groupes travaillent avec des solutions tampons dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) + hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) dont les concentrations sont indiquées dans le tableau situé à la fin du texte. Comme $K_A = 10^{-7,2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$, on peut déterminer le pH de chaque solution et constater qu'il est le même pour les trois solutions.

La comparaison des valeurs de $k_1 + k_{-1}$ entre les groupes permettra de dire de quel type de catalyse il s'agit.

II) Mode opératoire

Allumer le polarimètre.

1) Mesure du pouvoir rotatoire α_∞ de la solution à l'infini

Remplir la cuve polarimétrique avec la solution de glucose à $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acide chlorhydrique. À ce faible pH, l'équilibre entre les deux anomères est très rapidement atteint.

Mesurer l'angle α_∞ .

$\alpha_\infty =$

Vider la cuve et la rincer soigneusement.

2) Mesure du pouvoir rotatoire $\alpha(t)$ au cours du temps

Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 10,0 g de α -glucose puis 25 mL de la solution 1, 2 ou 3. Agiter efficacement et déclencher le chronomètre. Compléter rapidement avec la solution 1, 2 ou 3.

Transvaser le contenu de la fiole dans la cuve et lire toutes les deux minutes la valeur du pouvoir rotatoire $\alpha(t)$. Faire une dizaine de mesures.

Remplir un tableau avec les valeurs obtenues.

*

En déduire que : $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (k_1 + k_{-1}) \cdot t$.

*

À partir des mesures, déterminer graphiquement ou par régression linéaire la valeur de $k_1 + k_{-1}$.

3) Exprimer α_∞ en fonction des concentrations à l'équilibre $[\text{glu}_\alpha]_\infty$ et de $[\text{glu}_\beta]_\infty$, de la longueur de la cuve ($\ell = 2,00 \text{ dm}$) et des pouvoirs rotatoires spécifiques des deux anomères.

*

À partir de la valeur de α_∞ , déterminer les concentrations (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ au choix) puis les pourcentages des anomères α et β présents à l'équilibre.

(*)

En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre $K^{\circ}_1 = \frac{[\text{glu}_{\beta}]_{\infty}}{[\text{glu}_{\alpha}]_{\infty}}$.

Quel est l'anomère majoritaire ? En comparant les deux structures, proposer une explication.

4) Déduire des questions précédentes les valeurs de k_1 et k_{-1} .

5) À l'aide des résultats des autres groupes, compléter le tableau suivant :

Solution tampon N°	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ / (mol·L ⁻¹)	pH	N° groupe	$k_1 + k_{-1}$
1	0,050		1	
			2	
			3	
2	0,025		4	
			5	
			6	
3	0,0125		7	
			8	
			9	

Déduire de ces valeurs s'il s'agit d'une catalyse acide-base spécifique ou acide-base généralisée.

Les solutions tampons 1 à 3 sont préparées à partir de deux solutions A et B :

- **solution A** : contient 0,10 mol·L⁻¹ de K₂HPO₄ et 0,10 mol·L⁻¹ de KH₂PO₄ ;
- **solution B** : contient 0,40 mol·L⁻¹ de NaCl

- 1,00 L de solution tampon N°1 contient 500 mL de la solution A et 500 mL de la solution B
- 1,00 L de solution tampon N°2 contient 250 mL de la solution A et 750 mL de la solution B
- 1,00 L de solution tampon N°3 contient 125 mL de la solution A et 875 mL de la solution B.

On rappelle qu'en solution, l'activité d'un soluté a_i n'est égale au rapport $\frac{c_i}{c^\circ}$ qu'en solution infiniment diluée.

En réalité, $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ}$ où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i . En solution diluée, la loi de Debye-Hückel montre que : $\log(\gamma_i) = -\frac{1}{2} \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$ où z_i est la charge de l'espèce i et I est la force ionique : $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\text{ions } i} c_i \cdot z_i^2$.

Calculer la force ionique des deux solutions A et B.

*

Quel est le rôle de la solution B ? Pourquoi n'ajoute-t-on pas simplement de l'eau distillée ?

*