

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.

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 : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 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 $^{\circ}$.

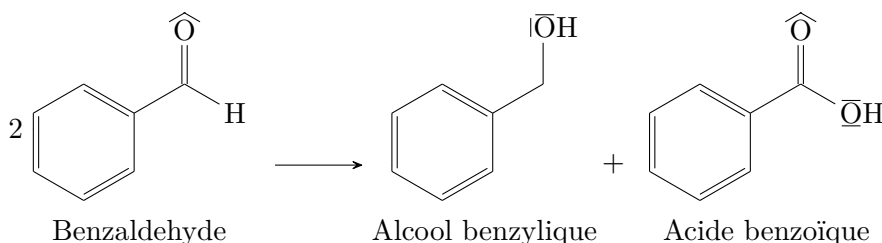
$[\alpha_i]$: Pouvoir rotatoire spécifique d'une molécule chirale en $^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Il dépend de la température et de la longueur d'onde.

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

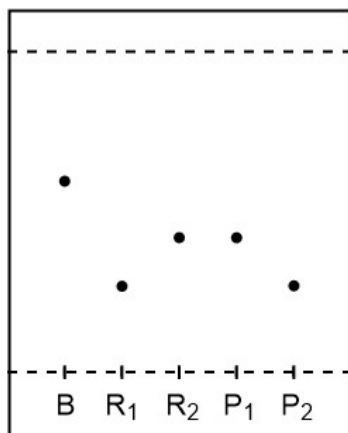
On donne bilan associé à la réaction de Cannizzaro du benzaldéhyde en acide benzoïque et alcool benzylique :



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 :

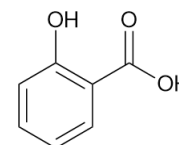
— $T_f = 121^\circ\text{C}$

— $n_D^{20} = 1,5379$

- I.1 Etablir le tableau d'engagement de la synthèse.
- 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 Indiquer le rôle de l'extraction par 3x15 mL d'éther diéthylique.
- I.8 Justifier précisément l'apparition du précipité lors de l'acidification. Indiquer les éventuelles réactions chimiques.
- I.9 Justifier le fait de laver le solide à l'eau froide.
- I.10 Commenter la pureté de P_1 et P_2 .
- 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.

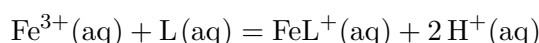
II Etude de l'acide salicylique

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^{3+} . En effet, ces ions en présence d'acide salicylique forme 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

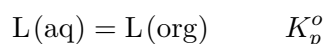
solution fille V_f est 50,0 mL et on introduit respectivement des volumes de solution mère V_p égaux à 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL ; 25,0 mL ; 30,0 mL et 40,0 mL de solution mère. Une fois ces solutions préparées, on mélange $V_e = 10,0$ mL de la solution fille choisie avec $V_{Fe} = 2,0$ mL de la solution 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 solution étalons en fonction des données de l'énoncé. Faire les sept applications numériques.
- II.2 Énoncer la loi de Beer-Lambert et justifier que l'on puisse l'appliquer ici.
- II.3 Justifier le choix de la longueur d'onde de travail.
- 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 $410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

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 $V_{aq} = 25$ mL de solution de L à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Introduire dans l'ampoule $V_E = 30$ 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 mL de phase aqueuse, les introduire dans un tube à essais, y ajouter un volume 2,0 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.
- II.6 Justifier que l'acide salicylique soit soluble à la fois dans l'eau et dans le dichlorométhane.
- II.7 A l'aide des réponses à la partie précédente, déterminer la concentration en acide salicylique dans la phase aqueuse après extraction.
- II.8 En déduire la valeur de la concentration de l'acide salicylique dans la phase organique.
- II.9 En déduire le rendement d'extraction.
- II.10 Montrer que la valeur de la constante de partage vaut $K_p^o = 0,94$.

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.
- II.12 Déterminer le rendement d'extraction pour une double extraction par deux fois 15 mL de dichlorométhane.
- 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 .
- b) En déduire la valeur du rendement total r_N sur les N extractions.

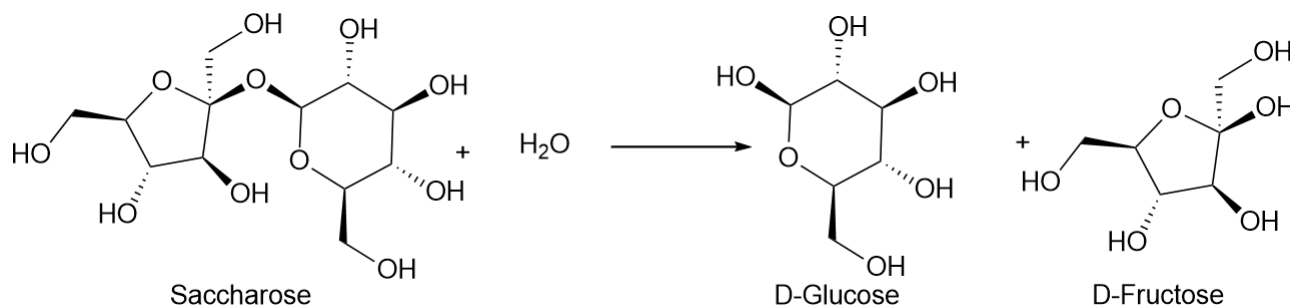
II.14 Proposer un script python permettant de tracer la courbe $r_N = f(N)$ pour N allant de 0 à 100. On considérera comme déjà écrite l'entête ci-dessous :

```
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
```

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 ₆ H ₁₂ O ₆	C ₆ H ₁₂ O ₆
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	342,30	180,16	180,16
$[\alpha_i]$ (° · cm ³ · dm ⁻¹ · 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