

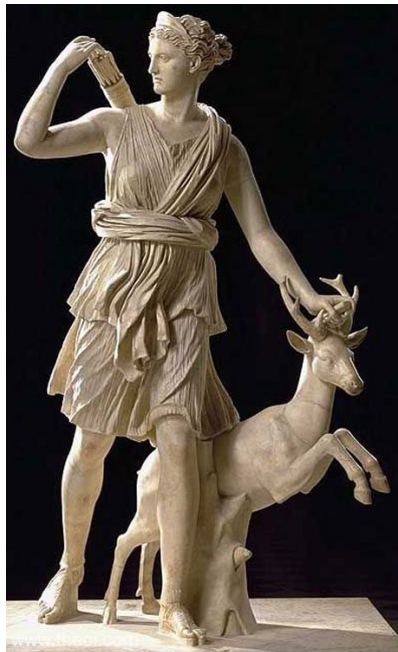


PCSI Lycée J.Dautet
2019-2020

Devoir
Surveillé n°
Jeudi 30 janvier 2020

4

Cinétique macroscopique



Corrigé

Partie Cinétique

Exercice 1 : oxydations de composés du soufre

Le soufre placé sous l'oxygène dans la classification périodique, est à l'état natif un solide jaune. Il se trouve souvent à l'état naturel sous forme de sulfures et de sulfates. Il est utilisé dans de nombreux processus industriels tels que la production d'acide sulfurique, de poudre à canon, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication d'engrais, de fongicides, d'allumettes...

PREMIÈRE PARTIE : LE DIOXYDE DE SOUFRE, UN GAZ POLLUANT

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

On étudie, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0 \text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_{2(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_{2(\text{aq})}$.

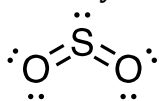
L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

- 1) Le numéro atomique de O est $Z = 8$. Représenter un schéma de Lewis de la molécule SO_2 .

O possède 6 électrons de valence.

S, situé sous O, en possède également 6.

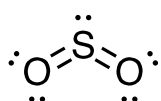
SO_2 : il y a 18 électrons soit 9 doublets à répartir :



la règle de l'octet est satisfaite pour O, pas pour S mais ce dernier est hypervalent.

- 2) Quelle est la géométrie de SO_2 d'après la méthode VSEPR ? On précisera la valeur de l'angle de liaison à l'aide d'une inégalité.

Au tour de S, la géométrie est celle d'un édifice de type AX₂E₀. C'est donc une géométrie coudée avec un angle inférieure à 120° à cause des répulsions plus fortes du doublet libre de S.

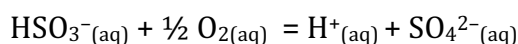


3) Quel est nombre d'oxydation de l'élément soufre dans la molécule SO_2 ?

O étant beaucoup plus électronégatif que S, le nombre d'oxydation d O est -liet donc le nombre d'oxydation de S est + IV.

La forme hydratée du dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ est souvent notée H_2SO_3 . À $\text{pH} = 5,0$ (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} . Cette réaction entraîne l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

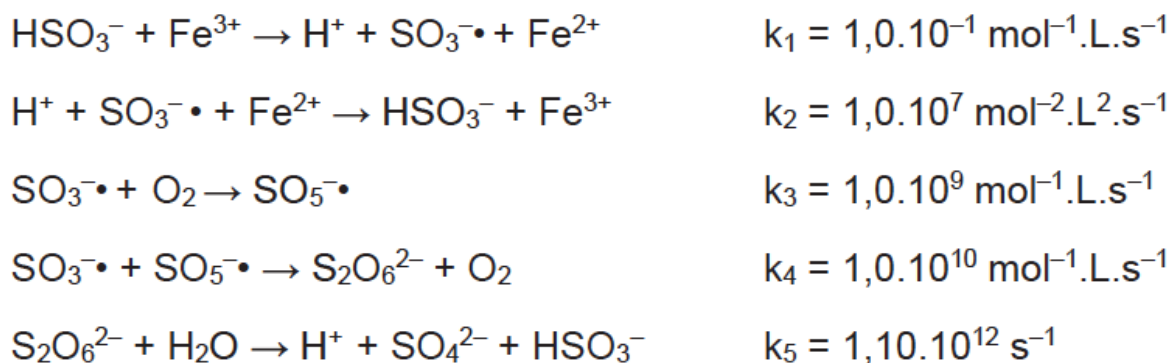
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe^{3+} selon l'équation :



(l'indice « aq » est omis dans la suite pour alléger les écritures).

Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à 25°C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O_2 .



Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

4) Pour la dernière étape, on signale que « *la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5* ». Expliquer ce que cela signifie et à quelle situation expérimentale cela correspond.

L'eau est le solvant et il est très majoritaire. C'est une situation analogue à une situation de dégénérescence de l'ordre : sa concentration élevée est incluse dans la constante de

vitesse.

5) Quel est le rôle des ions Fe^{3+} ? Justifier votre réponse.

Les ions Fe^{3+} catalysent la réaction : ils sont consommés dans la première réaction et sont reformés ensuite dans la seconde. Ils accélèrent visiblement la première étape.

6) Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $SO_5^{\bullet-}$.

Quand on examine les constantes de vitesse k_3 et k_4 , ce qui est possible parce qu'elles ont la même unité (on ne pourrait pas par exemple comparer k_4 et k_5), alors on remarque que $k_4 = 10 k_3$: $SO_5^{\bullet-}$ disparaît 10 fois plus vite qu'il n'est consommé, il ne s'accumule pas, il est réactif et on peut lui appliquer l'AEQS après le début de la réaction, appelé « période d'induction ». *Remarque* : 10, ce n'est pas un rapport quand même très élevé entre les 2 constantes de vitesse.

Cette approximation est aussi applicable à l'ion $S_2O_6^{2-}$ et aux 2 radicaux $SO_3^{\bullet-}$ et $SO_5^{\bullet-}$.

7) Exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[O_2]$, $[HSO_3^-]$, $[H^+]$, $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ et des constantes de vitesse :

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

Repérons les actes élémentaires qui tantôt forment, tantôt consomment les ions sulfate :

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

Appliquons l'AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[SO_5^{\bullet-}]}{dt} = 0 = k_3 \cdot [SO_3^{\bullet-}][O_2] - k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SO_3^{\bullet-}]}{dt} &= 0 \\ &= k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}] - k_2 \cdot [SO_3^{\bullet-}][Fe^{2+}][H^+] - k_3 \cdot [SO_3^{\bullet-}][O_2] - k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] \end{aligned}$$

$$\frac{d[S_2O_6^{2-}]}{dt} = 0 = k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] - k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

Effectuons l'AEQS globale :

$$0 = k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}] - k_2 \cdot [SO_3^{\bullet-}][Fe^{2+}][H^+] - k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] - k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

$$\text{Or : } k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] - k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

$$\text{Alors : } 0 = k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}] - k_2 \cdot [SO_3^{\bullet-}][Fe^{2+}][H^+] - 2 \cdot k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

Et de la première et de la troisième AEQS que l'on additionne :

AEQS :

$$0 = k_3 \cdot [SO_3^{\bullet-}][O_2] - k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] + k_4 \cdot [SO_3^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] - k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

$$0 = k_3 \cdot [SO_3^{\bullet-}][O_2] - k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

On en déduit que :

$$[SO_3^{\bullet-}] = \frac{k_5 [S_2O_6^{2-}]}{k_3 \cdot [O_2]}$$

Alors réutilisons l'AEQS globale :

$$0 = k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}] - k_2 \cdot \frac{k_5 [S_2O_6^{2-}]}{k_3 \cdot [O_2]} [Fe^{2+}][H^+] - 2 \cdot k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

On en déduit que :

$$[S_2O_6^{2-}] = \frac{k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}]}{k_2 \cdot \frac{k_5}{k_3 \cdot [O_2]} [Fe^{2+}][H^+] + 2 \cdot k_5}$$

D'où :

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_5 \cdot [S_2O_6^{2-}]$$

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}]}{\frac{k_2}{k_3 \cdot [O_2]} [Fe^{2+}][H^+] + 2}$$

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{k_2 [Fe^{2+}][H^+] + 2k_3 \cdot [O_2]}$$

D'après notre résultat, la vitesse « n'est pas un produit de fonctions monômes des concentrations » car il y a un dénominateur avec une somme donc la réaction n'a pas d'ordre courant.

8) La réaction admet un ordre courant ?

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{k_2[Fe^{2+}][H^+] + 2k_3 \cdot [O_2]}$$

Si on peut négliger la concentration des ions Fe^{2+} devant celle du dioxygène, alors on peut proposer :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{k_2[Fe^{2+}][H^+] + 2k_3 \cdot [O_2]}$$

$$v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{2k_3 \cdot [O_2]}$$

$$v = \frac{k_1 \cdot [HSO_3^-][Fe^{3+}]}{2}$$

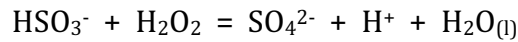
La vitesse de la réaction ne dépend plus de la concentration du dioxygène et la réaction dans ce cas admet un ordre : elle est d'ordre 2.

9) En négligeant la concentration en ion ferreux $[Fe^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous. Qu'en est-il de l'ordre courant de la réaction ?

O étant beaucoup plus électronégatif que S, le nombre d'oxydation d O est -II et donc le nombre d'oxydation de S est + IV.

DEUXIÈME PARTIE : L'EAU OXYGÉNÉE OXYDE LES IONS HYDROGÉNOSULFITE

L'équation de la réaction d'oxydation de l'anion hydrogénosulfite HSO_3^- par l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est :

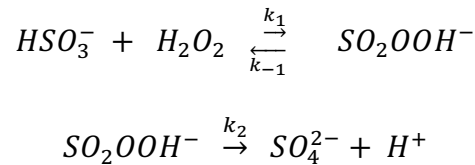


Lorsque la solution aqueuse est maintenue à $\text{pH} = 5,0$ et à 298 K , on observe expérimentalement que la réaction admet un ordre partiel égal à un par rapport à l'ion hydrogénosulfite et un ordre partiel égal à un par rapport à l'eau oxygénée. La constante de vitesse apparente vaut dans ces conditions $k_{app} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

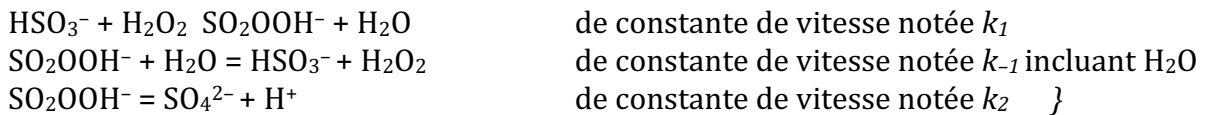
On considère une solution aqueuse maintenue à $\text{pH} = 5$ ($[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et contenant initialement : $[\text{HSO}_3^-]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10) Évaluer le temps au bout duquel 90% des ions hydrogénosulfite ont réagi.
Conclure.

En réalité, la vitesse de réaction dépend du pH de la solution. Le mécanisme suivant est proposé dans la littérature :



{qui peut être écrit ainsi si vous voulez



11) L'espèce SO_2OOH^- étant très réactive, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction définie par :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}$$

D'après le mécanisme réactionnel :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{SO}_2 \text{OOH}^-]$$

Or on nous indique que l'espèce SO_2OOH^- est très réactive, donc appliquons lui l'AEQS :

$$\frac{d[\text{SO}_2 \text{OOH}^-]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{-1} \cdot [\text{SO}_2 \text{OOH}^-] - k_2 \cdot [\text{SO}_2 \text{OOH}^-]$$

Alors :

$$[SO_2 OOH^-] = 0 = \frac{k_1 \cdot [HSO_3^-][H_2O_2]}{k_{-1} + k_2}$$

Et alors :

$$v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_2 \cdot [SO_2 OOH^-] = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot [HSO_3^-][H_2O_2]}{k_{-1} + k_2}$$

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot [HSO_3^-][H_2O_2]$$

12) En déduire une expression de k_{app} en fonction des données et de la concentration en ion H^+ . Le mécanisme est-il conforme aux résultats expérimentaux ?

Ce mécanisme est bien en accord avec les résultats expérimentaux et

$$k_{app} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Partie Chimie organique

Exercice 2 : autour de l'artémisinine

On trouve dans un article de J. Turconi et P. Mackiewicz (*Actualité Chimique*, 2018, 425, 39-47) une revue des développements récents de synthèses de l'artémisinine **1**. Cette molécule, identifiée comme antipaludique, a donné lieu à l'attribution du prix Nobel de Physiologie ou de Médecine 2015.

Ce sujet traite de quelques aspects relatifs aux propriétés et à une voie de synthèse de cette molécule.

L'artémisinine a la structure suivante :

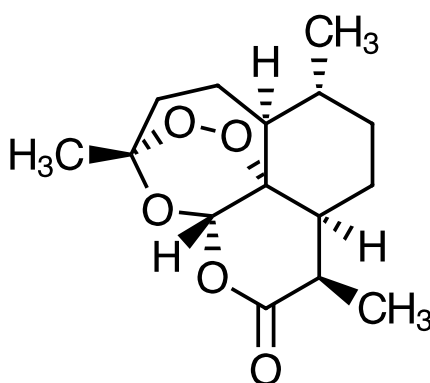
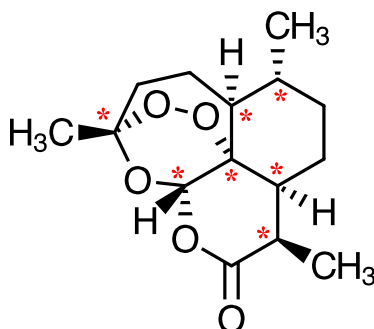


Figure 1 : molécule d'artémisinine 1

Partie I - Étude structurale

- 13) Indiquer le nombre d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'artémisinine, en les repérant avec un astérisque sur le document réponse. En déduire le nombre maximal de stéréoisomères de l'artémisinine (*pour information, ce nombre est très loin d'être atteint à cause des cycles présents, mais ce n'est pas du tout l'objet de la question*).

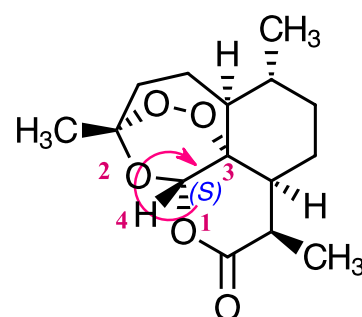
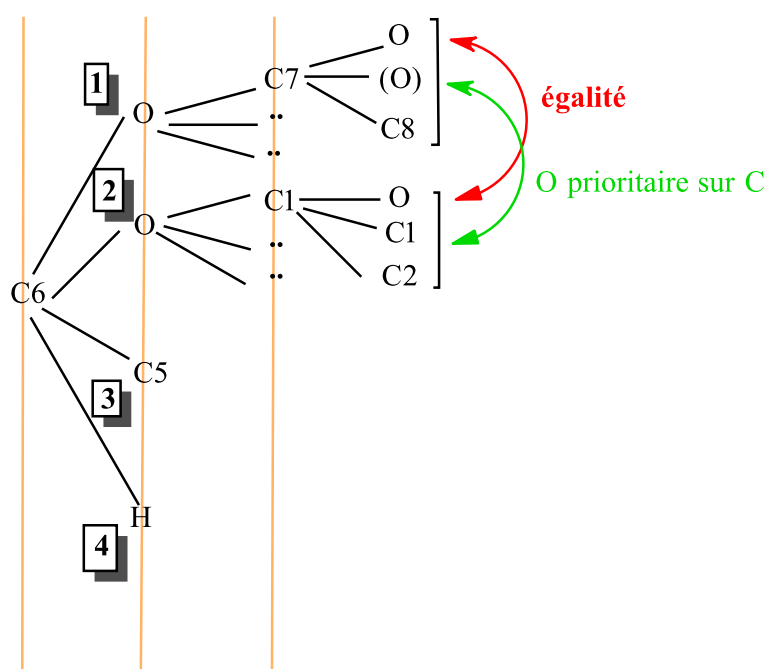
Il y a 7 atomes de carbone asymétriques donc au maximal $2^7 = 128$ stéréoisomères, soit l'artémisinine et 127 autres.



En fait comme il y a des cycles, des configurations sont impossibles pour certains atomes.

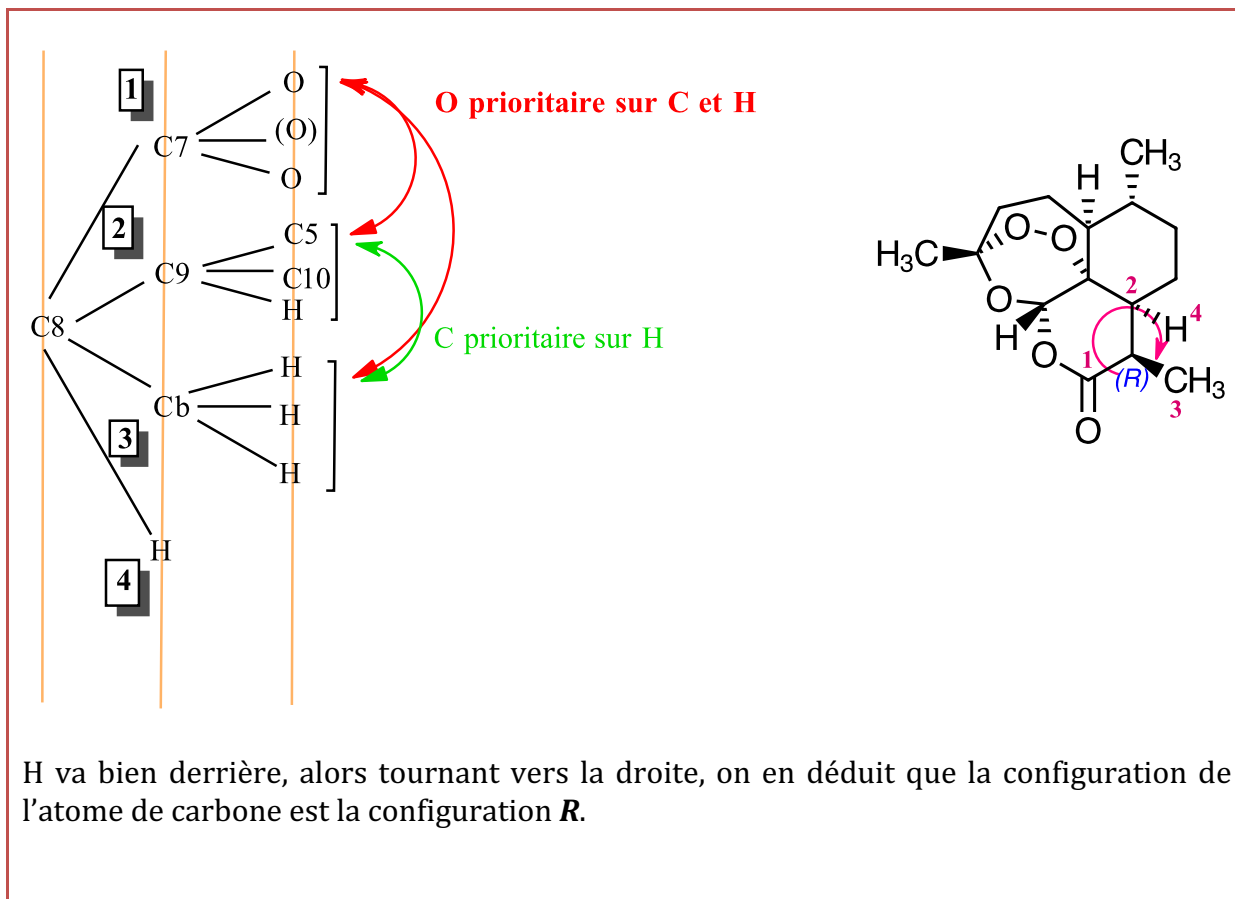
- 14) En utilisant la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog, préciser les descripteurs stéréochimiques *R* ou *S* des atomes de carbones liés au groupe peroxy ($-O-O-$) de l'artémisinine **1**. La réponse sera clairement justifiée en représentant un bel arbre de développement dans le document annexe. Vous repérerez les atomes en utilisant la numérotation imposée à partir du document réponse.

Commençons par l'atome de carbone n°6 :



Comme H vient devant, il faut inverser notre résultat aussi : l'atome 6 a donc la configuration **S**

Poursuivons par l'atome de carbone 8 :



Partie II - Hémissynthèse de l'artémisinine

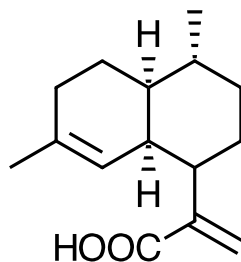


Figure 2 : molécule d'acide artémisinique

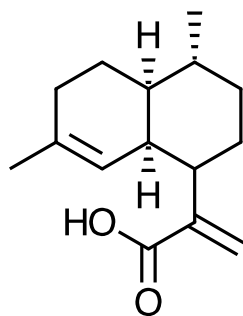
15) Identifier les 5 insaturations de l'acide artémisinique (sur le dessin de la molécule dans le document réponse par exemple).

Il y a **5 insaturations** :

2 cycles

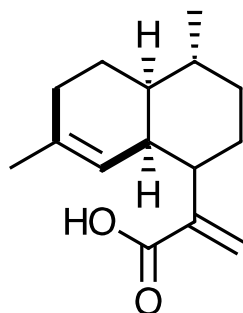
2 doubles liaisons C=C

1 double liaison C=O, que l'on ne voit pas parce que le groupe carboxyle n'est pas développé :



16) Préciser la configuration *Z/E* de la double liaison intracyclique.

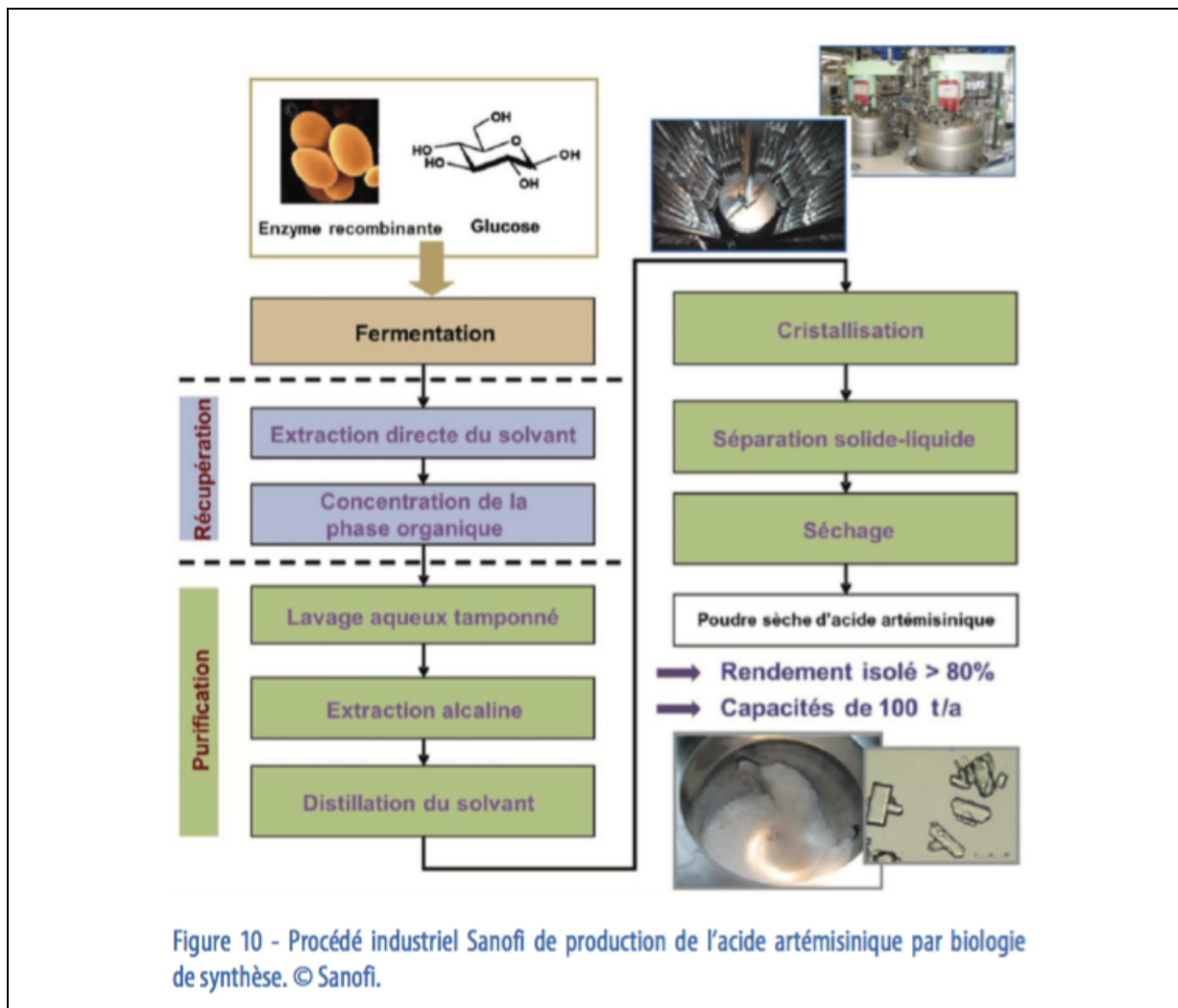
Les 2 groupes prioritaires d'après la règle de Cahn, Ingold et Prelog sont du même côté, c'est donc une double liaison qui a la configuration *Z* :



Par une approche originale d'hémisynthèse, le précurseur bio- synthétique acide artémisinique peut être produit par fermentation. Une fois obtenu, il est possible d'extraire l'acide artémisinique.

Le **document 6** précise les étapes d'extraction de l'acide artémisinique. Arrêtons-nous quelques questions sur ces étapes. Les réponses aux questions doivent être brèves.

Document 2



17) Avec quelle pièce de verrerie s'effectue une extraction ?

18) D'une manière générale, citer les propriétés d'un bon solvant d'extraction ?

19) Comment sèche-t-on une phase organique liquide ?

Exercice 3 : la catalyse asymétrique

Catalyse asymétrique

Si l'industrie pharmaceutique est régulièrement citée pour illustrer la nécessité de développer des synthèses énantiosélectives (en 2016, les ventes de médicaments énantio-purs devaient atteindre 150 milliards de dollars dans le monde, avec une croissance annuelle de 13%), les industries des polymères, des cosmétiques et de l'agrochimie sont également concernées.

Le monde vivant a toujours été une source d'inspiration pour les chimistes. Les enzymes, de part leurs remarquables efficacité et énantiosélectivité, sont des archétypes pour la catalyse asymétrique. Si les chimistes utilisent souvent des catalyseurs à base de métaux ou de complexes métalliques environ la moitié des enzymes connues ne contiennent pas d'élément métallique dans leur site actif.

I Catalyse asymétrique par des acides α -aminés ou organocatalyse asymétrique

Les acides α -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 ci-dessous, est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. Elle est caractérisée par un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25} = -86 \text{ } ^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

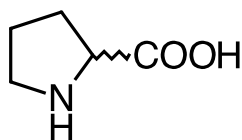
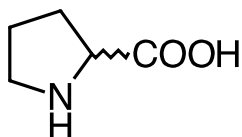


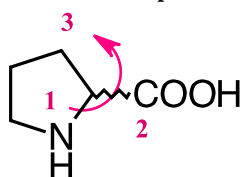
Figure 3 : représentation de la (*S*)-proline

20) Remplacer la liaison « zigzag » dans le document réponse afin que la molécule représentée soit bien l'énantiomère *S* de la proline. Pas de longs développements attendus, simplement le classement 1/2/3/4 précisé sur la molécule.

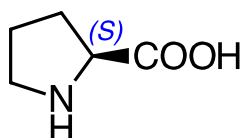
Le classement des 4 substituants reliés au seul atome de carbone asymétrique est :



Classons les substituants d'après la règle de Cahn, Ingold et Prelog :



Nous tournons dans le bon sens, vers la gauche, alors H doit aller derrière et donc le groupe COOH vient devant :



21) Indiquer la signification des signe, symboles, lettres et unités du pouvoir rotatoire spécifique.

température de la solution

déviaton dans le sens trigonométrique : substance lévogyre

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -86 \text{ }^{\circ} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$$

longueur d'onde la lumière utilisée : ici doublet D du sodium

parce que la concentration est exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

parce que la longueur du tube polarimétrique traversé par la lumière est exprimée en dm

22) Avec quel appareil mesure-t-on un pouvoir rotatoire ?

Ça se mesure grâce à un polarimètre de Laurent.

II 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 : l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions appelée « Amberlyst 15 dry » est une des méthodes étudiées.

L'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée ci-dessous :

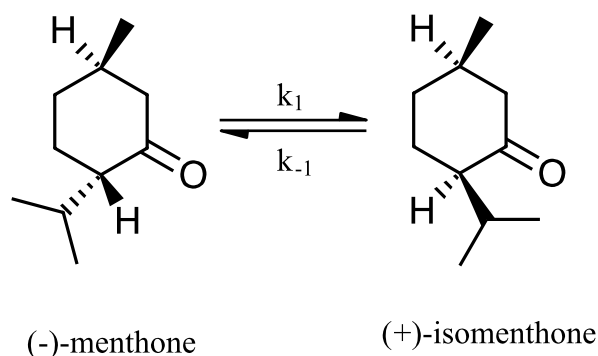


Figure 4 : équilibre d'isomérisation

Suivi cinétique de l'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone

On se propose d'étudier la réaction d'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone.

Les deux molécules étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

- Une masse m_0 de (-)-menthone ;
- 15 mL d'éthanol ;
- 100 mg d'Amberlyst solide, qui est une résine à la surface de laquelle a lieu la réaction.

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 1.

Tableau 1 : valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire α en fonction du temps

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

- 23) Nommer la relation d'isomérisation entre la (-)-menthone et la (+)-isomenthone : sont-elles énantiomères ou bien diastéréoisomères ? Commenter les valeurs de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

Les deux molécules ne diffèrent que par la configuration d'un atome de carbone asymétriques. Ce sont donc des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères :

La (-)-menthone et la (+)-isomenthone sont donc des diastéréoisomères.

Leurs pouvoirs rotatoires spécifiques n'ont absolument aucune relation entre eux, c'était prévisible car si 2 énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés, rien ne lie par contre les pouvoirs de deux diastéréoisomères : ni le signe, ni la valeur numérique.

On rappelle la **loi de Biot** :

$[\alpha]_{\lambda}^T$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance et il s'exprime en $^{\circ}.\text{mL}.\text{g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$.

Le pouvoir rotatoire est une grandeur additive : s'il y a en solution i substances optiquement actives alors :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c_i$$

24) Quelle est la concentration exprimée en mol.L^{-1} de la solution de menthone au moment où l'on déclenche le chronomètre à $t = 0$?

Initialement, il y a une concentration initiale de menthone dans 15 mL d'éthanol telle que ($1 \text{ dm} = 10 \text{ cm}$ / longueur du tube polarimétrique) :

$$-10,3 = (-29,6) \times 1 \times c_{0,\text{massique}}$$

la concentration de la menthone est $c_{0,\text{massique}} = 3,48 \cdot 10^{-1} \text{ g.mL}^{-1}$

Soit une concentration égale à :

$$c_0 = \frac{0,348}{15 \cdot 10^{-3}} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_0 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Initialement, il n'y a que de la menthone, donc :

A $t = 0$: il y a 100 % de menthone.

A l'état final, si on appelle x_e la fraction molaire de la menthone et le pouvoir rotatoire est constant (dès 1440 s) :

$$4,4 = (-29,6) \cdot 1 \cdot x_e \cdot c_{0,\text{massique}} + (91,7) \cdot 1 \cdot (1-x_e) \cdot c_{0,\text{massique}}$$

$$4,4 = (-29,6) \cdot 1 \cdot x_e \cdot 0,348 + (91,7) \cdot 1 \cdot (1-x_e) \cdot 0,348$$

$$4,4 = 0,348 \cdot [(-29,6) \cdot 1 \cdot x_e - 91,7 \cdot x_e + 91,7]$$

$x_e = 65,2$:

A l'équilibre, il y a 65 % de (-)-menthone et 35 % de (+)-isomenthone.

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

A la date t :

$$\frac{d[(+)]}{dt} = k_1 \cdot [(-)] - k_{-1} \cdot [(+)]$$

or : $[(+)] = x(t)$ et $[(-)] = C_0 - x(t)$

d'où : l'équation précédente peut s'écrire :

$$\frac{dx(t)}{dt} = k_1 \cdot (C_0 - x(t)) - k_{-1} \cdot (x(t))$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot x(t) + k_{-1} \cdot C_0$$

Posons $x = x(t)$:

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

27) Que devient cette équation différentielle lorsque l'état d'équilibre entre les deux isomères est atteint ?

Au bout d'un temps infini, les concentrations ne varient plus, alors :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\infty} = 0$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\infty} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot x_e + k_{-1} \cdot C_0 = 0$$

28) En déduire la valeur du rapport k_1/k_{-1} .

Au bout d'un temps infini, les concentrations ne varient plus, alors :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\infty} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot x_e + k_{-1} \cdot C_0 = 0$$

$$0 = -(k_1 + k_{-1}) \cdot x_e + k_{-1} \cdot C_0$$

$$0 = -\left(\frac{k_1}{k_{-1}} + 1\right) \cdot x_e + C_0$$

$$0 = -\left(\frac{k_1}{k_{-1}} + 1\right) \cdot x_e + C_0$$

Multiplions par la masse molaire M de la (-)-menthone :

$$0 = -\left(\frac{k_1}{k_{-1}} + 1\right) \cdot x_e \cdot M + C_0 \cdot M$$

$$0 = -\left(\frac{k_1}{k_{-1}} + 1\right) \cdot y_{iso} \cdot C_{0, \text{massique}} + C_{0, \text{massique}}$$

Application numérique :

$$\left(\frac{k_1}{k_{-1}} + 1\right) \cdot 0,35 \cdot 0,348 = 0,348$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \mathbf{1,85}$$

Données :

Numéros atomiques : H : 1 C : 6 O : 8

Pouvoirs rotatoires spécifiques :

$[\alpha]_D^{25}$ ($^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)

(-)-menthone	- 29,6
(+)-isomenthone	+ 91,7

Document annexe

NOM & Prénom :

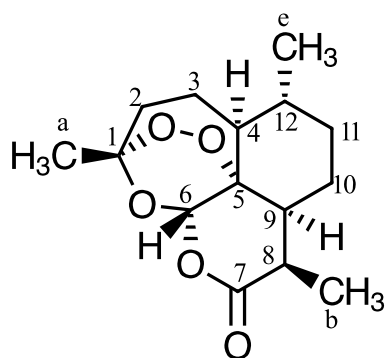


Figure 5 : molécule d'acide artémisinique

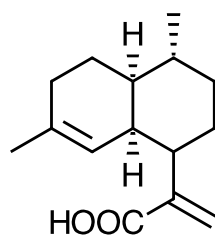
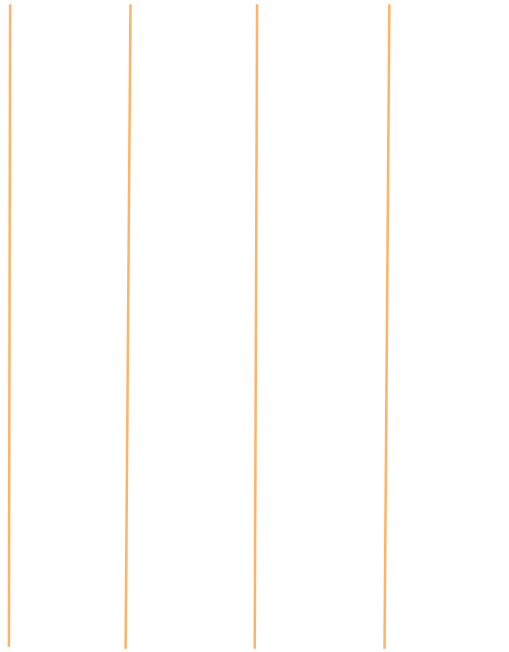


Figure 2 : molécule d'acide artémisinique