

Exercice I-19 : Etude d'une racémisation

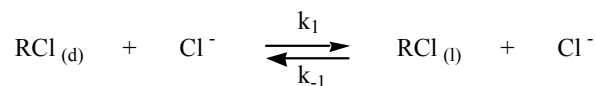
Énoncé

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 :

$$\alpha_i = [\alpha_i] \cdot C_i \cdot l$$

Dans le cas d'un mélange $\alpha = \sum_i \alpha_i$. Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]$ est positif pour les substances 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 :



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.

- Quelle est la valeur du pouvoir rotatoire à l'instant infini ?
- Justifier la relation $k_1 = k_{-1}$ entre les constantes de vitesse.
- Exprimer à l'instant t , l'angle α , en fonction de a , x , l et $[\alpha]$ pouvoir rotatoire spécifique du $RCl_{(d)}$.



Exercice I-19

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

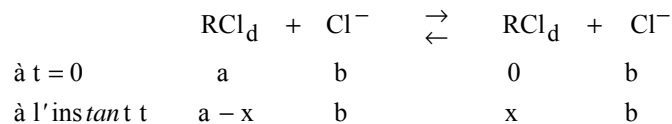
3- Avec $b = 0,05 \text{ mol / L}$ à la température ordinaire, les mesures sont les suivantes :

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

En déduire la valeur de k .

Correction :

1- On fait réagir un chloroalcane dextrogyre noté RCl_d avec du chlorure de potassium. Le mécanisme, de type $\text{S}_{\text{N}}2$, est un processus inversable :



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

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{RCl}_d] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{et } v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{RCl}_1] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Les variations globales de concentrations s'expriment selon :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{RCl}_d]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} \\
 \text{avec } \frac{d[\text{RCl}_1]}{dt} &= -\frac{d[\text{RCl}_d]}{dt}
 \end{aligned}$$

Un bilan simple de matière permet d'établir :

$$\begin{aligned}
 \forall t, [\text{RCl}_d] + [\text{RCl}_1] &= a \\
 \text{et } [\text{Cl}^-] &= b
 \end{aligned}$$

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

$$[\text{RCl}_d]_{\infty} = [\text{RCl}_1]_{\infty}$$

Le pouvoir rotatoire s'exprime à tout instant selon :

$$\begin{aligned}
 \alpha &= [\alpha_{(\text{RCl}_d)}]_{\text{D}} \cdot 1 \cdot [\text{RCl}_d] + [\alpha_{(\text{RCl}_1)}]_{\text{D}} \cdot 1 \cdot [\text{RCl}_1] \\
 \text{avec } [\alpha_{(\text{RCl}_d)}]_{\text{D}} &= -[\alpha_{(\text{RCl}_1)}]_{\text{D}}
 \end{aligned}$$

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

$$\alpha_{\infty} = 0$$

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

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

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

et comme le mélange est racémique, on a donc :

$$k_1 = k_{-1}$$

1c- $\alpha = [\alpha(\text{RCl}_d)]_D \cdot 1 \cdot (a - 2 \cdot x)$

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

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 : $\frac{d\alpha}{dt} = -2 \cdot k \cdot b \cdot \alpha \dots$

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 $-2 \cdot k \cdot b = 0,031$.

$$\text{D'où } k = 0,31 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}.$$