La gomme arabique

Bac S 2020 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **7,5 points** **Durée conseillée 1 h 20**

1.1.1 À quelle catégorie appartient la réaction d'hydrolyse du polysaccharide ? Justifier.

Sur le carbone du cycle qui portait le groupe $-\mathrm{OR}$, ce groupe est remplacé par un groupe $-\mathrm{OH}$. Le reste de la molécule est inchangé : aucune liaison multiple n'est créée ni rompue, et il y a deux réactifs pour deux produits.

Un groupe d'atomes en remplace un autre : c'est une réaction de **substitution**.

MÉTHODE
Addition : des atomes se fixent sur une liaison multiple, qui disparaît (deux réactifs, un produit). Élimination : une liaison multiple se forme (un réactif, deux produits). Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre.

1.1.2 Identifier le rôle des ions H^+ dans l'hydrolyse de la gomme arabique. Justifier.

L'ion H^+ est consommé à l'étape a puis régénéré à l'étape d : il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction (il est écrit au-dessus de la flèche). Sa présence accélère l'hydrolyse.

L'ion H^+ est un **catalyseur** de l'hydrolyse.

COMPRENDRE
Un catalyseur modifie le mécanisme (ici, le groupe $-\mathrm{OR}$ protoné se détache plus facilement) sans changer le bilan ni l'état final. Dans le protocole de la partie 2, les ions H^+ sont apportés par l'acide méthanoïque.

1.1.3 Identifier, pour l'étape a du mécanisme, le site donneur et le site accepteur mis en jeu. Justifier. Représenter sur l'annexe la flèche courbe rendant compte de cette étape.

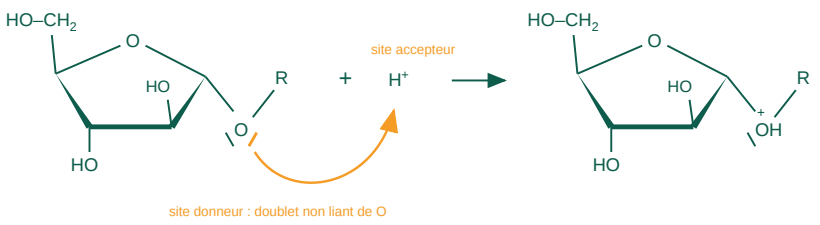
Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène du groupe $-\mathrm{OR}$. Il porte deux doublets non liants et une charge partielle négative, car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone.

Site accepteur de doublet d'électrons : l'ion H^+, qui porte une charge positive (il ne possède aucun électron).

La flèche courbe part d'un doublet non liant de l'oxygène et pointe vers H^+ : elle traduit la formation de la liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$.

Donneur : O du groupe $-\mathrm{OR}$; accepteur : H^+ ; flèche du doublet de O vers H^+ (annexe).

PIÈGE
Tracer la flèche de H^+ vers l'oxygène. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du site donneur (doublet non liant ou liaison), jamais d'une charge positive.



1.1.3 · Annexe complétée, étape a : la flèche courbe (en orange) part du doublet de l'oxygène et pointe vers l'ion hydrogène

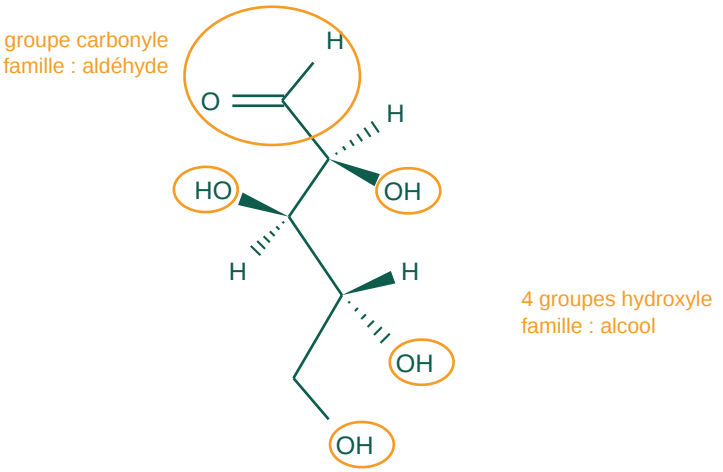
1.2.1 Entourer les groupes caractéristiques de la molécule d'arabinose sur l'annexe et nommer les familles de fonction associées.

La molécule d'arabinose comporte :

- un groupe carbonyle $C{=}O$ en bout de chaîne, dont le carbone est lié à un atome H : famille des **aldéhydes** ;
- quatre groupes hydroxyle $-OH$: famille des **alcools**.

Un groupe carbonyle (aldéhyde) et quatre groupes hydroxyle (alcool), entourés sur l'annexe.

PIÈGE
Répondre « cétone » : le carbone du carbonyle porte un H et se trouve en bout de chaîne, c'est un aldéhyde. Ne pas confondre le nom du groupe (hydroxyle) et celui de la famille (alcool).



1.2.1 · Annexe complétée : groupes caractéristiques de l'arabinose entourés en orange

1.2.2 Justifier l'existence d'un couple d'énantiomères pour l'arabinose. Représenter l'énantiomère manquant sur l'annexe.

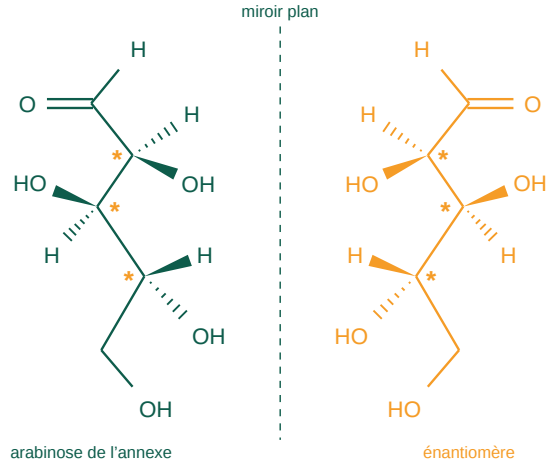
La molécule d'arabinose possède trois atomes de carbone asymétriques (chacun est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents), repérés par un astérisque sur l'annexe. Elle n'a pas de plan de symétrie : elle est chirale, c'est-à-dire non superposable à son image dans un miroir plan.

La molécule et son image dans un miroir forment un couple d'énantiomères. L'énantiomère manquant est donc l'image de la molécule de l'annexe dans un miroir.

L'arabinose est chirale (trois carbones asymétriques) : elle forme avec son image dans un miroir un couple d'énantiomères.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, chiralité et énantiomérie relevaient du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.

MÉTHODE
Autre tracé accepté : garder le même squelette et échanger, sur chacun des trois carbones asymétriques, la liaison en trait épais et la liaison en pointillés. Ne les échanger que sur un seul carbone donnerait un diastéréoisomère.



1.2.2 · Annexe complétée : l'énantiomère (en orange) est l'image de l'arabinose dans un miroir ; les astérisques repèrent les carbones asymétriques

1.2.3 Indiquer s'il est possible de distinguer le rhamnose, le galactose et l'arabinose par spectroscopie infrarouge ou de RMN du proton d'échantillons purs. Justifier.

Spectroscopie infrarouge : un spectre IR renseigne sur les liaisons, donc sur les groupes caractéristiques. Les trois molécules possèdent les mêmes groupes (carbonyle d'aldéhyde et hydroxyle) : leurs spectres présentent les mêmes bandes caractéristiques ($\mathrm{O-H}$, $\mathrm{C=O}$, $\mathrm{C-H}$) et ne permettent pas de les distinguer.

RMN du proton : le nombre de signaux, leur multiplicité et la courbe d'intégration dépendent des groupes de protons équivalents de la molécule.

- Arabinose : 10 protons.
- Galactose : 12 protons, avec un groupe $\mathrm{CH-OH}$ de plus que l'arabinose, donc deux signaux de plus.
- Rhamnose : 12 protons, dont ceux d'un groupe $\mathrm{CH_3}$, absent des deux autres molécules : signal intégrant pour 3 H, en doublet (un seul H voisin).

Les trois spectres sont différents.

IR : non (mêmes groupes caractéristiques). RMN du proton : oui (nombre de signaux, intégration, signal du groupe $\mathrm{CH_3}$ du rhamnose).

COMPRENDRE
La RMN du proton n'est plus au programme actuel de la spécialité ; la spectroscopie infrarouge y figure toujours.

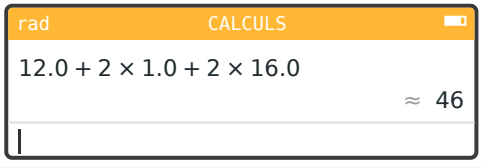
2.1 Écrire la formule semi-développée de l'acide méthanoïque.

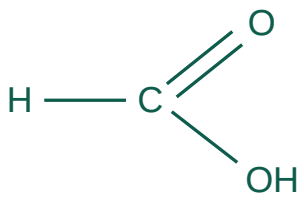
L'acide méthanoïque a une chaîne à un seul atome de carbone, qui appartient au groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$; il porte en plus un atome d'hydrogène.

$\mathrm{H-COOH}$, soit $\mathrm{H-C(=O)-OH}$ (formule dessinée ci-dessous).

COMPRENDRE
« Méthan » : un seul carbone ; « oïque » : acide carboxylique. Contrôle avec la donnée : la formule brute $\mathrm{CH_2O_2}$ donne $M = 12{,}0 + 2 \times 1{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 46{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

À LA CALCULATRICE





2.1 · Formule semi-développée de l'acide méthanoïque

2.2 Citer un avantage de l'utilisation d'un chauffage à reflux.

Le chauffage accélère l'hydrolyse (la température est un facteur cinétique). Le réfrigérant à eau condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux accélère la réaction sans perte de matière (réactifs, produits, solvant).

2.3 Quels sont les dépôts à réaliser sur la ligne de dépôt de la plaque de CCM pour pouvoir interpréter les résultats ? Justifier.

On dépose sur la ligne de dépôt :

- le mélange réactionnel obtenu en fin d'hydrolyse (un dépôt par protocole étudié) ;
- trois témoins : l'arabinose, le galactose et le rhamnose purs, en solution ;
- la gomme arabique non hydrolysée.

Justification : après élution et révélation, une même espèce migre à la même hauteur dans le mélange et dans le témoin. Les trois témoins permettent d'identifier les glucides formés. Une tache à la hauteur de celle de la gomme signale une hydrolyse incomplète ; une tache qui ne correspond à aucun témoin signale un produit de dégradation.

Dépôts : mélange réactionnel, arabinose, galactose, rhamnose et gomme arabique de départ.

COMPRENDRE
Une CCM s'interprète par comparaison : sans témoins déposés sur la même plaque, les taches du mélange ne peuvent être attribuées à aucune espèce. Les glucides étant incolores, la plaque doit être révélée.

2.4 Choisir le protocole le plus adapté pour effectuer l'hydrolyse de la gomme arabique. Justifier.

Données utiles tableau du sujet : conditions, résultats des CCM et interprétations des protocoles 1 à 4

On cherche une hydrolyse complète, sans dégradation des glucides formés.

- Protocole 4 (20 %) : hydrolyse incomplète.
- Protocoles 1 et 2 (40 % et 30 %) : hydrolyse complète, mais les glucides sont dégradés (taches secondaires).
- Protocole 3 (25 %) : taches nettes, hydrolyse complète et aucune dégradation.

Le protocole 3 (solution d'acide méthanoïque à 25 %) est le plus adapté.

3 Proposer un protocole expérimental détaillé, notamment la fabrication de la gamme étalon, permettant de déterminer la concentration en arabinose dans l'échantillon étudié.

Données utiles échantillon : 2 mL, concentration de l'ordre de $3{,}5 \times 10^{-2}$ g · L^{-1} ; réactifs ajoutés : 5 mL d'acide sulfurique et 0,05 mL de phénol (complexe orange) ; solution étalon S_0 : $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ g · L^{-1} ; cercle chromatique

Principe : le complexe formé est coloré, on réalise un dosage par étalonnage avec un spectrophotomètre. L'arabinose étant en défaut, la concentration du complexe est proportionnelle à celle de l'arabinose ; d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A l'est donc aussi.

1. Gamme étalon. On prépare par dilution de S_0 des solutions filles dont les concentrations encadrent $3{,}5 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}. Pour un volume $V = 50{,}0$ mL de solution fille de concentration C_i, le volume de S_0 à prélever est $V_0 = \dfrac{C_i \times V}{C_0}$:

- S_1 : $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, $V_0 = 5{,}0$ mL ;
- S_2 : $C_2 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, $V_0 = 10{,}0$ mL ;
- S_3 : $C_3 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, $V_0 = 20{,}0$ mL ;
- S_4 : $C_4 = 6{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, $V_0 = 30{,}0$ mL ;
- S_5 : $C_5 = 8{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, $V_0 = 40{,}0$ mL.

Le volume V_0 est prélevé avec une burette graduée (ou des pipettes jaugées), versé dans une fiole jaugée de 50,0 mL ; on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche et on homogénéise.

2. Formation du complexe. Dans des tubes à essais identiques, on introduit à la pipette 2,0 mL de chaque solution fille, 2,0 mL de l'échantillon dans un autre tube et 2,0 mL d'eau distillée dans un dernier (le « blanc »). On ajoute dans chaque tube 5 mL d'acide sulfurique et 0,05 mL de phénol, puis on agite. Gants, lunettes et hotte : l'acide sulfurique et le phénol sont corrosifs.

3. Mesures. La solution est orange : elle absorbe la couleur complémentaire, diamétralement opposée sur le cercle chromatique, le cyan. On règle le spectrophotomètre vers $\lambda = 480$ nm, on fait le zéro avec le blanc, puis on mesure l'absorbance de chaque étalon et celle de l'échantillon.

4. Exploitation. On trace A en fonction de C : les points sont alignés sur une droite passant par l'origine. On reporte l'absorbance de l'échantillon sur cette droite et on lit sa concentration en abscisse.

> Dosage spectrophotométrique par étalonnage à $\lambda \approx 480$ nm : gamme de $1{,}0 \times 10^{-2}$ à $8{,}0 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}, droite $A = k \times C$, lecture de la concentration de l'échantillon.

PIÈGE

Régler le spectrophotomètre sur la couleur perçue (orange, vers 620 nm) au lieu de la couleur absorbée. Autre erreur : une gamme qui n'encadre pas la valeur attendue, la lecture se ferait hors de la droite d'étalonnage.

COMPRENDRE

Étalons et échantillon reçoivent exactement les mêmes volumes de réactifs : la dilution est la même dans tous les tubes, on peut donc tracer A en fonction de la concentration avant ajout. Concentrations écrites avec deux chiffres significatifs, comme C_0.

À LA CALCULATRICE

