

PC\* 2023 / 2024

*Bellevue***DS de Chimie n° 3 – 6 décembre 2023**

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . \*

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

**Le sujet est composé de trois parties principales totalement indépendantes**

**I- Le miel**

« Le bon miel est plus sucré que le sucre »

*Bernardin de Saint Pierre, leçon de botanique à Paul et Virginie*

Le miel est une substance qui résulte d'un mélange complexe de molécules. Il est composé d'environ 17 % d'eau, de 79,5 % de molécules organiques et de 3,5 % de sels minéraux. Cette composition varie d'un miel à l'autre en fonction de son origine.

**Données :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

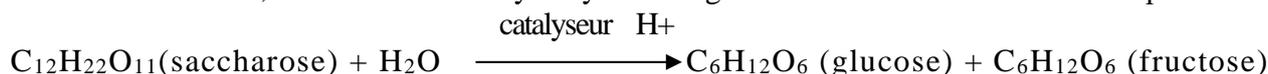
Masse molaire du saccharose :  $M = 342,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Enthalpies standards de formation à 298 K

Espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	-2221	-1268	-1265	-286

***Les sucres***

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



**Q1.**Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

**Q2.**Sachant que l'entropie standard de cette réaction est  $\Delta_r S^\circ = 4,66 \text{ J. K}^{-1} . \text{Mol}^{-1}$ , déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.

**Q3.** Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

**Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par osmométrie**

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

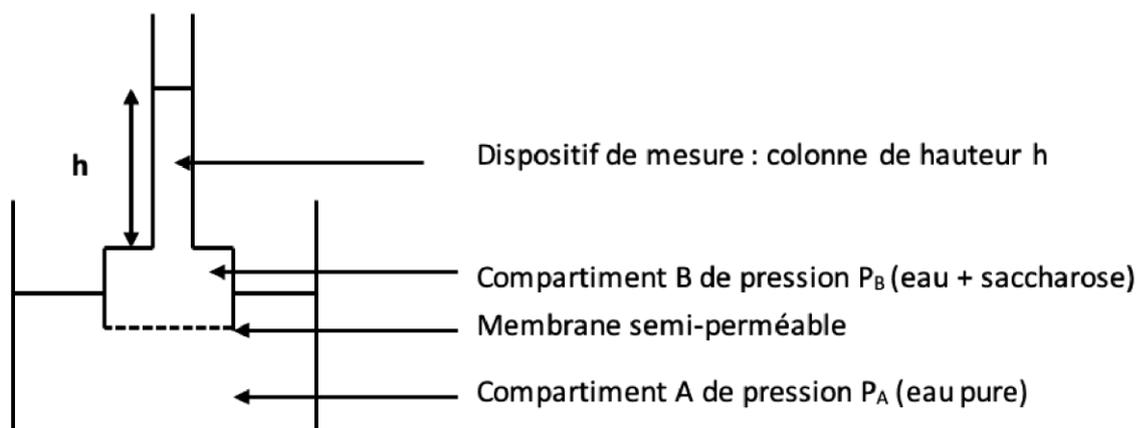


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de saccharose à tester de sorte que  $h = 0$  cm. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments :  $P_A = P_B = P_{\text{atmosphérique}}$

**Q4.** Exprimer le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans chacun des deux compartiments sans négliger l'influence de la pression.

Pour la solution de saccharose dans le compartiment B, on utilisera l'activité  $a$  de l'eau avec comme référence l'eau pure.

**Q5.** Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée  $\Pi$  telle que  $\Pi = P_B - P_A$ . Elle se mesure en pascal (Pa).

**Q6.** Établir la relation entre la pression osmotique  $\Pi$  à l'équilibre et l'activité  $a$  de l'eau.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

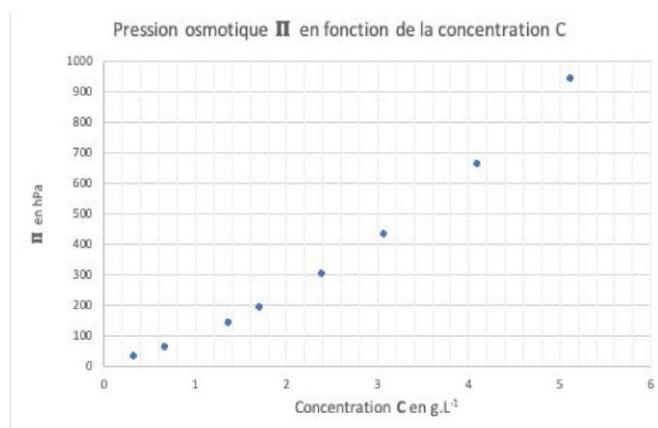


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K. Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles.

Modèle 1 : solution aqueuse idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation :  $\Pi = R T C$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en  $\text{mol.m}^{-3}$  et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

Modèle 2 : solution aqueuse non idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante :

$$\Pi = R T C + 0,1036 R T C^2$$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en  $\text{mol.m}^{-3}$  et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

**Q7.** Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

**Q8.** Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.

**Q9.** Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la teneur en saccharose dans le miel testé, c'est-à-dire la masse de saccharose contenue dans 100 g de miel.

**Acidité libre d'un miel**

Le pH d'un miel doit être compris entre 3,5 et 5,5 selon son origine. L'acidité d'un miel fait partie de ses caractéristiques et est un critère de qualité. La législation européenne impose une acidité libre maximale de  $40 \text{ meq.kg}^{-1}$ . Elle correspond à la quantité de matière d'ions hydroxyde qu'il faut ajouter à 1 kg de miel pour qu'il atteigne un pH égal à 7. Par exemple, pour un miel à  $40 \text{ meq.kg}^{-1}$  on doit ajouter 40 mmol d'ions hydroxyde pour amener 1 kg de ce miel à  $\text{pH} = 7$ .

Pour déterminer l'acidité libre d'un miel, on prélève 3,6 g de miel liquide que l'on dissout dans 100 mL d'eau. On place cette solution dans un bécher et on y verse à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On relève le pH en fonction du volume de soude versé noté  $V_b$ . On trace la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  de la figure 5.

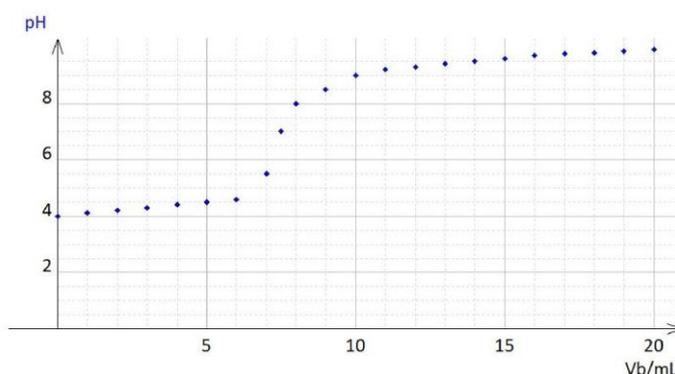


Figure 5 : évolution du pH de la solution testée en fonction du volume de soude versée.

**Q10.** Décrire le protocole de préparation de la solution de miel en décrivant la verrerie utilisée.

**Q11.** Déterminer si le miel utilisé respecte la législation européenne.

## II- Quelques aspects de la chimie du bore

L'élément bore est omniprésent dans toutes les branches de la chimie. Utilisés en chimie organique comme agents réducteurs, pour des couplages carbone-carbone catalysés par du palladium, les composés du bore sont également importants, entre autres, dans l'industrie du verre (verres borosilicatés), en électronique comme agents dopants, ou encore dans des alliages pour aimants permanents. Nous allons étudier ici quelques aspects de sa chimie.

### 1 -Les acides de Lewis dérivés du bore.

Les acides et bases de Lewis sont deux immenses familles de composés, particulièrement utilisés en synthèse organique, en tant qu'activateurs de fonctions ou catalyseurs.

De façon classique, un **acide de Lewis** est une espèce chimique possédant une lacune électronique, et une **base de Lewis** est une espèce chimique possédant un doublet non liant. Les acides de Lewis vont facilement réagir avec les bases de Lewis, en s'appropriant leurs électrons.

Un **adduit de Lewis** est une espèce composée d'un acide et d'une base de Lewis liés entre eux par un doublet liant fourni complètement par la base. Ce type de liaison est appelé liaison covalente de coordination.

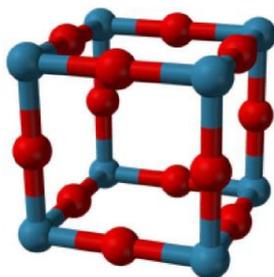
**Q12.** Donner le degré d'oxydation du bore et de l'aluminium dans les structures  $\text{BF}_3$  et  $\text{AlF}_3$ .

**Q13.** Justifier que  $\text{BF}_3$  et  $\text{AlF}_3$  sont bien des acides de Lewis.

**Q14.** Comparer, qualitativement, la force des acides de Lewis  $\text{BF}_3$  et  $\text{AlF}_3$

*Pourquoi  $\text{BF}_3$  est un gaz (et  $\text{AlF}_3$  un solide) à température ambiante.*

La maille élémentaire de la forme  $\beta$  du trifluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$  peut être décrite comme un réseau cubique simple, avec occupation des sommets par des atomes d'aluminium et occupation du milieu de chaque arête du cube par un atome de fluor (figure (1)). Les rayons ioniques et atomiques de ces éléments sont donnés en annexe.



<p>Al : aux sommets de la maille F : au milieu de toutes les arêtes</p>
---

FIGURE 1 – Structure d'une maille de  $\beta\text{-AlF}_3$  (bleu: aluminium, rouge : fluor).

**Q15.** Déterminer les coordinences des atomes d'aluminium et de fluor. Préciser la nature des sites occupés.

**Q16.** La masse volumique expérimentale du trifluorure d'aluminium est  $\rho = 2,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . En justifiant chaque hypothèse de calcul, et à l'aide des données tabulées, justifier la nature ionique des liaisons fluor-aluminium dans  $\beta\text{-AlF}_3$ . Commenter. (Une marge d'erreur de 10 % sera tolérée dans les résultats numériques.)

Contrairement au trifluorure d'aluminium, dont le point de fusion est d'environ 1290°C, le trifluorure de bore est un gaz à température ambiante. On admettra que, pour qu'une espèce de type  $AF_n$  puisse avoir une structure ionique tri-dimensionnelle infinie, l'atome A doit avoir une coordinence de  $2n$ .

**Q17.** À l'aide de la charge partielle du bore dans  $BF_3$  donnée en annexe, calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de  $d_{B-F}$  donnée en annexe.

**Q18.** Déterminer si les données expérimentales sur  $BF_3$  en annexe sont compatibles avec un réseau cristallin ionique tri-dimensionnel analogue à celui de  $\beta-AlF_3$ . Donner, en justifiant, la géométrie avec laquelle elles sont en accord. (Une marge d'erreur de 10 % sera tolérée dans les résultats numériques.)

### Étude d'adduits de Lewis / Approche orbitale de la formation d'adduits de Lewis.

**Q19.** Donner la géométrie de la molécule  $BH_3$ .

Pour déterminer les orbitales moléculaires de  $BH_3$ , une approche de construction par fragments est adoptée. On considérera d'une part le fragment « H3 », plan, et d'autre part l'atome central de bore.

**Q20.** En considérant les 2 sous-fragments « H2 » et « H », représenter l'allure des orbitales du fragment « H3 ». Pour la suite, on considérera que les deux plus hautes orbitales de « H3 » sont dégénérées.

**Q21.** Déterminer les orbitales du bore susceptibles d'interagir avec les orbitales du fragment « H3 ». Justifier par considération de symétrie.

**Q22.** En déduire les représentations des orbitales moléculaires (OM)  $1a_1'$ ,  $1e'$  et  $1a_2''$  du diagramme orbitalaire de  $BH_3$ , donné à la figure (2).

**Q23.** Identifier l'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) de l'édifice, et préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune de ces deux OM.

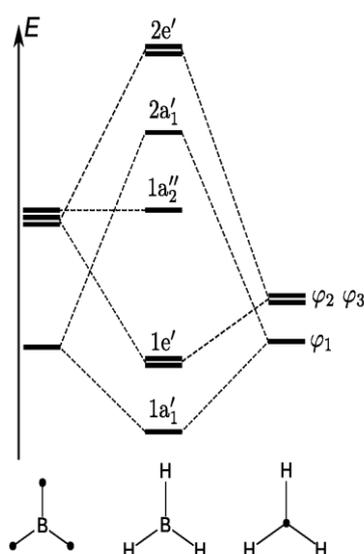


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de  $BH_3$ , par réunion des fragments H3 et B.

La formation de l'adduit de Lewis  $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$  s'accompagne de la création d'une liaison bore-azote. Lors de l'approche des deux molécules,  $\text{BH}_3$  se déforme pour adopter une structure pyramide trigonale. L'évolution des orbitales moléculaires est alors décrite par un diagramme de corrélation de Walsch donné figure (3).

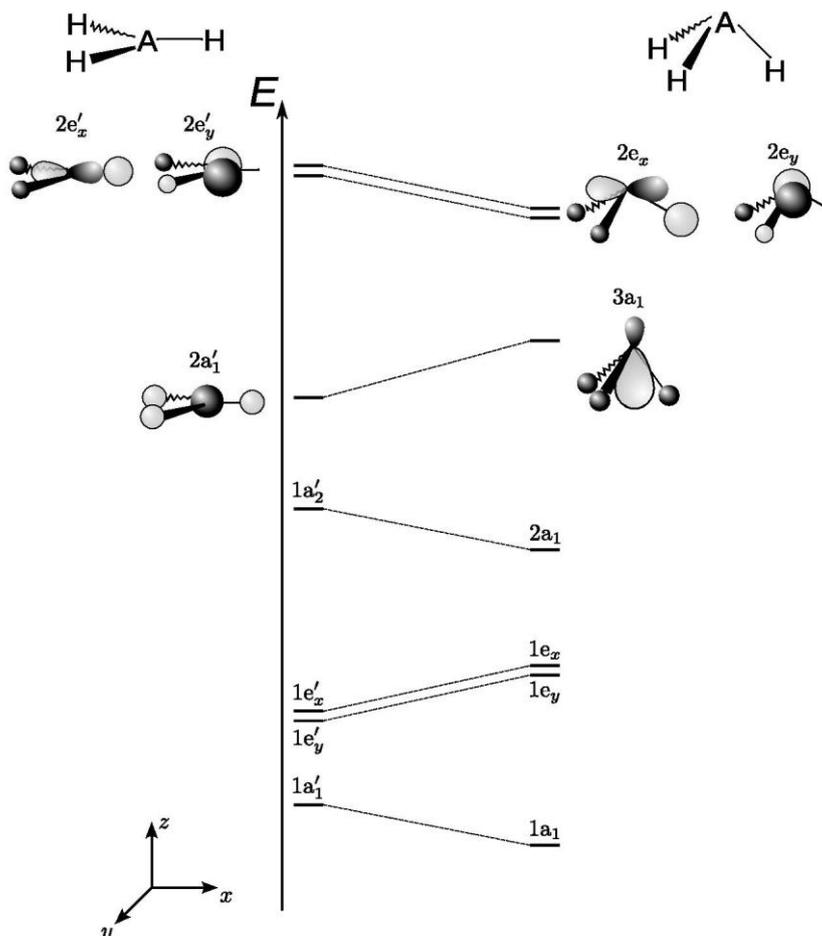


FIGURE 3 – Diagramme de corrélation de Walsch d'une molécule  $\text{AH}_3$ , de la géométrie trigonale plane (à gauche) à une géométrie pyramidale à base triangulaire (à droite).

**Q24.** Proposer l'allure des orbitales  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $1e_x$  et  $1e_y$  en s'inspirant des OM représentées sur la figure (3).

**Q25.** Justifier la stabilisation de l'OM  $1a_1$  lors du changement de géométrie de  $\text{BH}_3$ .

**Q26.** Préciser en justifiant la(les) différence(s) attendue(s) entre les diagrammes de  $\text{BH}_3$  et de  $\text{NH}_3$ .

**Q27.** Déterminer les orbitales de  $\text{BH}_3$  et de  $\text{NH}_3$  qui interagissent pour former la nouvelle liaison. Justifier.

**Q28.** Justifier l'utilisation du terme « liaison covalente de coordination » pour décrire l'interaction bore-azote dans cet adduit.

### **Paire de Lewis frustrée.**

Dans le cas où l'acide de Lewis et la base de Lewis sont très encombrés, aucune liaison ne peut se former. On appelle alors le mélange stœchiométrique d'un tel acide et d'une telle base une « paire de Lewis frustrée ». Un exemple classique est constitué de trimésitylphosphine **1**, noté  $\text{PMes}_3$  ( $\text{Mes}$  = groupement Mésityl=2,4,6-triméthylphényl) et de tri(pentafluorophényl)bore **2** de formule  $\text{BC}_{18}\text{F}_{15}$ .

**Q29.** Représenter le produit **1** et justifier qu'il s'agit bien d'une base de Lewis.

**Q30.** Représenter le produit **2**. Expliquer l'intérêt d'utiliser des substituants fluorés ici.

Données :

- Nombre d'Avogadro :  $NA = 6,022 \times 10^{23}$
- Caractéristiques de  $BF_3$  :  
 $dB-F = 130,7 \text{ pm}$  ;  $dF \cdots F = 226 \text{ pm}$  ; Charge partielle :  $SB = 2,58xe$

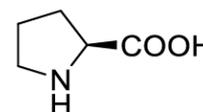
	Bore	Aluminium	Fluor
Numéro atomique	5	13	9
Masse molaire atomique (g/mol)	10,8	27,0	19,0
Rayons ioniques (pm)	$r_{B^{3+}} = 27$	$r_{Al^{3+}} = 51$	$r_{F^-} = 133$
Rayons atomiques (pm)	$r_B = 85$	$r_{Al} = 143$	$r_F = 50$

### III- Catalyse asymétrique par des acides $\alpha$ -aminés ou organocatalyse asymétrique

Les acides  $\alpha$ -aminés chiraux peuvent être utilisés comme inducteurs asymétriques pour accélérer des transformations chimiques : ce procédé est qualifié « d'organocatalyse asymétrique ». Les avantages de ce procédé sont nombreux : les conditions réactionnelles ne sont généralement pas sensibles à l'humidité et à l'oxygène, les acides aminés sont facilement accessibles, de faible coût et non toxiques. L'ensemble de ces avantages peut conférer à ce type de réaction un bénéfice immense par rapport à la catalyse avec les complexes de métaux de transition pour la synthèse de composés d'intérêt médical.

#### A propos de la (S)-proline

La (S)-proline, représentée à droite, est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. Elle est caractérisée par un pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D^{25} = -86 \text{ } ^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .



est

**Q31.** Indiquer la signification des signes, symboles, lettres et unités du pouvoir rotatoire spécifique.

**Q32.** Représenter la forme prédominante de la (S)-proline en solution aqueuse neutre.

#### Étude préliminaire sur le groupe alcool

Le groupe alcool est fréquemment rencontré en chimie organique. Son utilisation nécessite souvent une activation ; sa réactivité peut aussi nécessiter une protection. Des informations sont fournies sur les protections-déprotections dans le document 1.

Une méthode très utilisée pour activer le groupe hydroxyle des alcools est la réaction de Mitsunobu<sup>1</sup>. Dans cette réaction, un zwitterion<sup>2</sup> résultant de l'addition d'une phosphine ( $Ph_3P$ ) sur l'azodicarboxylate de diéthyle (DEAD) transforme le groupe hydroxyle en bon groupe partant. Ceci permet, entre autres, d'opérer des réactions de substitutions nucléophiles. Par exemple, en présence d'acide carboxylique et d'un centre stéréogène sur l'alcool, une « inversion-estérification » est réalisée ; un exemple est schématisé figure 9. La force motrice de cette réaction est la formation d'un oxyde de phosphine (composé à liaison double  $P=O$ ) et l'hydrogénation de la liaison  $N=N$ .

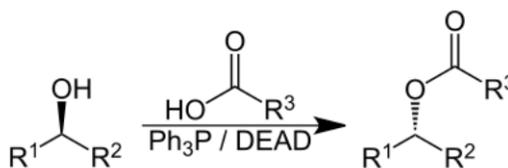


Figure 9 Schéma d'une « inversion-estérification » après réaction de Mitsunobu

**Q 33.** À partir du modèle de la mésomérie, expliquer pourquoi un des atomes d'azote de la molécule de DEAD constitue un site électrophile. En déduire la structure du zwitterion intervenant dans la réaction de Mitsunobu de la figure 9.

**Q 34.** Proposer un mécanisme justifiant l'inversion observée.

<sup>1</sup> Furhop, Penzlin, *Organic Synthesis*, VCH.

<sup>2</sup> Zwitterion : espèce neutre présentant des sites portant des charges opposées.

### Suivi cinétique de l'hydrolyse d'un amide catalysée par l'acylase

L'acylase extraite des reins de porcs est une enzyme capable de catalyser l'hydrolyse du groupe amide. Son action sur un mélange racémique de N-acétylméthionine a été étudiée par l'équipe de Robert Olsen au moyen de la RMN du proton  $^1\text{H}$ . Les résultats obtenus tendent à prouver que l'enzyme n'agit que sur un seul des deux énantiomères (figure 12).

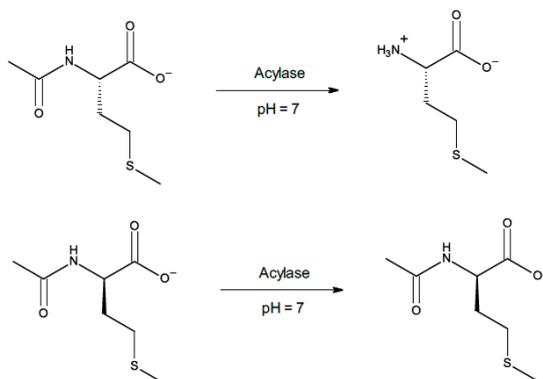


Figure 12 Action de l'acylase sur les deux énantiomères de la N-acétylméthionine

Le protocole suivi pour cette étude expérimentale est précisé ci-dessous :

— *Solution de substrat* : La solution de substrat est obtenue en diluant 192 mg de la N-acétylméthionine racémique (concentration molaire apportée  $C_0 = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$  en chaque énantiomère) et 72 mg de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , concentration molaire apportée  $C = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans 5 mL d'eau deutérée  $\text{D}_2\text{O}$ .

— *Suspension d'enzyme* : La suspension d'enzyme est obtenue en introduisant 2 mg de chlorure de cobalt(II)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 10 mg d'acylase dans 10,0 mL d'eau deutérée  $\text{D}_2\text{O}$ .

— *Suivi cinétique* : 1,0 mL de la solution de substrat est introduit dans un tube de RMN. La réaction débute lors de l'introduction de 0,010 mL de la suspension d'enzyme dans le tube à essais. Toutes les 5 minutes, pendant environ 1 h, un spectre de RMN est enregistré.

Les spectres de RMN enregistrés font apparaître deux signaux particulièrement utiles :

— à 4,1 ppm (intégration notée  $A_R$ ) pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone asymétrique des réactifs non hydrolysés,

— à 3,7 ppm (intégration notée  $A_P$ ) pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone asymétrique du produit d'hydrolyse.

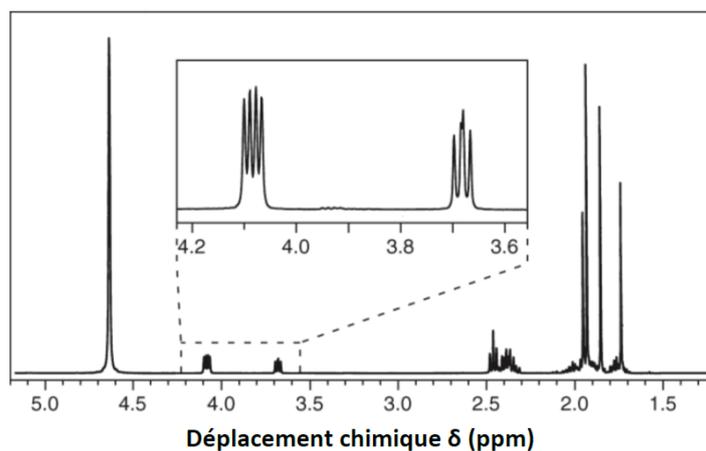


Figure 13 Spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré plusieurs minutes après le début de la réaction

Les résultats obtenus pour la concentration en énantiomère S de la N-acétylméthionine et la vitesse de réaction  $v$  au cours du temps sont consignés dans le tableau 1.

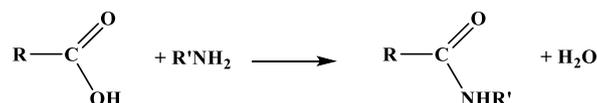
Une modélisation cinétique de la catalyse de réactions par les enzymes est proposée dans le document 2.

Temps (min)	6,43	10,3	13,4	16,6	19,7	22,7	25,8	28,9	31,9	35,3	38,8	41,8
[S] (mmol·L <sup>-1</sup> )	97,6	82,8	72,9	63,5	55,4	48,1	40,5	34,1	28,4	23,5	18,3	15,0
v (mmol·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	3,87	3,12	3,00	2,57	2,46	2,41	2,12	1,89	1,45	1,46	1,10	0,960

**Tableau 1** Concentrations en énantiomère S de la N-acétylméthionine et vitesse de réaction

**Q 35.** Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du groupe amide dans une solution à pH = 7.

On rappelle que l'hydrolyse d'un amide conduit à l'acide carboxylique et à l'amine dont il est issu selon le schéma général :



**Q 36.** Expliciter les étapes à mettre en oeuvre pour calculer les données du tableau 1 à partir des intégrations des signaux à 3,7 et 4,1 ppm. En particulier, montrer que la concentration [S(t)] en énantiomère S de la N-acétylméthionine à l'instant t se calcule grâce à la relation :

$$[S(t)] = C_0 \frac{A_R - A_P}{A_R + A_P}$$

**Q 37.** Déterminer, le plus précisément possible, les valeurs des paramètres cinétiques  $v_{\max}$  et  $K_M$  caractérisant l'action de l'acylase. Effectuer, au besoin, une analyse critique du modèle utilisé.

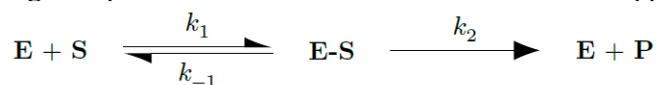
## DOCUMENT 2 — Modélisation cinétique de la catalyse enzymatique

Les enzymes sont des molécules dont l'activité catalytique est directement liée à la forme de son site actif, cavité dans laquelle se déroule la réaction et sur laquelle ne se fixent que les substrats de taille et de géométrie adaptées.

Les enzymes :

- accélèrent les transformations par un facteur pouvant aller jusqu'à  $10^9$  ;
- agissent uniquement sur des substrats de forme adaptée au site actif ;
- sont capables d'opérer à température ambiante et à un pH proche de la neutralité.

Le mécanisme le plus répandu pour modéliser l'action de l'enzyme **E** sur le substrat **S** a été proposé par Leonor Michaelis et Maud Menten en 1913 ; **P** désigne le produit et **E-S** un intermédiaire réactionnel appelé complexe enzyme-substrat.



L'étude cinétique du mécanisme permet d'exprimer la vitesse  $v$  de formation du produit **P** :

$$v = \frac{v_{\max}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \iff \frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}[\text{S}]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

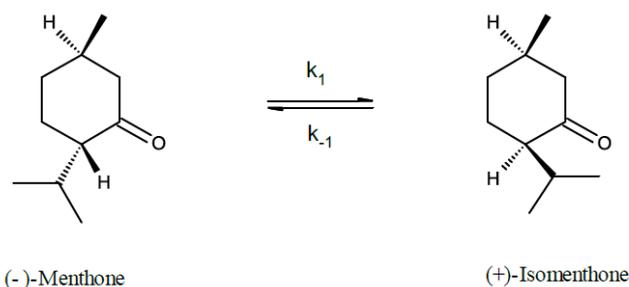
La constante  $K_M$  s'exprime en fonction des constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ . Elle caractérise l'efficacité de la fixation du substrat sur le site actif de l'enzyme.  $v_{\max}$  est homogène à une vitesse ; sa valeur renseigne sur l'efficacité de la conversion du substrat **S** en produit **P**.

Les biochimistes expriment généralement les concentrations en enzyme au moyen de « l'unité enzymatique » (symbole U) qui représente la quantité d'enzyme nécessaire pour traiter une micromole de substrat en une minute dans des conditions opératoires (pH, température, paramètres de solution) qui doivent être précisées.

La valeur correspond généralement aux conditions optimales pour l'activité enzymatique, mais on normalise parfois les valeurs à 30 °C afin de permettre les comparaisons entre enzymes.

### Catalyse asymétrique acido-basique

La (-)-menthone s'isomérisé en (+)-isomenthone, sous l'effet d'une catalyse acide. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées pour catalyser l'isomérisation, comme par exemple une résine échangeuse d'ions appelée « Amberlyst 15 dry ». L'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée figure 15.



**Figure 15** Réaction d'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone

La (-)-menthone et la (+)-isomenthone étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

- 15 mL de (-)-menthone ;
- 15 mL d'éthanol ;
- 100 mg d'Amberlyst solide.

Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à intervalles de temps réguliers par prélèvement et introduction d'un échantillon de solution dans une cuve de polarimétrie de longueur intérieure égale à  $\ell = 10$  cm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	1440	1600
$\alpha$ (°)	-10,3	-8,1	-6,0	-4,4	-2,9	-0,8	1,5	2,6	4,4	4,4

**Tableau 4** Valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire  $\alpha$  en fonction du temps

**Q 38.** Présenter un protocole expérimental permettant de déterminer la valeur d'un pouvoir rotatoire spécifique.

**Q 39.** Nommer la relation d'isomérisation entre la (-)-menthone et la (+)-isomenthone. Commenter les valeurs de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

**Q 40.** Estimer le pourcentage de chaque isomère présent à l'état initial et à l'état final à partir des données expérimentales. Commenter ces résultats.

**Q 41.** Soit  $x(t)$  l'avancement volumique de la réaction d'isomérisation à l'instant  $t$ . Établir l'équation différentielle à laquelle obéit  $x(t)$ .

**Q 42.** Que devient cette équation différentielle lorsque l'état d'équilibre entre les deux isomères est atteint ?

**Q 43.** En déduire la valeur du rapport  $k_1/k_{-1}$ .

**Q 44.** La réaction d'isomérisation a aussi été étudiée à 111 °C et sa constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  a été déterminée expérimentalement :  $K^\circ(111^\circ\text{C}) = 1,38$ . En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'isomérisation.

### Pouvoirs rotatoires spécifiques à 25 °C dans l'éthanol

	$[\alpha]_D^{25}$ ( $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{eb}}$ sous 1 bar ( $^\circ\text{C}$ )	Densité à 298 K
(-)-menthone	-29,6	207	0,895
(+)-isomenthone	+91,7	205	