

PC* 2023 / 2024

Bellevue

DS de Chimie n° 3 – 6 Décembre 2023

Eléments de correction

I- Le miel (G2E, 2023)

Q1. Par application de la règle de Hess, on obtient $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$

Q2. La constante d'équilibre K° est définie par la relation :

$$-RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

A.N. $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $K^\circ(298) = \exp(11,0)$, $K^\circ(298) = 6,3 \cdot 10^5$

La réaction est très favorisée thermodynamiquement, elle peut être considérée quantitative.

Q3. La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température. En d'autres termes :

la réaction est thermodynamiquement favorisée à basse température.

Q4. La dépendance en pression du potentiel chimique est donnée pour une espèce

pure par la relation $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$, (volume molaire)

Par intégration il vient, pour l'eau pure, $\mu^*(T, P) = \mu^*(T, P^\circ) + V_m (P - P^\circ)$

Ainsi :

Dans le compartiment A : $\mu_{\text{eau}, A} = \mu^*(T, P^\circ) + V_m (P_A - P^\circ)$

Dans le compartiment B : $\mu_{\text{eau}, B} = \mu^*(T, P^\circ) + V_m (P_B - P^\circ) + RT \ln a$

Q5. En supposant que quelle que soit la solution aqueuse de saccharose, l'activité de l'eau est inférieure à 1 (le comportement de l'eau solvant tend vers le comportement de l'eau pure, alors $a = X_{\text{eau}} \dots$)

Alors $\mu_{\text{eau}, B} < \mu_{\text{eau}, A}$.

Par ailleurs, l'évolution ne peut se faire que dans le sens d'une diminution du potentiel chimique :

l'eau passe du compartiment A vers le compartiment B.

Q6. A l'équilibre les potentiels de l'eau dans les deux compartiments sont égaux :

$$\mu^*(T, P^\circ) + V_m (P_A - P^\circ) = \mu^*(T, P^\circ) + V_m (P_B - P^\circ) + RT \ln a$$

$$RT \ln a = V_m (P_A - P_B) \quad \text{soit} \quad -RT \ln a = V_m \Pi$$

Q7. L'expression donnée pour la solution non idéale tend vers celle donnée pour la solution idéale si $0,1036 \text{ RTC}^2 \ll \text{RTC}$ soit $0,1036 \text{ C} \ll 1$

Avec les conventions usuelles : $0,1036 \text{ C} < 1/10$ ou $\text{C} < 0,96 \text{ molm}^{-3}$ ($9,6 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$)

Q8. A partir de la courbe d'étalonnage tracée dans la figure 2, pour $\Pi = 512 \text{ hPa}$, on détermine l'ordre de grandeur de la concentration : $\text{C} \simeq 3,5 \text{ gL}^{-1}$

Or $M(\text{saccharose}) = 342 \text{ gmol}^{-1}$: $\text{C} \simeq 0,0102 \text{ molL}^{-1}$ ou $\text{C} \simeq 10,2 \text{ molm}^{-3}$.

Le modèle à utiliser est alors celui de solution non idéale : la concentration C vérifie

$$\Pi = RTC + 0,1036 RTC^2$$

Avec $\Pi = 512\text{hPa}$, $T = 298\text{K}$, on en détermine $C = 10,1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ou $3,45 \text{ g L}^{-1}$

Q9. La quantité de saccharose déterminée ci-dessus correspond à 70 g de miel, par conséquent pour 100 g de miel, on aura 4,9 g

Teneur en saccharose : 5 g pour 100 g de miel

Acidité libre d'un miel

Q10. La verrerie nécessaire à la préparation de la solution du miel est une **fiolle jaugée de 100 mL**.

Protocole : introduction du miel dans la fiolle jaugée à l'aide d'un entonnoir.

Ajout d'eau distillée jusqu'au 2/3

Agitation pour **bien homogénéiser**.

Ajustement du niveau du liquide au **trait de jauge**.

Q11. Sur la figure 5, on lit que $\text{pH} = 7$ pour un volume de soude versé $V_b = 7,5 \text{ mL}$.

On en déduit $n(\text{HO}^-) = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Cette quantité correspond à 3,6 g de miel, pour un kg de miel, il faudra $n(\text{HO}^-) = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 / 3,6 = 0,021 \text{ mol}$.

En conclusion : **Acidité du miel = 21 meqkg⁻¹ : il respecte la législation.**

II Quelques aspects de la chimie du bore ENS – Lyon P C 2023

1. Les acides de Lewis dérivés du bore

Q12. En revenant à la définition* première du degré d'oxydation d'un élément dans une entité moléculaire, le fluor étant nécessairement plus électronégatif que B ou Al (car F est l'élément le plus électronégatif), on obtient

$$\text{do}(\text{B}) = +\text{III} \quad \text{do}(\text{Al}) = +\text{III}$$

* Rappel : le nombre (ou degré d'oxydation) est une notion empirique introduite par Pauling (cf échelle d'électronégativité de Pauling) :

Dans un composé covalent de structure connue, le nombre d'oxydation de chaque atome d'un élément est la charge restant sur cet atome quand chaque paire d'électrons partagée est attribuée complètement au plus électronégatif des atomes qui la mettent en commun.

Le degré d'oxydation est une caractéristique d'un élément chimique et sa valeur dépend de l'espèce dans laquelle se trouve cet élément.

Il est noté en **chiffres romains**

Q13. La réponse à cette question suppose de déterminer la structure de Lewis des deux espèces :

	BF ₃	AlF ₃
N _{valence}	3 + 3*7 = 24	
Nombre de doublets	12	
Structure de Lewis	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{B} \quad \text{F} \\ \quad \quad \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Al} \quad \text{F} \\ \quad \quad \\ \text{F} \end{array}$

La présence d'une lacune électronique justifie que ce sont bien des acides de Lewis .

Q14. La force d'un acide de Lewis est d'autant plus forte qu'il est plus avide d'électrons . Compte tenu de leur position relative dans la classification périodique (Al au dessous de B) , le bore est plus électronégatif que Al . Aussi la différence d'électronégatif entre B et F est plus faible que celle entre Al et F : la charge partielle δ^+ sera plus forte pour l'aluminium .

AlF₃ est un acide de Lewis plus fort que BF₃

Q15. La coordinence est par définition le nombre de plus proche voisin .

	F	Al
Coordinence	2	6

Q16. En se plaçant à l'échelle d'une maille , la masse volumique s'exprime selon : $\rho = \frac{n_{Al}M_{Al} + n_F M_F}{N_A a^3}$

$$n_{Al} = 8 * \frac{1}{8} = 1 \quad n_F = 12 * \frac{1}{4} = 3 \quad (1 \text{ F par arête , } 12 \text{ arêtes et chaque arête partagée par } 4 \text{ maille})$$

Ainsi , on peut évaluer a : $a = \sqrt[3]{\frac{M_{Al} + 3M_F}{N_A \rho}}$ A.N. **a = 366 pm**

D'autre part le contact entre aluminium et fluor s'écrit $r(\text{Al}) + r(\text{F}) = a / 2$

1^{ère} hypothèse : espèces ioniques

$$r(\text{Al}) + r(\text{F}) = 51 + 133 = 184 \text{ pm} \quad \text{et} \quad a = 368 \text{ pm} \quad \text{soit un écart relatif de } 0,5 \%$$

2^{ème} hypothèse : espèces atomiques

$$r(\text{Al}) + r(\text{F}) = 143 + 50 = 193 \text{ pm} \quad \text{et} \quad a = 386 \text{ pm} \quad \text{soit un écart relatif de } 5 \%$$

L'hypothèse d'une liaison ionique est donc plus cohérente avec la valeur expérimentale de a

Q17. Pour l'entité moléculaire BF₃ , on compte trois liaisons B-F polarisées et globalement la charge partielle du bore est la somme des charges partielles issues des 3 liaisons .

Ainsi , pour une liaison B- F , la charge partielle vaut **$\delta_B = (2,58 / 3) e = 0,86 e$**

L'ionicité d'une liaison B – F s'exprime selon

$$100 \frac{\text{moment dipolaire réel}}{\text{moment dipolaire si liaison purement ionique}} = 100 \frac{\delta_B d_{B-F}}{e d_{B-F}} = 100 * 0,86$$

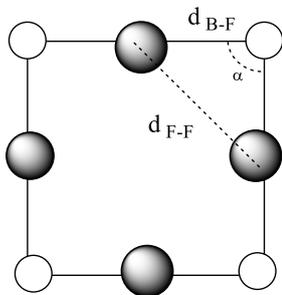
Le caractère ionique de la liaison B- F s'élève 86 % , ce qui en fait une liaison essentiellement ionique

Alors , la longueur de la liaison attendue devrait être $d_{B-F} = 27 + 133 = 160,0 \text{ pm}$

Or , expérimentalement $d_{B-F} = 130,7 \text{ pm}$

L'écart non négligeable ($\approx 20 \%$) entre les deux valeurs montre que l'on ne peut pas considérer la liaison comme ionique .

Q18. En conservant la structure cristalline décrite dans la figure 1 , on évalue les distances B- F et F---F



$$d_{B-F} = \frac{a}{2} \quad \text{et} \quad d_{F-F} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (\text{plus petite distance entre les 2})$$

$$\text{Soit} \quad d_{F-F} = \sqrt{2} d_{B-F}$$

A partir des données fournies : $d_{B-F} = 130,7 \text{ pm}$, $\sqrt{2} d_{B-F} = 184,8 \text{ pm} \neq 226 \text{ pm}$

Conclusion : les valeurs expérimentales ne sont pas compatibles avec la géométrie de la maille .

Recherche de la géométrie la plus adaptée

Soit α l'angle entre deux liaisons B-F (cf schéma ci-dessus) , on peut alors établir la relation suivante entre les deux distances :

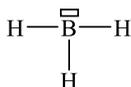
$$\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\frac{d_{F-F}}{2}}{d_{B-F}} = \frac{d_{F-F}}{2 d_{B-F}}$$

$$\text{Soit} \quad \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{226}{2 \cdot 130,7} = 0,86 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow \alpha = 118,6^\circ \approx 120^\circ$$

Pour BF_3 , on peut alors proposer une géométrie de type plane triangulaire

1.2 Etude d'adduits de Lewis

Q19. Pour BH_3 , on compte $3 + 3 \cdot 1 = 6$ électrons de valence , soit 3 doublets à répartir : la structure de Lewis est représentée selon



On en déduit pour le bore une structure VSEPR de type AX_3 , soit

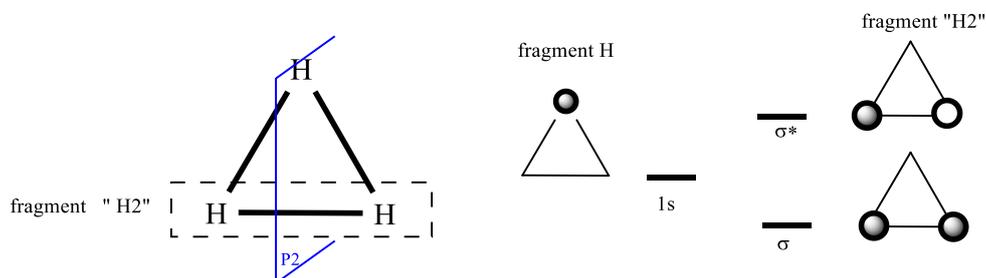
une géométrie plane triangulaire autour du bore .

Q20. OM du fragment « H_3 »

Elles sont construites à partir des OM du fragment « H_2 » et de l'atome H **en respectant la géométrie plane triangulaire** .

Au fragment « H_2 » sont associées deux orbitales analogues à celles de la molécule H_2 : σ et σ^* ; à l'atome d'hydrogène est associée l'orbitale $1s$.

Ces orbitales de fragment sont représentées ci-dessus .



Pour étudier les interactions entre ces orbitales de fragment , on s'intéresse à leurs propriétés de symétrie par rapport au plan P1 contenant « H3 » et au plan P2 médiateur du fragment « H2 » et passant par le troisième atome.

Ces deux plans P1 et P2 sont des plans de symétrie pour « H3 »

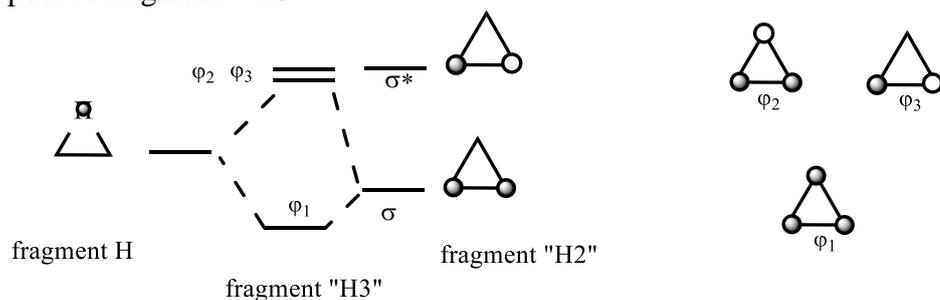
Les propriétés de symétrie sont indiquées dans le tableau ci-dessous

	Fragment H		Fragment "H2"	
	1s		σ	σ^*
P1	S		S	S
P2	S		S	A

On en déduit que

- L'orbitale σ^* ne donne lieu à aucune interaction
- Les orbitales 1s et σ peuvent interagir ; cette interaction conduit à 2 OM suivant le diagramme d'interaction de 2OA sur deux centres .

En intégrant l'indication fournie concernant l'énergie des OM , on peut tracer le diagramme d'interaction pour le fragment « H3 » :



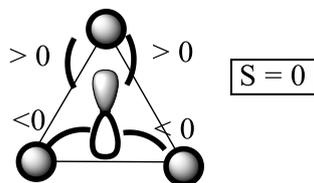
Q21. Pour l'atome de bore , on considère les orbitales de valence 2s et 2p . On place BH₃ de façon à respecter la géométrie plane triangulaire et à ce que le bore soit à l'origine du repère orthonormé classique . En considérant tout d'abord les plans de symétrie P1 et P2 définis à la question précédente , on obtient :

	Fragment « H3 »			Fragment B			
	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	2s	2p _y	2p _x	2p _z
P1 ou xz	S	S	S	S	A	S	S
P2 ou yz	S	S	A	S	S	A	S

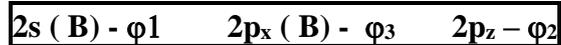
Il apparait que

- l'orbitale 2p_y du bore ne peut donner lieu à aucune interaction (orbitale « perpendiculaire au plan de la molécule)
- l'orbitale 2p_x du bore peut donner une interaction avec ϕ_3
- les orbitales ϕ_1 , ϕ_2 , 2s et 2p_z pourraient interagir .

Cependant , si on considère par exemple les orbitales 2p_z et ϕ_1 :



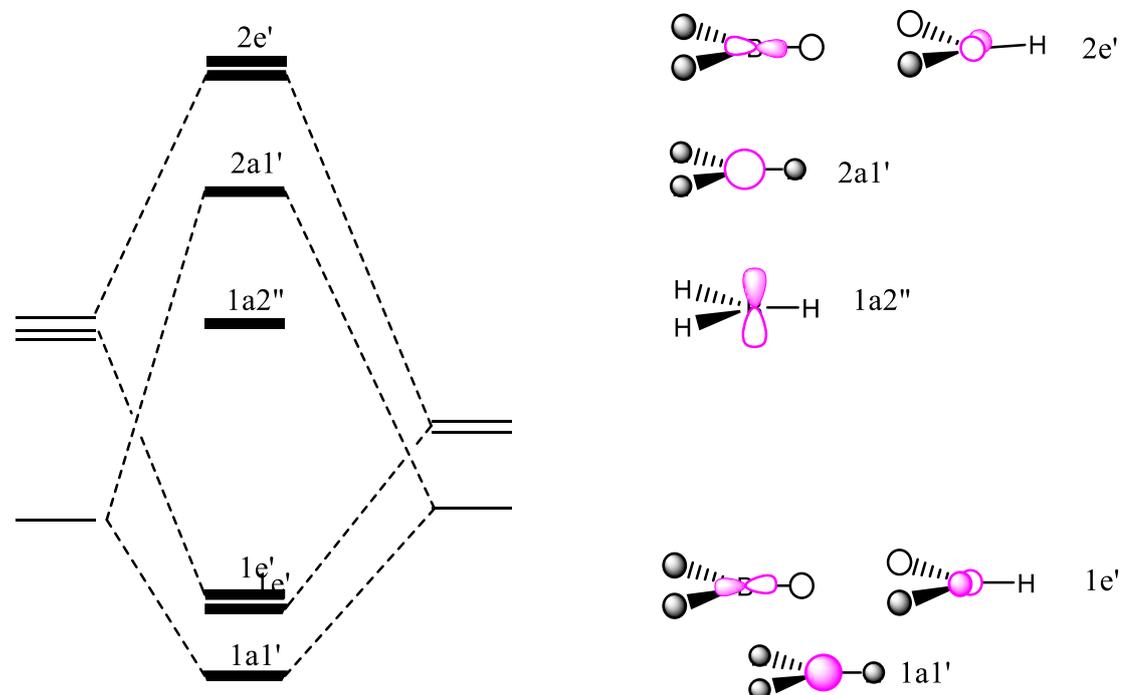
Finalement , les interactions à considérer sont



Q22. Le diagramme des OM confirme la réponse précédente et en appliquant les résultats du diagramme d'interaction de 2 OA , on peut proposer les représentations suivantes :

	$1a_1'$	$1e'$	$1a_2''$
	Recouvrement en phase de $2s(B)$ et φ_1	Recouvrement en phase de $2p_x(B)$ et φ_3 ou Recouvrement en phase de $2p_z(B)$ et φ_2	Non liante $2p_y$

En utilisant les orientations des axes et la géométrie plane de BH_3 , on a le diagramme orbitalaire suivant :



Q23. le nombre d'électrons à répartir sur les OM de BH_3 est $3 + 3 = 6$.

On en déduit :



Q24. Les représentations des OM nouvelles se déduisent de celles de BH_3 plan en « étirant » le bore selon l'axe perpendiculaire au plan contenant les trois hydrogène .

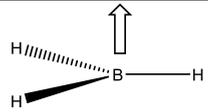
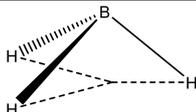
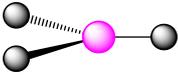
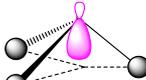
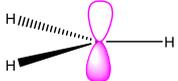
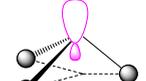
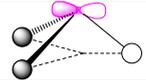
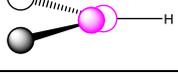
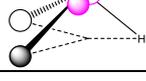
Par ailleurs , l'orbitale $2p_z$ (dont l'axe de révolution est perpendiculaire au plan contenant les 3H cad Oxy) qui ne donne aucune interaction lorsque BH_3 est plan interagit lorsque l'on tire le bore . Ainsi , on observe une interaction à 3 orbitales $2s$ (B) , $2p_z$ (B) et φ_1 (H3)

L'orbitale $2p$ n'interagissant pas pour BH_3 s'identifie à l'OM $1a_2''$

En d'autres termes :

Pour BH_3 plan : 1 interaction $2s - \varphi_1$ qui conduit à $1a_1'$ et $2a_1'$ et une Orbitale non liante : $1a_2''$

Pour BH_3 pyramidal : 1 interaction à 3 orbitales : $2s$, $1a_2'' = 2p_z$ et φ_1 qui vont conduire à 3 OM : $1a_1$, $2a_1$ et $3a_1$

BH ₃ plan		BH ₃ pyramidal	
 <p>Atomes tous coplanaires</p>			
$1a_1'$			$1a_1$
$1a_2'$			$2a_1$
$1e'$			$1e_x$
$1e''$			$1e_y$

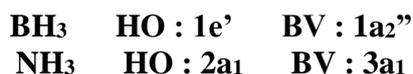
Q25. L'OM $1a_1$ résulte du recouvrement totalement liant entre φ_1 et $2s$, $2p_z$, ce recouvrement est plus fort que celui existant entre φ_1 et $2s$ seulement : on en déduit une plus grande stabilisation .

Q26. Pour NH_3 on observe également une structure VSEPR AX_3E pour l'azote et donc une géométrie pyramidale autour de N analogue à celle utilisée pour BH_3 après déformation .

On retrouve par conséquent pour NH_3 les mêmes types d'orbitales que celles indiquées pour AH_3 pyramidales à droite dans la figure 3 .

Seules les énergies relatives seront différentes ; N étant plus électronégatif que B , les orbitales de valence $2s$ et $2p$ de l'azote sont plus basses en énergie que celles de B .

Le nombre total d'électrons de valence différant entre les deux espèces : 6 pour BH_3 et 8 pour NH_3 , les configurations électroniques seront différentes , les orbitales frontalières aussi



Q27. L'interaction à considérer est celle entre la HO de NH_3 et la BV de BH_3 : NH_3 intervient en tant que nucléophile et BH_3 en tant qu'électrophile.

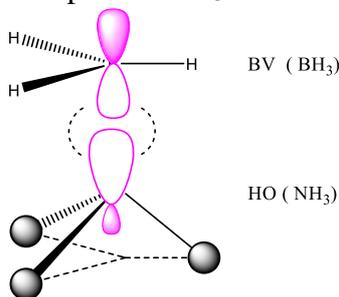
Q28. La formation de l'adduit suppose un transfert d'électrons de NH_3 vers BH_3 , le doublet non liant de l'azote permet de créer une liaison covalente avec le bore



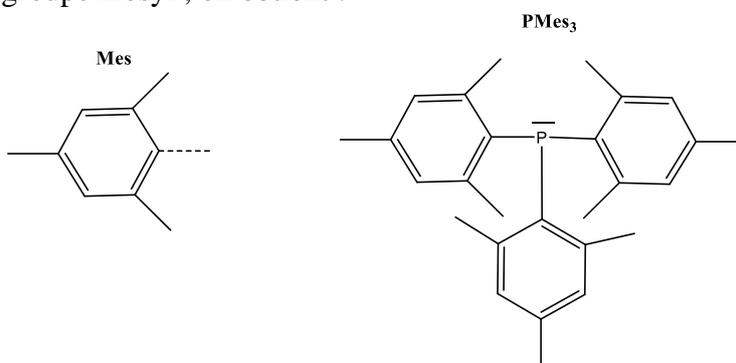
Ce résultat se retrouve avec les orbitales moléculaires :

La HO de NH_3 est essentiellement développée sur l'azote et la BV de BH_3 est localisée sur le bore : alors le recouvrement sera maximal pour une approche des 2 réactifs de façon à ce qu'une liaison B-N soit effectivement créée.

La formation de l'adduit suppose un recouvrement axial entre la HO de NH_3 et la BV de BH_3 c'est-à-dire une approche de NH_3 perpendiculairement au plan de BH_3



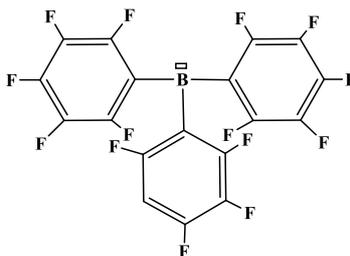
Q29. A partir du nom du groupe mésyl, on obtient :



L'encombrement est incontestablement élevé !!

Le groupe Mes est un groupe monovalent, ce qui permet de retrouver sur le phosphore un doublet non liant qui justifie son caractère de base de Lewis.

Q30. Le produit 2 a pour formule :



L'effet inductif attracteur cumulatif des fluors a pour effet d'augmenter le caractère électrophile du bore.

III- Catalyse asymétrique par des acides α -aminés ou organocatalyse Centrale, PC, 2018

Q31....

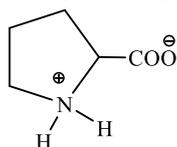
$$[\alpha]_D^{25} = -86 \text{ mlg}^{-1} \text{ dm}^{-1}$$

Utilisation d'une lampe au sodium
comme source de lumière

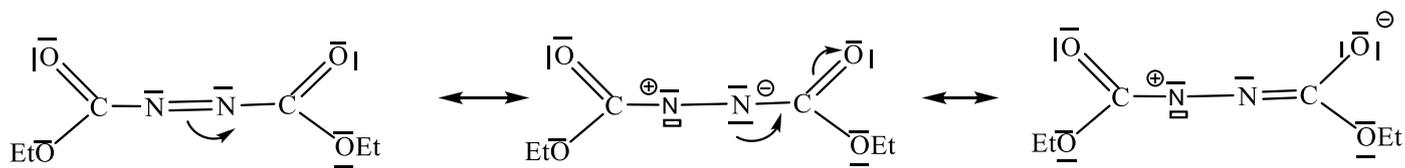
Unité qui se déduit de la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_D^{25} l c ; l = 1 \text{ dm en pratique}$$

Q32 . Par réaction acide base intramoléculaire on forme un zwitterion :

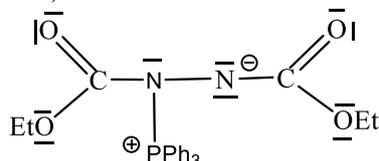


Q33. Rappel : un site électrophile doit présenter une lacune électronique dans au moins une forme mésomère



Azote électrophile

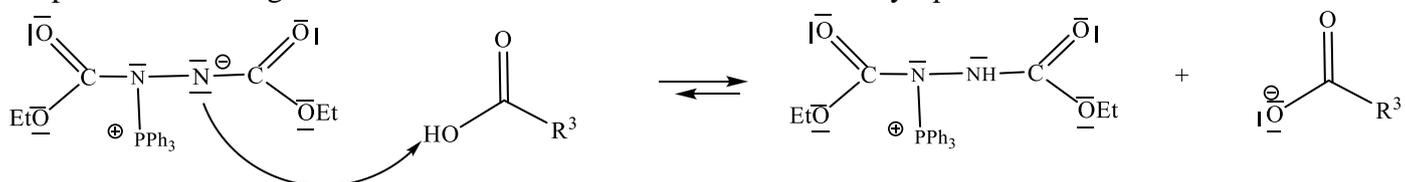
En présence de PPh_3 , espèce nucléophile, on forme le zwitterion suivant :



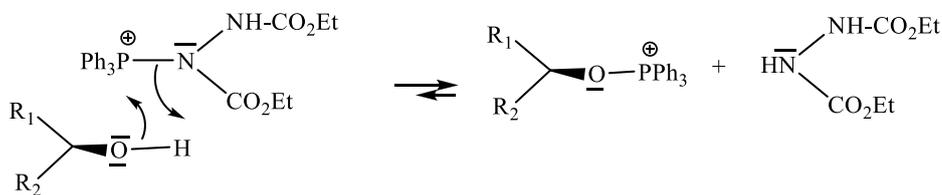
Q34. Mécanisme de la réaction

La forme zwitterionique faisant apparaître l'azote électrophile comporte un azote analogue à celui des amidures, bases fortes.

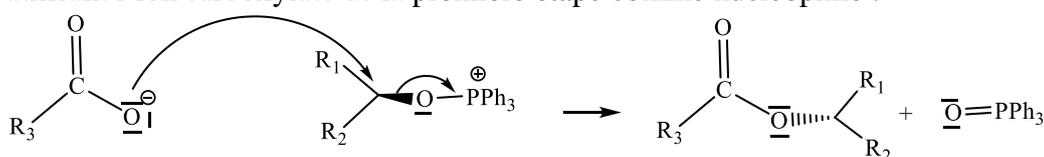
On peut alors envisager une réaction acide-base avec l'acide carboxylique :



Ensuite, on fait réagir le composé phosphoré avec l'alcool :



On procède enfin à une réaction de substitution selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ d'où l'inversion de configuration en utilisant l'ion carboxylate de la première étape comme nucléophile :

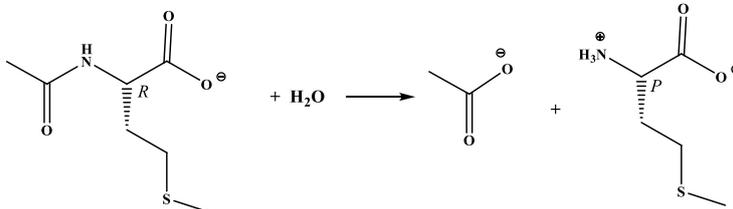


Q35. L'hydrolyse d'un amide conduit à l'acide carboxylique et à l'amine dont il est issu.

Pour un acide carboxylique, le pKa du couple $\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-$ est de l'ordre de 5 : à pH = 7, la forme prédominante est l'ion carboxylate RCOO^-

Pour une amine, le pKa du couple $\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2$ est de l'ordre de 9 – 10 : à pH = 7, la forme prédominante est l'ion ammonium.

Ainsi, en utilisant les espèces prédominantes dans le milieu, l'équation bilan peut s'écrire :



Q36. La RMN¹H ne distingue pas les énantiomères et l'intégration d'un signal est proportionnelle au nombre de protons qu'il décrit.

Ainsi à un instant t l'intégration du signal à 4,1 ppm est proportionnelle au nombre de protons H_R présents dans les deux énantiomères de la N-acétylméthionine présents dans le milieu à cet instant.

Sachant que seul l'énantiomère S réagit : on a

$$A_R = k ([S(t)] + C_0)$$

Par ailleurs, l'intégration du signal à 3,7 ppm est proportionnelle au nombre de protons H_P présent dans le produit d'hydrolyse issu uniquement de l'énantiomère S

$$A_P = k [P(t)] \quad \text{et} \quad C_0 = [S(t)] + [P(t)] \quad : \quad A_P = k (C_0 - [S(t)])$$

$$\text{On obtient alors : } \frac{A_R}{A_P} = \frac{[S(t)] + C_0}{C_0 - [S(t)]} \quad \text{ou} \quad C_0(A_R - A_P) = [S(t)](A_R + A_P)$$

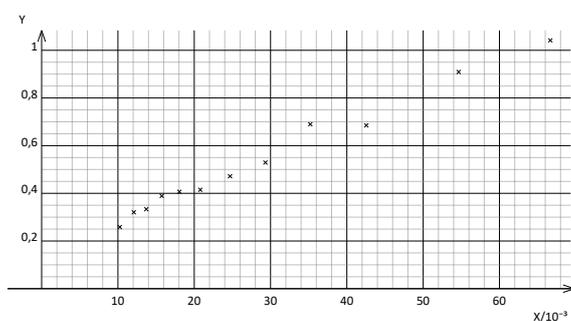
Ainsi à partir des spectres enregistrés toutes les heures, on détermine les valeurs de $[S(t)]$.

Etape suivante : on trace le graphe donnant les variations de $[S(t)]$ en fonction du temps et on détermine le coefficient directeur de la tangente à la courbe : on accède ainsi aux valeurs de la vitesse.

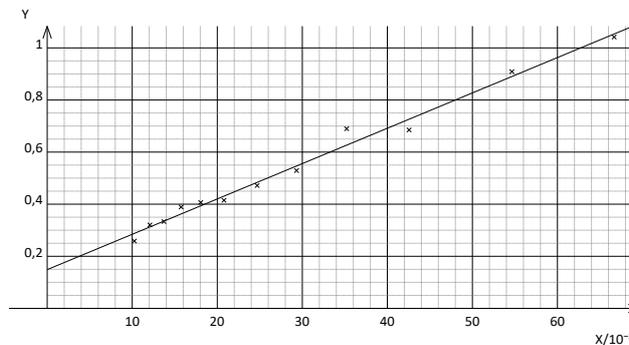
Q37. On suppose que la réaction d'hydrolyse suit le modèle de la catalyse enzymatique décrit dans le document 2.

A partir des valeurs indiquées dans le tableau 1, on trace le graphe donnant les variations de $1/v$ en fonction de $1/[S]$:

Courbe $1/v$ en fonction de $1/[S]$



Modélisation :



$$\text{Ecart-type sur } Y = 29,47 \cdot 10^{-3} \quad Y = aX + b$$

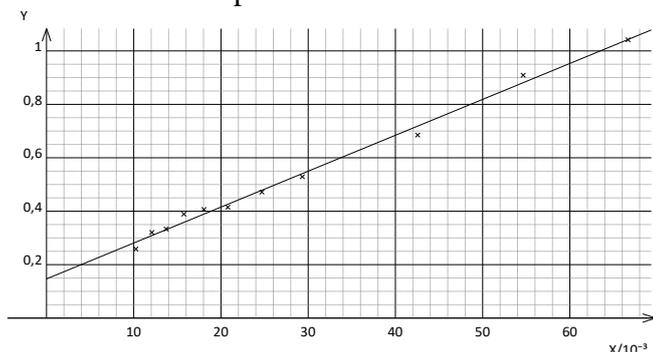
Intervalle de confiance à 95%

$$a = (13,6 \pm 1,1)$$

$$b = (149 \pm 37) \cdot 10^{-3}$$

Les points ne sont pas idéalement alignés , cependant l'écart modèle -expérience est correct .
On peut éventuellement considérer qu'il y a un point aberrant . Si on le retire , les valeurs des paramètres ne sont pas fondamentalement modifiées :

Modélisation – 1 point



Ecart-type sur $Y=21,81 \cdot 10^{-3}$
Intervalle de confiance à 95%
 $a=(13,4 \pm 0,8)$
 $b=(147 \pm 28)10^{-3}$

En conclusion , on peut valider le modèle et on en déduit

$$\begin{aligned} 1 / v_{\max} &= 0,149 \text{ soit } v_{\max} = 6,7 \text{ mmolL}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ K_M / v_{\max} &= 13,6 \text{ soit } K_M = 91,3 \text{ mmolL}^{-1} \end{aligned}$$

Q38. Cf TP . On cherche l'équipénombre , on place la cuve dans le polarimètre et on regarde de quel angle il faut tourner pour faire réapparaître l'équipénombre .

Q39. Lors du passage de la (-) menthone à la (+) isomenthone , seule la configuration d'un carbone stéréogène est modifiée : ce sont des stéréoisomères qui ne peuvent pas être images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont **des diastéréoisomères** .

Q40. Pour un mélange contenant les deux énantiomères , la loi de Biot conduit à

$$\alpha = [\alpha_-] l [C_-] + [\alpha_+] l [C_+]$$

Par ailleurs si on note C_0 la concentration initiale en menthone $C_0 = [C_-] + [C_+]$

On donne $[\alpha_-] = -29,6 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ mlg}^{-1}$ et $[\alpha_+] = +91,7 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ mlg}^{-1}$

Initialement seule la (-) menthone est introduite , on a 100 % de (-) menthone et
 $-10,3 = -29,6 \cdot 1 \cdot C_0$: $C_0 = 0,34 \text{ gml}^{-1}$

A l'état final , on peut écrire $4,4 = -29,6 \cdot 1 \cdot x C_0 + 91,7 \cdot 1 \cdot (1-x) \cdot C_0$ avec x : proportion de (-) menthone
D'où $x = 0,652$

A l'état final : 65 % de (-) menthone et 35 % de (+) isomenthone .

Q41. Pour la réaction considérée , on peut dresser le bilan de matière suivant :

Menthone \rightleftharpoons isomenthone



La vitesse de cette transformation s'exprime par définition selon : $v = \frac{dx}{dt}$

Par ailleurs les réaction directe et inverse étant supposés élémentaires , on a

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) - k_{-1}x \text{ ou } \boxed{\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = C_0 k_1}$$

Q38. L'état d'équilibre est caractérisé par une absence d'évolution , ce qui se traduit pas $(dx/dt)_{\text{équilibre}} = 0$

$$\text{Soit } \boxed{(k_1 + k_{-1})x_{\text{eq}} = C_0 k_1}$$

Q42. Pour $t > 1440$ s, la valeur de x n'évolue plus : les proportions calculées pour l'état final sont les proportions à l'équilibre, soit $x_{eq} = 0,652$ et par conséquent $k_1 / k_{-1} = 0,54$

Q43. La relation de la question Q37 peut se ré-écrire $\frac{dx}{dt} = k_1[\text{menthone}] - k_{-1}[\text{isomenthone}]$

. A l'équilibre : $k_1[\text{menthone}]_{eq} = k_{-1}[\text{isomenthone}]_{eq}$: $k_1 / k_{-1} = K$.

Ainsi $K^\circ (65^\circ) = 0,54$

On donne $K^\circ (111^\circ) = 1,38$

En intégrant la loi de Van't Hoff, on en déduit $\Delta_r H^\circ = 22,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.