

TP 0 1: INVERSION DU SACCHAROSE SUIVIE PAR POLARIMÉTRIE

I. Objectif:

Pratiquer une démarche expérimentale utilisant l'activité optique d'une espèce chimique.

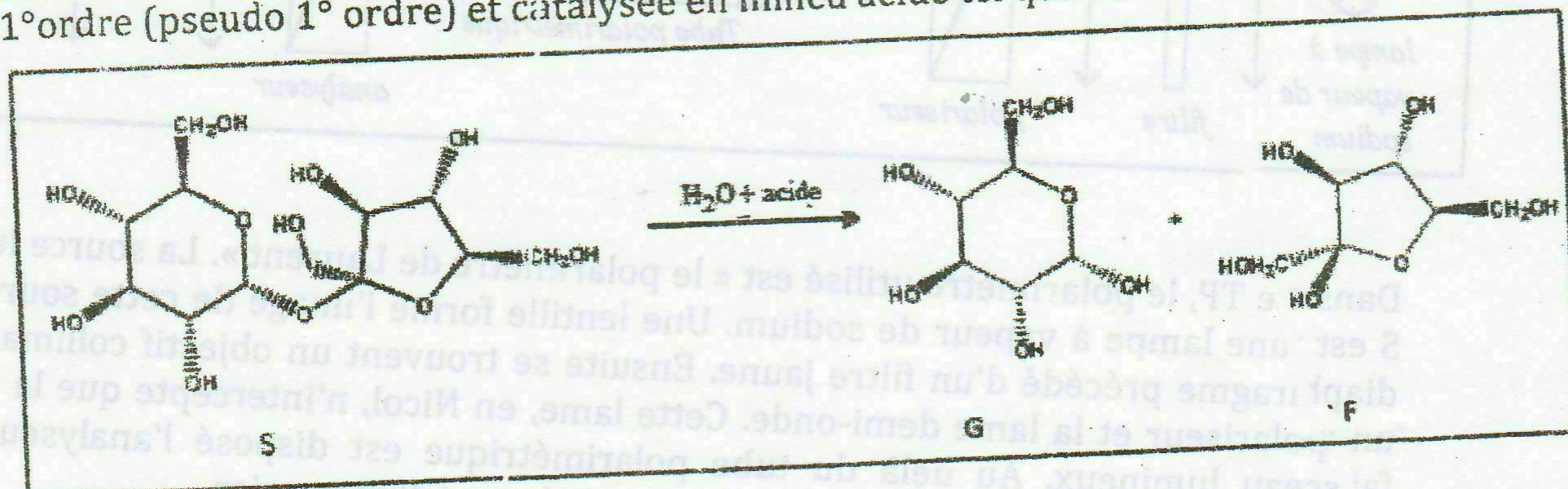
II. But:

1. Vérifier que le saccharose suit la loi de Biot et déterminer son pouvoir rotatoire spécifique.
2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse (inversion) du saccharose par polarimétrie.

III. Réaction d'hydrolyse du saccharose:

Le saccharose est un sucre formé par la condensation d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose. Ce sucre est le constituant du sucre blanc courant. Le saccharose et ses produits, comme beaucoup de substances organiques, sont actifs à la lumière polarisée et possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques différents; ce qui permet de suivre le déroulement de la réaction d'hydrolyse en fonction du temps à l'aide d'un polarimètre.

Dans l'eau, le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$ noté S) peut s'hydrolyser, donnant deux autres sucres: le fructose ($C_6H_{12}O_6$ noté F) et le glucose ($C_6H_{12}O_6$ noté G). Cette réaction est de 1^{er} ordre (pseudo 1^{er} ordre) et catalysée en milieu acide tel que suit:



IV. Principe du polarimètre:

1. Pouvoir rotatoire:

Le pouvoir rotatoire d'un échantillon est mesuré à l'aide d'un **polarimètre**: un faisceau de lumière monochromatique traverse successivement un polariseur et un analyseur; le premier polarise la lumière, le second permet de repérer la direction du plan de polarisation de la lumière obtenue.

Lorsqu'une solution contenant une molécule chirale, est traversée par un faisceau de lumière polarisée, le plan de polarisation de celle-ci est dévié soit vers la gauche « molécule **Lévogyre** $(-)$ » ou vers la droite « molécule **Dextrogyre** $(+)$ ». Elle est donc douée d'un pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire est mesuré à l'aide d'un polarimètre et a pour relation, selon la loi de Biot:

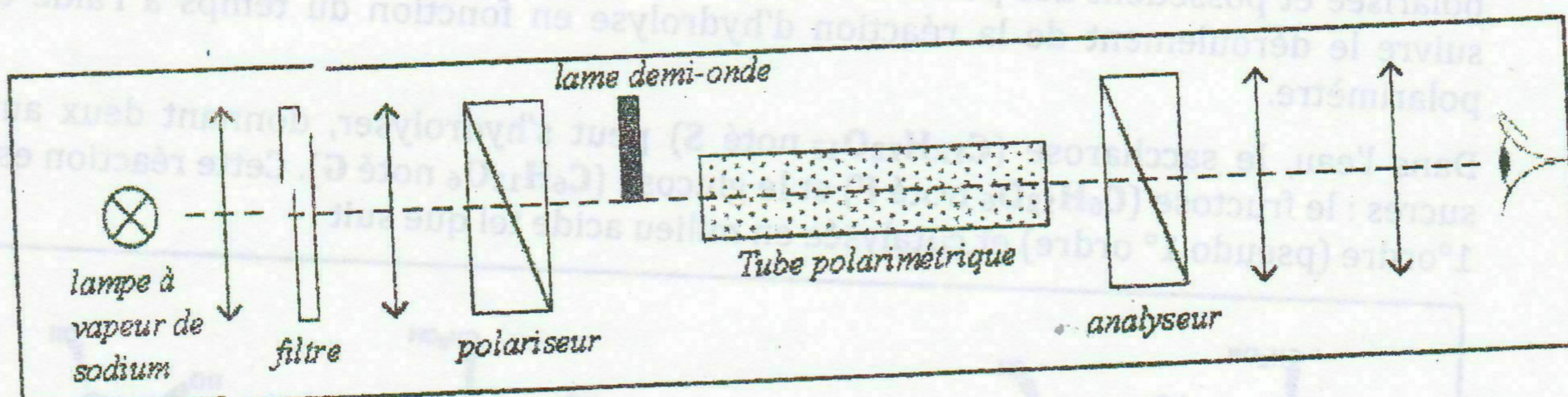
$$\alpha = [\alpha]_D \cdot l \cdot c$$

- α : angle mesuré expérimentalement (pouvoir rotatoire);
- l : longueur du tube polarimétrique (en dm);
- c : concentration de la substance (en g/cm^3);

- $[\alpha]_D$: pouvoir rotatoire spécifique à une température $T(^{\circ}\text{C})$ et pour la longueur d'onde du sodium m ($\lambda=589.3 \text{ nm}$). Il est défini comme étant l'angle de rotation du tube polarimétrique traversé par la lumière est de **1 dm**.

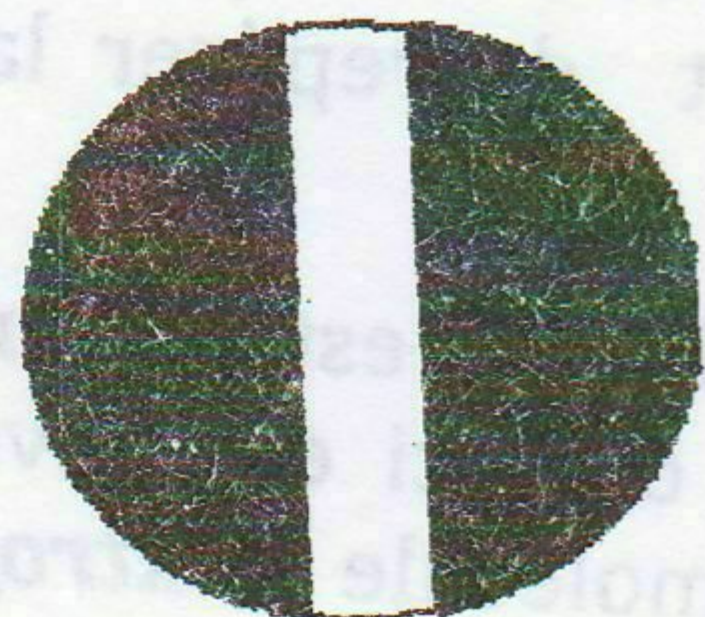
Le saccharose est dextrogyre ; le glucose aussi ; mais le fructose est lévogyre. Au cours de la réaction le mélange a un pouvoir rotatoire qui décroît, et ceci en fonction des concentrations. Les rotations sont respectivement proportionnelles aux concentrations des corps optiquement actifs (saccharose, glucose, fructose), et elles sont algébriquement additives.

2. Utilisation du polarimètre :



Dans ce TP, le polarimètre utilisé est « le polarimètre de Laurent ». La source lumineuse S est une lampe à vapeur de sodium. Une lentille forme l'image de cette source sur un diaphragme précédé d'un filtre jaune. Ensuite se trouvent un objectif collimateur, puis un polariseur et la lame demi-onde. Cette lame, en Nicol, n'intercepte que la moitié du faisceau lumineux. Au delà du tube polarimétrique est disposé l'analyseur dont la rotation peut être mesurée sur un cercle gradué muni d'un vernier.

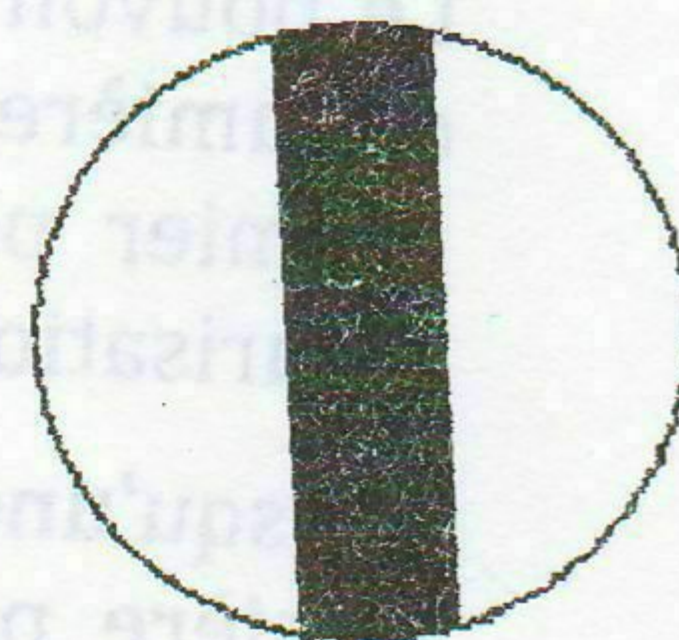
Lorsqu'on met la solution dans le tube (soit pour le réglage du zéro ou pour la détermination du pouvoir rotatoire) on observe dans le viseur 2 champs de vision :



(1)

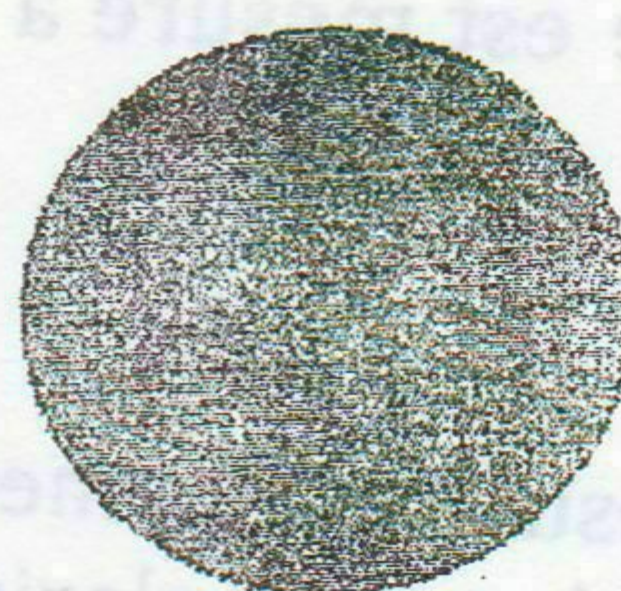
Ou

(2)



Faire tourner vers la droite

Faire tourner vers la gauche



Relever la valeur de l'angle

Pour mesurer le pouvoir rotatoire (l'angle de rotation), on n'a qu'à rétablir un champ de vision homogène « l'équipénombre » :

Pour la molécule du saccharose qui est dextrogyre, on doit tourner l'analyseur à droite.

Au cours de la réaction d'hydrolyse, l'angle de rotation mesuré sera :

$$\alpha_0 \text{ à } t=0, \quad \alpha_t \text{ à } t=t \quad \text{et} \quad \alpha_\infty \text{ à } t=\infty$$

V. Mode opératoire :

1. Préparation des solutions :

- Peser 10g de sucre et faire dissoudre dans l'eau distillée. Filtrer la solution si nécessaire, transvaser dans une fiole de 100ml et ajuster jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée (cette solution sera nommée solution mère).
- Prélever 25ml de cette solution, la mettre dans un bécher puis ajouter 25ml de solution HCL à 6N et laisser de côté (cette solution sera nommée 1 et servira à mesurer α_∞ à la fin de l'expérience).
- Prélever 25ml de la solution mère, la mettre dans un bécher puis ajouter 25ml d'eau distillée (cette solution sera nommée 2 et servira à mesurer α_0).

2. Utilisation du polarimètre et réglage du zéro :

- Allumer le polarimètre quelques minutes avant de faire les mesures.
- Dévisser le bouchon d'une des extrémités du tube polarimétrique, en faisant très attention à ne pas laisser tomber la lentille en verre du tube sur la paillasse.
- Rincer le tube avec de l'eau distillée, le remplir avec cette eau jusqu'à débordement, poser la lentille en évitant la formation de bulles d'air, visser le bouchon sans trop forcer et placer le tube dans le polarimètre après l'avoir essuyé avec du papier filtre.
- Régler le zéro sur l'échelle. Le champ observé doit être uniforme sinon mesurer l'angle de rotation et en tenir compte dans le relevé des valeurs de α .

3. Mesure de α_0 :

- De la même manière que précédemment, remplir le tube polarimétrique avec la solution 2, après l'avoir rincé au préalable avec cette solution puis effectuer la mesure de l'angle α en prenant compte de la température.

4. Mesure de α_t :

- Prélever 25ml de la solution mère de sucre et ajouter 25ml d'HCL à 6N, le chronomètre est déclenché le moment de mélange ($t=0$).
- Et de la même manière précédente, mesurer les α_t toutes les 5 min durant 30 min. et tracer un tableau $\alpha_t = f(t)$

5. Mesure de α_∞

- Verser la solution 1 dans une fiole, la boucher. Placer la fiole dans un bain marie à 50° pour 20 min.

- Après refroidir la solution, remplir le tube polarimétrique et mesurer α_{∞} en tournant l'analyseur vers la gauche. Noter la valeur si elle restera stable durant 2 à 3 min.
- La manipulation terminée, éteindre la lampe, retirer le tube puis le rincer tout en faisant attention à la lentille. Sécher le tube puis placer le de nouveau dans l'appareil.

VI. Calculs et questions :

1. Supposant que la réaction est du 1^o ordre, montrer que la constante de vitesse K à pour expression :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_{\infty})}{(\alpha_t - \alpha_{\infty})}$$

2. Tracer le graphique $\ln (\alpha_t - \alpha_{\infty}) = f(t)$. On doit trouver une droite de pente -K. déterminer K graphiquement.

3. Montrer que le temps de demi- réaction peut s'écrire: $t_{1/2} = \ln 2 / k$. Le calculer et donner la concentration du saccharose à cet instant.

4. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose α_D^{20} si la température de la solution est différente de 20 °C. le résultat doit être corrigé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha_D^{20} = \frac{[\alpha]^T}{1 - (3.7 \cdot 10^{-4}(T - 20))}$$

5. Quels sont les facteurs qui influent sur la réaction d'hydrolyse.

TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES TPn° 08

But: Titrage des acides suivants:

a) Chlorhydrique

b) Acétique

c) Mélange acides acétique et chlorhydrique

Chaque acide de concentration ? N est titré par NaOH 0,5N. Dans la mesure du possible les résultats pourront être vérifiés par une titration conventionnelle.

Méthode:

-A l'aide d'une pipette transférer 25 ml de l'acide dans un bécher de 100ml

Rincer la cellule de conductance avec de l'eau distillée et l'introduire dans le bécher. Ajouter de l'eau distillée pour que la cellule plonge correctement dans la solution. Mettre en marche l'agitation et noter la valeur de la conductance.

-Ajouter la solution de soude par quantités successives de 0,5 ml et relever la valeur de la conductance après chaque addition. (pour l'acide acétique, on doit commencer le titrage par des ajouts de 0,1ml.)

-Au cours de la manipulation, établir pour chaque titrage un graphique de la conductance en fonction du volume de NaOH ajouté. Le point d'équivalence est indiqué par un changement de pente du graphique. Pour le mélange on doit obtenir deux points d'équivalence. Le titrage est terminé lorsqu'on aura dépassé le point d'équivalence après avoir effectué plusieurs additions.

Calcul et questions:

- Déterminer le point d'équivalence pour chacun des deux acides et du mélange. Préciser pour ce dernier, l'acide titré en premier et expliquer pourquoi.

-Expliquer la forme de chaque graphique en tenant compte de la mobilité des ions qui se trouvent dans chaque solution.

- Citer les autres méthodes utilisées pour titrer un acide ou une base. Quels sont les avantages et inconvénients du titrage par conductimétrie.

TP 04 : REACTION PERSULFATE-IODURE

But :

Déterminer la constante de vitesse et le temps de demi-vie de la réaction



La réaction est du 2^{ème} ordre.

Méthode :

Les réactifs sont mélangés en quantités équivalentes à la température ambiante. L'iode qui se dégage au cours de la réaction est dosé, en fonction de temps, au moyen d'une solution étalon de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Les résultats obtenus présentés sous forme de graphique permettent de déterminer la constante de vitesse K et $t_{1/2}$.

Mode opératoire :

Prélever à l'aide d'une éprouvette graduée, 40ml d'une solution de persulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05M, les verser dans un bécher de 250ml et ajouter rapidement 40ml une solution de l'iodure de potassium KI 0,1M en déclenchant le chronomètre t_0 au moment de mélange.

-Tout les cinq minutes, prélever 10ml du mélange réaction et les verser dans un erlenmeyer contenant au préalable 100ml d'eau distillée et deux à trois glaçons. Agiter le mélange.

-Titrer la prise d'essai par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N. Lorsque la solution devient jaune pale, ajouté deux à trois gouttes d'amidon, la solution devient bleu continuer le titrage jusqu'au à l'incolore. Noter le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versé.

-Après effectuer 6 prises d'essai, c'est-à-dire au bous de 30min, ajouter 2g de KI au 20ml de mélange réactionnel restant, agiter et transverser le mélange dans une fiole à bouchon. Chauffer le mélange dans un bain marie à 50°C pendant 10min

Après avoir refroidi le mélange, prendre 10ml et les titrer avec le thiosulfate de sodium. Ce dernier titrage sert à déterminer la concentration de I_2 à l'infini.

Calculs et questions :

1. Les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions stœchiométriques. Montrer que dans ces conditions, la constante de vitesse est :

$$2. K = \left(\frac{1}{2at}\right) \frac{x}{(a-x)}$$

Avec : $\left\{ \begin{array}{l} a : \text{concentration initiale du persulfate de potassium (mol/l).} \\ x : \text{concentration d'iode formé au temps « t » (mol/l).} \end{array} \right.$

3. Soit V_t le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé au temps « t » et V_i au temps infini. Montrer que :

$$K = \left(\frac{1}{2at}\right) \frac{V_t}{(V_i - V_t)}$$

4. Écrire la réaction de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ avec le milieu réactionnel.

5. Tracer le graphique de $\frac{V_t}{(V_i - V_t)} = f(t)$ et déterminer k sachant que la pente de la courbe est égale à $2aK$ (« a » étant la concentration de $K_2S_2O_8$ initiale dans le mélange réactionnel).
6. Expliquer l'effet de : la dilution, l'ajout des glaçons, l'ajout de KI solide et le chauffage du mélange réactionnel sur les résultats obtenus.
7. Calculer le temps $t_{1/2}$ de la réaction et le vérifier sur le graphique.
8. Calculer la force ionique initiale du mélange réactionnel.
- Si on augmentait la force ionique en ajoutant un électrolyte fort et qui ne participe pas à la réaction tel que NaCl, quel serait l'effet sur la vitesse de la réaction ? Expliquer

Calculs et questions :

1. Les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions stœchiométriques. Montrer que dans ces conditions, la constante de vitesse est :

$$K = \left(\frac{1}{2at} \right) \left(\frac{x}{a-x} \right)$$

Avec : a : concentration initiale du persulfate de potassium (mol/l)
 x : concentration d'iode formé au temps « t » (mol/l).

2. Soit V_i le volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé au temps « t » et V_t au temps infini. Montrer que :

$$K = \left(\frac{1}{2at} \right) \left(\frac{V_t}{(V_i - V_t)} \right)$$

3. Ecrire la réaction de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ avec le milieu réactionnel.