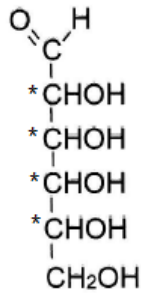


I. HYDROLYSE DU SACCHAROSE

1. Aspect stéréochimique du glucose

1.1. Carbones asymétriques de la molécule de glucose.



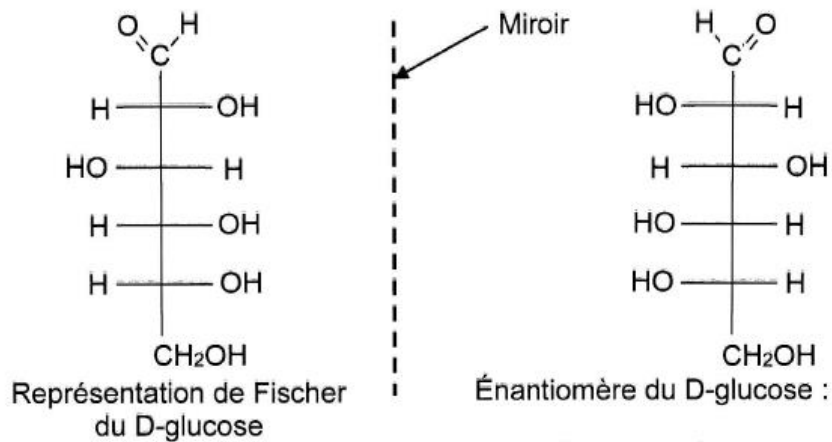
Glucose

1.2. Nombre de stéréoisomères du glucose.

La molécule de glucose possède 4 carbones asymétriques donc on a $2^4 = 16$ stéréoisomères.

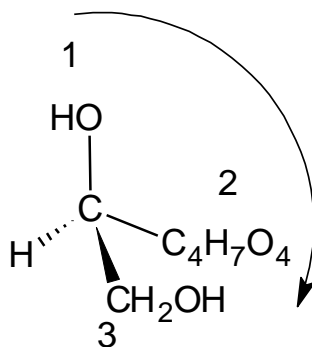
1.3. La molécule de glucose est chirale car elle possède des carbones asymétriques et ne possède pas de centre ou de plan de symétrie.

1.4. Représentation en projection de Fischer de l'énantiomère du D-glucose



L'énantiomère de D-glucose est le L-glucose.

1.5 Représentation de Cram de la molécule de glucose.



D'après les règles CIP, $\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4 > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$. On passe de 1 à 3 dans le sens des aiguilles d'une montre. Donc, il s'agit bien de la représentation R.

2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par polarimétrie

2.1 Le polarimètre

2.1.1 Calcul de la longueur d'onde λ de la radiation émise par la lampe à vapeur de sodium.

D'après le diagramme des niveaux d'énergie du sodium : $E_1 = -5,14$ eV et $E_2 = -3,03$ eV.

On a la relation :

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{donc} \quad \lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(-3,03 + 5,14) \times 1,6 \times 10^{-19}} = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m}$$

2.1.2 Valeurs de l'angle θ lorsque $I = I'$ et lorsque $I' = 0$

Lorsque $I = I'$ alors $\theta = 0^\circ$ et lorsque $I' = 0$ alors $\theta = 90^\circ$.

2.2 Exploitation des mesures polarimétriques

2.2.1 Calcul de la valeur du pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant $t = 0$ h.

Au départ, le pouvoir rotatoire de la solution est uniquement dû à la présence de saccharose. Donc on a la relation :

$$\alpha = [\alpha] \times L \times C = 66,5 \times 1 \times 6,00 \times 10^{-2} = 3,99^\circ$$

Cette valeur correspond bien à la valeur sur le graphique de l'annexe 2 à $t = 0$ h. D'après le graphique, à $t = 0$ h, $\alpha = 4^\circ$.

2.2.2 Calcul de la concentration molaire en saccharose à l'instant initial.

On a la relation :

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{6,00 \times 10^{-2}}{342} = 1,75 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$$

La réaction d'hydrolyse étant totale, en fin de réaction, on a :

$$C_{\text{fructose}} = C_{\text{glucose}} = 1,75 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$$

2.2.3 Calcul de la valeur du pouvoir rotatoire α_F de la solution à la fin de l'hydrolyse.

On calcule les concentrations massiques du fructose et du glucose en fin de réaction :

$$C_{m \text{ fructose}} = C_{\text{fructose}} \times M = 1,75 \times 10^{-4} \times 180 = 3,15 \times 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$$

$$C_{m \text{ glucose}} = C_{\text{glucose}} \times M = 1,75 \times 10^{-4} \times 180 = 3,15 \times 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$$

A la fin de l'hydrolyse, il n'y a plus de saccharose. Donc le pouvoir rotatoire de la solution est dû à la présence du fructose et du glucose. On a la relation :

$$\alpha_F = \alpha_{\text{fructose}} + \alpha_{\text{glucose}} = [\alpha_{\text{fructose}}] \times L \times C_{m \text{ fructose}} + [\alpha_{\text{glucose}}] \times L \times C_{m \text{ glucose}}$$

$$\alpha_F = -92,2 \times 1 \times 3,15 \times 10^{-2} + 52,7 \times 1 \times 3,15 \times 10^{-2} = -1,24^\circ$$

Cette valeur calculée est identique à celle de la courbe de l'annexe 2 (à $t = 100$ h, $\alpha_F = -1,2^\circ$). Donc la réaction est bien totale.

2.2.4 Cette réaction est habituellement appelée inversion du saccharose car on passe d'un pouvoir rotatoire positif en début de réaction à un pouvoir rotatoire négatif en fin de réaction.

2.2.5 L'utilisation d'un catalyseur permet d'accélérer la réaction. La réaction se déroule en 1 heure au lieu de 100 heures.

II. SYNTHÈSE DE LA VANILLINE

1. Synthèse de la vanilline par bioconversion de la pulpe de betterave

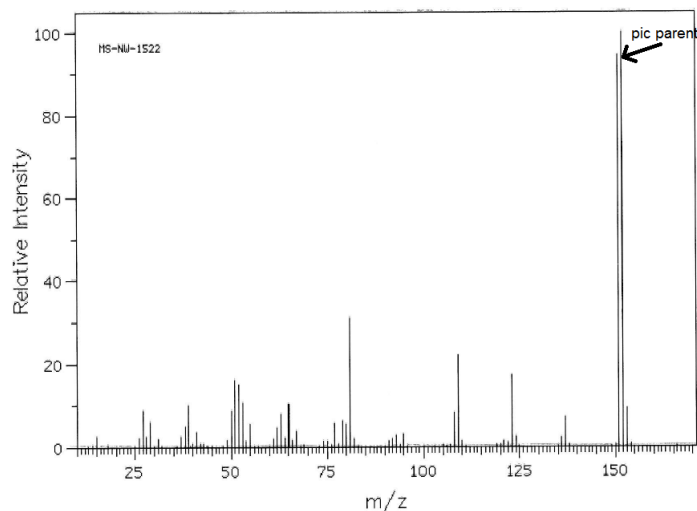
1.1 Le groupe caractéristique (1) et un groupement alkoxy de la fonction esters et le groupe caractéristique (2) est un groupement carboxyle d'une fonction acide carboxylique

1.2. La réaction chimique de l'étape (3) est une réduction.

1.3. Calcul de la masse molaire de la vanilline $C_8H_8O_3$

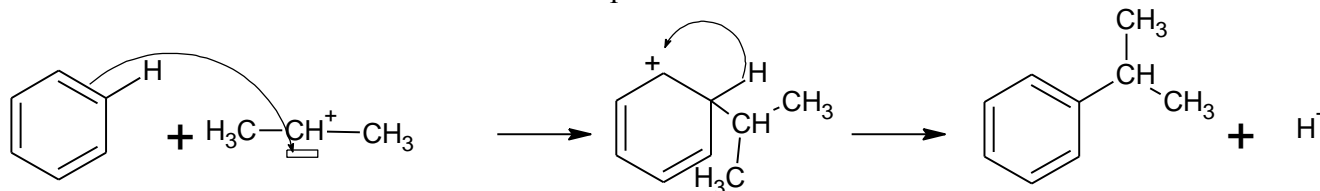
$$M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$$

D'après le spectre de masse, le pic parent a pour abscisse 152 g.mol^{-1} . Il correspond bien à la masse molaire de la vanilline. Le produit peut donc bien être de la vanilline.

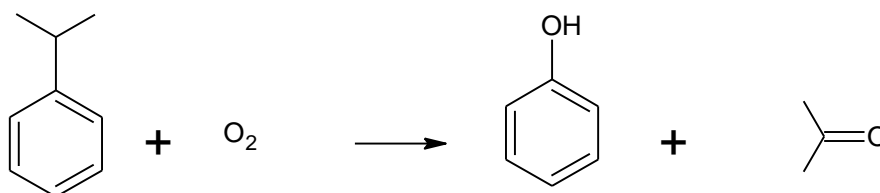


2. Synthèse de la vanilline par voie chimique

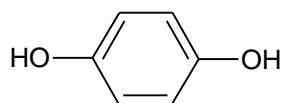
2.1. Mécanisme réactionnel de l'étape 1



2.2 Equation bilan de l'étape 2



2.3. Lors de l'étape 3, le groupement OH se fixe en position « ortho » mais il peut aussi se fixer en position « para ».



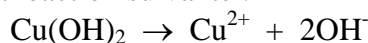
2.4 Lors de l'étape 7, il s'agit de la fonction alcool qui a été modifiée. Si on avait utilisé un oxydant en excès, on aurait obtenu une fonction acide carboxylique à la place de la fonction aldéhyde. On peut utiliser du permanganate de potassium pour cette réaliser cette réaction.

III. DOSAGES DU GLUCOSE

1. Rôle des ions tartrate dans la liqueur de Fehling

1.1. Expression littérale du produit de solubilité K_S de l'hydroxyde de cuivre (II)

On a la réaction suivante :



$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

1.2. Calcul du pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II)

En début de précipitation, on a :

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

On sait que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{donc} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En remplaçant dans l'expression du produit de solubilité :

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times \left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 = [\text{Cu}^{2+}] \times \frac{10^{-28}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times 10^{-28}}{K_S} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}] \times 10^{-28}}{K_S}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-2} \times 10^{-28}}{10^{-19,7}}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

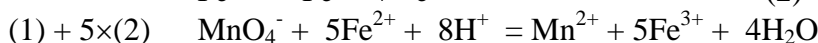
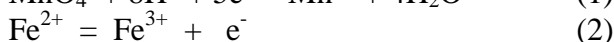
On calcul alors la valeur du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2 \times 10^{-5}) = 4,7$$

1.3. Les ions tartrate permettent de complexer les ions cuivre et ainsi d'éviter la formation d'hydroxyde de cuivre.

2. Dosage chimique du glucose par la méthode de Bertrand

2.1. Ecriture des demi-équations associées à chacun des couples et équation de la réaction d'oxydoréduction.



2.2. Calcul de la quantité de matière de Fe^{2+} dosée.

D'après la réaction précédente, à l'équivalence, on a la relation :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \quad \text{donc} \quad n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \times C \times V_E = 5 \times 0,0205 \times 8,55 \times 10^{-3} = 8,76 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

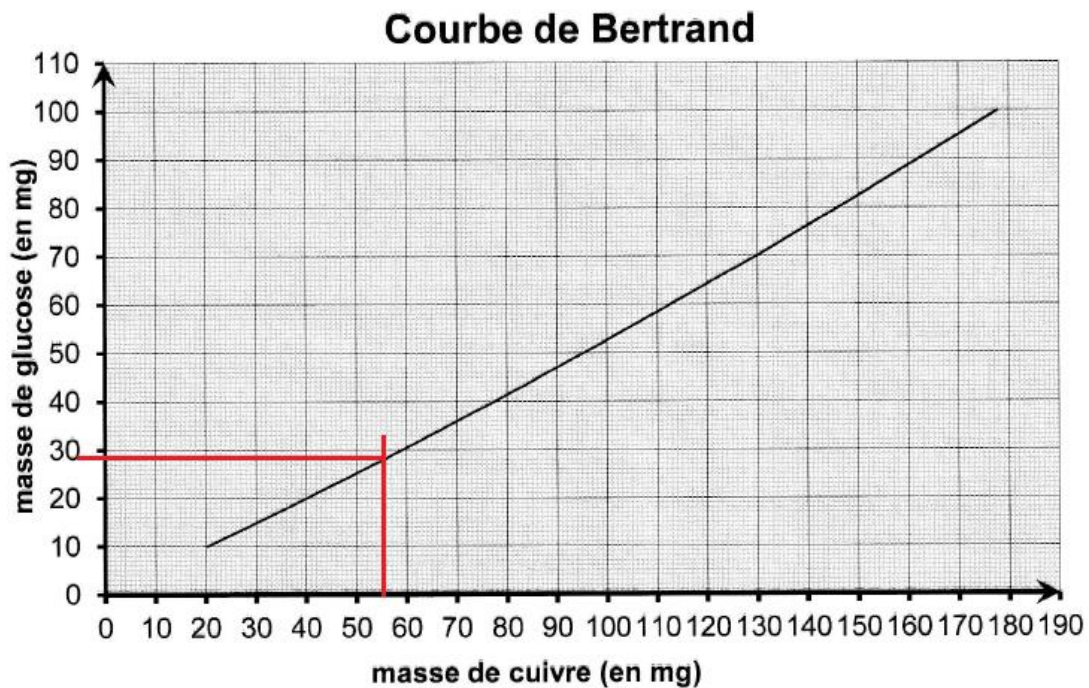
2.3. Détermination de la concentration massique du glucose contenu dans l'échantillon

D'après la courbe de Bertrand, pour une masse d'ions Cu^{2+} de 55,6 mg, la masse de glucose est de 28 mg.

La solution de glucose a un volume de 20 mL, donc la concentration massique est de :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$$

Ce patient a une glycémie anormale car la valeur calculée est en dehors de l'intervalle pour une glycémie normale.



3. Dosage spectrophotométrique du glucose par voie enzymatique

En laboratoire, cette méthode est privilégiée par rapport à la méthode Bertrand car :

- elle est plus rapide (15 min). La méthode de Bertrand nécessite de nombreuses étapes comme les filtrations.
- elle a moins de problèmes de sécurité. La méthode de Bertrand nécessite de porter le mélange à ébullition et d'utiliser de l'acide sulfurique concentrée. Donc il existe des risques de brûles.
- tout le glucose est dosé. La méthode de Bertrand ne permet pas de doser tout le glucose. En effet, il existe une réaction parasite qui consomme du glucose.