

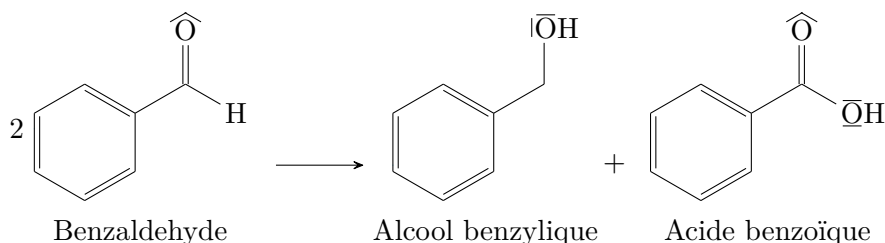
Devoir surveillé n°3

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

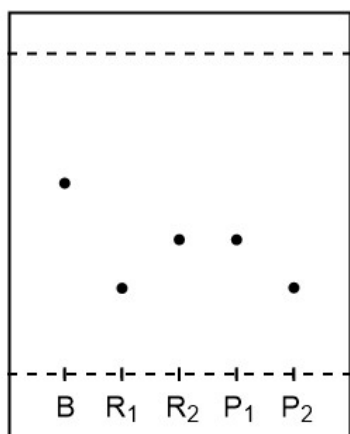
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la 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 benzaldéhyde 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 P_1 . 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 P_2 . Réaliser une CCM avec le dichlorométhane pour éluant. Mesurer la température de fusion T_f de P_2 .



B : Benzaldéhyde commercial

R₁ : Acide benzoïque commercial

R₂ : Alcool benzylique commercial

P₁ : Produit P_1

P₂ : Produit P_2

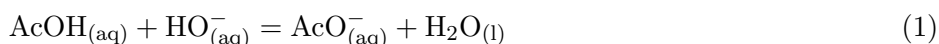
Résultats :

- Masse de P_1 : 3,25 g
- Masse de P_1 : 3,50 g
- CCM ci-contre
- $T_f = 121^\circ\text{C}$

- I.1 Établir le tableau d'engagement de la synthèse.
- I.2 Préciser les précautions de sécurité à prendre dans ce protocole. Indiquer le passage le plus dangereux.
- I.3 Justifier l'utilité du montage à reflux.
- I.4 Identifier le solvant de la réaction et préciser son rôle.
- I.5 Identifier les produits P_1 et P_2 .
- 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.
- I.8 Justifier le fait de laver le solide à l'eau froide.
- I.9 Commenter la pureté de P_1 et P_2 .
- I.10 Justifier que le rapport frontal de P_1 soit plus faible que celui de P_2 sur la CCM.
- I.11 Proposer une technique de purification du solide P_2 et expliquer son principe.
- I.12 Déterminer le rendement de la synthèse pour chaque produit. Commenter.

II Extraction de l'acide propanoïque

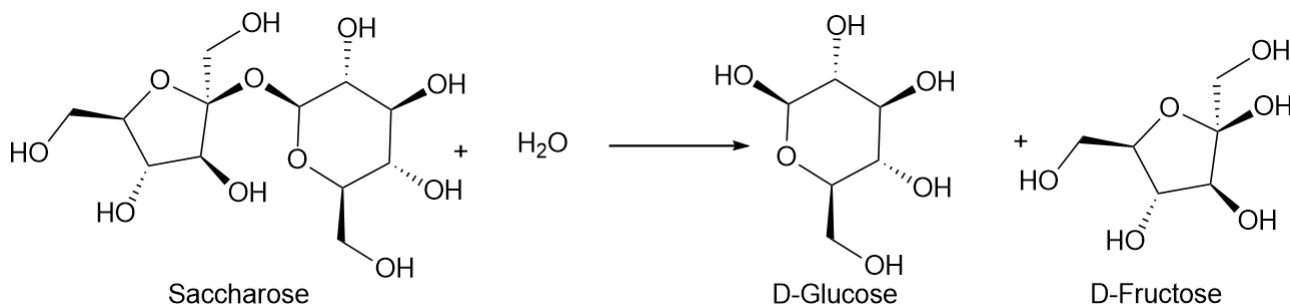
On réalise l'extraction liquide-liquide de l'acide propanoïque contenu dans 25,0 mL de solution aqueuse de concentration $C_o = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide de 45,0 mL d'éther diéthylique. L'acide restant dans la phase aqueuse est dosé en opérant sur 10,0 mL de celle-ci. La solution 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.
- II.3 En déduire la quantité d'acide propanoïque extraite dans la phase organique.
- II.4 Calculer alors le coefficient de partage K .
- II.5 Calculer le rendement d'extraction.
- II.6 Donner deux moyens d'extraire plus d'acide propanoïque.
- 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.
- II.8 Comment évoluerait cette constante de partage si on avait choisi d'étudier l'acide butanoïque ?

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.

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

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

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

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.

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












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 $[\alpha]_S$.

III.8 Montrer alors que :

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

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.

IV Données physico-chimiques

| | |
|---|---|
| Benzaldehyde H302, H315, H319, H332, H335, H360D, H411 Liquide incolore à l'odeur d'amande $M = 106,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,043$ $T_f = -26^\circ\text{C}$ $T_E = 179^\circ\text{C}$ |    |
| Hydroxide 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 % $T_F = 122^\circ\text{C}$ $\text{pK}_a = 4,2$ $n_D^{20} = 1,449$ 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 benzylique 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