

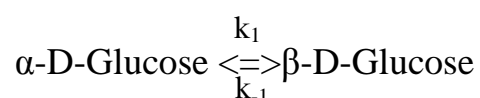
# ETUDE CINÉTIQUE DE LA MUTAROTATION DU GLUCOSE

*But du TP : - Montrer que la mutarotation du glucose est catalysée en milieu acide  
- Déterminer la constante de vitesse globale de la réaction*

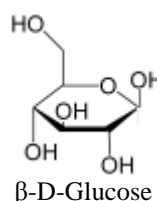
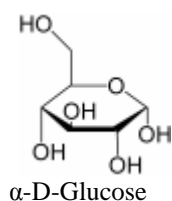
## 1 – Principe et appareillage

L'étude de la mutarotation du glucose se fera par polarimétrie, pour se faire nous utiliserons un polarimètre de Laurent.

L'équation de la réaction peut être simplifiée de la manière suivante :



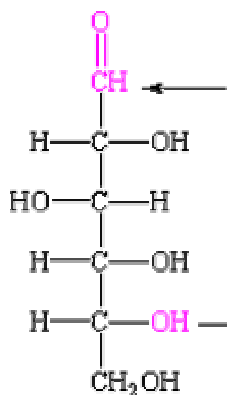
Les deux molécules sont représentées ci-dessous



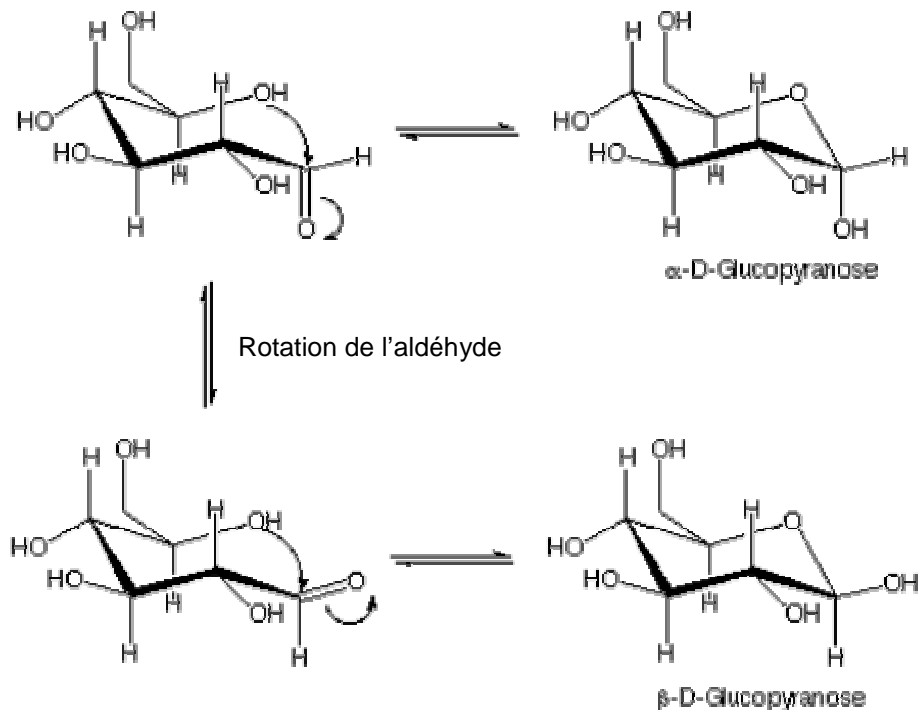
En solution aqueuse, il existe un équilibre entre les deux formes, en effet nous avons une ouverture et fermeture de cycle en permanence.

Le rapport des deux formes est de 33% pour le  $\alpha\text{-D-Glucose}$  et de 66% pour le  $\beta\text{-D-Glucose}$ . Le 1% restant correspond aux autres formes du glucose dont nous négligerons la présence ici. Les schémas ci-dessous illustrent cette réaction.

Lors de l'ouverture du cycle, la forme présente est linéaire. A partir de ce moment deux isomères peuvent être formés selon l'orientation de l'attaque du groupement OH.



Nous obtenons ainsi les deux formes du Glucopyranose. La forme la plus pondérante s'explique par le fait que les groupements alcools se trouvent sur les positions équatoriales du cycle à 6 carbones.



Le polarimètre de Laurent est tout à fait adapté à la mesure des pouvoirs rotatoires de substances optiquement actives ainsi qu'à des suivis de réaction qui modifient les concentrations.

L'appareil est équipé d'un faisceau lumineux, engendré par une source monochromatique (lampe à vapeurs de sodium avec une longueur d'onde de 589,3nm), qui traverse un polariseur.

Une moitié de la lumière qui sort polarisée linéairement va directement vers la solution à analyser, tandis que l'autre moitié traverse une lame demi onde.

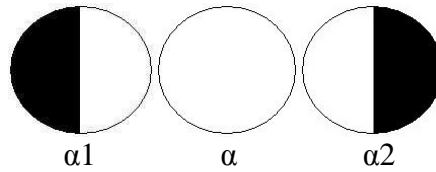
Les deux faisceaux, avec plan de polarisation différents, sont recueillis. Sur l'oculaire on observe deux demi plages demi-circulaires, d'intensité différente, nous réglons l'analyseur afin que l'intensité des deux demi plages soit équivalente. On obtient ainsi les valeurs du pouvoir rotatoire de la solution analysée. La réaction se poursuit et nous répétons la manœuvre pendant 45 minutes toutes les minutes.

Nous notons la longueur de la cuve qui est proche de 20cm.

## 2 – Manipulation

Nous procédons tout d'abord au réglage du zéro de l'appareil. Nous introduisons dans le tube de l'eau distillé tout en vérifiant que les bulles d'air ne gênent pas la mesure.

Nous soumettons les trois opérateurs à cette mesure. Le principe de cette méthode consiste à encadrer la valeur de  $\alpha$  par deux mesures selon les schémas suivants :



Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Angle mesuré	Opérateur 1			Opérateur 2			Opérateur 3		
$\alpha_1$	0,70	1,15	0,95	0,1	0,15	0,1	1,15	0,8	0,90
$\alpha_2$	1,40	1,65	1,65	2,85	2,75	2,75	1,65	1,55	1,55
$\alpha$	1,05	1,40	1,30	1,48	1,45	1,43	1,4	1,18	1,23
$\alpha_{\text{moy}}$	1,25			1,45			1,27		

La valeur retenue pour  $\alpha$  est de 1,26 (nous négligeons les mesures de l'opérateur 2 trop éloignées des deux autres). Nous obtenons ainsi l'erreur sur la mesure égale à 0,1. Nous tiendrons donc de ces incertitudes dans les résultats.

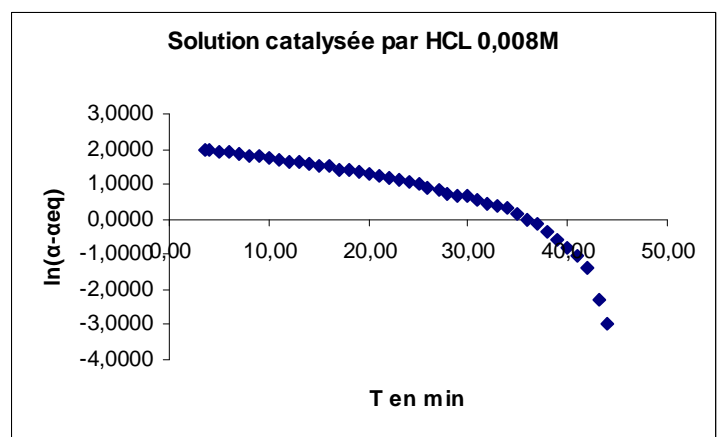
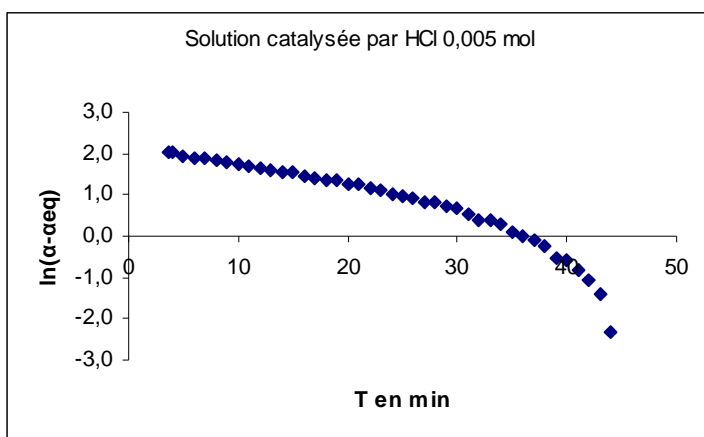
Une fois l'incertitude déterminée, nous faisons le zéro sur notre polarimètre.

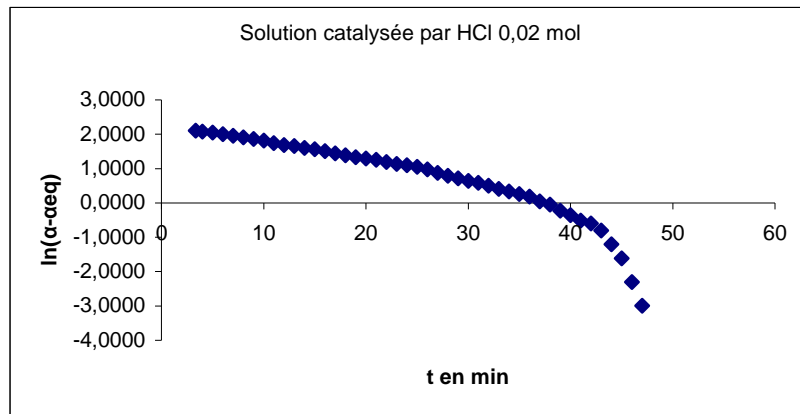
### 3.1. Etude cinétique en milieu acide (HCl)

Nous pesons précisément 5g de glucose que nous introduisons dans 50 ml de solution acide. Nous répétons 3 fois l'opération dans avec des concentration en acide différentes (0,02M – 0,008M et 0,005M).

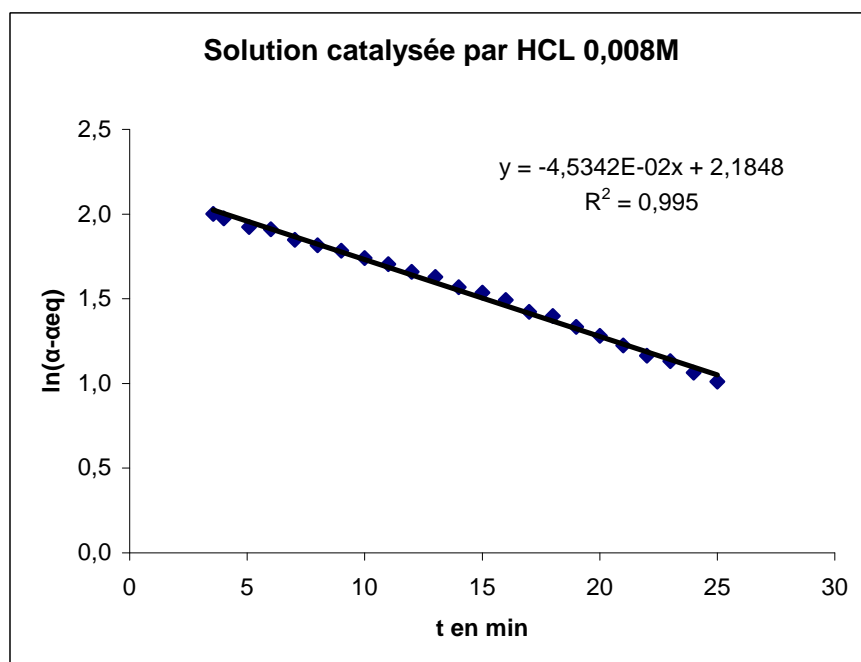
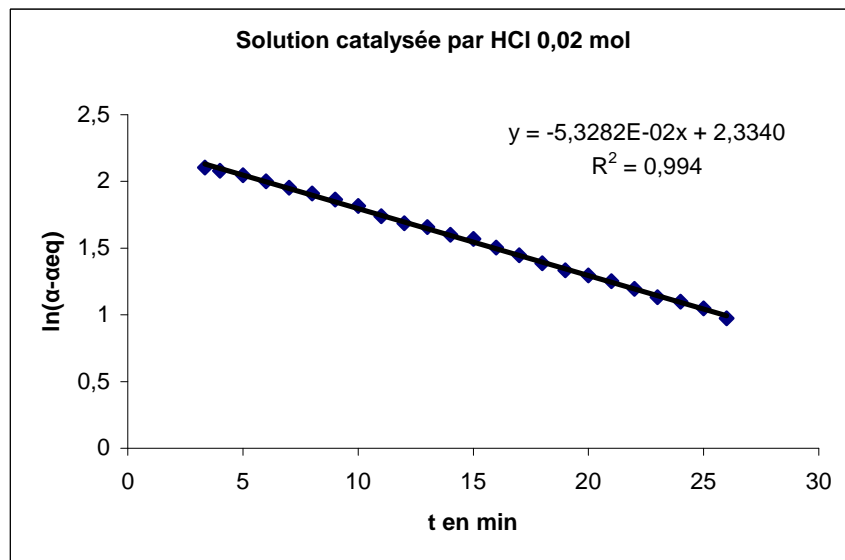
Avec les mesures obtenues nous traçons les courbes  $\ln(\alpha - \alpha_{\text{eq}})=f(t)$  suivantes :

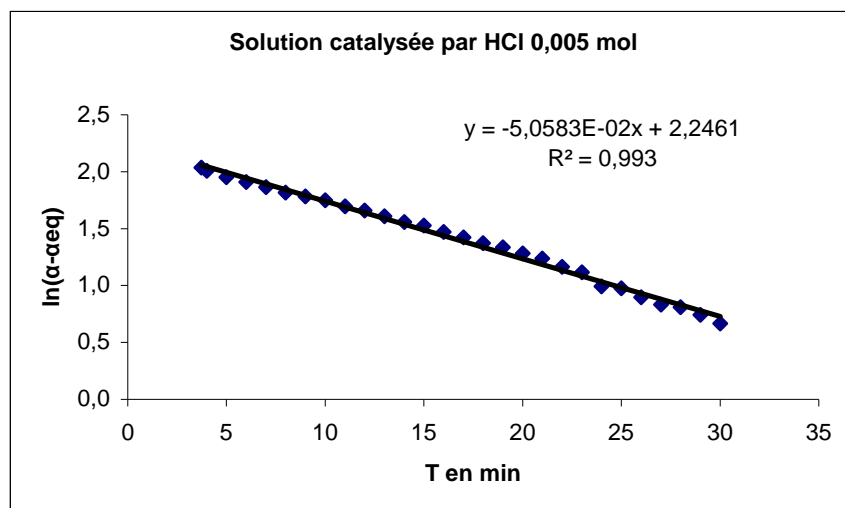
Où  $\alpha$  est l'angle mesuré, et  $\alpha_{\text{eq}}$  est l'angle pour lequel la réaction est à l'équilibre





Les dernières mesures ne sont pas utilisées pour construire les graphiques suivants, en effet l'incertitude augmente avec le temps puisque  $\alpha$  tend vers  $\alpha_{eq}$ . Dès lors  $(\alpha - \alpha_{eq})$  tend vers 0. On obtient alors les graphiques suivants :





Nous obtenons trois droites avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,99 la réaction est donc d'ordre 1. Ainsi le coefficient directeur de la droite nous donne la constante de vitesse globale de la réaction.

Concentration en acide (mol/L)	$(k_1 + k_{-1})$ en $s^{-1}$ ( $\times 10^4$ )	$\Delta k$ ( $\times 10^4$ )
0,02	533	4
0,008	453	7
0,005	506	8

Afin de déterminer les incertitudes sur  $(k_1 + k_{-1})$ , nous utilisons la fonction `droitereg` du logiciel excel.

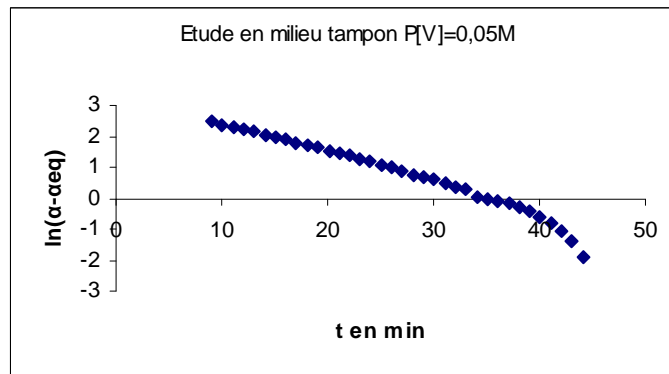
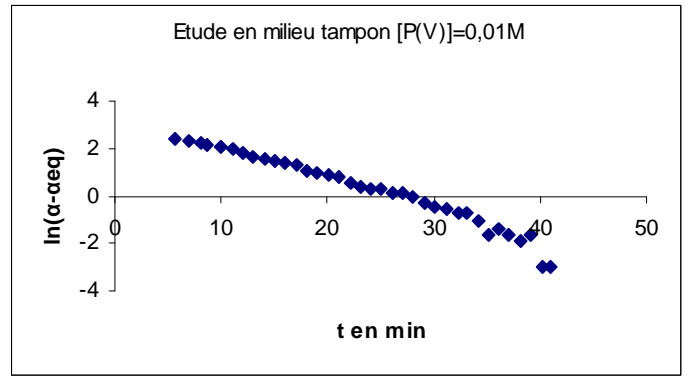
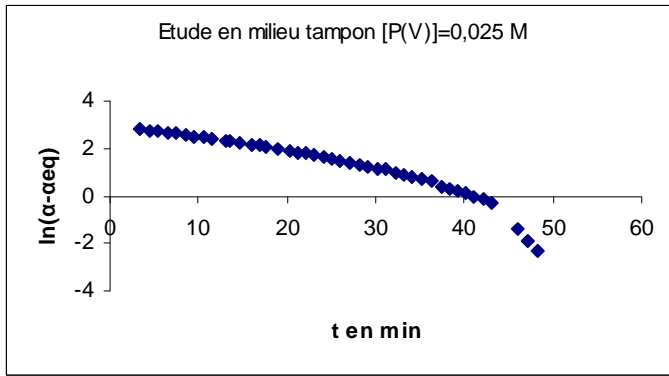
Nous remarquons que les valeurs des constantes de vitesse ne varient pas ou peu (principalement due aux erreurs de mesure et incertitude) en fonction de l'acide chlorhydrique. Il est fort probable que les acides faibles ont une importance majeure dans la catalyse de la mutarotation du glucose. La catalyse acido-basique de la réaction serait alors généralisée. L'étude unique réalisée en milieu HCl à différentes concentrations d'acide ne permet pas de déterminer si la catalyse est spécifique ou généralisée.

### 3.2. Etude cinétique à pH=7

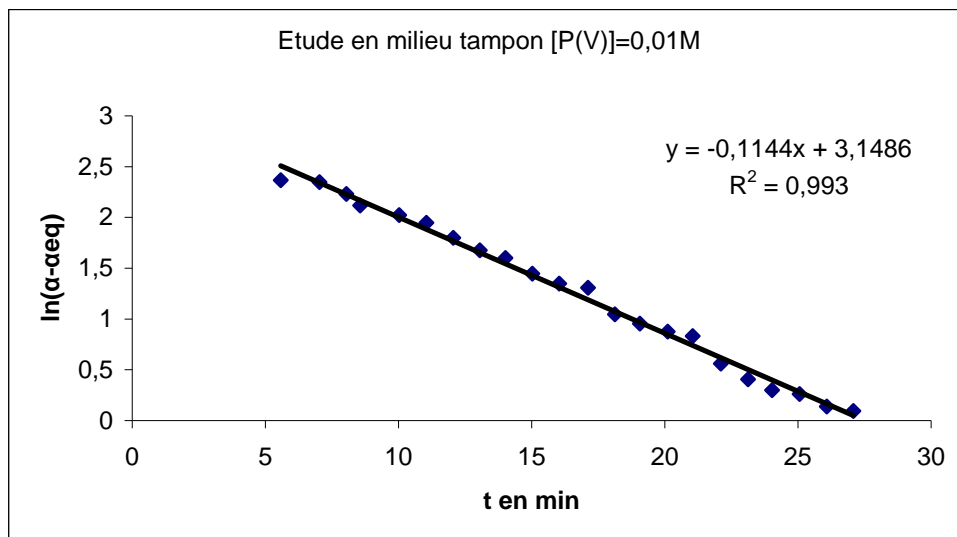
Nous préparons trois solutions composées d' $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  à 0,1M ainsi que de NaCl à 0,4 mol/L selon le protocole afin que les concentrations totale en phosphore soit égale à 0,1M, 0,05M et 0,025M. La concentration en glucose reste à 100g/L

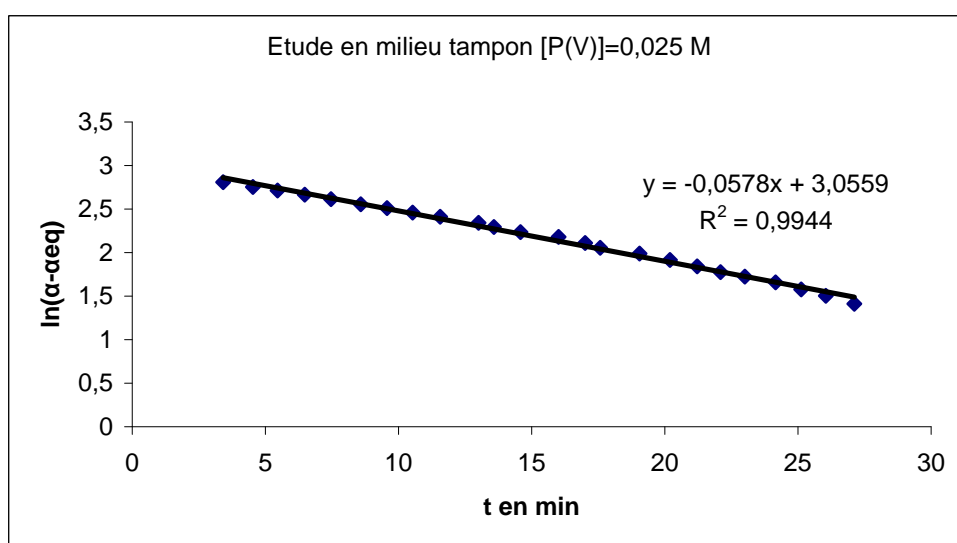
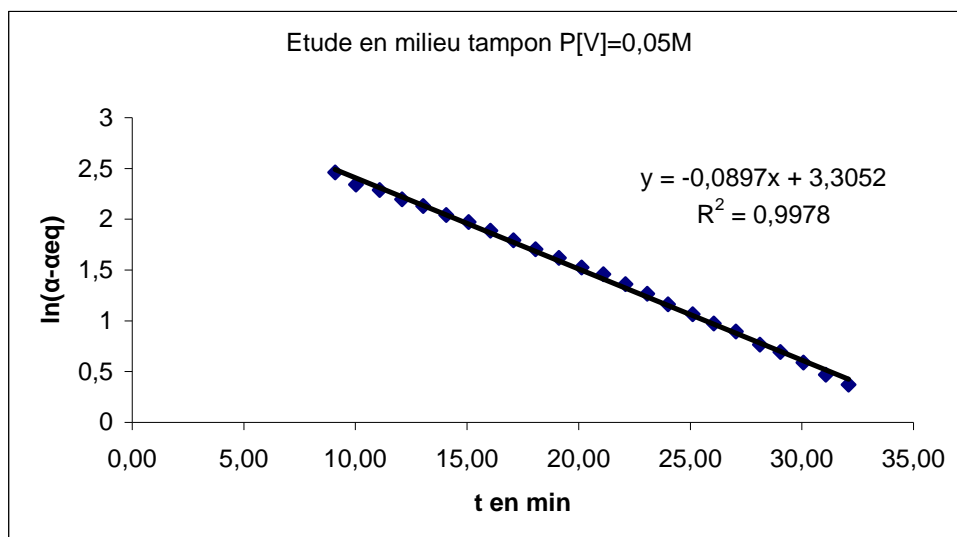
On ajoute une solution de chlorure de sodium à 0,40 mol.L<sup>-1</sup> afin qu'elle assure le complément éventuel en ions afin de maintenir constante la force ionique I du mélange réactionnel.

Nous traçons les graphiques suivants afin de déterminer les constantes de réaction et déterminer si la réaction est catalysée de façon généralisée.



Comme pour la méthode précédente, nous ne prenons pas en compte les dernières valeurs car  $\ln(\alpha - \alpha_{eq})$  n'a pas de signification quand  $\alpha$  tend vers  $\alpha_{eq}$ . Nous obtenons les graphiques suivants :





Nous pouvons déterminer les incertitudes sur les constantes de vitesse grâce à la fonction droitereg d'Excel. Ainsi nous obtenons le tableau suivant :

Concentration en phosphate totale (mol/L)	Constante de vitesse k en s <sup>-1</sup> (x10 <sup>3</sup> )	±Δk (x10 <sup>3</sup> )
0,025	57,8	0,9
0,05	89,7	0,9
0,1	114,4	2,1

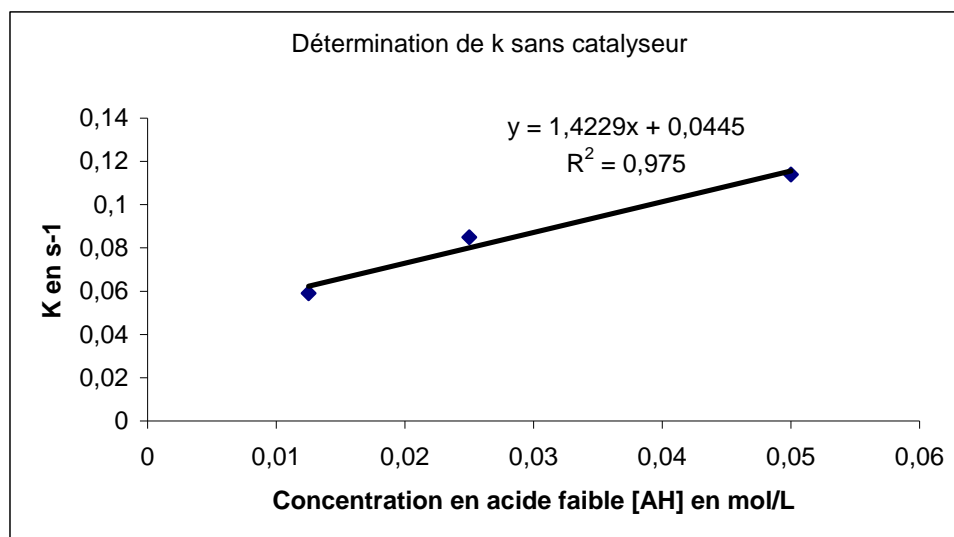
Nous remarquons que la vitesse augmente lorsque la concentration en Phosphate totale augmente. Cependant nous sommes en présence d'une solution tampon, le pH reste donc toujours identique à 7. Ceci s'explique par le fait que le rapport [HA] / [A<sup>-</sup>] reste identique. Ainsi nous avons fait varier les concentrations sans que le pH ne varie.

Nous pouvons en conclure que nous avons alors affaire à une catalyse acido-basique généralisée. Si la réaction était spécifique des ions [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], sa vitesse aurait été indépendante des variations de [HA] et [A<sup>-</sup>].

Ainsi, il nous est facile de déterminer la valeur de la constante de réaction sans catalyseur. Il suffit de tracer la droite d'équation  $k_x=f([HA])$  comme indiqué dans le protocole.

Les concentrations d'acide faibles dans les solutions 1,2 et 3 sont respectivement 0,05-0,025-0,0125.

Nous obtenons alors la droite d'équation suivante :



Notre coefficient de corrélation n'est pas excellent mais reste tout de même convenable. Avec la droite d'équation  $y=1,4229x + 0,0445$ , nous pouvons en déduire la valeur de la constante de vitesse globale de réaction sans catalyseur.

Cette valeur nous est donnée lorsque la concentration en acide faible est nulle.

Ainsi  $k=0,0445 \text{ s}^{-1}$ .

#### *Calcul de l'incertitude sur k*

Avec la fonction droitereg du logiciel Excel, nous trouvons un  $\Delta k=\pm 0,0074$

Ainsi  $k = (45 \pm 7) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Sans catalyseur la constante de vitesse globale de réaction à température ambiante est donc de  $(45 \pm 7) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Concernant l'ordre de grandeur de  $\alpha_{eq}$ , nous pouvons estimer que celui-ci se rapproche fortement de  $20 \text{ }^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

En effet cette valeur correspond au  $\alpha_{eq}$  de la réaction la plus rapide, lorsque la concentration phosphate totale est le plus importante.

Nous pouvons estimer cette valeur en prenant la loi de biot, en effet le pouvoir rotatoire spécifique nous permet de calculer  $\alpha_{eq}$  selon la formule suivante.

$\alpha_{eq} = [\alpha_\alpha] \cdot l \cdot (a - x_{eq}) + [\alpha_\beta] \cdot l \cdot x_{eq}$  or nous savons qu'à l'équilibre, nous avons 62% de  $\beta$  et 37% de  $\alpha$ .

## **Conclusion**

Ce TP est intéressant puisqu'il fait appel à des notions de catalyse acido-basique spécifique et généralisée qui nous étaient méconnues.

Pour conclure nous pouvons dire que les mesures ne sont pas très précises et peuvent varier d'un opérateur à un autre de façon non négligeable. Il est donc fortement conseillé de garder le même opérateur pour toute la manipulation.

Cependant cette méthode est très facile à mettre en œuvre et qui de plus est peu onéreuse.

Le procédé de catalyse acido-basique est largement utilisé dans le monde industriel du raffinage et de la pétrochimie. Deux types de réactions essentielles font appel à ce procédé notamment l'estérification et la saponification où ces deux réactions sont catalysées par un acide.

# **ANNEXE**

## Etude cinétique en milieu acide (HCl)

temps (min)	Solution 1 $\alpha$	temps(min)	Solution 2 $\alpha$	temps (min)	Solution 3 $\alpha$
3,7	20,75	3,55	20,45	3,73	20,35
4	20,55	4,00	20,25	4	20,05
5	20,15	5,08	19,9	5	19,95
6	19,85	6,00	19,8	6	19,65
7	19,55	7,03	19,4	7	19,55
8	19,25	8,00	19,2	8	19,25
9	19,05	9,00	19	9	19,05
10	18,85	10,00	18,75	10	18,85
11	18,55	11,00	18,55	11	18,55
12	18,35	12,00	18,3	12	18,35
13	18,1	13,00	18,15	13	18,1
14	17,85	14,00	17,85	14	17,85
15	17,7	15,00	17,7	15	17,7
16	17,45	16,00	17,5	16	17,45
17	17,25	17,00	17,2	17	17,25
18	17,05	18,00	17,1	18	17,05
19	16,9	19,00	16,85	19	16,9
20	16,7	20,00	16,65	20	16,7
21	16,55	21,00	16,45	21	16,55
22	16,3	22,00	16,25	22	16,3
23	16,15	23,00	16,15	23	16,15
24	15,8	24,00	15,95	24	15,8
25	15,75	25,00	15,8	25	15,75
26	15,55	26,00	15,55	26	15,55
27	15,4	27,02	15,35	27	15,4
28	15,35	28,00	15,15	28	15,35
29	15,2	29,00	15	29	15,2
30	15,05	30,00	14,95	30	15,05
31	14,8	31,00	14,75	31	14,8
32	14,6	32,00	14,6	32	14,6
33	14,55	33,00	14,5	33	14,55
34	14,45	34,00	14,4	34	14,45
35	14,2	35,00	14,2	35	14,2
36	14,1	36,00	14,05	36	14,1
37	14	37,00	13,95	37	14
38	13,9	38,00	13,75	38	13,9
39	13,7	39,00	13,6	39	13,7
40	13,65	40,00	13,5	40	13,65
41	13,55	41,00	13,4	41	13,55
42	13,45	42,00	13,3	42	13,45
43	13,35	43,17	13,15	43	13,35
44	13,2	44,00	13,1	44	13,2
45	13,1	45,00	13,05	45	13,1

### Etude cinétique de la mutarotation du glucose à pH=7

SOLUTION 1		SOLUTION 2		SOLUTION 3	
t (min)	$\alpha$	t (min)	$\alpha$	t (min)	$\alpha$
5,58	28,75	9,09	30,5	3,41	36,5
7,03	28,55	10,02	29,2	4,53	35,6
8,04	27,4	11,08	28,65	5,46	35
8,56	26,4	12,09	27,8	6,48	34,25
10,02	25,65	13,03	27,23	7,46	33,55
11,05	25,1	14,07	26,5	8,58	32,75
12,06	24,15	15,07	26	9,57	32,2
13,05	23,45	16,04	25,4	10,53	31,6
14,02	23,05	17,07	24,8	11,56	31,05
15,03	22,35	18,07	24,3	13,01	30,3
16,03	21,95	19,11	23,85	13,58	29,8
17,11	21,8	20,13	23,4	14,58	29,25
18,13	20,95	21,11	23,1	16,01	28,75
19,06	20,7	22,09	22,7	17,01	28,15
20,11	20,5	23,07	22,35	17,57	27,7
21,04	20,4	24,00	22	19,05	27,2
22,1	19,85	25,10	21,7	20,19	26,7
23,12	19,6	26,06	21,45	21,21	26,2
24,03	19,45	27,04	21,25	22,09	25,8
25,06	19,4	28,12	20,95	23	25,5
26,08	19,25	29,04	20,8	24,16	25,15
27,08	19,2	30,07	20,6	25,12	24,75
28,07	19,05	31,07	20,4	26,05	24,4
29,08	18,85	32,09	20,25	27,11	24
30,05	18,75	33,11	20,15	28,1	23,7
31,11	18,7	34,20	19,85	29,2	23,4
32,24	18,6	35,13	19,75	30,12	23,15
33,13	18,6	36,09	19,7	31,15	22,9
34,16	18,45	37,18	19,65	32,26	22,55
35,07	18,3	38,15	19,55	33,23	22,3
36,08	18,35	39,10	19,45	34,12	22,2
37,1	18,3	40,06	19,35	35,15	21,95
38,07	18,25	41,08	19,25	36,39	21,75
39,14	18,3	42,06	19,15	37,43	21,35
40,21	18,15	43,07	19,05	38,33	21,3
41,07	18,15	44,10	18,95	39,22	21,15
42,05	18,1	45,14	18,9	40,08	21
43,12	18,15	46,15	18,9	41,09	20,85
44,3	18,1	47,10	18,85	42,2	20,8
45,07	18,1	48,13	18,85	43,08	20,65