

D) Dosage des sucres réducteurs

Le miel contient un mélange de sucres réducteurs dont le glucose. On étudie la méthode de dosage dite de Nelson-Somogy, décrite dans *Journal of biological Chemistry*, volume 153, issue 2, May 1944.

Cette méthode consiste à faire réagir les sucres réducteurs avec un complexe de cuivre - ion tartrate. Le protocole expérimental permettant la formation du complexe est décrit dans le document 1.

La réaction entre le complexe cuivre – ion tartrate formé et les sucres réducteurs conduit à la formation d'oxyde cuivreux Cu_2O .

On fait réagir ensuite l'oxyde cuivreux formé avec un réactif arsénio-molybdique. Il se forme un complexe du cuivre bleu permettant un suivi spectrophotométrique.

19. Représenter sur un axe gradué en pH le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. On représentera les différentes espèces en formule semi-développée auxquelles on associera les notations H_2T , HT^- et T^{2-} .

Document 1 : formation du complexe cuivre – ion tartrate

La méthode est la suivante : « à 25°C, dissoudre 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 12,0 g de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et 180 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans 750 mL d'eau distillée. Puis on y ajoute 2,60 g de sulfate de cuivre CuSO_4 . Chauffer à 70 °C et agiter pour éliminer les bulles d'air. On obtient une solution limpide. Si un trouble persiste, filtrer la solution ».

Le protocole fait remarquer que la solution doit donc être utilisée rapidement car après un certain temps d'attente un précipité risque d'apparaître.

Concentrations apportées en quantité de matière dans la solution :

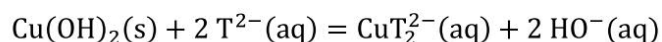
$$\begin{aligned} C(\text{HCO}_3^-) &= 0,25 \text{ mol. L}^{-1} & C(\text{CO}_3^{2-}) &= \text{à calculer} & C(\text{Cu}^{2+}) &= 0,022 \text{ mol. L}^{-1} \\ C(\text{T}^{2-}) &= 0,076 \text{ mol. L}^{-1} \end{aligned}$$

20. Calculer la concentration en quantité de matière en ions carbonate dans la solution décrite dans le document 1, puis en déduire le pH de la solution.

On étudie dans un premier temps le comportement des ions cuivre en solution aqueuse en l'absence d'ions tartrate. Pour cela, on considère une solution modèle $S_{\text{modèle}}$ formée en dissolvant dans 750 mL d'eau distillée 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et 2,60 g de sulfate de cuivre CuSO_4 . Les concentrations en quantité de matière apportées dans la solution modèle sont donc les mêmes que celles de la solution décrite dans le document 1.

21. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II). Conclure.
22. En appliquant la loi de Van't Hoff, déterminer le produit de solubilité, noté K'_s , de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à 343 K (70 °C).

On cherche à présent à comprendre le rôle des ions tartrate dans le protocole décrit dans le document 1. L'équation de la réaction de redissolution de l'hydroxyde de cuivre par les ions tartare s'écrit :



23. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de cette réaction à partir des données du problème à 343 K. On suppose que la constante globale de formation du complexe est indépendante de la température.
24. Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) dans le milieu réactionnel. On précise que la solution est tamponnée au pH calculé précédemment.
25. En déduire si l'on peut expliquer la limpidité de la solution obtenue uniquement d'un point de vue thermodynamique.
26. Compte tenu des informations du protocole, proposer une explication à l'obtention d'une solution limpide. Quel est alors le précipité évoqué dans le protocole dans les phrases « si un trouble persiste » et « un précipité réapparaît » ?

L'espèce qui réagit avec les sucres réducteurs sera notée CuT_2^{2-} .

27. Après avoir écrit les demi-équations électroniques relatives aux couples $\text{CuT}_2^{2-} / \text{Cu}_2\text{O}$ et gluconate $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- / \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$, écrire la réaction modélisant de l'oxydation du glucose par le complexe du cuivre CuT_2^{2-} en milieu basique.
28. Calculer la constante thermodynamique associée à cette transformation.

L'oxyde cuivreux formé est totalement dissous par le réactif de Nelson-Somogyi par une transformation quantitative et stœchiométrique qu'on ne décrira pas. Le complexe du cuivre formé absorbe dans le visible. La détermination de la concentration en sucre se fera par mesure spectrophotométrique.

À partir d'échantillons de solutions diluées de sucre de concentrations connues on trace la droite d'étalonnage de la figure 4 en mesurant les absorbances à 650 nm.

On prélève 100 mg de miel que l'on dissout dans 1 L d'eau. L'échantillon est traité selon la méthode de Nelson-Somogyi. La solution obtenue est diluée 1000 fois, puis on a mesuré une absorbance de 0,26.

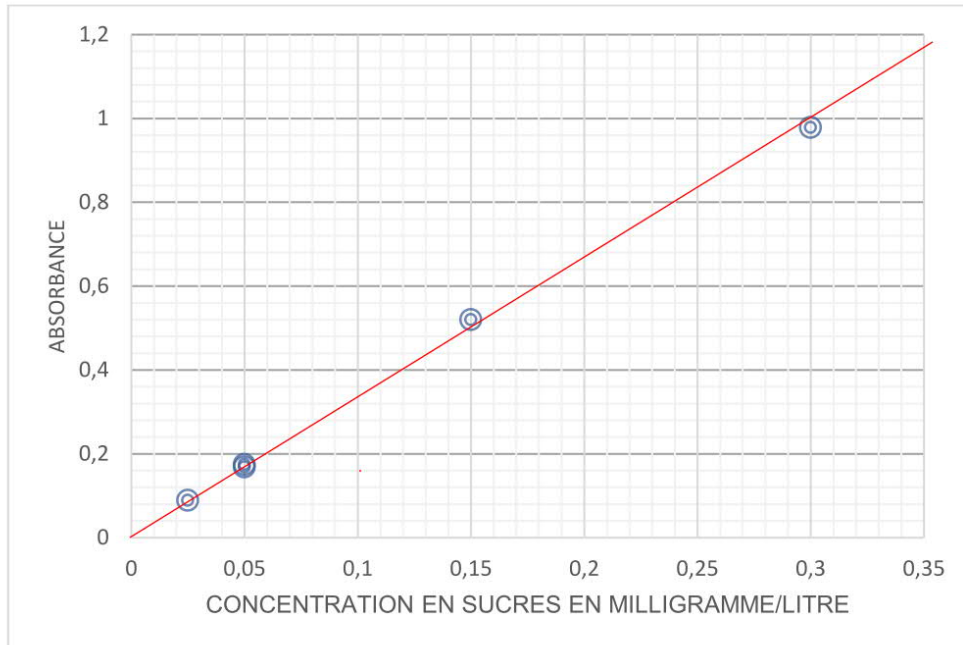


Figure 4 : absorbance en fonction de la concentration en sucres.

29. Expliquer le choix d'utiliser des solutions diluées.

30. Déterminer la teneur en sucre dans le miel.