

Devoir surveillé n°3

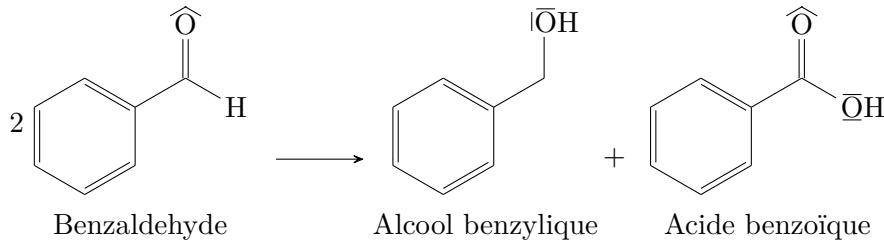
Correction

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

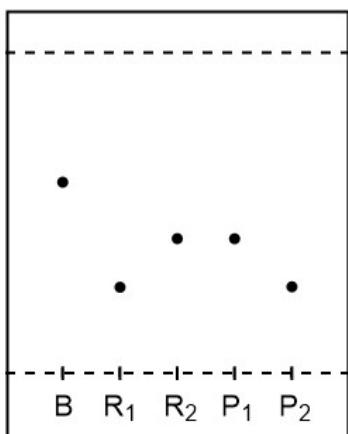
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

I Réaction de Cannizzaro

On donne bilan associé à la réaction de Cannizzaro du benzaldehyde en acide benzoïque et alcool benzylique :



Le protocole de la synthèse est le suivant : *Dissoudre dans un ballon de 250 mL contenant une olive aimantée, 7,0 g d'hydroxyde de potassium dans 10 mL d'eau. Additionner 7,0 mL de benzaldéhyde. Réaliser un montage au reflux. Agiter vigoureusement la solution puis adapter sur le ballon un réfrigérant. Porter le mélange réactionnel à reflux pendant 45 minutes. Laisser refroidir. Ajouter 20 mL d'eau distillée et agiter jusqu'à obtenir une solution homogène. Récupérer le brut réactionnel. Extraire le brut réactionnel par trois fois 15 mL d'éther diéthylique. D'une part, rassembler les phases organiques d'un côté et évaporer le solvant. On obtient un produit liquide nommé P₁. D'autre part, recueillir la phase aqueuse. Ajouter de l'acide chlorhydrique concentré pour obtenir un pH inférieur à 2. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Le récupérer par filtration sur Büchner et le laver à l'eau froide. Présécher le solide avant de le placer à l'étuve. On nomme ce second produit P₂. Réaliser une CCM avec le dichlorométhane pour éluant. Mesurer la température de fusion T_f de P₂.*



B : Benzaldéhyde commercial

R₁ : Acide benzoïque commercial

R₂ : Alcool benzylique commercial

P₁ : Produit P₁

P₂ : Produit P₂

Résultats :

- Masse de P₁ : 3,25 g
- Masse de P₁ : 3,50 g
- CCM ci-contre

— $T_f = 121^\circ C$

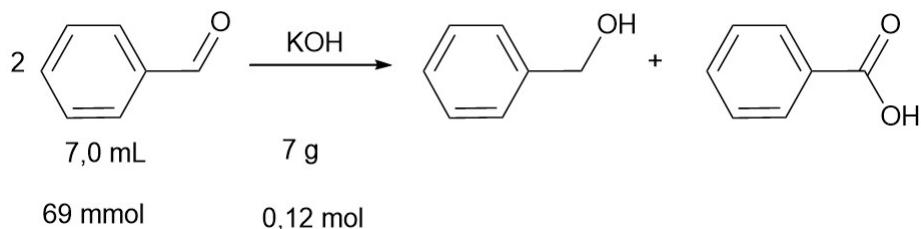
I.1 Établir le tableau d'engagement de la synthèse.

On calcule les quantités de matière initiales :

$$n_{Benz} = \frac{m_{Benz}}{M_{Benz}} = \frac{d_{Benz} V_{Benz} \rho_{eau}}{M_{Benz}} = 69 \text{ mmol}$$

$$n_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{M_{KOH}} = 0,12 \text{ mol}$$

On a donc :



I.2 Préciser les précautions de sécurité à prendre dans ce protocole. Indiquer le passage le plus dangereux.

Il faut manipuler le benzaldéhyde, l'hydroxyde de potassium et l'acide chlorhydrique avec des gants au vu des cryptogrammes indiqués. Le passage le plus dangereux est l'acidification qui doit se passer dans un bain eau/glace.

I.3 Justifier l'utilité du montage à reflux.

Le montage à reflux permet de chauffer le milieu réactionnel, et donc d'accélérer la réaction, sans perte de matière car le solvant est recondensé dans le réfrigérant.

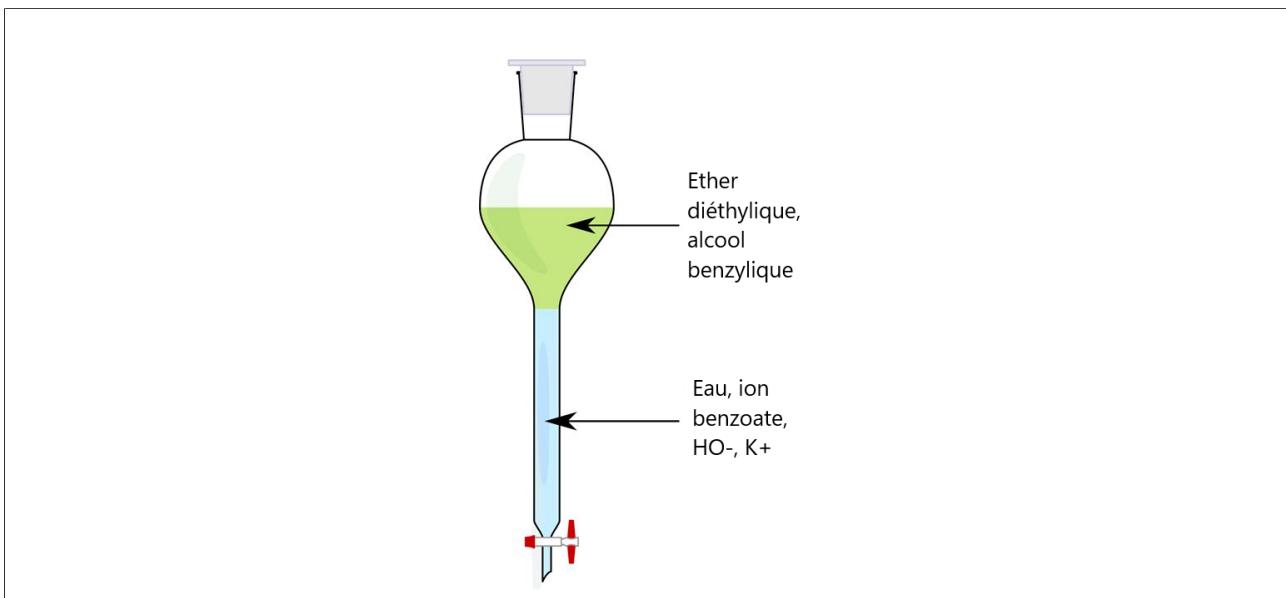
I.4 Identifier le solvant de la réaction et préciser son rôle.

Le solvant de la réaction est l'eau. Elle permet de dissoudre/mélanger les réactifs et donc de les mettre en contact afin de permettre la réaction. Il permet de plus par son ébullition de contrôler la température du milieu réactionnel.

I.5 Identifier les produits P₁ et P₂.

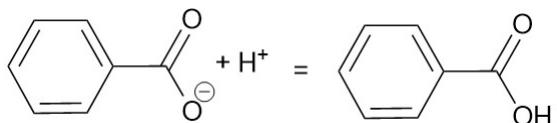
Par analyse de la CCM, on voit que P₁ est l'alcool benzylique et P₂ est l'acide benzoïque.

I.6 Schématiser l'ampoule à décanter avec le brut réactionnel, identifier les phases et leur contenu.



I.7 Justifier précisément l'apparition du précipité lors de l'acidification. Indiquer les éventuelles réactions chimiques.

La phase aqueuse est basique et contient donc la forme basique de l'acide benzoïque, soit l'ion benzoate. Cet ion est soluble en phase aqueuse grâce aux nombreuses interactions intermoléculaires effectuées avec l'eau (Ion/Dipôle, Interaction H, London, Debye, Keesom). Lors de l'acidification, il y a la réaction :



Ainsi la forme basique disparaît au profit de la forme acide. Cette dernière n'effectue plus l'interaction ion-dipôle avec l'eau, qui était la plus forte. Ainsi, les interactions intermoléculaires avec l'eau ne sont plus assez forte pour solubiliser l'acide benzoïque en raison de la partie importante apolaire aprotique (le cycle). Donc l'acide benzoïque précipite.

I.8 Justifier le fait de laver le solide à l'eau froide.

Laver permet d'enlever les impuretés restant, comme les ions par exemple. L'utilisation de l'eau glacée permet de diminuer la solubilité de l'acide benzoïque et donc de diminuer les pertes.

I.9 Commenter la pureté de P₁ et P₂.

Au vu de la CCM, les deux sont purs. De plus, la température de fusion de l'acide benzoïque est très satisfaisante (121°C pour 122°C attendue). De même, l'indice de réfraction de l'alcool benzylique est très satisfaisant (1,5379 pour 1,5384 attendu).

I.10 Justifier que le rapport frontal de P₁ soit plus faible que celui de P₂ sur la CCM.

Lors de la CCM, c'est le produit qui établit les meilleures interactions avec la silice, dont la surface est couverte de groupe SiOH, qui élue le moins. Les deux composés font des interactions de London, Debye, Keesom et hydrogène avec les groupes SiOH. L'acide benzoïque peut effectuer davantage d'interactions hydrogène avec la silice (car il possède deux oxygènes) et donc il élue moins. Son rapport frontal est plus faible que celui de l'alcool benzylique.

I.11 Proposer une technique de purification du solide P₂ et expliquer son principe.

On peut purifier P₂ par recristallisation. Il s'agit d'une technique de purification à partir d'un produit solide déjà raisonnablement pur. On dissout le composé à purifier dans un minimum de solvant à chaud. Lors du refroidissement, le composé va saturer la solution et donc cristalliser. Les impuretés, en bien plus petite quantité, vont rester solubles. Plus le refroidissement est lent, plus la recristallisation sera réussie.

- I.12 Déterminer le rendement de la synthèse pour chaque produit. Commenter.

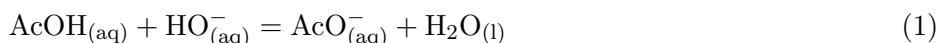
$$r_1 = \frac{n_1}{\xi_{max}} = \frac{2m_1}{M_1 n_{Benz}} = 0,87$$

$$r_2 = \frac{n_2}{\xi_{max}} = \frac{2m_2}{M_2 n_{Benz}} = 0,83$$

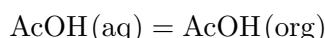
Les rendements sont très bons. Ils devraient être égaux et la différence provient des étapes différentes de traitement comme la filtration.

II Extraction de l'acide propanoïque

On réalise l'extraction liquide-liquide de l'acide propanoïque contenu dans 25,0 mL de solution aqueuse de concentration $C_o = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide de 45,0 mL d'éther diéthylique. L'acide restant dans la phase aqueuse est dosé en opérant sur 10,0 mL de celle-ci. La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent obtenu est de 5,3 mL. En notant l'acide propanoïque AcOH et l'ion propanoate AcO⁻, le bilan de la réaction de titrage est :



- II.1 Donner l'équation chimique caractérisant l'extraction de l'acide propanoïque depuis la phase aqueuse vers la phase organique.



- II.2 Déterminer la concentration d'acide propanoïque dans la phase aqueuse après extraction. Faire l'application numérique.

$$C_o \times V_o = C_B \times V_{Eq}$$

On en déduit :

$$C_o = \frac{C_B \times V_{Eq}}{V_o}$$

AN :

$$C_o = \frac{0,500 \times 5,3}{10,0} = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- II.3 En déduire la quantité d'acide propanoïque extraite dans la phase organique.

Il y a conservation de la quantité de matière d'acide propanoïque. On peut donc écrire :

$$n_{org} = n_{initial} - n_{aq}$$

Il y a un volume V_{aq} de phase aqueuse à la concentration C_{aq} . Il y a donc :

$$n_{aq} = C_{aq} \times V_{aq}$$

De la même manière on a :

$$n_{initial} = C_o \times V_{aq}$$

On a donc extrait :

$$n_{org} = C_o \times V_{aq} - C_{aq} \times V_{aq}$$

L'application numérique donne :

$$n_{org} = (1,00 - 0,27) \times 25 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

II.4 Calculer alors le coefficient de partage K.

Calculons la concentration dans la phase organique :

$$C_{org} = \frac{n_{org}}{V_{org}} = \frac{1,8 \times 10^{-2}}{45,0 \times 10^{-3}} = 0,409 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer la constante de partage :

$$K = \frac{[AcOH]_{(org)}}{[AcOH]_{(aq)}} = \frac{0,409}{0,265} = 1,5$$

II.5 Calculer le rendement d'extraction.

Le rendement d'extraction est défini par :

$$\rho = \frac{n_{org}}{n_{initial}} = \frac{1,84 \times 10^{-2}}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,736$$

II.6 Donner deux moyens d'extraire plus d'acide propanoïque.

On peut obtenir une extraction plus efficace en :

- Augmentant le volume du solvant d'extraction.
- Exécutant une extraction multiple avec la même quantité totale de solvant d'extraction.

II.7 Commenter la valeur de la constante de partage trouvée en étudiant les interactions intermoléculaires que l'acide propanoïque peut établir avec les deux solvants choisis.

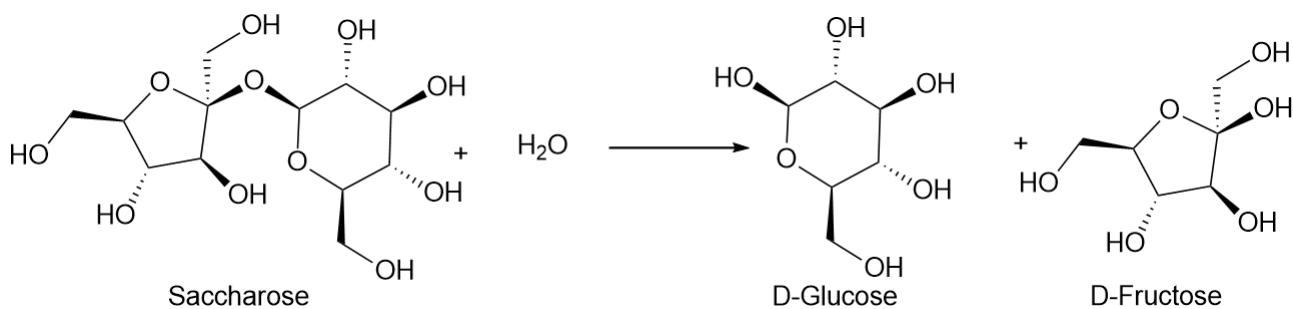
La valeur de la constante de partage est assez proche de 1. Cela signifie que l'acide propanoïque a de bonnes affinités avec l'eau et l'éther diéthylique. Étant polaire et protique, il peut établir les trois interactions de Van der Waals ainsi que des interactions hydrogènes avec l'eau. En revanche sa partie apolaire n'interagit pas. Dans l'éther, un solvant moyenement polaire, l'acide propanoïque peut également établir les interactions de Van der Waals. Il peut également faire des interactions H en tant que donneur mais pas accepteur car l'éther n'est pas protique. Finalement, l'acide propanoïque possède une bonne affinité avec les deux solvants, d'où ce coefficient de partage moyen.

II.8 Comment évoluerait cette constante de partage si on avait choisi d'étudier l'acide butanoïque ?

L'acide butanoïque possède une partie apolaire plus importante que l'acide propanoïque. Ainsi, une grande partie de la molécule ne sera pas en interaction avec le solvant, eau ou éther. Or le faire interagir avec ce solvant, c'est détruire les interactions déjà présentes dans le solvant. Comme l'eau possède plus d'interactions intermoléculaires que l'éther diéthylique, c'est plus coûteux pour ce premier. Ainsi le coefficient de partage devrait augmenter.

III Etude de l'inversion du saccharose

Dans cette partie, on étudie la décomposition du saccharose sous la forme de (D)-glucose et (D)-fructose selon la réaction ci-dessous. Cette réaction sera considérée comme quantitative.



On indique ci-dessous quelques caractéristiques des composés mis en jeu :

Molécule	Saccharose	D-Glucose	D-Fructose
Formule brute	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	342,30	180,16	180,16
$[\alpha_i]$ ($^{\circ} \cdot cm^3 \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1}$)	+ 66	+52	-92

III.1 Description du glucose

III.1 Le glucose et le fructose sont-ils chiraux ? Justifier.

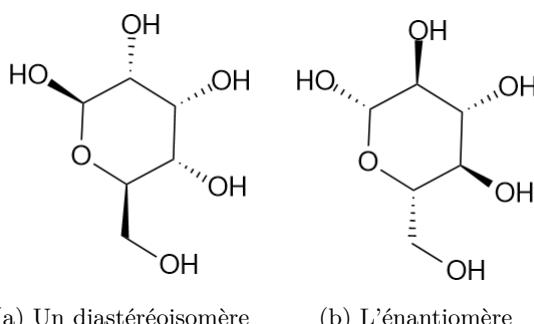
Ils sont chiraux car ils ne sont pas superposables à leur image respective dans un miroir. De plus, leur pouvoir rotatoire spécifique est non nul.

III.2 Préciser la relation d'isomérie qui relie le glucose et le fructose.

Ils sont isomères de constitution car ils n'ont pas le même enchainement d'atome alors qu'ils ont la même formule brute.

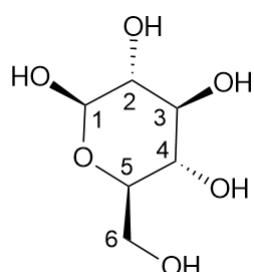
III.3 Combien de stéréoisomères de configuration possède le glucose ? Parmi ceux-ci dessiner un diastéréoisomère et un énantiomère du D-glucose.

Le glucose possède 5 carbones asymétriques. Il possède donc $2^5 = 32$ stéréoisomères. On peut proposer par exemple :

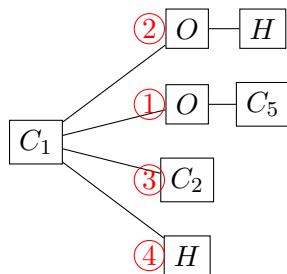


III.4 Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques du D-glucose.

On numérote les carbones du glucose comme suit :



On commence par étudier le carbone 1. On détermine l'ordre de priorité associé d'après les règles CIP :



Le groupement le moins prioritaire est vers l'arrière. Le sens de rotation est horaire. La configuration absolue est donc (R).

On procède de même pour les carbones 2, 3, 4 et 5 et on obtient les configurations absolues respectives (R), (S), (S) et (R).

III.2 Etude de la cinétique de réaction

On cherche dans cette partie à déterminer la constante de la réaction étudiée ainsi que l'ordre partiel en saccharose. Pour ce faire, on dissout du saccharose dans une solution aqueuse acide et on mesure l'évolution de l'angle de déviation α de la solution. Cet angle est caractéristique de la solution et suit la loi de Biot. On aboutit aux mesures suivantes :

t (min)	0	15	30	45	82	115	177	222	330	∞
α	12	11	10	9	7	5	3	1,5	0	-4

La concentration initiale en saccharose sera notée C_o . Les molécules de saccharose, D-glucose et D-fructose seront respectivement notées S, G et F.

III.5 Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer la composition du système à l'état final.

On dresse le tableau d'avancement :

	S _(aq)	+ H ₂ O _(liq)	=	G _(aq)	+ F _(aq)
EI	C_o			0	0
En cours : x	$C_o - x$	Solvant		x	x
EF : x_{max}	$C_o - x_{max}$			x_{max}	x_{max}

La réaction est supposée quantitative donc on cherche le réactif limitant. Comme l'eau est le solvant, donc en excès, c'est vite fait. On trouve :

$$x_{max} = C_o$$

On en déduit finalement la composition :

Molécule	S	G	F
Concentration	0	C_o	C_o

III.6 En supposant un ordre partiel 1 pour le saccharose, donner la relation entre l'avancement volumique x et le temps.

On peut écrire la loi de vitesse :

$$v = k \times [H_2O]^0 \times [S]^m = k \times [S]^m$$

Et on a par définition de la vitesse de disparition de S :

$$v = -\frac{d[S]}{dt}$$

On en déduit :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \times [S]^m$$

On fait l'hypothèse de l'ordre 1 : $m = 1$. On a donc :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \times [S]$$

On sépare les variables :

$$-\frac{d[S]}{[S]} = k \times dt$$

On intègre entre l'état initial et un état quelconque :

$$-\int_{C_o}^{[S]} \frac{d[S]'}{[S]'} = \int_{t=0}^t k \times dt'$$

On obtient donc finalement :

$$\ln\left(\frac{C_o}{[S]}\right) = kt$$

Et enfin en utilisant le tableau d'avancement :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_o - x}\right) = kt$$

- III.7 En déduire l'angle de déviation théorique à l'état initial ($t=0$), à l'état final ($t=\infty$) et pour n'importe quel état intermédiaire (t quelconque) en fonction de l'avancement, de C_o et des pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_G$, $[\alpha]_F$ et $[\alpha]_S$.

On rappelle le lien entre concentration en masse et concentration molaire :

$$C = C_m \times M$$

On applique alors la loi de Biot à un instant quelconque en convertissant concentration en masse et concentration molaire :

$$\alpha(t) = [\alpha]_S \times l \times [S] \times M_S + [\alpha]_G \times l \times [G] \times M_G + [\alpha]_F \times l \times [F] \times M_F$$

On rappelle que :

$$M_F = M_G$$

On en déduit à l'aide du tableau d'avancement :

$$\alpha(t) = l ([\alpha]_S \times (C_o - x) + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times x \times M_G)$$

On a donc à l'état initial :

$$\alpha_o = [\alpha]_S \times l \times [S]_o = [\alpha]_S \times l \times C_o \times M_S$$

Et à l'état final :

$$\alpha_\infty = ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times M_G \times C_o \times l$$

- III.8 Montrer alors que :

$$\ln\left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}\right) = kt$$

On calcule d'une part :

$$\begin{aligned}\alpha_o - \alpha_\infty &= [\alpha]_S \times l \times C_o \times M_S - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times C_o \times l \times M_G \\ &= l \times C_o \times ([\alpha]_S \times M_S - ([\alpha]_G - [\alpha]_F) \times M_G)\end{aligned}$$

Et d'autre part :

$$\begin{aligned}\alpha_t - \alpha_\infty &= l ([\alpha]_S \times M_S \times (C_o - x) + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times M_G \times x) - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times M_G \times C_o \times l \\ &= l \times ([\alpha]_S \times M_S \times (C_o - x) - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \times M_G \times (C_o - x)) \\ &= l \times (C_o - x) \times ([\alpha]_S \times M_S - ([\alpha]_G - [\alpha]_F) \times M_G)\end{aligned}$$

On en déduit donc :

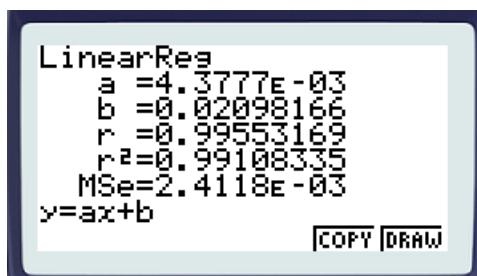
$$\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{C_o}{C_o - x}$$

Finalement avec la réponse à la question précédente, on a bien démontré :

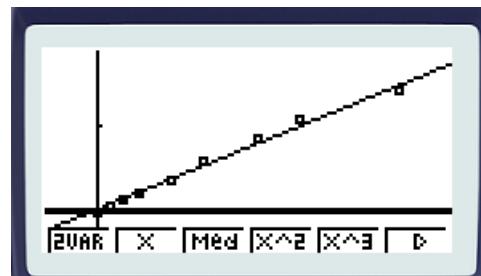
$$\ln \left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{C_o}{C_o - x} \right) = kt$$

- III.9 Montrer alors que l'on peut valider l'hypothèse d'ordre 1 au vu des résultats expérimentaux. En déduire la valeur de la constante de vitesse.

On trace la régression linéaire $\ln \left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) = f(t)$. Le tracé à la calculatrice donne les résultats suivants :



(a) Les résultats



(b) La superposition

On peut donc valider la régression linéaire car les points expérimentaux sont cohérents avec le tracé du modèle. On en déduit alors :

$$k = a = 4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

IV Données physico-chimiques

Benzaldehyde

H302, H315, H319, H332, H335, H360D, H411

Liquide incolore à l'odeur d'amande

$M = 106,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d = 1,043$

$T_f = -26^\circ\text{C}$ $T_E = 179^\circ\text{C}$



Hydroxyde de potassium solide

H302, H314

$M = 56,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T_f = 130^\circ\text{C}$

$d = 2,04$

Très soluble dans l'eau



Acide chlorhydrique concentré

H314, H335

Liquide incolore à jaune clair à l'odeur piquante

$M = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,19$

$T_f = -30^\circ\text{C}$



Ether diéthylique

H224 H302 H336

Liquide incolore à l'odeur caractéristique, très volatile et extrêmement inflammable

$M = 74,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d = 0,713$

$T_f = -123^\circ\text{C}$ $T_E = 35^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,356$

Solubilité dans l'eau jusqu'à 6% en masse à 25°C.



L'eau est légèrement soluble dans l'éther, jusqu'à 1,2 % en masse à 20°C.

Miscible à l'éthanol.

Acide benzoïque

H315 H318 H372

Liquide incolore à l'odeur suffocante

$M = 122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



Pureté massique du produit disponible : 99,5 % $T_f = 122^\circ\text{C}$

$pK_a = 4,2$

$n_D^{20} = 1,449$

Solubilité dans l'eau $2,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10°C , $2,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C , $68 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 95°C

Solubilité dans l'éthanol froid $430 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C

Insoluble dans le cyclohexane.

Alcool benzyllique

H302, H332

Liquide sirupeux, incolore à l'odeur douce et aromatique

$M = 108,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,045$



$n_D^{20} = 1,5384$

$T_f = -15^\circ\text{C}$ $T_E = 205^\circ\text{C}$

FIN DE L'ÉNONCÉ