Exercice I-19 : Etude d'une racémisation

Enoncé

On rappelle qu'une substance optiquement active de concentration C_i, placée dans un tube de longueur *l* d'un polarimètre fait tourner le plan de polarisation d'une onde plane monochromatique polarisée rectilignement d'un angle α_i conformément à la loi de Biot :

$$\alpha_i = [\,\alpha_i\,] \,.\, C_i \,.\, l$$

Dans le cas d'un mélange $\alpha = \sum_i \alpha_i$. Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]$ est positif pour les substance dextrogyres (le plan de polarisation tourne vers la droite), notées *d* et négatif pour les substances lévogyres (le plan de polarisation tourne vers la gauche), notées *l*..

1- On fait réagir un chloroalcane dextrogyre noté $RCl_{(d)}$ avec du chlorure de potassium. On étudie la variation de l'angle α au cours du temps en plaçant la solution dans un polarimètre. Le mécanisme, dit de type SN_2, est un processus inversable :

$$RCl_{(d)} + Cl^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RCl_{(l)} + Cl^-$$

On pose :

- à l'instant t = 0 :

$$[RCl_{(d)}]_0 = a \; ; [RCl_{(l)}]_0 = 0 \; ; [Cl^-]_0 = b;$$

- à l'instant t :

$$[RCl_{(l)}]_t = x.$$

Au bout d'un temps suffisamment long (théoriquement infini), on obtient le mélange racémique c'est-à-dire un mélange où les concentrations en $RCl_{(d)}$ et $RCl_{(l)}$ sont égales.

a- Quelle est la valeur du pouvoir rotatoire à l'instant infini ?

b- Justifier la relation $k_1 = k_{-1}$ entre les constantes de vitesse.

c- Exprimer à l'instant t, l'angle α, en fonction de a, x, *l* et $[\alpha]$ pouvoir rotatoire spécifique du $RCl_{(d)}$.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

2- Après avoir exprimé la vitesse de réaction dx / dt, donner la relation entre dα / dt et les grandeurs α, k et $[Cl^-]$.

3- Avec b = 0,05 mol / L à la température ordinaire, les mesures sont les suivantes :

t (min)	0	5	15	30
α (°)	11,2	9,60	7,05	4,45

En déduire la valeur de k.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Correction :

1- On fait réagir un chloroalcane dextrogyre noté RCl $_{(d)}$ avec du chlorure de potassium. Le mécanisme, de type SN_2, est un processus inversable :

	RCl_d	$+$	Cl^-	$\rightleftarrows$	RCl_l	$+$	Cl^-
à $t = 0$	a		b		0		b
à l'instant t	$a - x$		b		x		b

Les vitesses des étapes (1) et (-1) s'expriment selon:

$$v_1 = k_1 \cdot [RCl_d] \cdot [Cl^-]$$

$$\text{et } v_{-1} = k_{-1} \cdot [RCl_l] \cdot [Cl^-]$$

Les variations globales de concentrations s'expriment selon :

$$\frac{d[RCl_d]}{dt} = -v_1 + v_{-1}$$

$$\text{avec } \frac{d[RCl_l]}{dt} = -\frac{d[RCl_d]}{dt}$$

Un bilan simple de matière permet d'établir :

$$\forall t, [RCl_d] + [RCl_l] = a$$

$$\text{et } [Cl^-] = b$$

1*a*- Le mélange au bout d'un temps infini est racémique, c'est-à-dire :

$$[RCl_d]_\infty = [RCl_l]_\infty .$$

Le pouvoir rotatoire s'exprime à tout instant selon :

$$\alpha = \left[\alpha_{(RCl_d)}\right]_D \cdot l \cdot [RCl_d] + \left[\alpha_{(RCl_l)}\right]_D \cdot l \cdot [RCl_l]$$

$$\text{avec } \left[\alpha_{(RCl_d)}\right]_D = -\left[\alpha_{(RCl_l)}\right]_D$$

On en déduit donc qu'au bout d'un temps infini :

$$\alpha_\infty = 0$$

$\alpha_\infty = 0$ (le pouvoir rotatoire d'un mélange racémique est nul !)

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

1*b*- Au bout d'un temps infini, les concentrations en RCl_d et RCl_l ne varient plus, d'où :

$$\left.\frac{d[RCl_d]}{dt}\right|_\infty = 0 = -k_1 \cdot b \cdot [RCl_d]_\infty + k_{-1} \cdot b \cdot [RCl_l]_\infty$$

et comme le mélange est racémique, on a donc :

$$k_1 = k_{-1}$$

1*c*- $\alpha = \left[\alpha_{(RCl_d)}\right]_D \cdot 1 \cdot (a - 2 \cdot x)$

2- $\frac{d[RCl_d]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k \cdot b \cdot (a - x) + k \cdot b \cdot x = -k \cdot b \cdot (a - 2 \cdot x)$

avec $\frac{d\alpha}{dt} = -2 \cdot 1 \cdot [\alpha]_D \cdot \frac{dx}{dt}$

et $\alpha = [\alpha]_D \cdot 1 \cdot (a - 2 \cdot x)$,

il vient : $\frac{d\alpha}{dt} = -2 \cdot k \cdot b \cdot \alpha$..

Il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables dont les solutions sont :

$$ln \frac{\alpha_0}{\alpha} = 2 \cdot k \cdot b \cdot t$$

3- On trace la fonction $ln\,\alpha$ en fonction de t.

Il doit s'agir d'une droite de pente $-2 \cdot k \cdot b$ = 0,031.

D'où k = 0,31 L.mol^{-1}.min^{-1}.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.