

Étude polarimétrique de l'inversion du saccharose

(T.P. pour terminale D)

par Paul CHRISTALLER

Lycée F. et I. Joliot Curie, 10100 Romilly-sur-Seine

RÉSUMÉ

Observer avec un appareillage simplifié l'inversion optique du saccharose. Mettre en évidence un effet de catalyse acide. Proposer une étude réalisable en T.P. pour une classe de terminale D.

1. INTRODUCTION

La réaction mise en jeu correspond à l'hydrolyse acide du saccharose soit :



le saccharose est dextrogyre

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = +66^\circ$$

le D(+) glucose est composé de deux formes anomères α et β

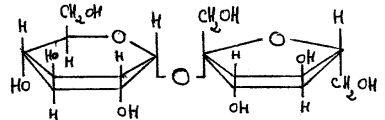
le pouvoir rotatoire spécifique du D(+) glucose vaut donc :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = 0,35 * [\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} \text{ forme } \alpha + 0,65 * [\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} \text{ forme } \beta$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = 0,35 * 113 + 0,65 * 19 = 52^\circ$$

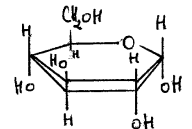
le D(-) fructose est lévogyre

$$\text{on a } [\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = -92^\circ$$



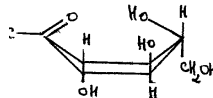
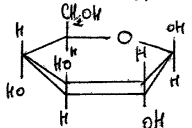
Forme anomère α : 35 %

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = +113^\circ$$



Forme anomère β : 65 %

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}} = +19^\circ$$



L'avancement de la réaction peut être suivi au polarimètre. En effet, le saccharose est dextrogyre alors que le mélange glucose/fructose sera lévogyre (de là le nom d'inversion - du pouvoir rotatoire - du sucre donné au phénomène).

2. RÉALISATION DU POLARIMÈTRE

Le polarimètre utilisé (voir schéma) se compose d'une lampe polychromatique, d'un condenseur, d'un diaphragme, d'une lentille convergente et de deux polariseurs jouant les rôles de polariseur et d'analyseur. Entre ces deux polariseurs, se trouve insérée une fiole conique de 100 ml. Le diaphragme doit être réglé de telle sorte que le faisceau lumineux ne passe que par le centre de la fiole.

Ce montage donne d'excellents résultats avec les corps habituellement employés en terminale D [1] ou l'essence de térébenthine (lévogyre).

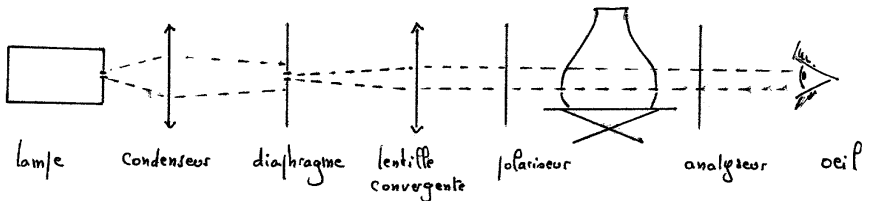


Schéma éclaté du polarimètre

En utilisant une source lumineuse polychromatique, on ne peut cependant jamais obtenir l'extinction complète du faisceau à la sortie de l'analyseur. Le pouvoir rotatoire spécifique d'un énantiomère dépend en effet de la longueur d'onde à laquelle sont faites les mesures. Ce phénomène porte le nom de dispersion rotatoire qui explique pourquoi les valeurs des pouvoirs rotatoire spécifique sont conventionnellement données pour 5893 \AA soit la raie D du sodium [2].

Toutes les mesures ont été faites en observant directement l'intensité du faisceau lumineux émergent. On prend la valeur de la position du vernier correspondant à l'extinction de la dominante jaune de la lumière (lumière observée : bleue - violette). Cette valeur correspond au pouvoir rotatoire (noté α) de la solution.

3. EXPÉRIENCE

Trois solutions ont été préparées dans des fioles de 100 ml :

- Solution A : 30 g de sucre dans 100 ml d'eau*
- Solution B : 30 g de sucre dans 100 ml d'HCl 0,53 M
- Solution C : 30 g de sucre dans 100 ml d'HCl 0,92 M

Ne pas utiliser des solutions ayant plus de 30 g de sucre pour 100 ml d'eau sinon celui-ci se dissout mal.

Pour les solutions B et C il faut noter l'instant t_0 du mélange.

Avant d'effectuer les mesures, il est nécessaire de régler le polarimètre. Pour cela, on utilise une fiole remplie d'eau. On met l'analyseur sur zéro et on règle le polariseur de façon à obtenir l'extinction du faisceau.

La fiole A nous donne le pouvoir rotatoire de la solution initiale. Les fioles B et C nous permettent d'obtenir le pouvoir rotatoire de ces solutions au cours du temps. Le pouvoir rotatoire à t infini peut être obtenu en effectuant pendant 30 min un chauffage à reflux [3] des solutions B ou C ou en reprenant les observations 24 H après l'instant t_0 .

On obtient ainsi :

Pour HCl 0,53 M

t (min)	0	15	30	45	82	115	177	222	330	infini
α (°)	12	11 ; 10,5	10	9	7 ; 6,5	5	3	1,5	0	- 4

Pour HCl 0,92 M

t (min)	0	15	30	45	82	115	177	222	330	infini
α (°)	12	10	8,5 ; 8	6,5	3,5	2	0	- 1	- 2,5 ; - 3	- 4

Les courbes correspondantes sont tracées en annexe (graphe 1).

* Cette solution se conserve bien pendant une semaine.

Vue la simplicité du montage utilisé (le vernier de l'analyseur est gradué de 5° en 5°), il serait illusoire de prétendre à une précision supérieure au 1/2°.

Deux de ces valeurs sont néanmoins facilement vérifiables. A $t = 0$, on a une solution contenant 30 g de saccharose dans 100 ml d'eau.

$$\text{Soit : } \alpha = [\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} * l * c \quad (\text{loi de Biot})$$

avec : α : pouvoir rotatoire de la solution en degré
 $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}}$: pouvoir rotatoire spécifique en degré $\text{dm}^{-1} \text{g}^{-1} \text{cm}^3$
 l : longueur du trajet optique dans la solution en dm
 c : masse de substance active par unité de volume en g cm^{-3}

Attention : pour la mesure de l , il faut tenir compte de la position de la fiole dans le faisceau et de l'épaisseur du verre.

Dans le cas de l'expérience on avait :

\emptyset ext. de la section de la fiole traversée par le faisceau : 6,5 cm.

Épaisseur du verre : 0,175 cm (mesuré avec un palmer).

\emptyset int. de la fiole (= l) : $6,5 - 2 * 0,175 = 6,15$ cm soit 0,615 dm.

d'où $\alpha = 66 * 0,615 * 30/100 = 12,2^\circ$: en parfait accord avec la valeur expérimentale.

A t infini, on a 100 ml d'une solution contenant un mélange équimolaire de D(+) glucose et de D(-) fructose.

Pour 30 g de saccharose (M_S 342 g/mol) on a $87,72 * 10^{-3}$ mol. A t infini on a donc $87,72 * 10^{-3}$ mol de D(+) glucose (M_G 180 g/mol) soit 15,79 g et $87,72 * 10^{-3}$ mol de D(-) fructose (M_F 180 g/mol) soit 15,79 g également.

d'où $\alpha = \alpha_{\text{glucose}} + \alpha_{\text{fructose}}$

$\alpha = (52-92) * 0,615 * 15,79/100 = -3,9^\circ$: encore une fois en bon accord avec la valeur expérimentale.

4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

On se propose de déterminer les constantes de vitesse de ces deux réactions :

soit dans les deux cas :

S	+	H ₂ O	k	G	+	F
à t ₀	a ₀	grand		0		0
à t	a ₀ - x	excès		x		x
à t _{infini}	0			a ₀		a ₀

Symboles adoptés :

S pour saccharose

G pour (D+) glucose

F pour (D-) fructose

a₀ correspond au nombre de mole initial de saccharose

x correspond au nombre de mole de saccharose hydrolysé

M_S masse molaire du saccharose

M_{G, F} masse molaire du glucose ou du fructose

k constante de vitesse de la réaction

v volume de la solution.

Expression de la vitesse volumique de disparition du saccharose :

$$V = -d[S]/dt = k' [S] [H_2O]$$

La concentration de l'eau pouvant être considérée comme restant constante au cours de la réaction on pose $k = k' [H_2O]$ d'où :

$$V = -d[S]/dt = k[S]$$

soit : $kdt = -d[S]/[S]$

et :

$$\int_0^t kdt = - \int_{a_0/v}^{(a_0-x)/v} d[S]/[S]$$

qui conduit à :

$$k = 1/t * \lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right)$$

Expression de $\lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right)$ en fonction du pouvoir rotatoire de la solution :

$$\alpha_0 = [\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s * a_0 / 100$$

Pouvoir rotatoire de la solution à l'instant t :

$$\alpha_t = [\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s * (a_0 - x) / 100 + \left([\alpha]_{\text{glucose}}^{25^\circ\text{C}} + [\alpha]_{\text{fructose}}^{25^\circ\text{C}} \right) * l * M_{\text{G,F}} * x / 100$$

$$\alpha_t = \alpha_0 \frac{[\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s * x / 100 + \left([\alpha]_{\text{glucose}}^{25^\circ\text{C}} + [\alpha]_{\text{fructose}}^{25^\circ\text{C}} \right) * l * M_{\text{G,F}} * x / 100}{[\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s * a_0 / 100}$$

Pouvoir rotatoire de la solution à t infini :

$$\alpha_\infty = \left([\alpha]_{\text{glucose}}^{25^\circ\text{C}} + [\alpha]_{\text{fructose}}^{25^\circ\text{C}} \right) * l * M_{\text{G,F}} * a_0 / 100$$

Soit :

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = \frac{x * \left([\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s / 100 - \left([\alpha]_{\text{glucose}}^{25^\circ\text{C}} + [\alpha]_{\text{fructose}}^{25^\circ\text{C}} \right) * l * M_{\text{G,F}} / 100 \right)}{a_0 * \left([\alpha]_{\text{saccharose}}^{25^\circ\text{C}} * l * M_s / 100 - \left([\alpha]_{\text{glucose}}^{25^\circ\text{C}} + [\alpha]_{\text{fructose}}^{25^\circ\text{C}} \right) * l * M_{\text{G,F}} / 100 \right)} = \frac{x}{a_0}$$

$$\left(1 - \frac{x}{a_0} \right)^{-1} = \left(\frac{a_0 - x}{a_0} \right)^{-1} = \frac{a_0}{a_0 - x} \quad \text{d'où} \quad \lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right) = \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

On obtient :

Pour HCl 0,53 M

t (min)	0	15	30	45	82	115	177	222	330
$\lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right)$	0	0,035	0,058	0,090	0,173	0,249	0,359	0,463	0,602

Pour HCl 0,92 M

t (min)	0	15	30	45	82	115	177	222	330
$\lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right)$	0	0,058	0,116	0,183	0,329	0,426	0,602	0,727	1,107

La valeur de la constante de vitesse k correspond à la pente de la droite du graphe $\lg \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right) = f(t)$.

Soit (voir le graphe 2 en annexe) :

Pour HCl 0,53 M : $k = 189 * 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

Pour HCl 0,92 M : $k = 328 * 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

5. CATALYSE ACIDE

L'hydrolyse du saccharose est une réaction catalysée par les ions H_3O^+ il s'agit donc d'une catalyse acide.

La constante de vitesse de la réaction est de forme :

avec $k = k_0 + k_+ [\text{H}_3\text{O}^+]$

avec k_0 constante de vitesse de la réaction non catalysée

avec k_+ constante de vitesse de la réaction catalysée par H_3O^+ .

En première approximation, on peut poser $k_0 = 0 \text{ min}^{-1}$ car le pouvoir rotatoire de la solution A ne change pas sur une semaine.

d'où $k = k_+ [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $k_+ = k / [\text{H}_3\text{O}^+]$

Pour HCl 0,53 M on obtient $k_+ = 356,6 * 10^{-5} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Pour HCl 0,92 M on obtient $k_+ = 356,5 * 10^{-5} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

La concordance obtenue pour les deux valeurs est remarquable vue la simplicité du montage utilisé.

6. PROPOSITION POUR UNE ÉTUDE RÉALISABLE EN TERMINALE D

– Le montage, la réaction et la variation du pouvoir rotatoire de la solution en fonction de l'avancement de la réaction ne doivent pas poser de problèmes à une classe de terminale D.

– Le temps de la manipulation peut être réduit à 1 h 30 voir même 1 h 00 si le pouvoir rotatoire de la solution à t infini a été déterminé antérieurement.

– Pour l'exploitation des mesures, il ne sera par contre pas possible de reprendre la démarche précédente. On peut cependant aborder le problème de la façon suivante (3 et 4).

Soit C_0 la concentration initiale de la solution en saccharose.

* Si tout le saccharose est hydrolysé, le pouvoir rotatoire de cette solution passe de $+ 12^\circ$ à $- 4^\circ$ soit une variation de $- 16^\circ$.

* Si seule la concentration C de saccharose est hydrolysée, le pouvoir rotatoire de la solution passe de 12° à α_t

On peut alors poser :

quantité en mol/l de saccharose hydrolysé		variation du pouvoir rotatoire de la solution
C_0	_____	$- 16^\circ$
C	_____	$\alpha_t - 12$

$$\text{Soit } C = C_0 \frac{12 - \alpha_t}{16}.$$

On pourra tracer un graphe représentant la variation de la concentration du saccharose dans la solution en fonction du temps.

Exemple pour la solution 0,92 M en HCl on obtient :

t (min)	0	15	30	45	82	115
C (mol/l)	0	0,125 C_0	0,234 C_0	0,343 C_0	0,531 C_0	0,625 C_0
$C_0 - C$ (mol/l)	C_0	0,875 C_0	0,765 C_0	0,656 C_0	0,468 C_0	0,375 C_0

Voir le graphe 3 en annexe.

CONCLUSION

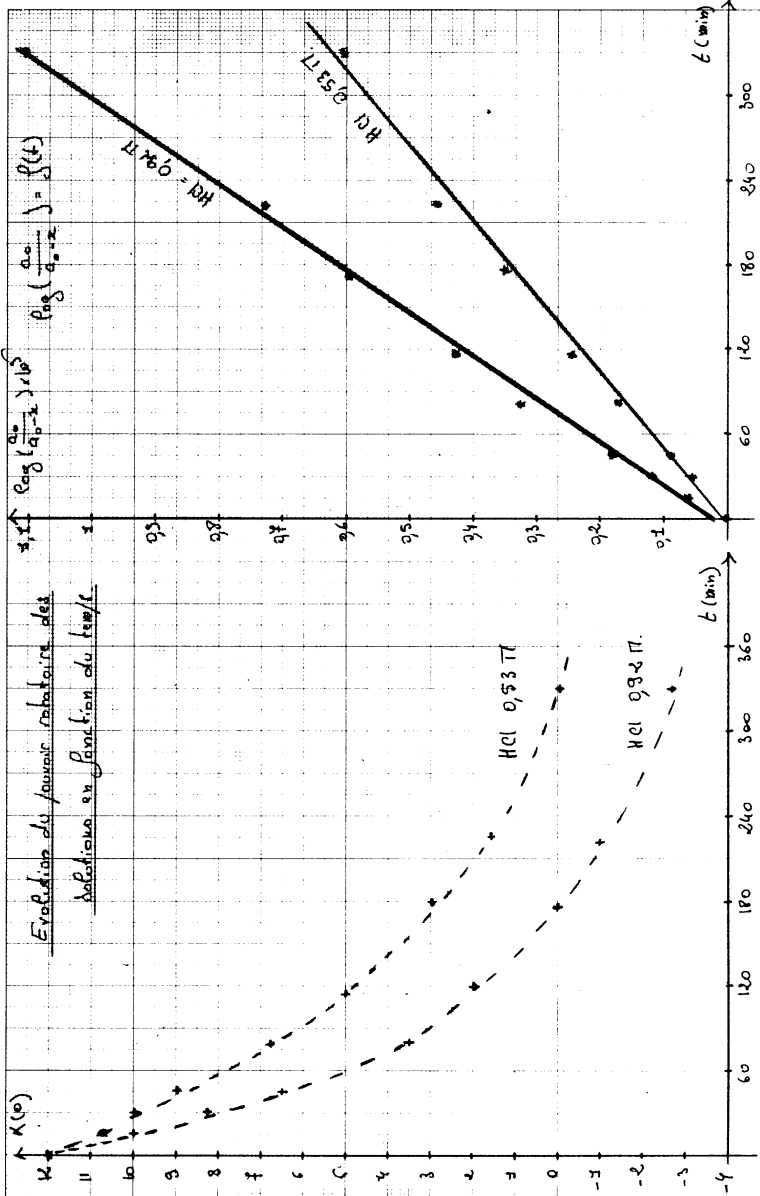
L'inversion du saccharose est une réaction pour laquelle la cinétique du premier ordre est très bien vérifiée.

Développée lors d'une séance de T.P. (terminale D), cette étude aisément reproductible, offrirait la possibilité d'associer au sein d'un même sujet cinétique chimique, effet de catalyse et activité optique ; le tout rapporté à un corps d'usage courant : le sucre.

RÉFÉRENCES

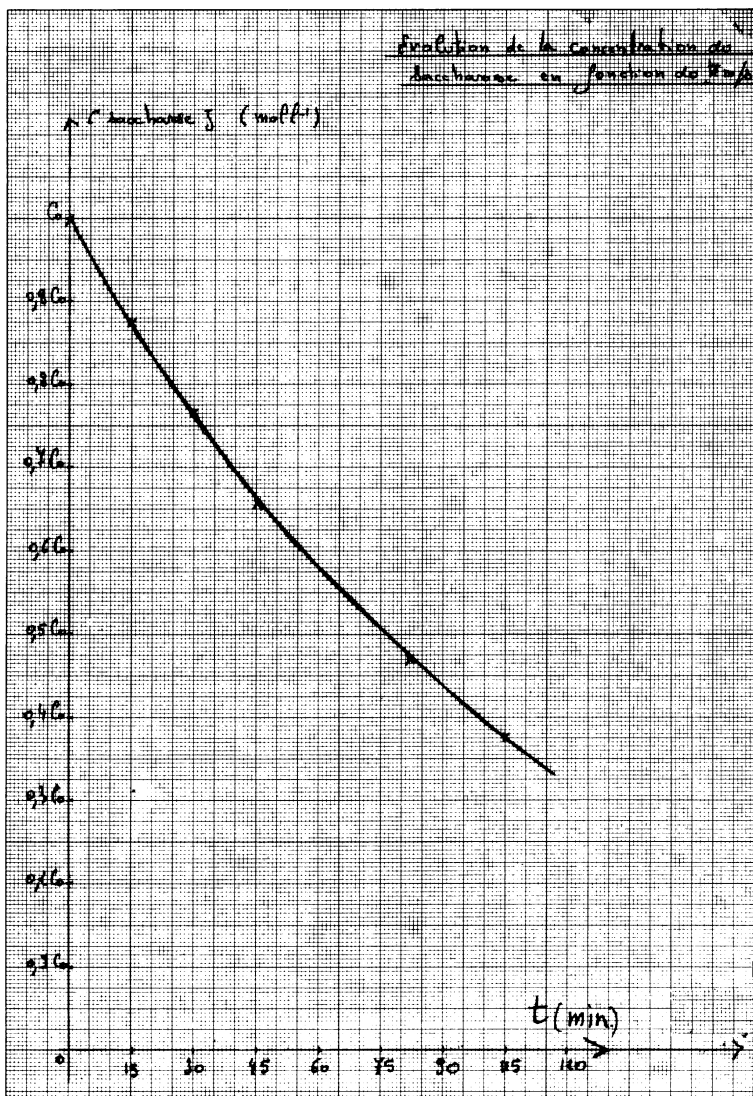
- [1] O. DURUPHTY : B.U.P. n° 648, novembre 82 - *Isomérisation optique*.
- [2] ALLINGER : Chimie organique T1 - *Isomères optiques* .
T3 - *Inversion du saccharose*.
- [3] G. TAQUET : B.U.P. n° 559, novembre 73 - *Hydrolyse du saccharose*.
- [4] CLÉMENT DUVAL : Manipulations de chimie (2^{ème} édition) -
MASSON - *Inversion du sucre*.

Annexes



Graphe 2

Graphe 1



Graphe 3