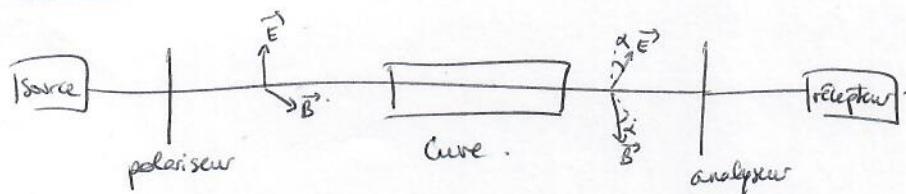


Corrigé TP 8. Polarimétrie Cinétique

Nutarotation Glucose

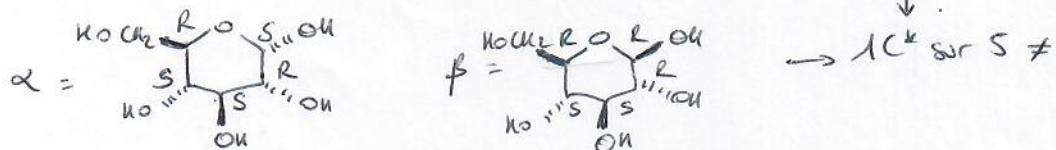
1) Polarimètre



2) $\alpha = \sum_i [\alpha_i] c_i l$ l = longeur cuve (dm)
 c_i = concentration ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
 $[\alpha_i]$ = pouvoir rotatoire spécifique ($^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$)
 α = pouvoir rotatoire ($^{\circ}$)

3) $[\alpha]_D^{20}$ ← température 20°C
 $[\alpha]_D^{20}$ ← longueur d'onde de la raie D du sodium 589 nm .

$[\alpha]_D^{20} (\alpha) \neq [\alpha]_D^{20} (\beta) \rightarrow$ diastéréoisomères



$40,00^{\circ}$	$7,80^{\circ}$
$15,75^{\circ}$	$22,85^{\circ}$

5) w_{α} = pourcentage massique de α et $w_{\beta} = 1 - w_{\alpha}$. avec $c_{\text{tot}} = c_{\alpha} + c_{\beta}$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{eq}} &= \alpha_{\alpha} + \alpha_{\beta} = [\alpha]_{\alpha} l c_{\alpha} + [\alpha]_{\beta} l c_{\beta} \\
 &= [\alpha]_{\alpha} l w_{\alpha} c_{\text{tot}} + [\alpha]_{\beta} l (1 - w_{\alpha}) c_{\text{tot}} \\
 &= ([\alpha]_{\alpha} - [\alpha]_{\beta}) l w_{\alpha} c_{\text{tot}} + [\alpha]_{\beta} l c_{\text{tot}}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{w_{\alpha} = \frac{\alpha_{\text{eq}} - [\alpha]_{\beta} l c_{\text{tot}}}{([\alpha]_{\alpha} - [\alpha]_{\beta}) l c_{\text{tot}}}}$$

$$\begin{aligned}
 c_{\alpha} &= w_{\alpha} c_{\text{tot}} \\
 c_{\beta} &= (1 - w_{\alpha}) c_{\text{tot}}
 \end{aligned}$$

α	$\rightleftharpoons \beta$
$t=0$	α
t	$\alpha - x$

$$\begin{aligned}
 \alpha(t) &= \alpha_\text{tot} + \alpha_\beta = [\alpha]_\alpha e^{k_1 t} + [\alpha]_\beta e^{k_{-1} t} \\
 &= [\alpha]_\alpha e^{k_1 t} (\alpha - x) + [\alpha]_\beta e^{k_{-1} t} x \\
 &= [\alpha]_\alpha e^{k_1 t} + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) e^{k_{-1} t} x \\
 &= [\alpha]_\alpha e^{k_1 t} + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) e^{k_{-1} t} \frac{k_1 c_0}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})
 \end{aligned}$$

$$\alpha \rightarrow \infty \Rightarrow \alpha_\text{eq} = [\alpha]_\alpha e^{k_1 t} + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) e^{k_{-1} t} \frac{k_1 c_0}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\Leftrightarrow \alpha - \alpha_\text{eq} = -([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) e^{k_{-1} t} \frac{k_1 c_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

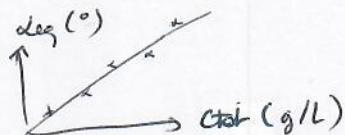
$$\Leftrightarrow \ln(\alpha - \alpha_\text{eq}) = \ln\left(-\frac{e^{k_1 t} k_1 c_0}{k_1 + k_{-1}} ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha)\right) - (k_1 + k_{-1})t \quad \text{fonction affine de } t$$

7) Prélever 25/20/10/5 ml de la solution équilibrée de glucose à 100 g/L à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans une fiole jaugée de 50 ml, qui sera complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée pour obtenir des solutions à 50/40/20/10 g/L.

\hookrightarrow Passer les solutions de la \oplus diluée à la \oplus concentrée pour éviter les erreurs de mesure si la cuve est mal lavée entre les mesures.

8) $\alpha_\text{eq} = \frac{[\alpha]_\alpha e^{k_1 t}}$

\hookrightarrow tracer α_eq en fonction de c_tot \rightarrow droite valide la loi de Biot avec une pente $= e \times [\alpha]_\alpha$.



$$9) W_\alpha = \frac{\alpha_\text{eq} - [\alpha]_\beta e^{k_1 t}}{([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta) e^{k_1 t}} = \frac{[\alpha]_\alpha e^{k_1 t} / c_\text{tot} - [\alpha]_\beta e^{k_1 t}}{([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta) e^{k_1 t}} = \frac{[\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta}{[\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta} \cdot \frac{1}{c_\text{tot}}$$

$$\hookrightarrow [\alpha]_\alpha = \frac{\text{pente}}{e} \quad \Rightarrow \quad W_\alpha \approx 35\% \quad W_\beta \approx 65\%$$

10) $\alpha_\text{eq} = e [\alpha]_\alpha c_\text{tot} = \text{pente} \times c_0$

11) tracer $\ln(\alpha - \alpha_\text{eq})$ en fonction de t \rightarrow pente $= -(k_1 + k_{-1}) \approx -4,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

$$\text{et } K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{glucose } \beta]_\text{eq}}{[\text{glucose } \alpha]_\text{eq}} = \frac{W_\beta}{W_\alpha} \approx \frac{65}{35} \Rightarrow k_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

(2)