

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.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Une solution contenant des molécules chirales possède la capacité de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Cela se traduit par la mesure d'un angle, nommé angle de déviation. Cet angle suit la loi de Biot énoncée ci-dessous :

Propriété: Loi de Biot

L'angle de déviation d'une solution vérifie :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^{\theta} \times l \times c_i$$

α : angle de déviation, en $^{\circ}$.

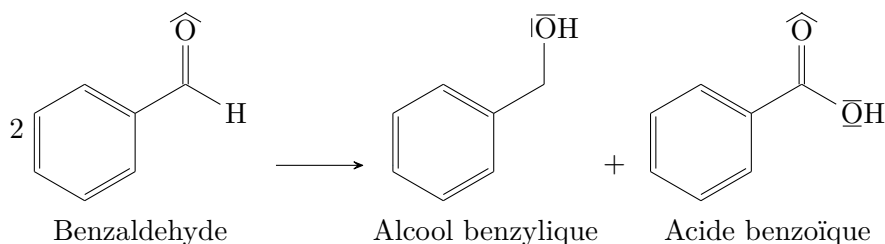
$[\alpha_i]$: Pouvoir rotatoire spécifique d'une molécule chirale en $^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Il dépend de la température et de la longueur d'onde.

l : Longueur du trajet optique, en dm.

c_i : Concentration en masse de l'espèce i en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

I Réaction de Cannizzaro

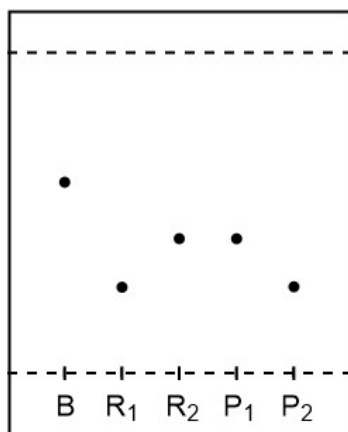
On donne bilan associé à la réaction de Cannizzaro du benzaldéhyde en acide benzoïque et alcool benzylique :



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 . Mesurer l'indice de réfraction n_D^{20} de P_1 .

On obtient finalement 3,25 g de P_1 et 3,50 g de P_2 . La CCM réalisée est donnée ci-contre :



B : Benzaldéhyde commercial

R₁ : Acide benzoïque commercial

R₂ : Alcool benzylique commercial

P₁ : Produit P_1

P₂ : Produit P_2

Caractérisations :

— $T_f = 121^\circ\text{C}$

— $n_D^{20} = 1,5379$

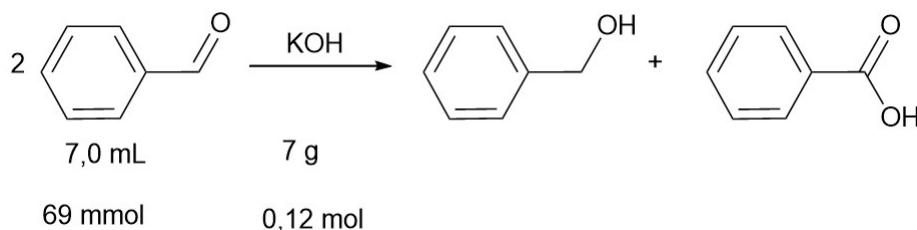
I.1 Etablir le tableau d'engagement de la synthèse.

On calcule les quantités de matière initiales :

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

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

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.

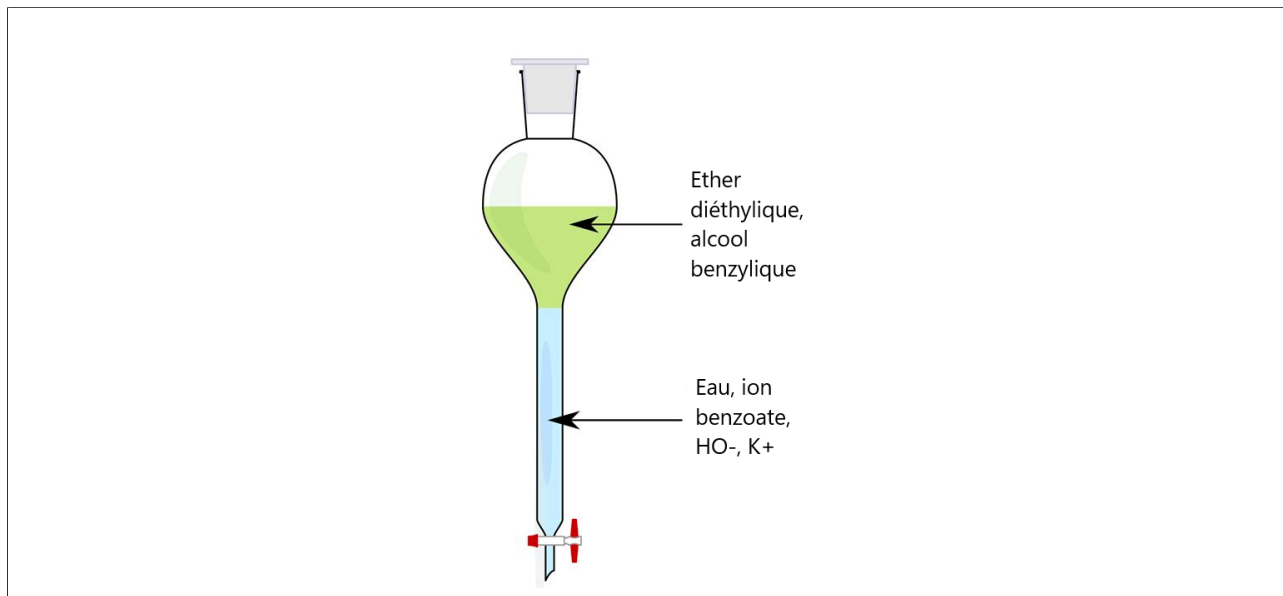
I.4 Identifier le solvant de la réaction et préciser son rôle.

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 P_1 et P_2 .

Par analyse de la CCM, on voit que P_1 est l'alcool benzylique et P_2 est l'acide benzoïque.

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

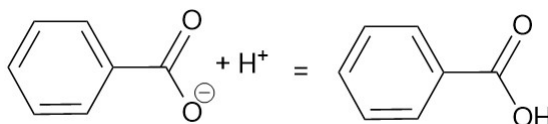


I.7 Indiquer le rôle de l'extraction par 3x15 mL d'éther diéthylique.

Cela permet de récupérer l'alcool benzylique, plus soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau, et de l'isoler.

I.8 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/Dipole, 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 fortes pour solubiliser l'acide benzoïque en raison de la partie importante apolaire aprotique (le cycle). Donc l'acide benzoïque précipite.

I.9 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.10 Commenter la pureté de P_1 et P_2 .

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.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.

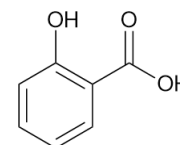
$$r_1 = \frac{n_1}{\xi_{max}} = \frac{2m_1}{M_1 n_{Benz}} = 0,87$$

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

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

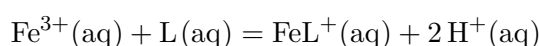
II Etude de l'acide salicylique

On étudie l'acide salicylique, noté par la suite L, dont la structure est donnée ci-contre. On cherche à déterminer son coefficient de partage entre l'eau et le dichlorométhane.



II.1 Dosage de l'acide salicylique par complexation

Le dosage de l'acide salicylique se fait par étalonnage en présence d'ion Fe^{III}. En effet, ces ions en présence d'acide salicylique forment une réaction quantitative de complexation selon :



Seul le complexe formé FeL⁺ est coloré et absorbe à 532 nm. Pour exploiter ces propriétés, on réalise six solutions diluées de ligand L à partir d'une solution mère (L) à $C_m = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de solution fille V_f est 50,0 mL et on introduit respectivement des volumes de solution mère V_p égaux à 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL ; 25,0 mL ; 30,0 mL et 40,0 mL de solution mère. Une fois ces solutions préparées, on mélange $V_e = 10,0 \text{ mL}$ de la solution fille choisie avec $V_{Fe} = 2,0 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de fer (Fe) ($\text{Fe}^{3+}; 3\text{Cl}^-$) à $C_{Fe} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure l'absorbance de la solution finalement obtenue dans une cuve de 1 cm de long et les résultats sont :

Solution étalon	1	2	3	4	5	6	7
V_p (mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50
A	0,112	0,202	0,390	0,514	0,622	0,828	1,02

II.1 Déterminer l'expression de la concentration en complexe FeL⁺ dans chacune des solutions étalons en fonction des données de l'énoncé. Faire les sept applications numériques.

Déterminons d'abord la concentration en L :

$$n_{final} = n_{introduit}$$

Donc avec $V_i = V_e + V_{Fe}$:

$$C_i V_i = C_e V_e = \frac{C_m V_p}{V_f} V_e$$

On a donc finalement :

$$C_i = C_m \frac{V_p V_e}{V_f V_i}$$

on peut faire les applications numériques :

Solution étalon	1	2	3	4	5	6	7
C_i (10^{-4} mol · L $^{-1}$)	2,5	5,0	10	12,5	15,0	20,0	25,0

La concentration de fer III dans l'étalon, avant complexation vaut :

$$C'_{Fe} = C_{Fe} \frac{V_{Fe}}{V_i} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On constate donc que le fer III est en large excès et comme la réaction de complexation est quantitative, on a :

$$C_{L,i} \simeq C_i$$

II.2 Énoncer la loi de Beer-Lambert et justifier que l'on puisse l'appliquer ici.

Seul le complexe est coloré, donc on a :

$$A_i = \epsilon_{\text{FeL}^+} l C_i$$

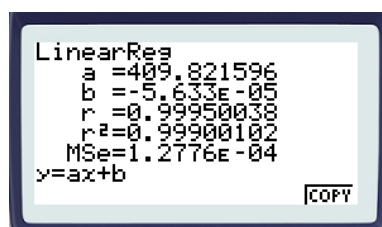
La loi de Beer Lambert peut s'appliquer pour des concentrations faibles en molécule absorbante, ce qui est le cas du complexe, et pour des absorbances inférieures à 1,5, ce qui est bien le cas des mesures.

II.3 Justifier le choix de la longueur d'onde de travail.

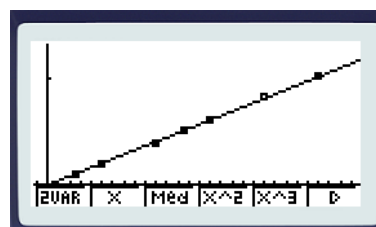
Il s'agit de la longueur d'onde à laquelle le complexe absorbe de manière maximale ce qui permet de diminuer les erreurs de mesure par le spectrophotomètre.

II.4 Montrer que la loi de Beer-Lambert est respectée dans cette expérience et montrer que le coefficient d'absorption molaire du complexe obtenu vaut $410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On trace la régression linéaire $A_i = f(C_i)$. On obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider la régression linéaire. On obtient en négligeant b :

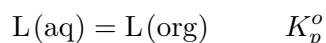
$$a = 410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$\epsilon_{\text{FeL}^+} = 410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

II.2 Détermination du coefficient de partage de l'acide salicylique

On étudie le partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane CH_2Cl_2 selon la réaction :



On propose le protocole suivant :

- Dans une ampoule à décanter, introduire $V_{aq} = 25 \text{ mL}$ de solution de L à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Introduire dans l'ampoule $V_E = 30 \text{ mL}$ de dichlorométhane.
- Laisser l'équilibre de partage s'établir en agitant vigoureusement le contenu de l'ampoule. Laisser décanter, identifier et séparer les phases.
- Prélever à la pipette $10,0 \text{ mL}$ de phase aqueuse, les introduire dans un tube à essais, y ajouter un volume $2,0 \text{ mL}$ de solution (Fe).
- La valeur d'absorbance mesurée est $0,193$.

II.5 Justifier que l'eau et le dichlorométhane ne soient pas miscibles.

L'eau est fortement polaire et fait des interactions de Keesom, Debye, London et des liaisons hydrogènes avec elle-même. Le dichlorométhane est également polaire, bien que moins, et fait des interactions de Keesom, Debye et London avec lui-même. L'eau avec le dichlorométhane réaliserait moins d'interactions qu'avec elle-même (seulement Keesom, Debye et London). Donc elle n'a pas intérêt à se mélanger : il n'y a pas miscibilité.

II.6 Justifier que l'acide salicylique soit soluble à la fois dans l'eau et dans le dichlorométhane.

L'acide salicylique est polaire et peut donc établir des interactions de Keesom, Debye et London avec l'eau. Il y a également formation de liaisons hydrogènes. Cela semble être un bon candidat pour se solubiliser dans l'eau mais la grande partie apolaire de la molécule, le cycle benzénique, vient nuancer cette propriété. L'acide salicylique établit des interactions de Keesom, Debye et London avec le dichlorométhane, qui est peu gêné par la partie apolaire de l'acide salicylique. Ainsi, ce dernier est soluble dans les deux solvants.

II.7 A l'aide des réponses à la partie précédente, déterminer la concentration en acide salicylique dans la phase aqueuse après extraction.

L'absorbance mesurée est de $0,193$ après extraction. Ainsi, d'après la droite d'étalonnage, on a :

$$C_{aq} = \frac{A}{\epsilon l} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.8 En déduire la valeur de la concentration de l'acide salicylique dans la phase organique.

On a par conservation de la matière :

$$n_o = n_{aq} + n_{org}$$

Donc :

$$n_{org} = V_{aq}(C_o - C_{aq})$$

Finalement :

$$C_{org} = \frac{V_{aq}}{V_{org}}(C_o - C_{aq}) = \frac{25}{30}(1,00 \cdot 10^{-3} - 4,7 \cdot 10^{-4}) = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.9 En déduire le rendement d'extraction.

On a par définition :

$$r = \frac{n_{org}}{n_o} = \frac{V_{org}C_{org}}{C_o V_{aq}} = 53\%$$

II.10 Montrer que la valeur de la constante de partage vaut $K_p^o = 0,94$.

On a par définition :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{4,7 \cdot 10^{-4}} = 0,94$$

II.3 Influence des paramètres sur l'extraction

On étudie maintenant l'influence de deux paramètres sur l'extraction : le volume de solvant d'extraction et la multiplicité de l'extraction.

II.11 Déterminer le rendement de l'extraction pour une extraction avec $V_E' = 45,0$ mL de dichlorométhane, les autres paramètres étant identiques à précédemment.

On aura toujours :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Et :

$$n_{org} = n_o - n_{aq} = V_{aq}(C_o - C_{aq}) = V_{aq}\left(C_o - \frac{C_{org}}{K}\right) = V_{aq}\left(C_o - \frac{n_{org}}{KV_{org}}\right)$$

On en déduit :

$$n_{org} = \frac{V_{aq}C_o}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Et donc :

$$r = \frac{n_{org}}{n_o} = 63\%$$

Le rendement a été augmenté.

II.12 Déterminer le rendement d'extraction pour une double extraction par deux fois 15 mL de dichlorométhane.

On peut réutiliser les calculs de la partie précédente pour trouver :

$$n_{org} = \frac{V_{aq}C_o}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On a donc :

$$C_{aq} = \frac{n_o - n_{org}}{V_{aq}} = 0,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut ensuite considérer la 2e extraction comme équivalente à la 1ere mais avec une concentration initiale dans la phase aqueuse égale à $C_o' = C_{aq}$. On a donc la même formule :

$$n'_{org} = \frac{V_{aq}C_o'}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

La quantité totale extraite est donc :

$$n_{tot} = n_{org} + n'_{org} = 14,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Le rendement est donc :

$$r_D = \frac{n_{tot}}{n_o} = 59\%$$

Le rendement est augmenté par rapport à une extraction simple.

II.13 On étudie maintenant l'extraction par N fois un volume $V_N = \frac{V_E}{N}$ de dichlorométhane et on cherche le rendement r_N . On notera $r_V = \frac{V_E}{V_{aq}}$ et $C_{aq,i}$ la concentration en L dans la phase aqueuse après la i^e extraction.

- a) Exprimer la concentration $C_{aq,i}$ en L dans la phase aqueuse après la i^e extraction en fonction de $C_{aq,i-1}$, N , r_V et K_p^o .

On a toujours :

$$K = \frac{C_{aq,i}}{C_{org,i}}$$

On a de plus :

$$n_{i-1} = n_{aq,i} + n_{org,i}$$

On en déduit :

$$C_{aq,i-1}V_{aq} = C_{aq,i}V_{aq} + V_N C_{org,i} = C_{aq,i}V_{aq} + V_N K C_{aq,i}$$

On en déduit :

$$C_{aq,i} = \frac{C_{aq,i-1}V_{aq}}{V_{aq} + V_N K} = \frac{C_{aq,i-1}}{1 + \frac{V_N}{V_{aq}} K}$$

On introduit r_V le ratio des volumes :

$$r_V = \frac{V_E}{V_{aq}} = \frac{NV_N}{V_{aq}}$$

On a donc :

$$C_{aq,i} = C_{aq,i-1} \frac{1}{1 + \frac{r_V}{N} K} = C_{aq,i-1} \frac{N}{N + r_V K}$$

- b) En déduire la valeur du rendement total r_N sur les N extractions.

On peut faire une belle récurrence mathématique ou simplement écrire :

$$\begin{aligned} C_{aq,i} &= C_{aq,i-1} \frac{N}{N + r_V K} \\ &= C_{aq,i-2} \left(\frac{N}{N + r_V K} \right)^2 \\ &= \dots \\ &= C_o \left(\frac{N}{N + r_V K} \right)^i \end{aligned}$$

On peut ensuite calculer le rendement total des N extractions :

$$r_N = \frac{\text{Quantité totale extraite}}{\text{Quantité totale}} = \frac{\text{Quantité totale} - \text{Quantité non extraite}}{\text{Quantité totale}}$$

On a donc avec les notations proposées :

$$r_N = \frac{n_o - n_{aq,N}}{i_o} = 1 - \frac{C_{aq,N}}{C_o} = 1 - \left(\frac{N}{N + r_V K} \right)^N$$

- II.14 Proposer un script python permettant de tracer la courbe $r_N = f(N)$ pour N allant de 0 à 100. On considérera comme déjà écrite l'entête ci-dessous :

```
import matplotlib.pyplot as plt

Kp = 0.94 # Constante de partage
Vo = 25 # Volume de la phase aqueuse en mL
Co = 0.001 # Concentration initiale de la phase aqueuse en mol/L
Vtot = 30 # Volume total d'extraction en mL
N=100 # Nombre d'extraction voulu
```


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.

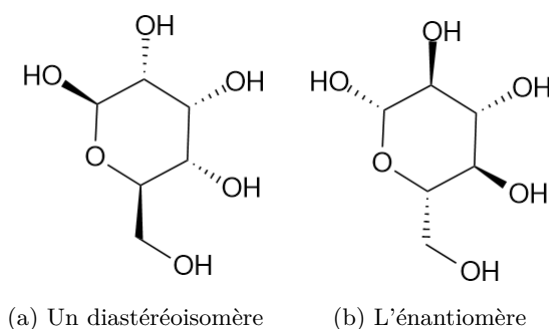
Ils sont chiraux car ils ne sont pas superposables à leur image respective dans un miroir. De plus, leur pouvoir rotatoire spécifique est non nul.

III.2 Préciser la relation d'isomérisie 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.

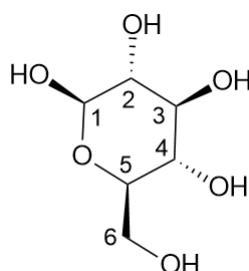
III.3 Combien de stéréoisomères de configuration possède le glucose ? Parmi ceux-ci dessiner un diastéréoisomère et un énantiomère du D-glucose.

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

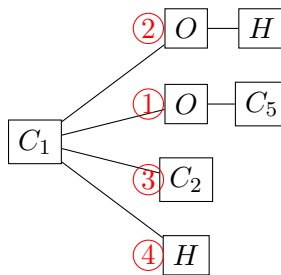


III.4 Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques du D-glucose.

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 :

$$v = k \times [\text{H}_2\text{O}]^0 \times [\text{S}]^m = k \times [\text{S}]^m$$

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

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

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 :

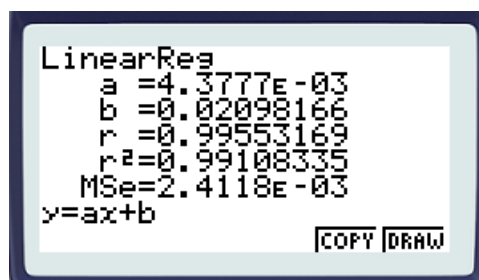
$$\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{C_o}{C_o - x}$$

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

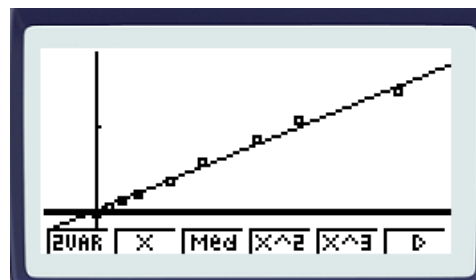
$$\ln \left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{C_o}{C_o - x} \right) = kt$$

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 $M = 106,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,043$ $T_f = -26^\circ\text{C}$ $T_E = 179^\circ\text{C}$	  
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