
B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

Étude cinétique de la réaction d'hydrolyse du saccharose par une méthode polarimétrique *Polarimètre de Laurent*

par Madeleine SONNEVILLE
Lycée Lakanal - 92330 Sceaux

Cette fiche concerne une manipulation qui a été mise en place en filière M depuis quelques années.

Le sujet en est très classique : dans la forme présentée ici, on insiste d'une part sur le côté «chimique» (détermination expérimentale d'une loi de vitesse du premier ordre), mais on fait expliciter au maximum le fonctionnement du polarimètre de Laurent et de l'analyseur à pénombre compte tenu des spécifications du programme de physique.

C'est donc en définitive plutôt une manipulation «de physique» : elle trouve sa place dans les filières où le thème de la polarisation de la lumière et le principe des lames demi-ondes sont au programme de physique, et où la notion de pouvoir rotatoire figure au programme de chimie. Il faut compter deux heures de manipulation, assez rondement menées si la séance ne dure que deux heures (T.P. tournants), mais laissant des temps morts entre les dernières mesures, assez espacées. Si les élèves manipulent avec soin, les résultats sont excellents.

On peut envisager de l'intégrer à une séance de T.P. cours de quatre heures sur le thème de la polarisation (en PC ou PSI) : une gestion du temps différente permettra d'intercaler d'autres types d'observations et de mesures.

1. RAPPELS

Les substances chirales possèdent la propriété de faire tourner, au sein du plan d'onde, la direction de vibration d'une lumière préalablement polarisée.

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE

L'angle α de rotation, appelé pouvoir rotatoire, vérifie la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] l c$$

avec $[\alpha]$ = pouvoir rotatoire spécifique de la substance chirale,

l = épaisseur de solution traversée par la lumière,

c = concentration de l'espèce chirale en solution.

Si la solution contient un mélange de molécules chirales, les pouvoirs rotatoires sont additifs :

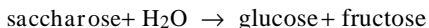
$$\alpha = \sum_i [\alpha_i] c_i l$$

2. BUT DE LA MANIPULATION

Vérifier la loi de Biot. Pour une solution aqueuse de D-glucose, on constatera :

- la proportionnalité de α à la concentration c pour une même épaisseur l ,
- la proportionnalité de α à l'épaisseur l pour une même concentration c .

Utiliser la loi de Biot afin de suivre la cinétique de la réaction d'hydrolyse du saccharose en milieu acide selon :



Saccharose, glucose et fructose sont trois molécules chirales de pouvoirs rotatoires spécifiques différents. Au fil du déroulement de la réaction, le pouvoir rotatoire de la solution varie. L'étude de sa variation au cours du temps permettra de vérifier que la réaction est du premier ordre par rapport au saccharose.

3. TRAVAIL PRÉPARATOIRE

L'appareil de mesure est un polarimètre de Laurent. Résoudre sur le compte-rendu l'exercice A qui en donne le principe.

Loi de variation en fonction du temps du pouvoir rotatoire de la solution de saccharose en cours d'hydrolyse : résoudre de même l'exercice B sur le compte-rendu.

 B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

4. MISE EN ŒUVRE DU POLARIMÈTRE DE LAURENT

Allumer la lampe à vapeur de sodium et éclairer la face d'entrée du polarimètre de manière aussi uniforme que possible (lampe assez loin).

S'exercer à la lecture des abscisses angulaires :

- graduation de part et d'autre du zéro car les rotations de la direction de polarisation de la lumière pourront avoir lieu dans un sens ou dans l'autre (solution dextrogyre ou lévogyre),
- graduation du disque fixe est en demi-degré (trente minutes d'arc),
- vernier en quinze parties : chacune d'elles compte donc pour $30/15 = 2$ minutes d'arc,
- observer que la loupe peut être librement déplacée par rapport à l'alidade.

Régler l'oculaire du polarimètre de manière à voir nettement les deux plages semi-circulaires. Elles ne sont pas forcément également éclairées.

En tournant la molette (située à la périphérie du disque gradué) qui entraîne l'alidade porteuse du vernier, observer les différents aspects suivants et s'exercer à repérer l'équipénombre avec précision.

(1)



Inégalité des éclairements

(2)



Équipénombre visible
entre (1) et (2)

(3)



(4)



Égalité des forts
éclairements

Détermination de l'origine des pouvoirs rotatoires :

- régler le vernier au zéro (coïncidence parfaite des deux zéros en l'absence de substance chirale) avec la molette entraînant l'alidade ; l'aspect observé n'est généralement plus alors celui d'une équipénombre. Cette abscisse angulaire zéro sera l'origine des pouvoirs rotatoires.
- retrouver l'équipénombre en tournant un peu le polariseur situé sur la face d'entrée de l'appareil ; figner avec la vis (située du côté de la face de sortie) qui permet la rotation de l'analyseur. Le polariseur et l'analyseur ne seront plus déplacés jusqu'à la fin de la manipulation.

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

5. VÉRIFICATION DE LA LOI DE BIOT

Afin de ne pas perdre trop de temps dans ces mesures simples, un binôme déterminé ne fera que les mesures du §5.1. et utilisera pour le § 5.2 les résultats des mesures de l'autre binôme (et inversement).

5.1. *Proportionnalité du pouvoir rotatoire à l'épaisseur traversée pour une concentration donnée*

Utiliser successivement les trois tubes de longueurs respectives : 20 cm, 10 cm et 5 cm.

La solution de D-glucose de concentration 200 g/L est introduite dans un tube (attention aux bulles) :

- régler à nouveau l'oculaire pour voir nettement les deux plages (la solution et le verre n'ont pas le même indice de réfraction que l'air),
- rechercher l'équipénombre en tournant la molette qui entraîne l'alidade porteuse du vernier et lire le pouvoir rotatoire,
- donner les résultats de mesures dans un tableau et conclure.

5.2. *Proportionnalité du pouvoir rotatoire à la concentration pour une épaisseur donnée*

Utiliser successivement les solutions à 200 g/L, 100 g/L et 50 g/L avec le tube de 20 cm de longueur. Procéder comme au § 5.1. ; rassembler les résultats dans un tableau et conclure.

5.3. Déduire de ces mesures une valeur moyenne du pouvoir rotatoire spécifique du glucose avec les unités suivantes : angles en degrés, longueur du tube en dm, concentration en g/cm³. Comparer à la valeur tabulée.

6. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE DU SACCHAROSE

Un mélange volume à volume, préparé depuis longtemps, de saccharose à 200 g/L et d'acide chlorhydrique à 4 mol/L possède le pouvoir rotatoire α_{∞} . Le mesurer tout de suite (tube de 20 cm) après avoir réglé à nouveau l'oculaire si nécessaire.

Mélanger et homogénéiser rapidement à une date choisie comme origine des instants (chronomètre) 50 mL de la solution de saccharose à 200 g/L et 50 mL de la solution d'acide chlorhydrique à 4 mol/L. Introduire ce mélange dans le tube de 20 cm

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

de longueur, régler à nouveau l'oculaire si nécessaire et suivre le pouvoir rotatoire $\alpha(t)$ au cours du temps. On pourra faire les mesures :

- de deux en deux minutes jusque vers trente minutes,
- puis de cinq en cinq minutes jusque vers soixante minutes,
- enfin de dix en dix minutes s'il reste du temps et ceci jusqu'à la fin de la séance.

On observera que le mélange, primitivement dextrogyre, devient progressivement lévogyre : on sera donc obligé d'utiliser l'autre côté du vernier quand le pouvoir rotatoire aura franchi la valeur zéro.

Résultats : si la réaction est bien du premier ordre, on doit avoir :

$$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha(t) - \alpha_\infty) = k t$$

On portera donc $\ln(\alpha(t) - \alpha_\infty)$ en fonction de t sans oublier de transformer les minutes d'arc en parties décimales de degré. Vérifier que la réaction est bien du premier ordre, donner sa constante de vitesse en minute^{-1} et calculer son temps de demi-réaction en minutes.

7. MATÉRIEL

- polarimètre de Laurent et tubes de 20 cm, 10 cm et 5 cm,
- lampe à vapeur de sodium,
- chronomètre,
- solutions aqueuses de D-glucose à 200 g/L, 100 g/L et 50 g/L,
- solution aqueuse de saccharose à 200 g/L mais on peut utiliser du sucre ordinaire (solution à refaire chaque semaine en raison de l'hydrolyse),
- acide chlorhydrique à 4 mol/L,
- un mélange, volume à volume d'acide chlorhydrique à 4 mol/L et de saccharose à 200 g/L à préparer une dizaine d'heures au minimum avant la première séance : peut être conservé d'une fois sur l'autre,
- deux pipettes de 50 mL,
- un bécher de 100 mL.

Annexes

Principe de fonctionnement du polarimètre de Laurent

L'appareil permet la détermination expérimentale précise d'un pouvoir rotatoire : il s'agit (cours) :

- de croiser un polariseur et un analyseur,
- d'interposer le milieu doué de pouvoir rotatoire, ce qui fait réapparaître la lumière,
- de déterminer enfin de quel angle on doit tourner l'analyseur pour rétablir l'extinction.

Un dispositif précis de lecture des abscisses angulaires (alidade à vernier) entraîné par la rotation de l'analyseur devant un cercle gradué fixe permet ainsi de mesurer le pouvoir rotatoire.

Mais la détermination des positions réalisant l'extinction est relativement peu précise : il y a en effet toujours de la lumière parasite, et les minima de luminosité sont mal repérés par l'œil.

Exercice A : Principe de l'analyseur à pénombre

Le polarimètre de Laurent comporte, en plus du polariseur et de l'analyseur précédents une lame demi-onde qui fait de l'appareil un analyseur à pénombre grâce auquel les mesures sont plus précises. On y remplace le repérage d'un minimum d'éclairement par le repérage d'une égalité de faible éclairement (équipénombre), selon le principe suivant.

Le faisceau de lumière polarisée rectilignement (vibration E) issu du polariseur est intercepté, sur la moitié de sa section, par une lame demi-onde dont les axes sont X'X et Y'Y (associés aux indices n_x et n_y).

1 - Expliquer quelle est la direction de vibration E' dans la partie du faisceau qui a traversé la lame demi-onde.

2 - Expliquer pourquoi l'analyseur ne pourra pas éteindre à la fois les deux moitiés du champ.

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

3 - Comment faut-il l'orienter pour obtenir une égalité de faible éclairement dans les deux plages ? Et pour obtenir une égalité de fort éclairement ?

4 - Comment ces deux positions de l'analyseur sont-elles situées l'une par rapport à l'autre ?

On choisit de repérer l'égalité de faible éclairement (analyseur transmettant les vibrations de direction XX'). On verra expérimentalement que ce repérage est très sensible et permet donc des mesures précises. Si on interpose alors une substance douée d'un pouvoir rotatoire α , l'analyseur reçoit des vibrations E et E' ayant toutes deux tourné de ce même angle α et il faudra donc le tourner du même angle pour rétablir l'équipénombre.

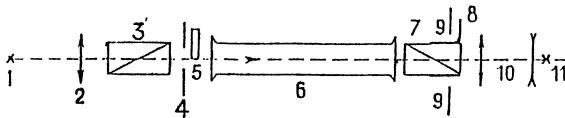
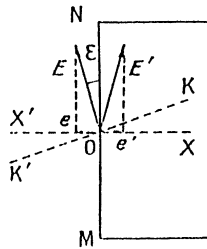


Schéma de principe d'un polarimètre à lame demi-onde.

1 : source (monochromatique) - 2 : lentille collimatrice - 3 : polariseur - 4 : diaphragme - 5 : lame demi-onde - 6 : substance optiquement active - 7 : analyseur, pouvant tourner en entraînant l'alidade 8 - 9 : cercle gradué - 10 : viseur de GALILÉE - 11 : œil.

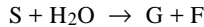


Principe de l'analyseur à pénombre.

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

Exercice B : Variation du pouvoir rotatoire au cours du temps lors de l'hydrolyse du saccharose

Une solution aqueuse de saccharose S de concentration initiale c_0 s'hydrolyse en milieu acide en glucose G et fructose F selon la réaction :



Les trois espèces S, G, F sont chirales, de pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha_S]$, $[\alpha_G]$ et $[\alpha_F]$.

1a - En utilisant la loi de Biot, et en appelant l la longueur de la cuve, exprimer le pouvoir rotatoire initial α_0 de la solution.

1b - A une date t , la concentration en saccharose est devenue $c(t)$. Exprimer de même le pouvoir rotatoire instantané $\alpha(t)$.

1c - Enfin, au bout d'une durée infinie, la réaction (totale) est terminée ; exprimer le pouvoir rotatoire α_∞ .

2 - La réaction, de constante de vitesse k , est du premier ordre par rapport au saccharose. Établir la loi de variation de la concentration $c(t)$ au cours du temps.

3 - Dédire des résultats précédents que le pouvoir rotatoire varie au cours du temps selon la loi :

$$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha(t) - \alpha_\infty) = k t$$