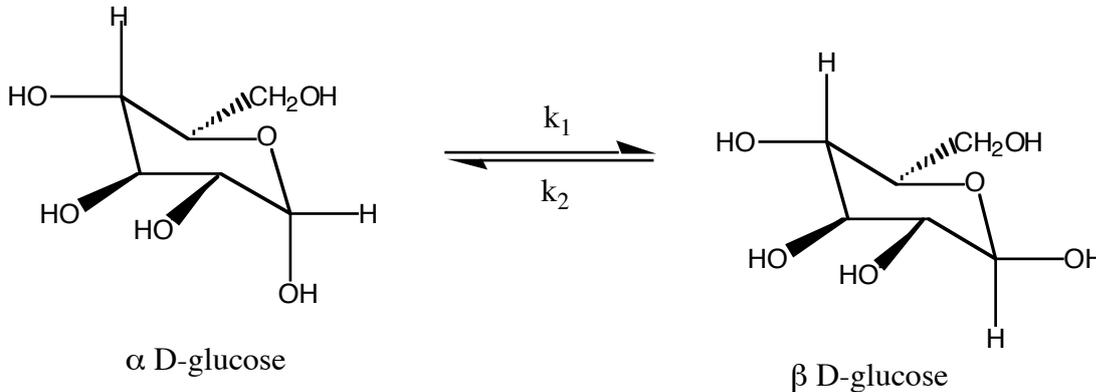


Mutarotation du glucose

Le D-glucose existe sous deux formes dites α et β ; en solution aqueuse il y a équilibre entre les deux formes :



Le D-glucose est habituellement obtenu par cristallisation de la solution, mais les deux formes n'y sont pas dans les proportions d'équilibre parce que le glucose α est moins soluble dans l'eau et cristallise donc en plus grande quantité.

• Quelle relation de stéréoisomérisation existe-t-il entre la forme α et la forme β ? Donner la configuration R ou S de carbone concerné.

La mise en solution de l' α D-glucose permet qu'il se reforme du β D-glucose pour arriver aux concentrations de l'équilibre. Cette transformation, qui s'accompagne d'une variation du pouvoir rotatoire de la solution, s'appelle "mutarotation" du glucose.

On se propose, dans ce TP, de déterminer les proportions de α et β à l'équilibre et, d'autre part, de mesurer les constantes de vitesses k_1 et k_2 .

1) Détermination des proportions d'équilibre

• Définir précisément l'angle θ de déviation que l'on mesure en polarimétrie. On veillera, notamment, à préciser les conventions de signes.

La loi de Biot s'exprime : $\alpha = \sum_i \{\theta\}_{\lambda, T, i} l c_i$ où $\{\theta\}$ est le pouvoir rotatoire spécifique. l s'exprime en dm et c_i en g/mL.

• Quelle est l'unité de $\{\theta\}$?

• On note $\{\theta_\alpha\}$ et $\{\theta_\beta\}$ les pouvoirs rotatoires spécifiques des formes α et β . Rechercher leurs valeurs dans le Hand-Book et bien préciser les unités utilisées.

• Soient c_α et c_β les concentrations respectives en glucose α et en glucose β . On notera c la concentration totale en glucose. Donner la relation entre θ , $\{\theta_\alpha\}$, $\{\theta_\beta\}$, c_α et c_β .

• On note x_α et x_β les pourcentages en α et β ($x_\alpha = \frac{c_\alpha}{c}$). θ_e est la valeur de θ à l'équilibre. Relier θ_e à c , x_α , x_β , $\{\theta_\alpha\}$ et $\{\theta_\beta\}$.

- En déduire x_α et x_β à l'équilibre ainsi que le rapport $\frac{k_1}{k_2}$.

Peser environ exactement 3,5 g de glucose anhydre ; les introduire dans une fiole jaugée de 25 mL. Ajouter de l'eau pour dissoudre, rajouter quelques gouttes d'ammoniaque concentrée (les bases catalysent la réaction), puis ajuster au niveau.

Prendre un tube de polarimètre de 20 cm de long (on notera la longueur exacte gravée sur le tube), le rincer à grande eau, puis à l'eau distillée, puis avec un peu d'acétone. Le suspendre verticalement pour le laisser sécher. Les explications sur le principe de fonctionnement de l'appareil seront données sur place.

Remplir le tube avec la solution préparée (attention à ne pas introduire de bulle d'air).

Vérifier le zéro du polarimètre. introduire ensuite le tube contenant la solution à étudier. Mesurer l'angle de déviation θ_e (on fera au moins 25 mesures différentes).

- Calculer $\{\theta_e\}$. Déterminer l'incertitude sur cette mesure. Comparer à la valeur des tables. Conclusion ?

Quelle est l'incertitude sur le rapport $\frac{k_1}{k_2}$?

2) Étude cinétique

Les deux réactions inverses sont supposées être d'ordre 1.

- Donner l'expression de $\ln\left(\frac{\theta_t - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e}\right)$ en fonction du temps si on part d' α D-glucose pur.
- Que devient cette relation si on tient compte du fait que l' α D-glucose contient un peu de la variété β ?
- Donner l'expression de la pureté du glucose en variété α en fonction de θ_0 , $\{\theta_\alpha\}$ et $\{\theta_\beta\}$.

Préparer le tube de 20 cm du polarimètre comme indiqué ci-dessus. Peser exactement la même masse d' α D glucose que dans la partie précédente, et les introduire dans une fiole jaugée de 25 mL sèche.

Pour faire démarrer la réaction, ajouter de l'eau permutée. Déclencher le chronomètre quand la fiole est à moitié pleine. En un minimum de temps, faire dissoudre l' α D glucose, remplir le tube propre et sec, mesurer θ_t pendant un temps suffisant (en cinétique il est nécessaire d'avoir un avancement de la réaction suffisamment grand pour pouvoir étudier un mécanisme : calculer θ pour un degré d'avancement égal à 0,75).

- Déterminer k_1+k_2 . En déduire les valeurs de k_1 et k_2 . Déterminer également la pureté de l' α D-glucose fourni (avec son incertitude).