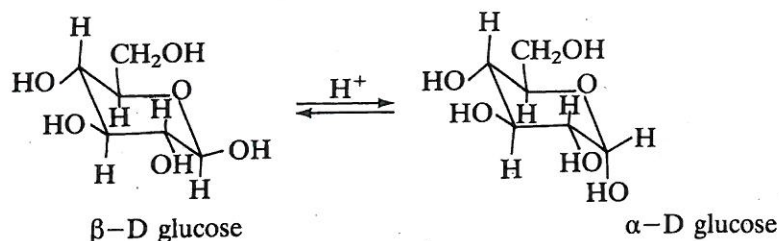


Ref: Chimie Organique Expérimentale
M. Blanchard-Desce, Bruno Fosset,
François Guyot, Ludovic Jullien,
Serge Palacin
Hermann p 259

2) MUTAROTATION DU GLUCOSE



M

- polarimètre avec lampe à sodium (si possible thermostaté)
- 3 pipettes de 10 ml
- 4 fioles jaugées de 100 ml
- ballon de 250 ml
- réfrigérant à eau
- chauffe-ballon
- chronomètre

P

- $\alpha\text{-D glucose}$
- solutions aqueuses : 0,1 M ; 0,2 M ; 0,05 M d'acide chlorhydrique
- carborundum ou pierre ponce

Mode opératoire

1) Détermination de la loi de variation du pouvoir rotatoire.

a) Catalyse par l'acide chlorhydrique 0,02 M.

Il convient tout d'abord de régler le zéro du polarimètre, avec de l'eau distillée. Le tube du polarimètre doit toujours être parfaitement nettoyé avant utilisation.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, on place environ 60 ml d'eau distillée puis 10 g, pesés avec précision, d' $\alpha\text{-D glucose}$. Agiter jusqu'à dissolution. On ajoute alors 10 ml d'acide chlorhydrique 0,2 M et le chronomètre est immédiatement déclenché. Le volume de la fiole est complété par de l'eau distillée. Agiter vigoureusement puis verser rapidement la solution dans le tube du polarimètre propre et sec. On lit aussitôt la valeur de α . Cette mesure doit être réalisée le plus vite possible après déclenchement du chronomètre. Les valeurs de α sont ensuite relevées de minute en minute pendant environ 30 minutes.

b) Catalyse par l'acide chlorhydrique 0,01 M.

Les opérations précédentes sont répétées avec la solution d'acide chlorhydrique 0,1 M.

c) Catalyse par l'acide chlorhydrique 0,005 M.

Les opérations précédentes sont répétées avec la solution d'acide chlorhydrique 0,05 M.

2) Détermination de la valeur du pouvoir rotatoire à l'équilibre.

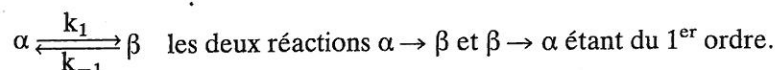
On place dans la fiole jaugée de 100 ml, 10 g de glucose précisément pesés, puis environ 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique 0,1 M. Ce volume est complété à 100 ml. Cette solution est placée dans le ballon avec un éclat de carborundum. La solution est portée au reflux pendant 45 mn, puis refroidie jusqu'à 25 °C, température à laquelle ont été entreprises les études précédentes. On mesure alors le pouvoir rotatoire. Cette valeur sera notée par la suite α_{∞} .

3) Utilisation des mesures.

Les courbes $\text{Log} [\alpha - \alpha_{\infty}]$ en fonction du temps t sont tracées : on obtient des droites.

Discussion

1) Cette manipulation permet l'étude de l'équilibre entre le glucose α et le glucose β , dont les concentrations respectives seront notées (α) et (β) ,



$$\text{On a : } \frac{d(\alpha)}{dt} = k_{-1}(\beta) - k_1(\alpha)$$

Initialement, on a uniquement du glucose α , de sorte que : $(\alpha) + (\beta) = (\alpha)_o$.

De plus, à l'équilibre, on a :

$$0 = k_{-1}(\beta)_{\text{eq}} - k_1(\alpha)_{\text{eq}} = k_{-1}(\alpha)_o - (k_1 + k_{-1})(\alpha)_{\text{eq}}$$

car la vitesse globale de la réaction est alors nulle.

$$\text{On obtient donc } \frac{d(\alpha)}{dt} = (k_1 + k_{-1})((\alpha)_{\text{eq}} - (\alpha))$$

$$\text{D'où : } \text{Log} \frac{(\alpha)_{\text{eq}} - (\alpha)}{(\alpha)_{\text{eq}} - (\alpha)_o} = -(k_1 + k_{-1}) t$$

Le pouvoir rotatoire de la solution au temps t est égal à la somme des pouvoirs rotatoires dus aux deux anomères α et β , $[\alpha]_{\alpha}$ et $[\alpha]_{\beta}$ désignant les pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs.

$$\alpha(t) = [\alpha]_{\alpha}(\alpha) + [\alpha]_{\beta}(\beta) = ([\alpha]_{\alpha} - [\alpha]_{\beta})(\alpha) + [\alpha]_{\beta}(\alpha)_o$$

De même :

$$\alpha_{\infty} = ([\alpha]_{\alpha} - [\alpha]_{\beta})(\alpha)_{\text{eq}} + [\alpha]_{\beta}(\alpha)_o$$

Donc :

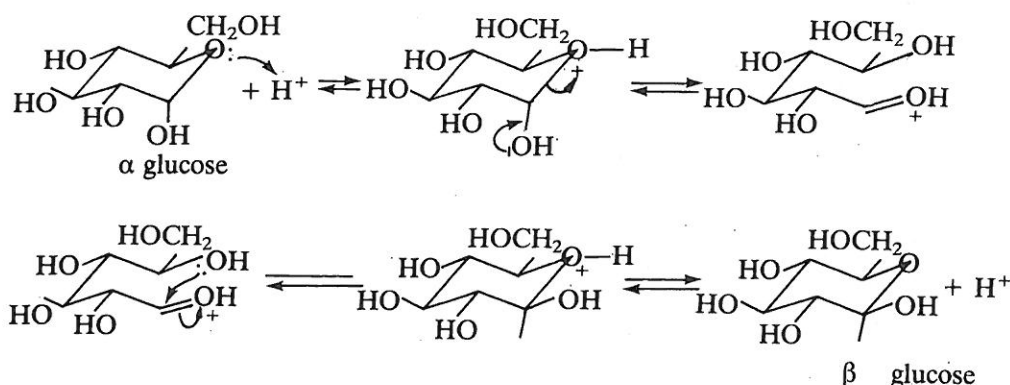
$$\frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_o - \alpha_{\infty}} = \frac{(\alpha)_{\text{eq}} - (\alpha)}{(\alpha)_{\text{eq}} - (\alpha)_o}$$

La courbe $\text{Log} \frac{\alpha(t) - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}} = f(t)$ est donc une droite dont la pente vaut $-(k_1 + k_{-1}) = k$. Cette équivalence des lois implique nécessairement que $(\alpha)_{\text{eq}}$ corresponde à α_{∞} . En effet, on peut admettre :

- qu'un reflux de 45 mn permet d'atteindre l'équilibre,
- que la valeur de $(\alpha)_{\text{eq}}$ observée à la température du reflux est identique à celle que l'on observerait à 25°C. En effet la constante de l'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$ qui détermine la valeur de $(\alpha)_{\text{eq}}$ varie peu avec la température, la variation d'enthalpie associée à cette réaction étant à peu près nulle.

2) On remarque que la constante expérimentale k dépend du pH de la solution. En traçant la courbe $k = f(\text{H}_3\text{O}^+)$, on trouve une droite d'équation $k = k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k'$. Cette loi est caractéristique d'une catalyse acide spécifique, k' désignant la constante de vitesse de la réaction non catalysée.

3) Le mécanisme procède par l'ouverture de la forme pyranose du glucose α .



Bibliographie

A.M. James, F.E. Prichard, *Practical Physical Chemistry*. 3^e éd., p. 197, Longman.