La chimie du miel

Bac S 2017 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **8 points** **Durée conseillée 1 h 20**

1.1.1 Déterminer les formules brutes du D-glucose et du D-fructose.

Dans une formule topologique, chaque sommet et chaque extrémité de la chaîne est un atome de carbone, qui porte autant d'atomes d'hydrogène qu'il lui en faut pour former quatre liaisons.

D-glucose : 6 C ; 6 O (cinq groupes OH et un $\mathrm{C{=}O}$) ; 12 H (7 liés aux carbones, 5 dans les groupes OH).

D-fructose : 6 C ; 6 O (cinq groupes OH et un $\mathrm{C{=}O}$) ; 12 H (7 liés aux carbones, 5 dans les groupes OH).

Le D-glucose et le D-fructose ont la même formule brute : $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$.

PIÈGE
Oublier les atomes d'hydrogène portés par les carbones, qui ne sont pas dessinés. Le carbone du groupe $\mathrm{C{=}O}$ du fructose n'en porte aucun ; celui du glucose, en bout de chaîne, en porte un.

MÉTHODE
Contrôler avec la masse molaire du tableau : $6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, valeur donnée pour les deux sucres.

1.1.2 Quels sont les points communs entre ces deux molécules ? Quelles sont les différences ? En déduire la relation qui les lie.

Points communs : même formule brute $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$, même chaîne linéaire de six atomes de carbone, cinq groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (fonction alcool) et un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$.

Différences : dans le glucose, le groupe carbonyle est à l'extrémité de la chaîne (carbone 1), c'est un aldéhyde ; dans le fructose, il est à l'intérieur de la chaîne (carbone 2), c'est une cétone. L'enchaînement des atomes n'est donc pas le même.

Même formule brute et formules semi-développées différentes : le glucose et le fructose sont des **isomères de constitution**.

COMPRENDRE
Aldéhyde et cétone sont deux familles différentes : on parle aussi d'isomères de fonction. Ce ne sont pas des stéréoisomères, qui auraient le même enchaînement d'atomes.

1.2.1 Modéliser, à l'aide des formules brutes, la transformation du saccharose en glucose et en fructose par une équation chimique. Vérifier qu'il s'agit bien d'une hydrolyse.

Les deux produits réunis contiennent 12 C, 24 H et 12 O ; le saccharose $\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}$ n'apporte que 22 H et 11 O. Il manque 2 H et 1 O du côté des réactifs, soit une molécule d'eau :

$$\underset{\text{saccharose}}{\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{\mathrm{C_6H_{12}O_6}} + \underset{\text{fructose}}{\mathrm{C_6H_{12}O_6}}$$

L'eau est un réactif et la molécule de saccharose est coupée en deux molécules plus petites : c'est bien une **hydrolyse**.

PIÈGE
Écrire l'invertase parmi les réactifs. Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation ; on peut seulement le noter au-dessus de la flèche.

1.2.2 Citer les différents types de catalyse. Quel type de catalyse est mis en œuvre pour cette hydrolyse dans le jabot des abeilles ?

Il existe trois types de catalyse :

- la catalyse **homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase ;
- la catalyse **hétérogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes (souvent un catalyseur solide) ;
- la catalyse **enzymatique** : le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine.

L'invertase est une enzyme : il s'agit d'une catalyse **enzymatique**.

1.2.3 Déterminer la masse de glucose disponible pour les abeilles lorsqu'elles auront consommé le sirop léger, l'hydrolyse du saccharose étant considérée comme totale.

Données utiles $m_{sac} = 0{,}50$ kg dans $V_{eau} = 1{,}0$ L d'eau ; $M_{sac} = 342\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{glu} = 180\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{eau} = 18\ g \cdot mol^{-1}$; $\rho = 1{,}0\ g \cdot mL^{-1}$; solubilité du saccharose : $2{,}0\ kg \cdot L^{-1}$

La masse dissoute (0,50 kg par litre d'eau) est inférieure à la solubilité (2,0 kg par litre) : tout le saccharose est dissous.

Quantités initiales :

$$n_{sac} = \frac{m_{sac}}{M_{sac}} = \frac{0{,}50 \times 10^3}{342} = 1{,}5\ mol \qquad n_{eau} = \frac{\rho V_{eau}}{M_{eau}} = \frac{1{,}0 \times 1{,}0 \times 10^3}{18} = 56\ mol$$

Les deux réactifs ont le même nombre stœchiométrique (1) et $n_{sac} < n_{eau}$: le saccharose est le réactif limitant.

La réaction est totale et une mole de saccharose donne une mole de glucose : $n_{glu} = n_{sac}$, donc

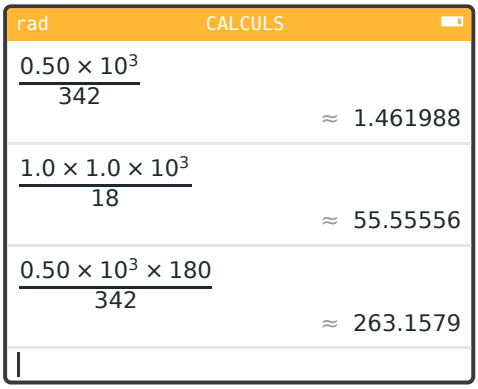
$$m_{glu} = n_{sac}\, M_{glu} = \frac{m_{sac}\, M_{glu}}{M_{sac}} = \frac{0{,}50 \times 10^3 \times 180}{342}$$

$m_{glu} = 2{,}6 \times 10^2$ g, soit environ 0,26 kg de glucose.

PIÈGE
Laisser la masse de saccharose en kilogrammes avec des masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$, ou croire que la masse se partage en deux moitiés : il se forme aussi 0,26 kg de fructose, l'eau consommée apportant le complément.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise (0,50 kg). Le calcul final se fait avec l'expression littérale, sans réutiliser la valeur arrondie 1,5 mol.

À LA CALCULATRICE



1.3 À partir du spectre de RMN du proton du produit C_2H_6O formé par fermentation, donner sa formule semi-développée en justifiant la démarche.

Deux isomères ont pour formule brute C_2H_6O : l'éthanol CH_3-CH_2-OH et le méthoxyméthane CH_3-O-CH_3.

Le spectre comporte trois signaux, donc la molécule possède trois groupes de protons équivalents. Dans le méthoxyméthane, les six protons sont équivalents : son spectre ne présenterait qu'un seul signal. Il ne convient pas.

Vérification avec la multiplicité (règle des $n+1$ pics) pour l'éthanol :

- triplet vers 1,1 ppm : protons de CH_3, qui ont 2 protons voisins ;
- quadruplet vers 3,5 ppm : protons de CH_2, qui ont 3 protons voisins ;
- singulet vers 4,8 ppm : proton de OH, qui ne se couple pas.

Le produit est l'éthanol, de formule semi-développée CH_3-CH_2-OH.

COMPRENDRE
La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Aujourd'hui, on distinguerait ces deux isomères par spectroscopie infrarouge, grâce à la bande de la liaison $O-H$ de l'alcool.

MÉTHODE
Lire un spectre de RMN en deux temps : le nombre de signaux donne le nombre de groupes de protons équivalents ; la multiplicité de chaque signal donne le nombre de protons voisins, augmenté de un.

2.1 Indiquer la catégorie de réaction correspondant à la transformation du glucose en acide gluconique.

Le groupe aldéhyde $-\mathrm{CHO}$ du glucose devient le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ de l'acide gluconique ; le reste de la molécule est inchangé. La formule brute passe de $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$ à $\mathrm{C_6H_{12}O_7}$: la molécule gagne un atome d'oxygène.

Demi-équation : $\mathrm{C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2\,H^+ + 2\,e^-}$

Le glucose cède des électrons : c'est une réaction d'**oxydoréduction**, dans laquelle le glucose est oxydé.

COMPRENDRE
En chimie organique, le passage d'un aldéhyde à un acide carboxylique est toujours une oxydation. Du point de vue de la structure, c'est une modification de groupe caractéristique, sans changement de chaîne.

2.2 Écrire la formule de l'ion gluconate en expliquant la démarche, l'acide gluconique étant considéré comme un monoacide.

Un acide est une espèce capable de céder un ion $\mathrm{H^+}$. L'acide gluconique est un monoacide : il n'en cède qu'un seul, celui de son groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$, qui devient le groupe carboxylate $-\mathrm{COO^-}$.

$\mathrm{C_6H_{12}O_7 = C_6H_{11}O_7^- + H^+}$

Ion gluconate : $\mathrm{HOCH_2-(CHOH)_4-COO^-}$, de formule brute $\mathrm{C_6H_{11}O_7^-}$.

PIÈGE
Arracher l'ion $\mathrm{H^+}$ à l'un des groupes hydroxyle. Seul l'hydrogène du groupe carboxyle est acide en solution aqueuse ; les cinq groupes $-\mathrm{OH}$ alcool restent intacts.

2.3 Quelle est l'espèce prédominante lorsque le pH est compris entre 7,2 et 7,4 ? Justifier.

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 3{,}3$ pour le couple acide gluconique / ion gluconate

Pour un couple acide-base : si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la forme acide prédomine ; si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, la forme basique prédomine.

Ici, le pH est compris entre 7,2 et 7,4 : il est nettement supérieur à $\mathrm{p}K_a = 3{,}3$.

$\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$: l'espèce prédominante est la base du couple, l'**ion gluconate** $\mathrm{C_6H_{11}O_7^-}$.

COMPRENDRE
L'écart est d'environ 4 unités de pH : $\dfrac{[\text{gluconate}]}{[\text{acide}]} = 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} \approx 10^4$. L'acide gluconique est alors presque entièrement sous forme d'ion gluconate.

3.1 Rédiger le protocole de préparation des 50,0 mL de solution de miel en précisant la verrerie nécessaire.

Matériel : balance, bécher de 50 mL, spatule, agitateur en verre, entonnoir, fiole jaugée de 50,0 mL avec bouchon, pissette d'eau distillée.

- Poser le bécher sur la balance, faire la tare, puis peser 6,0 g de miel à l'aide de la spatule.
- Ajouter un peu d'eau distillée dans le bécher et agiter jusqu'à dissolution du miel.
- Verser la solution dans la fiole jaugée de 50,0 mL à l'aide de l'entonnoir.
- Rincer plusieurs fois le bécher, l'agitateur et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant les eaux de rinçage dans la fiole.
- Remplir la fiole aux deux tiers avec de l'eau distillée, boucher et agiter.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (bas du ménisque sur le trait), boucher et retourner plusieurs fois pour homogénéiser.

Verrerie de précision : une fiole jaugée de 50,0 mL ; le miel est prélevé par pesée (6,0 g).

PIÈGE
Oublier de récupérer les eaux de rinçage : le miel est visqueux et une partie reste collée aux parois. Un bécher ou une éprouvette graduée ne donnent pas un volume de 50,0 mL à cette précision.

3.2 Le miel testé respecte-t-il la réglementation européenne ?

Données utiles $m = 6{,}0$ g de miel dans la solution titrée ; $C_b = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; acidité libre maximale : $40\ \text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$; courbe $\text{pH} = f(V_b)$

L'acidité libre est la quantité d'ions hydroxyde, en millimoles, qui amène 1 kg de miel à $\text{pH} = 7$.

Lecture graphique : la solution, qui contient 6,0 g de miel, atteint $\text{pH} = 7$ pour un volume versé $V_b \approx 13$ mL.

Quantité d'ions hydroxyde apportée pour 6,0 g de miel :

$n(\text{HO}^-) = C_b V_b = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 13 \times 10^{-3} = 1{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol} = 0{,}13\ \text{mmol}$

Par proportionnalité, pour 1 kg, soit $1{,}0 \times 10^3$ g de miel :

$$n_{1\,\text{kg}} = 0{,}13 \times \frac{1{,}0 \times 10^3}{6{,}0} = 22\ \text{mmol}$$

L'acidité libre de ce miel vaut environ $22\ \text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

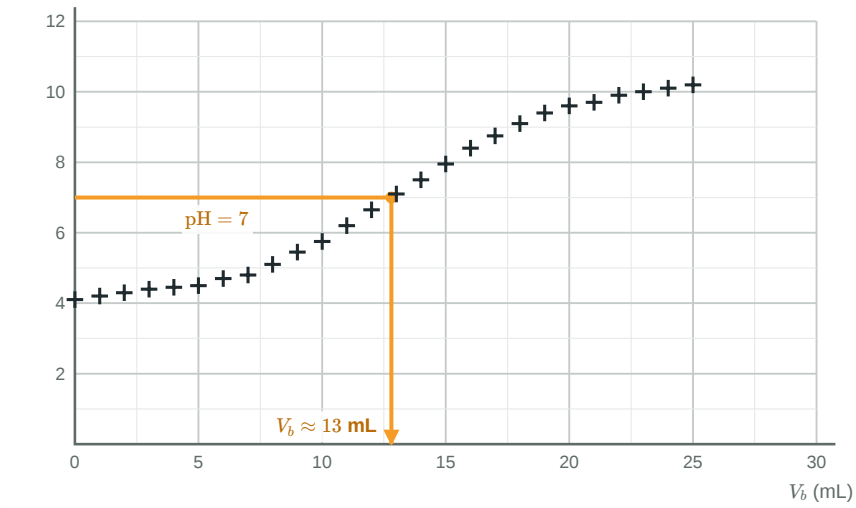
$22\ \text{meq} \cdot \text{kg}^{-1} < 40\ \text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$: le miel testé respecte la réglementation européenne.

PIÈGE

Chercher un volume équivalent par la méthode des tangentes. La définition demande le volume qui amène la solution à $\text{pH} = 7$, pas l'équivalence, qui se situe ici vers 15 mL à un pH proche de 8.

COMPRENDRE

La lecture graphique se fait au millilitre près : une lecture de 12 ou 14 mL donne 20 ou 23 $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$, et la conclusion ne change pas. Le volume de 50,0 mL n'intervient pas, car toute la solution est titrée.



3.2 · Courbe de titrage du sujet, avec la lecture du volume versé à pH = 7

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.00 \times 10^{-2} \times 13 \times 10^{-3}$
$\approx 1.3 \times 10^{-4}$

$\frac{0.13 \times 1.0 \times 10^3}{6.0}$
≈ 21.66667