

Séquence 3

Cinétique et stéréochimie

Problématiques

La séquence 4 traite de deux parties de la chimie qui sont indépendantes l'une de l'autre. Il nous est donc apparu logique de bien séparer ces deux parties en deux chapitres où nous tenterons de répondre à deux problématiques bien distinctes :

- Comment décrire l'évolution d'un système chimique en fonction du temps et quels sont les paramètres susceptibles d'accélérer ou de retarder cette évolution ?
Ce chapitre traitera d'un domaine de la chimie connu sous le nom de cinétique chimique. Nous nous attarderons, en particulier, sur un de ces paramètres : il s'agit de la catalyse ou plutôt des différentes catalyses et des propriétés qui les caractérisent.
- Comment et pour quelle raison représenter dans l'espace des molécules organiques ?
Ce chapitre traitera d'un domaine de la chimie connu sous le nom de stéréochimie, c'est-à-dire de la représentation spatiale des molécules. Si l'on ne s'intéresse qu'aux formules développées des molécules organiques, il est impossible d'interpréter les propriétés que certaines d'entre elles peuvent posséder. Il faut donc rechercher leur configuration spatiale c'est-à-dire leur géométrie dans l'espace pour comprendre les notions que nous allons alors étudier : énantiométrie, diastéréoisométrie. Mais nous verrons aussi que la configuration spatiale d'une molécule n'est pas figée, qu'une molécule peut donc se déformer, ce qu'elle fait en permanence. Il est donc très important de bien comprendre la différence entre isomères et conformères.

Sommaire

1. Prérequis
2. Cinétique chimique
3. Stéréochimie
4. Pour clore la séquence

Prérequis

A

Prérequis pour la cinétique chimique

1. Calcul d'une quantité de matière (niveau 2^{de} et 1^{re} S)

Pour calculer une quantité de matière, il existe trois formules qu'il est possible d'utiliser suivant la nature du composé :

- La première formule peut s'appliquer pour n'importe quel composé et elle met en jeu sa masse m :

$$n = \frac{m}{M} \quad (M \text{ désigne la masse molaire moléculaire du composé})$$

- La deuxième formule ne peut s'appliquer qu'aux composés gazeux et elle met en jeu leur volume V :

$$n = \frac{V}{V_{\text{mol}}} \quad (V_{\text{mol}} \text{ désigne le volume molaire pris dans les conditions de l'expérience})$$

- La troisième formule ne peut s'appliquer qu'aux composés en solution et elle met en jeu leur concentration molaire C :

$$n = C \cdot V_{\text{sol}} \quad (V_{\text{sol}} \text{ désigne le volume de la solution exprimé en litres puisque une concentration molaire est donnée, généralement, en mol.L}^{-1})$$

Test 1

Quelle est la quantité de matière contenue dans 10 g de carbonate de calcium CaCO_3 ?

Test 2

Quelle est la quantité de matière contenue dans 10 L de méthane (gaz de ville) ?
En déduire la masse correspondante.

Test 3

Quelle est la quantité de matière de chlorure de sodium NaCl contenue dans 200 mL d'une solution dont la concentration est de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$? En déduire la masse de sel correspondante.

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$; $\text{Ca} = 40$; $\text{Cl} = 35,5$ et le volume molaire : 24 L.mol^{-1} .

2. Ajuster l'équation d'une réaction (niveau 4^e et 1^{re} S)

Vous savez que le nombre d'atomes de chaque élément se conserve lors d'une réaction chimique ; c'est la façon moderne d'énoncer la loi de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »

Ajuster l'équation d'une réaction, c'est traduire cette loi en plaçant devant la formule chimique des réactifs et des produits des coefficients stœchiométriques.

On sait aussi que, pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, il faut utiliser une méthode particulière qui consiste à combiner deux demi-équations de telle sorte que les électrons s'éliminent.

Pour écrire la demi-équation d'un couple redox, il faut respecter les règles suivantes :

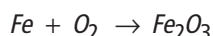
- Vérifier qu'il y a, dans les deux membres, autant d'atomes de l'élément autre que l'oxygène ou l'hydrogène.
- Si on a plus d'oxygène dans un membre que dans l'autre, on rétablit l'équilibre en ajoutant des molécules d'eau H_2O .
- Si on a plus d'hydrogène dans un membre que dans l'autre, on rétablit l'équilibre en ajoutant des ions H^+ .
- Pour rétablir l'égalité des charges, on ajoute dans le membre qui contient trop de charges positives par rapport à l'autre autant d'électrons que nécessaire.

On peut améliorer l'écriture de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux (solvant : eau) en tenant compte de l'acidité ou de la basicité du milieu dans lequel elle se déroule :

- si c'est en milieu acide, il faut transformer les ions H^+ en ions H_3O^+ ,
- si c'est en milieu basique, il faut ajouter autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+ pour les transformer en molécules d'eau.

Test 4

Ajuster l'équation de la réaction chimique suivante.



Test 5

Écrire les demi-équations correspondant aux couples : Cu^{2+} / Cu , NO_3^- / NO ainsi que l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre le cuivre et les ions nitrate.

3. Dresser le tableau d'avancement d'une réaction (niveau 1^{re} S)

Lors d'une réaction chimique, les réactifs interagissent pour former des produits. Pour calculer le nombre de moles des réactifs qui a disparu, ou le nombre de moles des produits qui s'est formé, on utilise l'avancement de la réaction que l'on note X .

Pour dresser le tableau d'avancement de la réaction, on considère, en général, trois étapes : l'avancement nul, l'avancement quelconque et l'avancement maximal.

Sur la ligne qui correspond à l'avancement nul, on note sous chaque participant le nombre de moles initialement présent. Le plus souvent, ce nombre de moles est nul pour les produits mais il peut en être autrement.

Sur la ligne qui correspond à l'avancement quelconque, on note sous chaque participant le nombre de moles que l'on détermine de la façon suivante : pour les réactifs, il s'agit du nombre de moles initial auquel on soustrait l'avancement X multiplié par le coefficient stœchiométrique et, pour les produits, il s'agit du nombre de moles initial auquel on ajoute l'avancement X multiplié par le coefficient stœchiométrique.

Pour remplir la ligne qui correspond à l'avancement maximal, on doit résoudre les équations qui correspondent à ce qui a été écrit pour chaque réactif à la ligne précédente soit : $n(A) - a.X_{\max} = 0$.

Il y a bien sûr autant d'équations que de réactifs. On obtient ainsi plusieurs valeurs pour $X_{\max}$; mais il ne faut conserver que la plus petite d'entre elles, ce qui traduit le fait que lorsqu'un des réactifs vient à manquer, la réaction cesse même s'il reste beaucoup de tous les autres.

On dit du réactif qui vient, le premier à manquer, qu'il est en défaut ou qu'il s'agit du réactif limitant.

Test 6

On fait réagir 10 g de propane sur 96 L de dioxygène.

- Calculer le nombre de moles initial des deux réactifs.
- Écrire l'équation de la réaction sachant qu'il se produit une combustion complète, c'est-à-dire qu'il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction et préciser quel est le réactif limitant (ou en défaut).

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : $H = 1$; $C = 12$; $O = 16$ et le volume molaire : 24 L.mol^{-1} .

Test 7

- 1 Écrire l'équation qui correspond à la combustion complète du butane.
- 2 Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.
- 3 On réalise la combustion complète d'un kilogramme de butane : quel volume minimum de dioxygène nécessite cette combustion ?

- 4 Quelles masses de dioxyde de carbone et d'eau liquide obtient-on alors ?

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$ et le volume molaire : 24 L.mol^{-1} .



Prérequis pour la stéréochimie

1. La structure électronique des atomes et le tableau de la classification périodique (niveau 2^{de})

En fonction de l'énergie qu'ils possèdent, les électrons d'un atome viennent se placer sur une couche électronique K, L, M... Ces couches correspondent au nombre quantique principal n qui permet de savoir quel est le nombre maximum d'électrons qui peuvent venir s'y placer grâce à la formule :

$$\text{nombre maximum d'électrons sur la couche} = 2.n^2$$

Quand une couche électronique contient le nombre maximum d'électrons qu'elle peut renfermer, on dit qu'elle est saturée.

Ainsi, sur la couche K, qui correspond à $n = 1$, on peut placer au maximum : $2 \times 1^2 = 2$ électrons. Les deux éléments, l'hydrogène et l'hélium, possèdent respectivement 1 et 2 électrons qui viennent se placer sur cette couche K ; ils figurent sur la première ligne du tableau de la classification périodique.

De même, sur la couche L, qui correspond à $n = 2$, on peut placer au maximum : $2 \times 2^2 = 8$ électrons. Les huit éléments, du bore au néon, possèdent de 3 à 10 électrons, qui viennent se placer d'abord sur la couche K, ensuite sur la couche L ; ils figurent sur la deuxième ligne du tableau de la classification périodique.

Ensuite vient la couche M, qui correspond à $n = 3$, et sur laquelle on peut placer au maximum :

$$2 \times 3^2 = 18 \text{ électrons.}$$

En fait, **tout se passe comme si elle se saturait à 8 électrons** comme la couche L (voir la remarque, page suivante). C'est la **règle de l'octet** qui dit qu'un atome n'a atteint sa stabilité maximale que lorsque sa deuxième ou sa troisième couche renferme 8 électrons. Pour atteindre sa stabilité maximale, c'est-à-dire pour saturer sa couche électronique externe avec **2 électrons pour la couche K** ou avec **8 électrons pour les couches L ou M**, un atome a deux solutions : soit établir des liaisons de covalence avec d'autres atomes, soit devenir un ion.

Remarque

(hors programme au niveau de la terminale) Sur le tableau de la classification périodique, la troisième ligne ne comporte (comme la seconde) que huit éléments, du sodium à l'argon, et il faut arriver à la ligne suivante pour voir apparaître une série de 18 éléments. Pour comprendre le tableau de la classification périodique, il faut savoir que les couches se divisent elles-mêmes en sous-couches : chaque sous-couche correspond à un niveau d'énergie différent pour les électrons qui viennent s'y placer. La couche K ne comporte qu'une sous-couche 1s. La couche L comporte deux sous-couches : 2s et 2p et la couche M en comporte trois : 3s, 3p et 3d. Comme la couche 4s de la couche N correspond à un niveau d'énergie inférieur à celui de la couche 3d, l'atome qui possède 19 électrons (le potassium) commencera donc à remplir la couche 4s avant de remplir la couche 3d.

Test 8

Donner la structure électronique et la place dans la classification périodique des atomes suivants : azote ($Z = 7$), oxygène ($Z = 8$), sodium ($Z = 11$) et soufre ($Z = 16$).

Donner les ions monoatomiques stables correspondants.

2. La liaison de covalence (niveau 2^{de})

Deux atomes créent une liaison de covalence lorsqu'ils mettent en commun un doublet d'électrons. Le plus souvent, pour former le doublet de liaison, chaque atome apporte un électron célibataire de sa couche électronique externe. Mais il peut aussi se faire qu'un atome qui comporte une case vide (c'est-à-dire un emplacement de la couche où pourrait se trouver un doublet d'électrons et où il n'y en a aucun) se fixe sur un doublet d'électrons que possède la couche externe d'un autre atome ; c'est souvent le cas pour l'ion H^+ qui possède une case vide sur sa couche K. Il peut venir se fixer sur un doublet libre de la couche externe d'un autre atome. Par exemple, dans la molécule d'ammoniac NH_3 , l'azote possède un doublet libre sur la couche L ; l'ion H^+ viendra s'y fixer, pour donner l'ion ammonium NH_4^+ . Dans les deux cas, on remarque que l'atome d'azote N est entouré de 4 doublets, donc 8 électrons : il obéit alors à la règle de l'octet.

Il faut donc bien comprendre qu'une fois que le doublet électronique a été mis en commun par les deux atomes, il appartient à la fois à l'un et à l'autre des deux atomes. Ainsi, dans la molécule d'eau H_2O , l'atome d'oxygène met en commun ses deux électrons célibataires avec les électrons célibataires de deux atomes d'hydrogène et, à partir de là, les atomes d'hydrogène possèdent chacun deux électrons, donc leur couche K est saturée, et l'atome d'oxygène en possède huit, donc sa couche L est aussi saturée.

Si l'on ne considère que les liaisons de covalence où chaque atome fournit un électron, chacun d'eux pourra donner autant de liaisons de covalence qu'il possède d'électrons célibataires. On peut ainsi prévoir combien de liaisons peuvent donner certains atomes, en particulier ceux que l'on retrouve le plus souvent dans les molé-

cules de la chimie organique. Ainsi, l'atome d'hydrogène ne donnera qu'une seule liaison, l'atome d'oxygène en donnera deux et l'atome d'azote trois.

Test 9

Combien de liaisons l'atome de carbone ($Z=6$) doit-il former pour obéir à la règle de l'octet ?

3. La formule développée des molécules (niveau 2^{de})

On écrit la formule brute d'une molécule lorsqu'on donne le nom et le nombre des atomes qui la constituent, par exemple H_2O ou C_2H_6O . Dans le premier cas, l'écriture de la formule brute suffit pour caractériser le corps pur à qui elle correspond, il s'agit de l'eau. Mais, dans le deuxième cas, plusieurs corps purs peuvent correspondre à cette formule brute et c'est pour cela qu'en général l'écriture de la formule brute ne suffit pas pour caractériser un corps pur et que l'on ne peut associer le nom d'un corps pur qu'à une formule développée.

Il convient de rappeler que deux corps purs qui ont la même formule brute, mais des formules développées différentes, sont appelés des isomères.

Écrire la formule développée d'une molécule, c'est rechercher les différentes liaisons de covalence qui unissent entre eux tous les atomes qui la constituent.

Prenons le cas simple de l'eau : l'atome d'oxygène possède deux électrons célibataires qu'il va unir aux deux électrons célibataires des deux atomes d'hydrogène, ce qui nous donne pour formule développée : $H - O - H$.

Cette écriture amène une remarque très importante : en effet, dans la formule développée, nous avons écrit les symboles des trois atomes sur une même ligne, alors que dans la molécule d'eau ces trois atomes forment un triangle. Il n'y a là pourtant aucune erreur de notre part, car une formule développée ne prétend pas donner la configuration spatiale d'une molécule. Nous verrons plus loin que c'est le rôle des formules de Cram.

La plupart du temps, en chimie organique, on utilise des formules semi-développées. Comme l'atome d'hydrogène ne peut donner qu'une seule liaison, on n'écrit plus les tirets qui symbolisent la liaison d'un atome d'hydrogène avec un autre atome. Ainsi la formule semi-développée du propane s'écrit : $CH_3 - CH_2 - CH_3$ et celle de l'éthanol : $CH_3 - CH_2 - OH$.

Test 10

Donner la formule développée des molécules qui ont pour formule brute : C_3H_8 , C_3H_6 et C_3H_4 . On recherchera s'il existe des isomères possibles, les trois carbones formant une chaîne non cyclique.

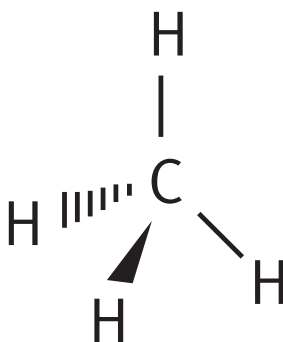
4. La représentation de Cram du méthane (niveau 1^{re} S)

Pour étudier la géométrie de la molécule de méthane, on doit donc pouvoir représenter sur une feuille de papier (soit en deux dimensions) la structure dans l'espace (soit en trois dimensions) de cette molécule.

On adopte alors la représentation de Cram :

- une liaison qui appartient au plan de la feuille de papier est représentée par un trait plein : _____,
- une liaison qui se trouve en avant du plan de la feuille de papier est représentée par un triangle plein : ,
- une liaison qui se trouve en arrière du plan de la feuille de papier est représentée par un trait en pointillés : '|||

Comme la molécule de méthane possède une structure tétraédrique dans laquelle les angles entre les liaisons C – H sont tous égaux à 109°, on devra dessiner la représentation de Cram ainsi :



Test 11

Donner la formule de Cram du dichlorométhane. Expliquez pourquoi, si les quatre liaisons du carbone étaient dans un même plan, il existerait deux isomères du dichlorométhane, alors qu'avec un carbone tétraédrique il n'existe, en réalité, qu'un seul dichlorométhane.



Cinétique chimique



Objectifs d'apprentissage

- ▶ Savoir qu'il existe des réactions qui se font instantanément alors que d'autres mettent un certain temps pour se réaliser.
- ▶ Savoir que la durée d'une réaction chimique lente dépend de nombreux paramètres expérimentaux que l'on nomme les facteurs cinétiques.
- ▶ Savoir qu'on peut suivre expérimentalement l'évolution d'une quantité de matière d'un réactif ou d'un produit, au cours du temps, et déterminer ainsi le temps de demi-réaction.
- ▶ Savoir qu'il est possible de diminuer la durée d'une réaction chimique lente en utilisant un catalyseur.
- ▶ Savoir qu'il existe plusieurs types de catalyses : homogène, hétérogène et enzymatique.



Pour débiter

1. Exemples de trois réactions dont un des réactifs est une solution de permanganate de potassium

Quand on verse, goutte à goutte, une solution de permanganate de potassium (qui est de couleur violette) dans une solution acidifiée de sulfate de fer (II), la décoloration est si rapide que, dès que la goutte tombe dans le verre à pied, elle a déjà perdu sa couleur violette.

Quand on verse, goutte à goutte, la même solution de permanganate de potassium dans une solution acidifiée d'acide oxalique (de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), la décoloration ne se fait pas spontanément : la couleur violette disparaît progressivement au cours du temps.

Quand on observe une bouteille qui a contenu une solution concentrée de permanganate de potassium pendant toute une année scolaire, on peut constater que la paroi est recouverte d'un dépôt brun de dioxyde de manganèse : il provient de la réduction des ions permanganate par l'eau de la solution. Il faut bien remarquer que, si la solution ne reste que quelques jours dans la bouteille, on n'observe pas ce dépôt brun.

Activité 1



- 1 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide.
- 2 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les couples $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide.
- 3 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ en milieu basique.
- 4 Qu'est-ce qui différencie ces trois réactions chimiques ? Sur quel paramètre expérimental pourrait-t-on jouer pour voir si cette différence persiste quand on le fait varier ?

2. Étude quantitative de l'hydrolyse de l'éthylène glycol

En présence d'un grand excès d'eau et en conservant constants la température et le pH du milieu réactionnel, on obtient lors de l'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène en éthylène glycol les résultats suivants :

Date (en min)	0	2	4	6	8	10	12
Quantité d'oxyde d'éthylène (en mol)	0,1	0,089	0,078	0,067	0,056	0,045	0,034

Activité 2



- 1 Rechercher les formules de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène glycol et écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse.
- 2 Définir la durée de la réaction d'hydrolyse, en la supposant quantitative. Comment obtenir la valeur de cette durée, de la façon la plus précise ?



Pour apprendre

1. Réactions lentes ou rapides. Durée d'une réaction chimique

Une réaction qui est si rapide qu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact est dite **instantanée**.

Une réaction qui peut durer de quelques secondes à quelques heures est dite **lente**.

Une réaction dont on ne peut apprécier l'évolution, même au bout de plusieurs jours, est dite **infiniment lente**. On dit aussi en parlant d'un tel système chimique qu'il est cinétiquement inerte.



La notion de durée d'une réaction chimique n'a vraiment de sens que pour les réactions que l'on a qualifiées de lentes. En effet, pour les réactions instantanées, comme pour les réactions infiniment lentes, pour des raisons opposées mais facilement compréhensibles, savoir combien de temps il faut exactement pour que les réactifs interagissent ne présente pas beaucoup d'intérêt pour les chimistes.

La durée d'une réaction lente correspond à l'intervalle de temps pendant lequel l'avancement varie de $X = 0$ à sa valeur finale.

Pour les réactions quantitatives (ou totales), la valeur finale de l'avancement est égal à la valeur maximale $X_{\max}$. Mais il faut savoir que toutes les réactions chimiques ne sont pas quantitatives (voir la séquence 5), et qu'alors la réaction peut s'achever pour une valeur finale de l'avancement inférieure à $X_{\max}$.

2. Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction

Nous avons déjà dit que l'on nomme facteurs cinétiques l'ensemble des paramètres expérimentaux susceptibles d'accélérer ou de retarder l'évolution d'un système chimique en fonction du temps. Nous allons, dans ce paragraphe, nous intéresser principalement à deux d'entre eux : la concentration initiale des réactifs et la température.

a) Influence de la concentration des réactifs sur la durée d'une réaction

Pour savoir quelle est l'influence de la concentration des réactifs sur la durée d'une réaction lente, nous procéderons à deux séries de mesures. Dans un premier temps, nous ferons varier la concentration initiale d'un des réactifs et nous conserverons celle de l'autre constante, et, dans un second temps, nous inverse-rons les rôles joués par les deux réactifs.

L'ion thiosulfate peut intervenir dans deux couples d'oxydoréduction : $S_2O_3^{2-} / S$ et $SO_2 / S_2O_3^{2-}$.

Activité 3



- 1 Écrire les demi-équations correspondantes et préciser, dans chacune d'elles, quel est l'oxydant et quel est le réducteur.
- 2 En déduire l'équation de la réaction que peut donner l'ion thiosulfate lorsqu'il se trouve en milieu très acide.

Lorsqu'une même espèce chimique joue à la fois le rôle du réducteur et de l'oxydant, lors d'une réaction, on dit qu'elle **se dismute**. La réaction s'appelle alors **une dismutation**.

Lors de cette dismutation, le soufre solide qui apparaît trouble la solution qui, au départ, était incolore. Celle-ci devient, au fil du temps, de plus en plus opaque. On utilise cette propriété de la manière suivante : on place un des deux réactifs dans un bécher sous lequel on glisse une feuille de papier sur laquelle on a dessiné un motif (une croix, par exemple). On verse ensuite le deuxième réactif et, dans le même temps, on déclenche le chronomètre. On l'arrête lorsque le motif n'est plus visible.

Il faut bien remarquer que, lors de ces expériences, on ne mesure pas la durée puisque, lorsque la solution devient suffisamment opaque pour qu'on ne voie plus le motif, l'avancement n'a certainement pas atteint sa valeur maximale. Il en est cependant assez proche pour que l'on puisse admettre que l'intervalle de temps Δt que l'on mesure ainsi soit assimilable à la durée de la réaction, à trois conditions cependant :

1. que l'on fasse toutes les expériences dans le même bécher,
2. que le volume total de liquide versé dans le bécher reste toujours le même,
3. que, pour chaque série de mesures, la quantité de soufre qui se formerait lorsque l'avancement maximal serait atteint reste la même quel que soit le mélange réalisé.

On utilise, pour toutes les expériences, une solution de sulfate de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. En mélangeant différents volumes de ces deux solutions, et en ajoutant de l'eau, on peut obtenir des concentrations initiales d'un des réactifs variables, tout en conservant constant le volume total du milieu réactionnel.

Activité 4 La première série de mesures



Lors de cette première série de mesures, on verse la solution de thiosulfate et l'eau dans le bécher, et on déclenche le chronomètre lorsqu'on verse les 5 mL de solution d'acide chlorhydrique.

- 1 Compléter le tableau ci-dessous en calculant les concentrations initiales en ions thiosulfate et en ions hydronium.
- 2 Montrer que, dans tous les cas, il se forme la même quantité de soufre lorsque l'avancement de la réaction a atteint sa valeur maximale.

Dans le cas où la concentration initiale en ions hydronium reste constante, comment varie l'intervalle de temps Δt en fonction de la concentration initiale en ions thiosulfate ?

- 3 Comment la concentration initiale en ions thiosulfate influence-t-elle sur la durée de cette réaction ?

Volume de thiosulfate (en mL)	60	50	40	35	30
Volume d'eau (en mL)	0	10	20	25	30
Volume d'acide chlorhydrique (en mL)	5	5	5	5	5
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ (en mol.L^{-1})					
$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ (en mol.L^{-1})					
Δt (en s)	50	60	75	90	100

Activité 5 La deuxième série de mesures



Lors de cette deuxième de mesures, on verse la solution d'acide chlorhydrique et l'eau dans le bécher, et on déclenche le chronomètre lorsqu'on verse les 25 mL de solution de thiosulfate de sodium.

- 1 Compléter le tableau ci-dessous en calculant les concentrations initiales en ions thiosulfate et en ions hydronium.
- 2 Montrer que, dans tous les cas, il se forme la même quantité de soufre lorsque l'avancement de la réaction a atteint sa valeur maximale.
- 3 Dans le cas où la concentration initiale en ions thiosulfate reste constante, comment varie l'intervalle de temps Δt en fonction de la concentration initiale en ions hydronium ?
- 4 Comment la concentration initiale en ions hydronium influe-t-elle sur la durée de cette réaction ?

Volume de thiosulfate (en mL)	25	25	25	25	25
Volume d'eau (en mL)	30	25	20	10	0
Volume d'acide chlorhydrique (en mL)	10	15	20	30	40
$[S_2O_3^{2-}]_0$ (en $mol.L^{-1}$)					
$[H_3O^+]_0$ (en $mol.L^{-1}$)					
Δt (en s)	120	105	90	80	70

On peut tirer une conclusion sur l'influence de la concentration initiale des réactifs sur la durée de la réaction de dismutation du thiosulfate. Que ce soit en faisant varier la concentration initiale de l'ion thiosulfate ou celle de l'ion hydronium, on parvient à la même constatation :

Plus la concentration initiale des réactifs est grande et plus la durée de la réaction est courte.

Dans la grande majorité des réactions chimiques, la conclusion que nous venons de tirer de ces expériences reste valable.

b) Influence de la température sur la durée d'une réaction

Pour savoir quelle est l'influence de la température sur la durée d'une réaction lente, nous procéderons à deux séries de mesures. Dans un premier temps, nous ferons l'expérience à température ambiante et, dans un second temps, nous refe-

rons la même expérience à une température inférieure d'une dizaine de degrés à la température ambiante.

Les chlorures de certains alcanes s'hydrolysent facilement pour donner les alcools tertiaires correspondants : le groupement hydroxyle vient alors prendre la place de l'atome de chlore. C'est, par exemple, le cas pour le 2-chloro-2-méthylpropane $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{Cl}) - \text{CH}_3$ qui donnera le 2-méthylpropan-2-ol $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

Activité 6



Écrire l'équation de cette réaction sachant qu'il se forme, en même temps que l'alcool tertiaire, de l'acide chlorhydrique.

On sait qu'en solution aqueuse, ce sont les ions qui conduisent le courant électrique. La résistance R et la conductance $G = 1 / R$ d'une solution dépendent donc de la nature des ions (car tous les ions ne transportent pas le courant de la même façon) et surtout de leur concentration. Plus il y a d'ions d'une espèce donnée dans une solution aqueuse et plus la conductance de cette solution augmente puisque la résistance diminue.

On utilise cette méthode que l'on nomme conductimétrie pour connaître la durée de cette réaction lente ; en effet, les réactifs (le chloroalcane et l'eau) ne conduisent pas le courant électrique, l'alcool tertiaire non plus, mais au cours de la réaction, il se forme des ions hydronium et des ions chlorure qui, en solution aqueuse, le conduisent très bien. **La conductance G du milieu réactionnel est ainsi proportionnelle à la concentration C de l'acide chlorhydrique qui se forme.**

Le dispositif expérimental se compose d'un grand béccher que l'on pose sur un agitateur magnétique dont on règle la vitesse pour que le barreau aimanté ne tourne pas trop vite. Il ne faudra plus toucher à ce réglage pendant tout le temps que dureront les mesures. On plonge dans le béccher la cellule conductimétrique que l'on relie au conductimètre. Là encore, il est important de conserver toujours le même positionnement de la cellule dans le béccher.

On commence par mesurer la conductance d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Il convient de préciser que toutes les solutions aqueuses utilisées lors de ces expériences sont réalisées avec de l'eau « bidistillée », dont la conductance est pratiquement nulle.

On place donc 200 mL de la solution d'acide chlorhydrique dans le béccher et on mesure la conductance G de cette solution. On lit, sur le conductimètre : $G = 61,2 \text{ mS}$.

Activité 7



Puisque la conductance G est proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique, on peut écrire que : $C = K.G$. Calculer la valeur de la constante K et préciser son unité.

On a préparé 100 mL d'une solution en versant 5 mL de 2-chloro-2-méthylpropane (qui est un liquide de densité 0,85) dans de la propanone (ou acétone). On a choisi la propanone comme solvant, car elle est miscible à l'eau, mais sans action sur les chloroalcanes.

Activité 8



Calculer la quantité de matière de 2-chloro-2-méthylpropane contenue dans 5 mL de la solution ainsi préparée.

On donne les masses atomiques en g.mol^{-1} : $C = 12$, $H = 1$ et $Cl = 35,5$.

On place maintenant 200 mL d'eau, à la température ambiante, dans le bécher et, dans le même temps, on verse 5 mL de la solution de 2-chloro-2-méthylpropane dans la propanone, et on déclenche le chronomètre. Toutes les 30 secondes, on lit la conductance G du milieu réactionnel et on obtient les résultats ci-dessous :

Temps (en s)	0	30	60	90	120	150	180	240	300	360	420	480
Conductance (en mS)	0	15,7	30,7	45,4	55,2	61,2	65,0	66,9	67,8	68,1	68,1	68,1
C (10^{-3} mol.L $^{-1}$)												
$\eta_{[R-OH]}$ (10^{-3} mol)												

Activité 9



Déduire de ce tableau de résultats la concentration C en acide chlorhydrique à chaque date et reporter les valeurs dans la ligne du tableau.

- 1 Dresser le tableau d'avancement de la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane et en déduire la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
- 2 Établir la relation entre la quantité de matière en alcool tertiaire formé et la concentration en acide chlorhydrique.
- 3 Calculer le nombre de moles d'alcool tertiaire formé à chaque date $\eta_{[R-OH]}$ et reporter les valeurs dans la ligne du tableau.
- 4 Tracer une courbe en portant en abscisses les dates et en ordonnées le nombre de moles d'alcool tertiaire formé.
- 5 En discutant sur la précision de votre résultat, estimer la durée de la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane, à la température ambiante.

On recommence l'expérience en prenant 200 mL d'eau que l'on a sortie du réfrigérateur de telle sorte qu'ils se trouvent à une dizaine de degrés au-dessous de la température ambiante.

Rapidement, on verse 5 mL de la solution de 2-chloro-2-méthylpropane dans la propanone et, dans le même temps, on déclenche le chronomètre. Toutes les minutes, on lit la conductance G du milieu réactionnel et on obtient les résultats ci-dessous :

Temps (en min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Conductance (en mS)	0	8,3	15,3	22,7	29,4	35,9	41,7	46,9	51,8	55,2	58,0	60,1
$\eta_{[R-OH]}$ (10 ⁻³ mol)												
Temps (en min)	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Conductance (en mS)	61,3	62,3	63,2	64,1	64,7	65,3	66,0	66,3	66,6	66,9	66,9	66,9
$\eta_{[R-OH]}$ (10 ⁻³ mol)												

Activité 10



- En utilisant toujours la même valeur pour la constante K, calculer le nombre de moles d'alcool tertiaire formé à chaque date et reporter les valeurs dans la ligne du tableau.
- Tracer une courbe en portant en abscisses les dates et en ordonnées le nombre de moles d'alcool tertiaire formé.
- Quelles sont les principales critiques que l'on peut faire sur le mode expérimental adopté pour cette deuxième expérience ?
- Peut-on quand même estimer la durée de la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane, à une température inférieure à la température ambiante ? En tirer une conclusion valable sur le rôle joué par la température sur la durée de cette hydrolyse.

Pour la grande majorité des réactions chimiques, la conclusion que nous venons de tirer de ces expériences reste valable.

Plus la température du milieu réactionnel est élevée et plus la durée de la réaction est courte.

c) Un autre facteur cinétique

En dehors des deux facteurs cinétiques que nous avons vus dans les deux premiers paragraphes, il en est un qui est général pour toutes les réactions qui se font en phase liquide : c'est l'agitation du milieu réactionnel. Il est facile de constater que lorsqu'on ajoute un sucre dans une boisson chaude, il se dissout beaucoup plus vite quand on agite le liquide avec une cuillère que lorsqu'on ne fait rien.

Ce qui est vrai pour la dissolution du sucre dans un liquide est aussi vrai pour les réactions chimiques. Nous n'en avons pas parlé, dans le premier paragraphe, mais si l'on agite le mélange des solutions de thiosulfate de sodium et d'acide chlorhydrique, il faudra le faire exactement de la même façon, à chaque fois, sinon on peut fausser nettement les résultats obtenus.

Dans le deuxième paragraphe, le mode expérimental prévoyait de régler l'agitateur sur une faible vitesse de rotation, qui devait rester la même pendant toute la durée des mesures.

d) Temps de demi-réaction

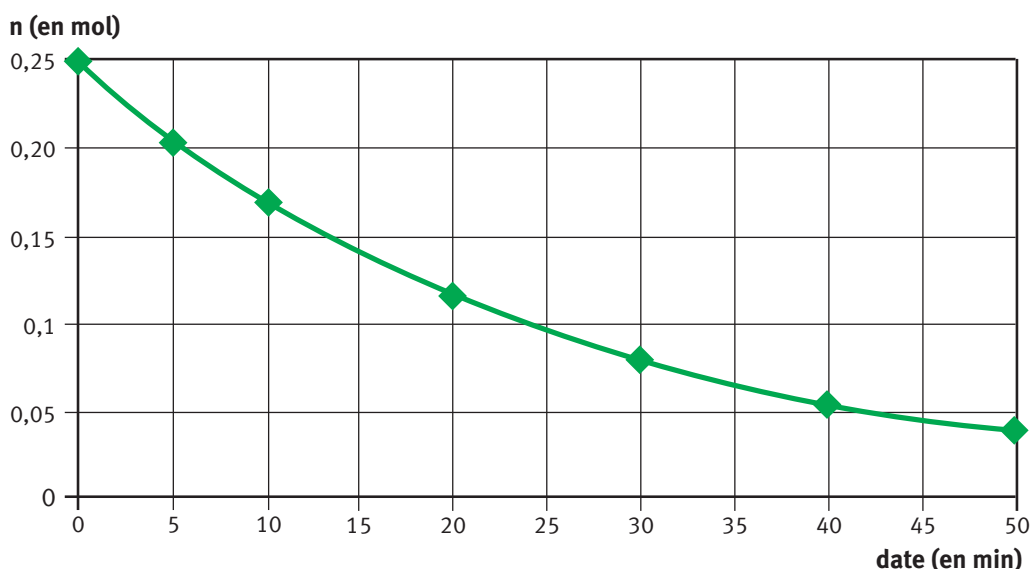
Pour comparer la durée de deux réactions lentes, il n'est pas nécessaire de les conduire jusqu'à leur terme. En effet, on peut se contenter de déterminer, pour chacune d'elles, **le temps de demi-réaction, c'est-à-dire l'intervalle de temps nécessaire pour que l'avancement varie de $X = 0$ à la moitié de sa valeur finale (pour les réactions quantitatives, la moitié de sa valeur maximale).**

Pour la grande majorité des réactions chimiques, plus le temps de demi-réaction est court et moins la durée de la réaction est longue.

Activité 11



- 1 Écrire l'équation de la réaction qui transforme le pentaoxyde de diazote N_2O_5 en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène.
- 2 Dans des conditions expérimentales déterminées, la courbe ci-dessous représente la variation de la quantité de pentaoxyde de diazote en fonction du temps. Déterminer le temps de demi-réaction, en supposant que la transformation du pentaoxyde de diazote est quantitative.



3. Catalyses homogène, hétérogène et enzymatique

La catalyse est un facteur cinétique mais il est tellement particulier qu'on a pensé qu'il devait faire l'objet d'un chapitre particulier. Il faut bien retenir qu'un catalyseur ne constitue qu'un facteur cinétique : il peut donc servir pour diminuer la durée d'une réaction chimique, mais, en aucun cas, il n'est capable de déclencher une réaction qui n'est pas possible du point de vue de la thermodynamique.

Pour qu'une réaction chimique puisse avoir lieu, il faut, à l'échelle microscopique, que les molécules trouvent suffisamment d'énergie pour casser certaines liaisons, si bien que, dans un état dit de transition, l'énergie du milieu réactionnel doit devenir bien supérieure à ce qu'elle était au départ. La réaction n'est thermodynamiquement possible que si ce passage par l'état de transition peut avoir lieu.

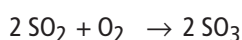
La présence d'un catalyseur va permettre au milieu réactionnel d'atteindre plus facilement cet état de transition et donc de diminuer la durée de la réaction.

On définit, en général, un catalyseur comme une espèce chimique qui, par son intervention, aide une réaction à se faire plus rapidement mais qui n'apparaît pas dans l'équation de réaction finale.

Comme l'indique le titre du chapitre, il n'existe pas une seule catalyse : on en distingue trois qui se différencient nettement les uns des autres par leurs propriétés. C'est ce que nous allons découvrir dans les paragraphes suivants.

a) La catalyse homogène

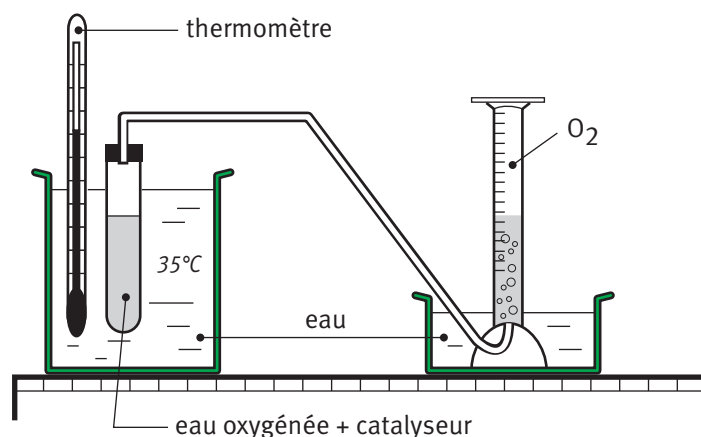
On parle de catalyse homogène lorsque le catalyseur et les réactifs constituent une seule phase. C'est la catalyse qui intéresse le plus souvent les solutions, mais on la rencontre aussi lors de réactions qui se déroulent en phase gazeuse. Par exemple, les oxydes d'azote NO et NO₂ catalysent la réaction :



Dans cette réaction, tous les participants sont des gaz et constituent donc une seule phase.

Pour découvrir quels sont les caractères généraux de la catalyse homogène, nous allons étudier la décomposition de l'eau oxygénée, en présence d'ions fer (II). Dans cette réaction, tous les participants se trouvent en phase aqueuse.

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée est très lente, si on conserve ce produit à une température assez basse et à l'abri de la lumière. Mais si l'on ajoute des ions fer (II) dans de l'eau oxygénée, sa décomposition devient relativement rapide. On se propose de suivre cette réaction en mesurant le volume de dioxygène qui se dégage au cours du temps. Pour cela, on réalise le montage représenté ci-dessous :



On verse dans le tube à essais 2 mL d'eau oxygénée à 110 volumes. Il faut impérativement travailler avec des gants et des lunettes car, à cette concentration, l'eau oxygénée peut être dangereuse. On place ce tube quelques instants dans le bain-marie à 35 °C.

Une solution d'eau oxygénée est dite à « n » volumes, si un litre de cette solution peut libérer « n » litres de dioxygène, dans des conditions où la température est de 0 °C et la pression de 1 atm ; une mole de dioxygène occupe alors un volume de 22,4 L.



Lors de la première expérience, on prélève **1 mL** de la solution de sulfate de fer (II), que l'on verse dans un autre tube à essais et auquel on ajoute **7 mL** d'eau distillée. On place ce tube quelques instants dans le bain-marie à 35 °C.

La température est un facteur cinétique important, il faut donc qu'elle ne varie pas et qu'elle reste égale à 35 °C pendant toutes la durée des mesures.

Quand vous aurez attendu suffisamment pour que le contenu des deux tubes à essais soit à la bonne température, vous devez verser le sulfate de fer dans l'eau oxygénée, reboucher le tube le plus rapidement possible et attendre l'apparition de la première bulle gazeuse dans l'éprouvette graduée. Vous déclencherez le chronomètre lorsque cette première bulle atteindra le sommet de l'éprouvette. Ensuite, toutes les minutes et pendant 20 minutes, vous relèverez le volume de dioxygène qu'il suffit de lire sur les graduations de l'éprouvette.

Remarque

Le catalyseur est obtenu en versant, dans 200 mL d'eau, 20 mL d'acide sulfurique technique, puis 80 g de sulfate de fer (II), 7 H₂O. On agite jusqu'à dissolution complète. On obtient une solution de couleur vert pâle.

Après l'ajout du catalyseur, très rapidement, on observe que le contenu du tube qui contient le milieu réactionnel change de couleur : il était pratiquement incolore et il prend très vite une teinte jaune orangé.

Lors de la deuxième expérience, on prélève **5 mL** de la solution de sulfate de fer (II), que l'on verse dans un autre tube à essais et auxquels on ajoute **3 mL** d'eau distillée.

On obtient les résultats suivants :

Date (en min)	Volume de dioxygène (en mL) Expérience 1	Volume de dioxygène (en mL) Expérience 2
0	0	0
1	15	24
2	29	46
3	42	66
4	54	84
5	65	101
6	75	117
7	84,5	132
8	93,5	146
9	102	159
10	110	171
11	117,5	182
12	124,5	192
13	131	201
14	137	209
15	142,5	216
16	147,5	220
17	152	220
18	156	220
19	159,5	220
20	162,5	220

Activité 12



L'eau oxygénée intervient dans deux couples rédox : H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 . Écrire les deux demi-équations qui font intervenir l'eau oxygénée et en déduire l'équation de sa réaction de décomposition.

Remarque

Nous avons déjà vu dans l'activité 3 que lorsqu'une même espèce chimique joue à la fois, le rôle du réducteur et de l'oxydant, lors d'une réaction, on dit qu'elle se dismute. La réaction s'appelle alors une dismutation.

Activité 13



Quelle observation expérimentale permet d'affirmer que l'eau oxygénée transforme, presque instantanément, les ions fer (II) en ions fer (III) ? Écrire l'équation de cette réaction qui se produit en milieu acide.

Les ions fer (III) peuvent, à leur tour, réagir sur l'eau oxygénée pour redonner des ions fer (II). Cette réaction n'est pas instantanée mais elle est beaucoup plus rapide que la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

Activité 14



Écrire l'équation de la réaction des ions fer (III) sur l'eau oxygénée, qui se produit toujours en milieu acide. Ajouter ensuite les deux équations qui mettent en jeu l'eau oxygénée et les deux ions du fer. Quelle équation retrouve-t-on alors ?

Lorsqu'on additionne les deux réactions successives de l'eau oxygénée sur les ions fer (II) et fer (III), on retrouve l'équation de dismutation. On a pu ainsi remplacer une réaction très lente par deux réactions : une presque instantanée et l'autre lente, mais, malgré tout, beaucoup plus rapide que la réaction de dismutation elle-même.

On retrouve, sur cet exemple, une des propriétés caractéristiques de la catalyse homogène : *le catalyseur participe à la réaction, mais il n'apparaît cependant pas dans l'équation finale.*

Activité 15



- 1 Quelle quantité de dioxygène (en moles) peut-on théoriquement obtenir à partir de 2 mL d'eau oxygénée à 110 volumes ?
- 2 Dans les conditions où l'on a manipulé, le volume molaire est de $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quel aurait dû être le volume maximal de dioxygène recueilli dans l'éprouvette ?
- 3 En dehors de mauvaises manipulations, quelle explication pouvez-vous apporter pour justifier la différence entre le volume théorique et le volume expérimental ?

Activité 16



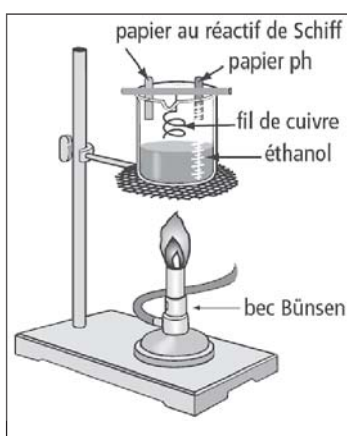
- 1 Dresser le tableau d'avancement de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée : quelle relation peut-on écrire entre l'avancement X et le nombre de moles de dioxygène libéré ?
- 2 Tracer sur un même graphique, pour les deux expériences, la variation de l'avancement en fonction du temps pour $0 \leq t \leq 20 \text{ min}$.
- 3 En admettant que c'est l'avancement final obtenu lors de l'expérience 2 qui est le bon, trouver graphiquement le temps de demi-réaction correspondant à chaque expérience.

Il est facile de voir, sur cet exemple, que lorsqu'on utilise 5 mL de catalyseur au lieu d'un, la réaction de dismutation de l'eau oxygénée se fait plus rapidement. Ce résultat se généralise : **la quantité de catalyseur est un facteur cinétique important lors d'une catalyse homogène.**

b) La catalyse hétérogène

On parle de catalyse hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur ne se trouvent pas dans la même phase. Par exemple, ce qui est fréquent, les réactifs sont des gaz et le catalyseur, un solide.

Pour mémoire, on peut rappeler l'expérience de la lampe sans flamme où les réactifs éthanol et dioxygène sont gazeux et le catalyseur est un tortillon de cuivre porté au rouge. (Voir la séquence 6 de 1^oS, l'oxydation des alcools.)



Évidemment, même lorsqu'on le chauffe, l'éthanol ne s'oxyde pas en présence d'air pour donner l'éthanal. En fait, cette réaction est extrêmement lente.

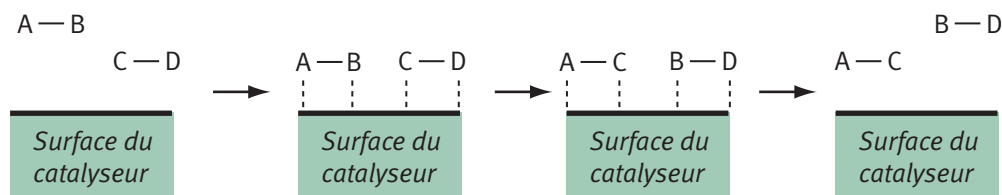
Par contre si on rapproche un fil de cuivre, les vapeurs d'éthanol vont entrer en contact avec la surface du fil de cuivre et c'est à la surface du métal que la réaction entre l'éthanol et le dioxygène de l'air va avoir lieu. Comme l'éthanal s'oxyde également facilement, on va obtenir finalement de l'acide éthanoïque qui va teinter le papier pH.

On peut aussi accélérer la décomposition de l'eau oxygénée, étudiée dans le paragraphe précédent, en y plongeant une lame de platine ou même du sable ; il s'agit aussi de catalyse hétérogène puisque le réactif est en phase liquide et le catalyseur en phase solide.

Comme pour la catalyse homogène, le catalyseur aide la réaction à se faire plus rapidement et il n'apparaît pas dans l'équation finale, mais, par contre, **ce n'est pas la quantité de catalyseur qui va compter mais la surface disponible.** Comme, souvent, les catalyseurs coûtent cher (platine, par exemple), on va donc s'efforcer, pour une masse donnée, d'en tirer la plus grande surface possible. On utilise des grilles à petites mailles, des mousses, des poudres dispersées...

En fait, ce qui est important, c'est l'état de surface du catalyseur, car les réactifs vont venir se fixer à la surface du catalyseur : on dit que le catalyseur **adsorbe** les réactifs. C'est alors que certaines liaisons des molécules de réactifs vont se casser et les morceaux vont se réarranger différemment pour donner de nouvelles molécules qui pourront alors se détacher de la surface du catalyseur. On dit alors que les produits sont **désorbés**.

Schématiquement, on peut avoir le mécanisme suivant :



Mais le catalyseur peut aussi fixer des molécules qui n'ont rien à voir avec les réactifs (on les appelle des poisons du catalyseur). Il faudra donc soigneusement éviter d'introduire ces molécules en même temps que les réactifs.

Par exemple, on utilise le fer comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac : $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, mais si, en même temps que le diazote, on introduit du dioxyde de carbone, les molécules CO_2 peuvent être adsorbées par le fer et elles resteront fixées, ce qui modifie son état de surface et à la longue peut annuler son effet catalytique.

Même si l'on prend bien soin d'éliminer tous les poisons possibles du catalyseur, son état de surface s'abîme au cours du temps : on dit qu'il vieillit. Quand l'état de surface est trop détérioré, le catalyseur ne peut plus adsorber les réactifs. Il faut donc le changer, mais comme il coûte, en général, très cher, on ne le jette pas, on trouve des moyens pour le régénérer.

c) La catalyse enzymatique

Les enzymes sont des protéines qui jouent le rôle de catalyseurs biologiques. Leurs propriétés sont telles qu'on est obligé de les placer, à part, à côté des catalyseurs chimiques, même si ces enzymes sont parfois capables de catalyser les mêmes réactions. Par exemple, la catalase est une enzyme qui catalyse la décomposition de l'eau oxygénée : on peut le vérifier en se piquant le doigt et en faisant tomber une goutte de sang dans un récipient qui contient de l'eau oxygénée. Elle se met à « bouillir », instantanément, car elle dégage du dioxygène mais comme elle le dégage très rapidement et que la réaction de dismutation est exothermique, la température croît très vite.

Les trois grandes propriétés qui différencient les enzymes des catalyseurs chimiques sont les suivantes :

- Elles possèdent une beaucoup plus **grande efficacité** : par exemple, l'uréase qui catalyse la décomposition de l'urée divise par un facteur de 10^{14} la durée de la réaction par rapport à une catalyse acide, à la même température.
- Elles ne peuvent « travailler » que dans des **conditions de température et de pH bien déterminées** ; si l'on essaie de leur en imposer d'autres, on les « tue » et elles n'ont donc plus d'action catalytique.
- Elles sont extrêmement **spécifiques** : une enzyme est « programmée » pour agir sur une molécule et lui faire subir une réaction particulière : par exemple, l'amylase salivaire (ou pytaline) va transformer l'amidon en sucres lors d'une réaction d'hydrolyse. Elle réussit à faire cela assez vite, à la température ambiante, ce qu'un catalyseur chimique aurait bien du mal à réaliser, mais elle ne sait rien faire d'autre !

Activité 17



Rechercher sur Internet comment produire de l'éthanol (alcool) à partir d'amidon de blé ou de maïs. Dans quel domaine utilise-t-on l'éthanol ainsi formé ?



Pour conclure

1. Fiche de synthèse

Il existe des réactions instantanées, des réactions lentes et des réactions infiniment lentes : la cinétique chimique s'intéresse aux réactions lentes et cherche à connaître leur durée en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsque la concentration des réactifs est plus grande.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsque la température du milieu réactionnel est plus élevée.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsqu'on agite le milieu réactionnel.

La catalyse est un facteur cinétique particulier. Un catalyseur diminue la durée d'une réaction lente. Il peut intervenir lors des différentes étapes de cette réaction, mais il n'apparaît pas dans l'équation finale.

Il existe trois types de catalyse : pour la catalyse homogène, le facteur cinétique important est la quantité de catalyseur.

Pour la catalyse hétérogène, c'est l'état de surface du catalyseur (solide) qui est le facteur cinétique important.

Les catalyseurs, lors de la catalyse enzymatique, sont beaucoup plus efficaces que ceux des deux catalyses précédentes. Mais, ils ont une action très spécifique et ils ne peuvent opérer que dans des conditions expérimentales très particulières.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1

Durée d'une réaction

- 1 Écrire l'équation qui correspond à la réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure sachant qu'elle met en jeu les couples : $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et I_2 / I^- .
- 2 On verse dans un bécher de 250 mL que l'on a placé sur un agitateur magnétique 16 mL d'eau distillée, 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} et 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute 4 mL d'eau oxygénée à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, à la date $t = 0$.
Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.

- 3 En dosant par une solution de thiosulfate des prélèvements faits sur le mélange initial, on peut déterminer la concentration en diiode que contiendrait le volume initial de ce mélange à différentes dates. On obtient les résultats ci-après :

Date (en min)	0	2	5	8	12	15	20	25	30	40	50
Concentration en diiode (en mol.L ⁻¹)	0	1,8	3,1	3,9	4,7	5,1	5,7	6,1	6,4	6,6	6,6

Compléter ce tableau en calculant le nombre de moles de diiode qui serait présent dans le volume initial du mélange réactionnel, aux différentes dates, et tracer la courbe qui représente la quantité de diiode qui serait présente dans le mélange réactionnel initial, en fonction de la date.

Remarque

On utilise le conditionnel, puisqu'en réalisant différents prélèvements pour réaliser les dosages, le volume du mélange réactionnel ne reste pas constant. Mais on peut faire ces calculs car les dosages nous donnent la concentration en diiode qui sera la même quel que soit le volume de solution.

- 4 Dans les conditions de l'expérience, quelle est la durée de la réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure ? On pourra discuter de la précision du résultat obtenu. Dans les conditions de l'expérience, évaluer le temps de demi-réaction.

Exercice 2 Cuisine et haute montagne

Quand on s'élève, la pression atmosphérique p varie avec l'altitude h suivant la relation :

$$\log\left[\frac{p(h)}{p(0)}\right] = 5,26 \cdot \log(1 - 2,26 \cdot 10^{-2} \cdot h) \text{ (avec } h \text{ en km et } p \text{ en Pa)}$$

et la température d'ébullition de l'eau T_e varie avec la pression atmosphérique suivant la relation :

$$\log p = 10,957 - \frac{2220}{T_e} \text{ (avec } p \text{ en Pa et } T_e \text{ en K)}$$

On admet que le temps de cuisson est doublé lorsque la température d'ébullition de l'eau diminue de 10 °C.

- 1 Au niveau de la mer, il faut 10 minutes lorsqu'on plonge un œuf dans l'eau bouillante pour obtenir un œuf dur. Combien de temps faut-il pour obtenir un œuf dur, dans les mêmes conditions, au sommet du mont Blanc (altitude : 4 810 m) ?
- 2 Au niveau de la mer, il faut 15 minutes lorsqu'on plonge des pâtes dans l'eau bouillante pour les rendre consommables. Combien de temps faut-il pour obtenir des pâtes consommables, dans les mêmes conditions, au sommet de l'Everest (altitude : 8 848 m) ?
- 3 Que pensez-vous du goût d'un café que vous prépareriez, au sommet de l'Everest, en faisant passer de l'eau bouillante sur du café moulu ?

Un peu d'aide : Pour la pression $p(0)$, l'eau bout à 100 °C soit 373 K.

On sait, en mathématiques, que : $\log p = n$ implique : $p = 10^n$.

Exercice 3 Catalyse homogène

- 1 L'eau donne avec le bromométhane (CH_3Br) une réaction lente qui produit du méthanol. Écrire l'équation de cette réaction.
- 2 Les ions iodure catalysent cette réaction en transformant, dans une première étape, le bromométhane en iodométhane (CH_3I). Écrire les équations des réactions des deux étapes successives et montrer ainsi que l'ion iodure est bien le catalyseur de la réaction.

Exercice 4 Hydrolyse du saccharose

On réalise, à température constante, l'hydrolyse du saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en milieu acide.

- 1 Écrire l'équation de la réaction, sachant qu'elle produit du glucose et du lévulose qui possèdent la même formule brute ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).
- 2 On fait varier la concentration des ions oxonium et on constate qu'aux erreurs d'expérience près la durée de la réaction est multipliée par 2, lorsqu'on divise la concentration des ions oxonium par 2. Expliquer pourquoi ce résultat montre que l'ion oxonium catalyse la réaction d'hydrolyse du saccharose.

Exercice 5 Rôle d'un pot catalytique

- 1 À la sortie d'un moteur à explosion, quels sont les gaz que l'on cherche à éliminer en utilisant un pot catalytique ?
- 2 Rechercher les réactions qui peuvent alors se produire et le rôle joué par les matériaux qui se trouvent à l'intérieur du pot.
- 3 Pourquoi ne peut-on plus utiliser les carburants contenant du plomb dans les véhicules qui sont munis de pots catalytiques ?

Exercice 6 Catalyses homogène et enzymatique

L'hydrolyse de l'amidon ($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$) conduit dans une première étape au maltose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) et dans une deuxième étape au glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

En présence de diiode, l'amidon prend une teinte bleue alors que le maltose et le glucose ne se colorent pas.

Chauffés en présence de liqueur de Fehling, l'amidon ne se colore pas alors que le maltose et le glucose donnent un précipité rouge brique.

On verse dans 5 tubes à essais, numérotés de T_1 à T_5 , la même quantité de solution d'amidon et on place ces 5 tubes dans un bain-marie à 37°C .

Le tube T_1 va servir de témoin.

On ajoute, dans le tube T_2 , 1 mL de salive ; dans le tube T_3 , 1 mL de salive que l'on a fait préalablement bouillir ; dans le tube T_4 , 1 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ; dans le tube T_5 , 1 mL de salive et 1 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} .

On prélève, de temps à autre, un peu du contenu de chaque tube que l'on teste soit avec du diiode, soit avec de la liqueur de Fehling. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

	t = 0		t = 10 min		t = 20 min		t = 40 min	
Réactif	diiode	Fehling	diiode	Fehling	diiode	Fehling	diiode	Fehling
Tube T ₁	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif
Tube T ₂	positif	négatif	positif	jaunâtre	positif	jaune orangé	positif	rouge brique
Tube T ₃	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif
Tube T ₄	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif	positif	jaunâtre
Tube T ₅	positif	négatif	positif	négatif	positif	négatif	positif	jaunâtre

Passé les 40 minutes, on a chauffé à ébullition les tubes T₄ et T₅ pendant quelques instants ; après refroidissement, leur contenu a donné un test négatif au diiode et un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling.

- ❶ Avec quelle fonction oxygénée la liqueur de Fehling donne-t-elle un test positif ?
- ❷ Écrire les équations d'hydrolyse qui transforme : l'amidon en maltose, puis le maltose en glucose.
- ❸ Quel rôle jouent les ions oxonium ou l'amylase (contenue dans la salive) dans l'hydrolyse de l'amidon ?
- ❹ En vous appuyant sur les résultats expérimentaux et en justifiant vos réponses :
 - a) vous comparerez l'action des ions oxonium et de l'amylase ;
 - b) vous expliquerez quel est l'effet d'un chauffage à 100 °C sur l'amylase ;
 - c) vous expliquerez quel rôle joue le pH sur l'action de l'amylase.

3

Stéréochimie

A

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Savoir reconnaître un carbone asymétrique dans une molécule organique et ce que recouvrent les termes de chiralité ou de mélange racémique.
- ▶ Savoir distinguer, quand une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, les énantiomères des diastéréoisomères.
- ▶ Savoir que des diastéréoisomères ou même des énantiomères peuvent posséder des propriétés chimiques et biologiques différentes.
- ▶ Savoir qu'il peut aussi exister des diastéréoisomères dans les molécules organiques qui possèdent une double liaison carbone-carbone et savoir distinguer les diastéréoisomères Z et E.
- ▶ Savoir que les groupements situés sur des carbones liés par une liaison simple peuvent tourner les uns par rapport aux autres et qu'ainsi une molécule organique peut se présenter sous différentes conformations
- ▶ Savoir qu'il existe des formules topologiques pour les molécules organiques et savoir passer d'une formule topologique à la formule développée correspondante et réciproquement.

B

Pour débiter

Activité 18



Représenter la formule de Cram d'un carbone lié à un atome d'hydrogène et à trois groupements différents que vous nommerez G1, G2 et G3.

Faites une deuxième représentation dans laquelle vous inverserez la position des groupements G1 et G2, par rapport à la formule de Cram précédente. Essayez ensuite de superposer les deux formules de Cram. Vous pouvez construire, à l'aide d'allumettes et de boules en pâte à modeler de couleurs différentes, les modèles moléculaires correspondant aux deux formules de Cram.

Quelle conclusion doit-on tirer de cette activité ?

Activité 19



Représenter les deux formules de Cram des molécules de formule développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{Cl}$.

C

Pour apprendre

1. Carbone asymétrique et chiralité. Énantiomères et diastéréoisomères

a) Qu'est-ce qu'un carbone asymétrique ?

Dans l'activité 18 de « Pour débiter », vous avez pu vérifier que, lorsqu'un **carbone est lié à quatre groupements différents**, si l'on inverse la position de deux groupements liés à ce carbone, il devient impossible de superposer la molécule initiale et la molécule finale. Nous dirons d'un tel carbone qu'il est **asymétrique**.

Activité 20



Rechercher l'alcane qui possède un carbone asymétrique tout en ayant le nombre minimum de carbones. Vous nommerez cet alcane et vous donnerez les deux représentations de Cram possibles pour cette molécule.

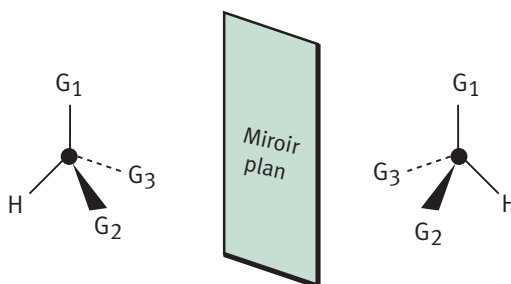
Remarque

On marque souvent d'un astérisque le ou les carbones asymétriques d'une molécule. Ainsi, on écrira $\text{CH}_3 - \text{*CH}(\text{Cl}) - \text{C}_2\text{H}_5$ pour souligner que le 2-chlorobutane possède un carbone asymétrique.

b) La chiralité

Observons l'image de la paume de notre main droite dans un miroir : nous ne voyons pas la paume d'une main droite mais celle d'une main gauche ; en effet, si nous opérions une rotation de 180° sur l'image de la paume que nous voyons dans le miroir, il ne serait pas possible de superposer les pouces de ces deux mains. Cette observation illustre ce que l'on nomme chiralité (du grec $\chi\epsilon\iota\rho$ (se lit kheir) qui veut dire « main »). **Un objet possède la propriété de chiralité s'il n'est pas possible de le superposer à son image donnée par un miroir plan.**

Observons l'image de la formule de Cram d'un carbone asymétrique donnée par un miroir plan :



Si l'on superpose G_1 , le carbone asymétrique et l'atome d'hydrogène en opérant une rotation de 180° sur l'image, le groupement G_2 de la molécule initiale va se superposer au groupement G_3 de son image et le groupement G_3 de la molécule initiale va se superposer au groupement G_2 de son image. Un carbone asymétrique possède donc la propriété de chiralité.

Il faut bien comprendre que la molécule et son image sont alors deux entités différentes. Mais ce sont quand même des isomères bien particuliers puisqu'ils possèdent la même formule développée.

c) Les énantiomères

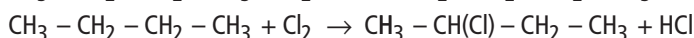
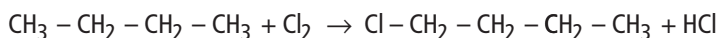
Des molécules qui possèdent la même formule développée mais qui ne sont pas superposables lorsqu'on considère leur configuration spatiale sont appelées des stéréoisomères. En plus, quand il s'agit d'une molécule et de son image donnée par un miroir plan, on dira que ce sont des énantiomères.

Activité 21



Rechercher l'alcool qui possède un carbone asymétrique tout en ayant le nombre minimum de carbones. Vous nommerez cet alcool et vous donnerez les représentations de Cram des deux énantiomères de cet alcool.

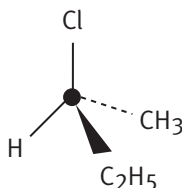
Un alcane peut réagir sur le dichlore pour donner une réaction de substitution : un ou plusieurs atomes de chlore viennent prendre la place d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène. Considérons la réaction du dichlore sur le butane, faite dans des conditions où un seul atome d'hydrogène sera substitué. On aura deux réactions possibles :



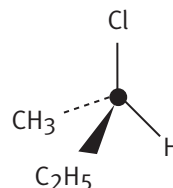
On obtient alors deux isomères du chlorobutane qui ont des propriétés physiques différentes et qu'il est donc possible de séparer pour obtenir du 1-chlorobutane et du 2-chlorobutane.

Intéressons-nous au 2-chlorobutane : comme nous l'avons vu précédemment, il possède un carbone asymétrique ; celui sur lequel s'est fixé l'atome de chlore. Comment peut-on obtenir le 2-chlorobutane ? Il existe 4 possibilités puisqu'on peut remplacer par un atome de chlore n'importe lequel des 4 hydrogènes des deux groupements « CH_2 » qui sont au milieu de la molécule. La probabilité d'être substitué est la même pour ces 4 hydrogènes, puisqu'aucun d'entre eux ne présente de différence avec les trois autres. Dans ces conditions, on a donc la même probabilité d'obtenir les deux énantiomères du 2-chlorobutane et donc dans le 2-chlorobutane que l'on a obtenu, on trouvera 50 % de l'énantiomère 1 et 50 % de l'énantiomère 2. On dira que l'on a ainsi obtenu le **mélange racémique**.

Énantiomère 1



Énantiomère 2



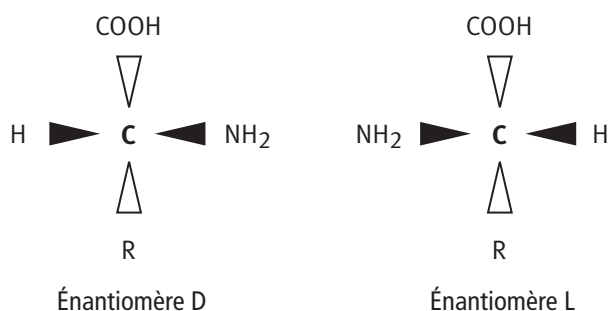
On appelle acide α -aminé une molécule qui possède un groupement amino (NH_2) sur le carbone voisin du groupement carboxyle. Le plus simple de ces acides est donc : $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

Intéressons-nous maintenant à l'acide α -aminé qui possède le moins de carbones mais qui a quand même un carbone asymétrique : $\text{CH}_3 - ^*\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$. Il s'appelle l'alanine.

On peut synthétiser cet acide α -aminé au laboratoire en oxydant le propan-2-amine appelé aussi 2-aminopropane $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ pour transformer un groupement méthyle (CH_3) en groupement carboxyle (COOH). Les deux groupements méthyle ont la même probabilité de s'oxyder puisque la molécule de départ est symétrique. À la fin de la synthèse, on aura donc obtenu le mélange racémique.

Ce n'est pas le cas pour la nature qui ne fabrique qu'un seul des deux énantiomères possibles. Dans les protéines animales ou végétales, on ne trouve qu'un seul des deux énantiomères des acides α -aminés et toujours le même, celui qui correspond à la forme L.

Pour distinguer les énantiomères des acides α -aminés, on les nomme respectivement D ou L. Quand on dispose un acide α -aminé de telle sorte que le groupement « COOH » et le groupement « R » se trouvent dans un plan situé au-dessus du carbone asymétrique, le « H » et le groupement « NH_2 » se trouvent dans un plan situé au-dessous du carbone asymétrique, ce que l'on peut représenter par :



Si les groupements sont disposés comme le montrent les figures ci-dessus, si le groupement « NH_2 » se trouve à droite, il s'agit de l'énantiomère « D » et s'il se trouve à gauche, de l'énantiomère « L ».

À ce jour, personne n'a encore pu expliquer pourquoi les organismes vivants sont faits presque uniquement d'acides α -aminés de configuration L et quasiment jamais de D. On peut dès lors imaginer qu'il existe une autre Terre qui serait peuplée d'organismes vivants qui seraient faits d'acides α -aminés de configuration D.

d) Énantiomères et diastéréoisomères

Considérons maintenant une molécule qui possède deux carbones asymétriques. Chaque carbone asymétrique possède deux configurations spatiales possibles : $^*\text{C}$ et son image $^*\text{C}'$. Cette molécule pourra donc exister sous quatre configurations spatiales possibles : $^*\text{C}1 - ^*\text{C}2$, $^*\text{C}1 - ^*\text{C}'2$, $^*\text{C}'1 - ^*\text{C}2$ et $^*\text{C}'1 - ^*\text{C}'2$.

Il faut alors bien voir que $^*\text{C}1 - ^*\text{C}2$ et $^*\text{C}'1 - ^*\text{C}'2$ sont des énantiomères puisque ces deux molécules sont les images l'une de l'autre. De même, $^*\text{C}1 - ^*\text{C}'2$ et $^*\text{C}'1 - ^*\text{C}2$ sont des énantiomères puisque ces deux molécules sont les images l'une de l'autre.

Mais $*C1 - *C2$ et $*C1 - *C'2$ ou $*C'1 - *C2$ ne sont pas des énantiomères puisque $*C1 - *C'2$ et $*C'1 - *C2$ ne sont pas les images de $*C1 - *C2$. On dit alors que de telles molécules sont des **diastéréoisomères**.

Activité 22



Le 3-méthylpentan-2-ol possède deux carbones asymétriques. Donner les représentations de Cram des deux paires d'énantiomères de cet alcool.

Activité 23



Pasteur a découvert la particularité des carbones asymétriques en travaillant sur l'acide tartrique qui a pour formule développée : $\text{HOOC} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$. Donner les représentations de Cram des deux paires d'énantiomères de l'acide tartrique. Quelle remarque doit-on faire sur l'une de ces deux paires d'énantiomères ?

e) Séparation des énantiomères et des diastéréoisomères

On doit retenir qu'en général :

- **La séparation des énantiomères est très difficile car ils possèdent les mêmes propriétés physiques « classiques »** : température de changement d'état, solubilité dans un solvant comme l'eau ou l'acétone... **La propriété qui les différencie toujours est leur pouvoir spécifique rotatoire** : un des énantiomères fait tourner le plan de la lumière polarisée dans un sens et l'autre dans l'autre sens. Par exemple, pour les deux énantiomères de l'acide tartrique dont on vient de parler dans l'activité précédente :

Composé	Température de fusion (en °C)	Densité	Solubilité dans l'eau (en g/100 g)	Pouvoir rotatoire (en $^{\circ}.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$)
Énantiomère 1	170	1,76	147	+ 12
Énantiomère 2	170	1,76	147	– 12
Mélange racémique	205	1,68	25	0

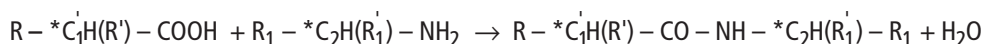
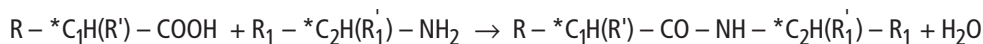
- **La séparation des diastéréoisomères est plus facile car ils possèdent des propriétés physiques différentes.**

La méthode la plus utilisée pour séparer deux énantiomères consiste donc à les transformer en diastéréoisomères, en les faisant réagir sur une molécule qui possède un carbone asymétrique, dans une configuration donnée. Bien entendu, cette réaction chimique ne doit pas modifier la configuration des carbones asymétriques qui constituent le mélange racémique initial. On sépare ensuite les deux diastéréoisomères qui possèdent des propriétés physiques différentes ; puis on fait une réaction chimique qui permet de redonner les deux énantiomères qui seront isolés.

Soit un mélange racémique qui renferme les deux énantiomères :



On va faire réagir ce mélange racémique qui possède une fonction acide sur une molécule qui possède une fonction basique et dont tous les carbones asymétriques possèdent la même configuration, (il suffit de prendre une molécule tirée du vivant). Il se produira alors une réaction chimique qui conduira à deux diastéréoisomères :



Ce n'est pas du tout la méthode que Pasteur a utilisée quand il a réussi à séparer les énantiomères sur lesquels il menait ses recherches.

Il travaillait sur les sels d'ammonium et de sodium de l'acide tartrique. Il s'est aperçu, en travaillant au microscope, que les petits cristaux qu'il pouvait observer n'étaient pas tous les mêmes et qu'ils présentaient une légère dissymétrie. En se fondant sur cette dissymétrie, il a effectué un tri manuel pour séparer les petits cristaux qui correspondaient à chaque énantiomère de l'acide tartrique. Il faut dire qu'il a eu beaucoup de chance (ou de génie) car il est très rare qu'un mélange racémique cristallise sous forme de conglomerats (c'est-à-dire de petits cristaux qui ne renferment qu'un seul énantiomère). Il aurait suffi qu'il travaille un jour d'été, où la température était supérieure à 28 °C, pour que sa technique soit inutilisable, car les conglomerats ne se seraient pas formés !

On peut enfin signaler que le terme, « racémique » vient du latin *racemus* qui signifie « grappe de raisin ». En effet, Pasteur a pensé à travailler sur les sels de l'acide tartrique parce qu'il avait observé leur formation dans des barriques qui avaient contenu du vin d'Alsace.

f) Comment la stéréoisomérie joue-t-elle sur les propriétés biologiques des molécules ?

Nous avons déjà dit que les êtres vivants ne synthétisaient que des acides α -aminés dans la configuration L ; si on essaie d'introduire cet acide α -aminé sous forme de racémique, dans un organisme vivant, il ne va pas pouvoir utiliser l'énantiomère D. Cela peut avoir de graves conséquences pour cet organisme. Par exemple, les acides α -aminés de configuration D peuvent être toxiques lorsqu'ils interfèrent dans la biosynthèse des protéines.

Les protéines sont formées par l'enchaînement d'acides α -aminés ; presque tous les acides α -aminés qui constituent les protéines ont la configuration L. Un être humain ne peut se nourrir ni introduire dans son organisme que des substances contenant des protéines qui ont la configuration L.

Activité 24



« Beaucoup de médicaments sont utilisés sous forme de racémique comme la cétirizine ou l'ofloxacine. Les laboratoires pharmaceutiques ont ensuite commercialisé ces médicaments sous forme d'un de leurs énantiomères : la lévocétirizine ou la lévofloxacine.

Quand on utilise un seul des énantiomères à la place du mélange racémique, il faut que l'autre énantiomère ne possède pas d'efficacité thérapeutique ou qu'il présente une plus forte toxicité. Dans certains cas peu fréquents, il peut aussi se faire qu'un patient rencontre des problèmes s'il prend plusieurs médicaments sous forme de racémique.

Pour certains médicaments, l'utilisation d'un énantiomère à la place du mélange racémique est évidente : seule la lévofloxacine possède des propriétés antibactériennes alors que l'autre énantiomère n'en possède pas. Comme les deux énantiomères possèdent une toxicité comparable, on peut administrer des doses plus élevées de lévofloxacine que d'ofloxacine à des malades souffrant d'infections à pneumocoques.

Mais pour d'autres médicaments, il n'est pas toujours prouvé que remplacer le mélange racémique par un des énantiomères apporte un réel avantage sur le plan clinique. Pourtant, même dans ce cas, certains laboratoires pharmaceutiques n'hésitent pas à commercialiser le médicament sous forme racémique et sous forme de l'énantiomère, censé être plus efficace. En fait, ces laboratoires attendent que la période du brevet de la forme racémique soit révolue pour mettre sur le marché le médicament correspondant à l'énantiomère qu'ils présentent comme un progrès et qu'ils vendent donc plus cher ! Mais, malheureusement, ce qui est plus coûteux pour le patient et la société ne présente souvent que très peu d'intérêt (parfois aucun) pour la santé publique. »

Après avoir lu ce texte, répondre aux questions suivantes :

- 1 Sous quelle forme sont vendus beaucoup de médicaments ? Que signifie ce terme ?
- 2 Que faut-il faire pour passer du mélange racémique à un des énantiomères ?
- 3 Quel est le médicament qui est plus efficace quand on l'administre sous forme d'énantiomère plutôt que sous forme racémique ?
- 4 Est-ce vrai pour tous les médicaments ?
- 5 Quel intérêt les laboratoires pharmaceutiques ont-ils à commercialiser le médicament d'abord sous forme racémique et, ensuite, sous forme d'énantiomère ?

Il ne faut pas prendre le texte de l'activité au pied de la lettre. La prise d'un médicament sous sa forme racémique peut aussi s'avérer catastrophique, comme l'a montré l'exemple de la thalidomide, dans les années soixante du siècle dernier. Mais il faut savoir qu'en 2010 plus de 70 % des médicaments mis sur le marché concernaient un énantiomère et non le mélange racémique ; on comprend mieux, dans ces conditions, que, dans certains cas, effectivement, le surcoût qu'entraîne la synthèse de l'énantiomère à la place du mélange racémique ne soit pas justifié.

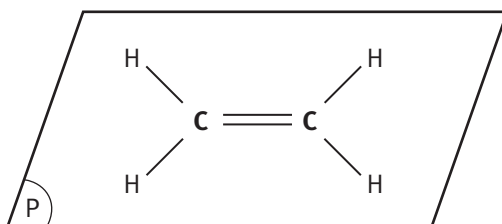
On peut enfin signaler que les énantiomères peuvent être distingués par leur odeur ou par leur goût : ainsi, un énantiomère du limonène a l'odeur de l'orange alors que l'autre énantiomère a l'odeur du citron.

L'énantiomère naturel de l'asparagine, que l'on trouve dans les asperges, possède une saveur légèrement amère caractéristique, alors que son autre énantiomère qui est d'origine synthétique (il a été obtenu par Piutti en 1886) possède une saveur sucrée.

2. Diastéréoisomères Z et E

a) Configuration spatiale d'un carbone possédant une double liaison

La formule semi-développée de l'éthène (ou éthylène) s'écrit : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, mais elle ne nous renseigne pas sur la configuration spatiale de la molécule. Il faut savoir que lorsqu'un carbone est lié à un carbone ou à un autre atome par une double liaison, il n'a plus une structure tétraédrique, mais une structure plane. Cela signifie que les quatre liaisons autour de ce carbone sont toutes dans le même plan orientées dans trois directions faisant l'une par rapport à l'autre un angle de 120° . Ainsi, on pourrait représenter la configuration de la molécule d'éthylène de la façon suivante :



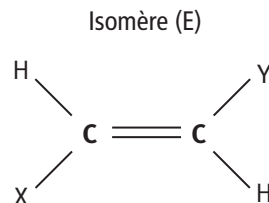
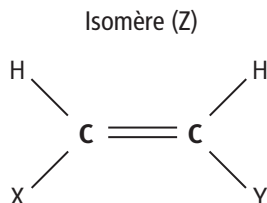
Les six atomes se trouvent donc dans le même plan P et, contrairement à ce qui peut se produire lorsque les carbones possèdent une configuration tétraédrique, les deux CH_2 ne peuvent plus tourner l'un par rapport à l'autre ; on dit que la double liaison bloque la libre rotation.

b) Les dérivés éthyléniques de formule $\text{X} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Y}$

Nous n'étudierons que ce type de dérivés pour ne pas entrer trop en détail sur la nomenclature officielle et les règles qui la régissent. Cependant, il faut savoir que la particularité que possèdent ces molécules reste la même si ce sont d'autres atomes ou groupements à la place des deux atomes d'hydrogène.

Dans ce cas encore, il est possible de trouver des isomères qui possèdent la même formule développée. En effet, puisqu'il n'y a plus de libre rotation autour de la double liaison, il ne sera pas possible de superposer le modèle moléculaire des molécules qui posséderont les deux hydrogènes du même côté de la double liaison avec celui des molécules qui posséderont les deux hydrogènes de part et d'autre de la double liaison.

On aura donc :



On nomme ces isomères des **diastéréoisomères** : le (Z) et le (E) viennent de l'allemand : *zusammen* pour « ensemble » et *entgegen* pour « opposé ».

Activité 25

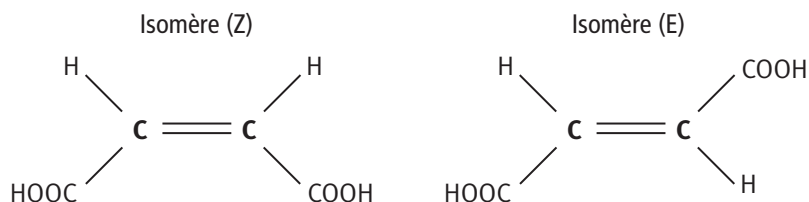


Donner la formule développée des trois alcènes (non cycliques) qui ont pour formule brute C_4H_8 . Pour chacun des trois, vous rechercherez s'il possède ou non des diastéréoisomères Z et E.

c) Séparation des diastéréoisomères Z et E

Les diastéréoisomères Z et E sont assez faciles à séparer car ils possèdent des propriétés physiques différentes. Par exemple, le (E)-but-2-ène possède une température de fusion égale à $-0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que celle du (Z)-but-2-ène est de $3,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Il peut aussi se produire qu'ils aient des propriétés chimiques différentes. On cite souvent l'exemple de deux diacides que l'on avait nommés acide fumarique et acide maléique. Il était d'ailleurs possible d'obtenir l'acide fumarique en chauffant l'acide maléique en présence d'un catalyseur. On a découvert, finalement, que ces deux acides n'étaient, en réalité, que deux diastéréoisomères Z et E.



L'isomère Z qui possède les deux groupements acide carboxylique ($-\text{COOH}$) du même côté de la double liaison est l'acide maléique. Il donne très facilement un anhydride d'acide (groupe $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$) dès qu'on le chauffe à $135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'isomère E qui possède les deux groupements acide carboxylique ($-\text{COOH}$) de part et d'autre de la double liaison est l'acide fumarique. Il donne très difficilement un anhydride d'acide.

Activité 26

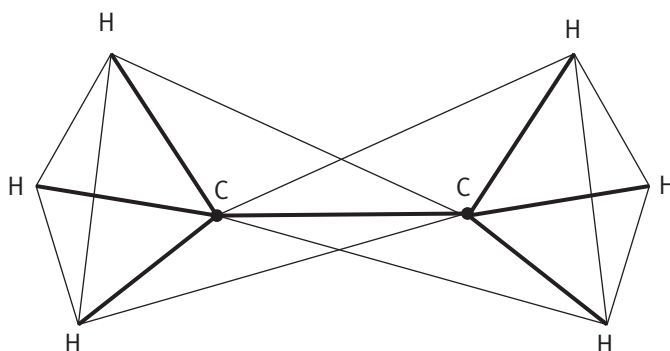


Écrire la réaction qui permet de passer de l'isomère Z du diacide à l'anhydride et expliquez pourquoi cette réaction n'est pas facile à réaliser avec l'isomère E.

3 Conformation : rotation autour d'une liaison simple, aspect énergétique

a) Deux conformations parmi beaucoup d'autres

La formule semi-développée de l'éthane s'écrit : $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, mais elle ne nous renseigne pas sur la configuration spatiale de la molécule. Nous avons revu, lors du paragraphe sur la molécule de méthane, qu'un carbone qui crée autour de lui quatre liaisons de covalence simple a une structure tétraédrique. Ainsi, on pourrait représenter la configuration des atomes de carbone de l'éthane comme le montre le dessin ci-dessous :

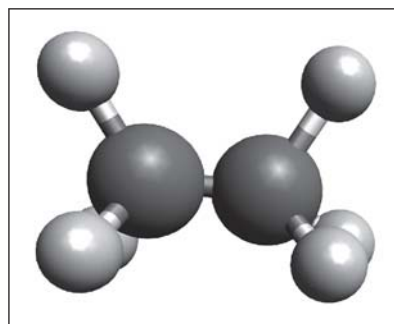
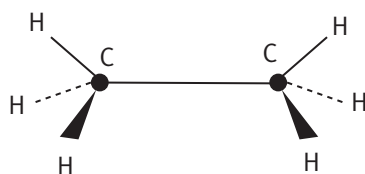


Mais, dans la molécule d'éthane, les deux groupements méthyle ne cessent de tourner l'un par rapport à l'autre. Chaque position particulière de ces deux groupements constitue une **conformation** de la molécule, on dit aussi un **conformère**. Il faut tout de suite souligner qu'un conformère est totalement différent d'un stéréoisomère : en effet, pour passer d'un stéréoisomère à l'autre (que ce soit un énantiomère ou un diastéréoisomère), il est obligatoire de casser au moins deux liaisons pour inverser la position de deux groupements. On ne peut donc passer d'un stéréoisomère à l'autre qu'en réalisant une réaction chimique.

À la température ambiante, les groupements fixés sur les deux carbones liés par une simple liaison n'arrêtent pas de tourner l'un par rapport à l'autre et la molécule change donc continuellement de conformation sans aucune intervention extérieure.

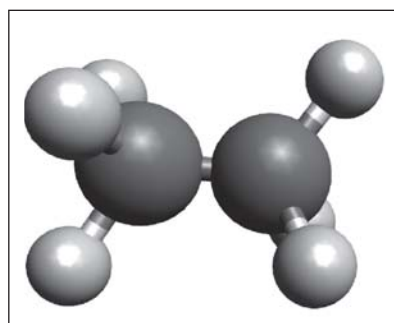
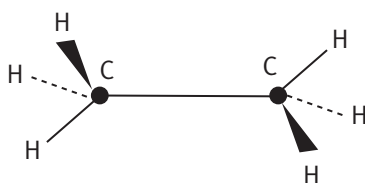
Les formules de Cram permettent de représenter la configuration spatiale d'un atome de carbone en tenant compte que, dans le dessin ci-dessus, il est toujours possible de placer dans un plan vertical deux liaisons de l'atome de carbone situé au centre du tétraèdre. Une des deux liaisons restantes se trouvera en avant de ce plan vertical, on la représentera par un triangle, et l'autre se trouvera en arrière de ce plan vertical, on la tracera en pointillés.

Ainsi, la formule de Cram de l'éthane pourra correspondre à :



Sur ce dessin, les atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle font face aux atomes d'hydrogène de l'autre : on dit alors que l'on a représenté la molécule d'éthane dans sa conformation éclipsée. Mais, puisque les deux groupements méthyle (CH_3) peuvent tourner librement l'un par rapport à l'autre, il existe une infinité d'autres conformations possibles, comme on peut le voir facilement lorsqu'on a construit le modèle moléculaire.

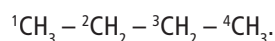
Il existe une deuxième conformation particulière, celle où les hydrogènes du carbone situé en avant se trouvent juste au milieu de ceux du carbone situé en arrière : on dit alors que la molécule d'éthane est en conformation décalée.



Activité 27



Dessiner, en représentation de Cram, les configurations éclipsée et décalée de la molécule de butane :



Pour réaliser ces dessins, il faut considérer la liaison $\text{C} - \text{C}$ qui se trouve entre les atomes de carbone 2 et 3, et remplacer par CH_3 les atomes de carbone numérotés 1 et 4. Dans le cas de la molécule de butane, existe-t-il une ou plusieurs représentations possibles, pour les conformations éclipsées et décalées ?

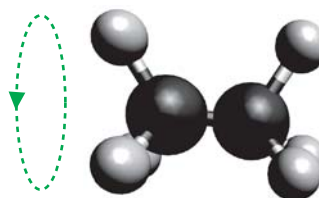
b) Comment varie l'énergie d'une molécule lors de la libre rotation autour d'une liaison $\text{C} - \text{C}$?

Du fait de la libre rotation qui existe autour d'une simple liaison, une molécule n'a donc jamais une conformation fixée définitivement, puisqu'à la température ambiante elle se modifie à tout moment. Les conformations les plus stables sont

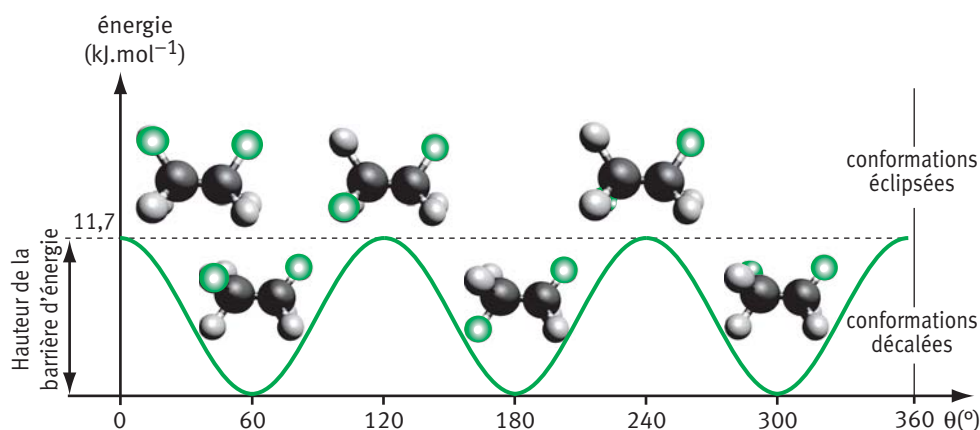
celles dans lesquelles les groupements liés au deux carbones de la simple liaison sont aussi loin que possible les uns des autres. Par exemple, la conformation décalée de la molécule d'éthane est plus stable que la position éclipsée ; cela signifie qu'à un instant donné il y a un plus grand nombre de molécules d'éthane qui possèdent la conformation décalée que la position éclipsée.

On peut ainsi déterminer l'énergie d'une molécule en fonction de l'angle de rotation θ ; la valeur $\theta=0$ correspond à la conformation la plus défavorable, celle pour laquelle l'énergie est la plus élevée. Statistiquement, c'est dans cette conformation qu'à un instant donné on trouve le moins de molécules.

Rotation des atomes d'hydrogène liés à un des atomes de carbone de la liaison C-C en supposant que ceux de l'autre carbone restent fixes



Pour toutes les autres conformations représentées sur la figure ci-dessous, les groupements liés à l'un des carbones tournent d'un angle θ par rapport aux groupements liés à l'autre atome de carbone. On obtient donc une infinité de conformations, chacune ayant une énergie différente. Pour l'éthane, on obtient la courbe représentée ci-dessous :

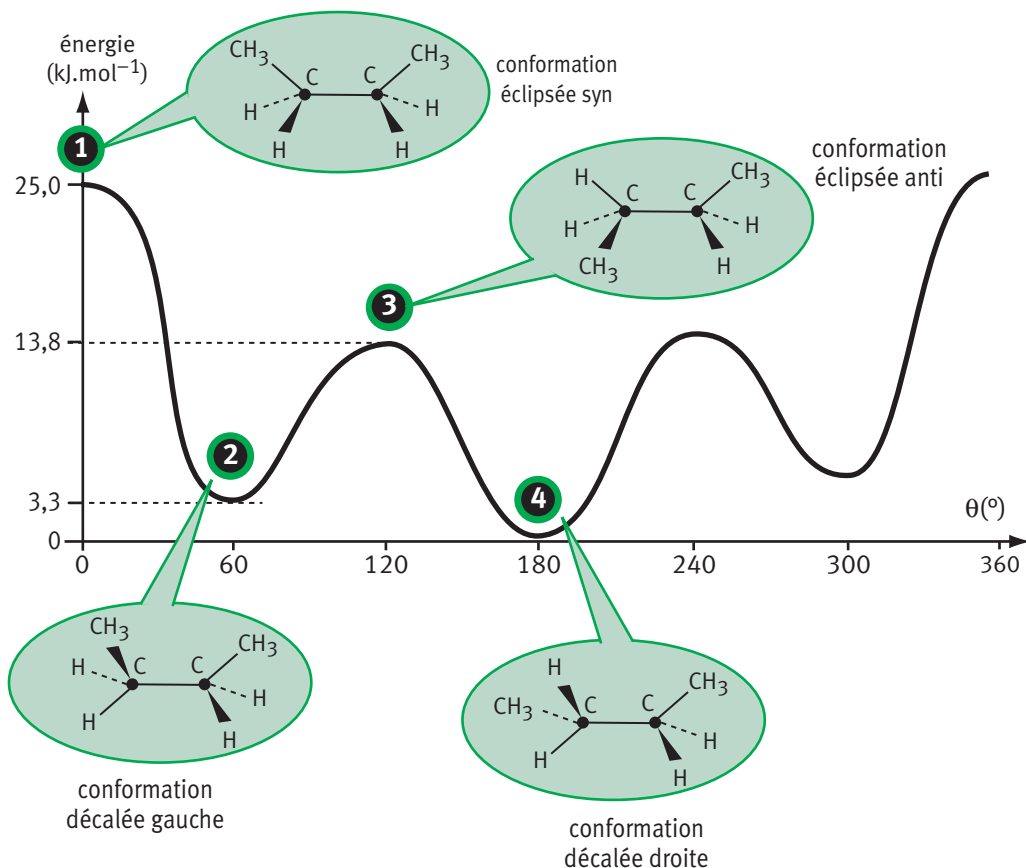


L'angle θ correspond à l'angle formé par les directions des liaisons entre chaque atome de carbone et les atomes d'hydrogène repérés par leur couleur.

La différence d'énergie entre les deux énergies limites possibles, qui est appelée « hauteur de la barrière d'énergie de rotation », vaut $11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il faut comparer cette valeur avec l'énergie qu'il faut fournir pour casser une liaison C – H qui est 415 kJ.mol^{-1} . C'est la comparaison entre ces deux valeurs qui permet de comprendre la différence entre isomères et conformères. Lors des chocs entre molécules, l'énergie échangée est suffisante pour passer d'une conformation à l'autre alors qu'elle n'est en aucun capable d'entraîner la rupture d'une liaison entre deux atomes d'une molécule.

Pour le butane, la courbe est un peu plus compliquée car, comme vous l'avez vu dans l'activité précédente, toutes les conformations décalées ou éclipsées ne sont pas équivalentes :



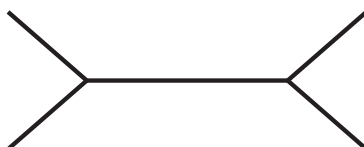
La différence d'énergie entre les deux énergies limites possibles, qui est appelée « hauteur de la barrière d'énergie de rotation », vaut 25 kJ.mol^{-1} . Dans ce cas encore, l'énergie échangée lors des chocs entre molécules permet de passer d'une conformation à l'autre ; il faut noter que plus la hauteur de la barrière d'énergie est élevée et moins on a de chances de rencontrer des molécules dans la conformation qui est énergétiquement la plus défavorable. Ainsi, dans le butane, à température ordinaire, on n'a pratiquement aucune chance de trouver une molécule de butane avec les deux groupements « méthyle $-\text{CH}_3$ » en position éclipsée.

4. Formule topologique des molécules organiques. Propriétés biologiques et stéréoisomérie

a) Qu'est-ce qu'une formule topologique ?

Pour des molécules organiques qui comportent de nombreux atomes, on estime souvent que les formules semi-développées sont encore trop imposantes et on a trouvé une notation encore plus simplifiée : les formules topologiques.

C'est le chimiste Friedrich August Kekulé von Stradonitz qui a proposé la simplification suivante : on ne notera plus ni les carbones, ni les hydrogènes, seulement les liaisons qui les unissent. Ainsi, le 2,3-diméthylbutane qui a pour formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ aura pour formule topologique :



b) Traduire une formule semi-développée en formule topologique

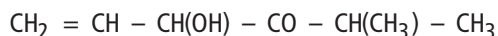
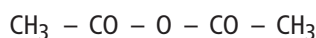
Vous devez pouvoir transformer une formule semi-développée en une formule topologique, c'est-à-dire supprimer tous les carbones et tous les hydrogènes, et ne laisser que les liaisons qui lient les carbones entre eux.

Pour vous y entraîner, on vous propose les exercices suivants :

Activité 28



Donner les formules topologiques des molécules qui admettent la formule semi-développée suivante :



c) Traduire une formule topologique en formule semi-développée

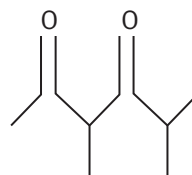
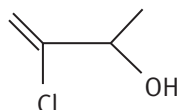
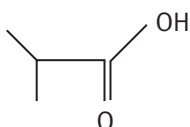
Vous devez surtout pouvoir retrouver une formule semi-développée quand vous êtes en présence d'une formule topologique, c'est-à-dire remettre les carbones à leur place, et restituer, à chacun d'eux, le nombre d'atomes d'hydrogène qui lui revient.

Activité 29



Pour vous y entraîner, on vous propose les exercices suivants :

Donner les formules semi-développées des molécules qui admettent la formule topologique suivante.



Trouver les carbones asymétriques.



Pour conclure

1. Fiche de synthèse

La formule développée d'une molécule ne suffit pas pour connaître l'ensemble de ses propriétés ; il faut aussi savoir quelle est sa configuration spatiale.

Un carbone asymétrique est relié à quatre groupements différents, il possède alors la propriété de chiralité, ce qui veut dire que ce carbone asymétrique et son image dans un miroir plan ne sont pas superposables.

La molécule qui possède un (ou plusieurs) carbone(s) asymétrique(s) et son image dans un miroir plan sont appelées des énantiomères. En général, ils sont très difficiles à séparer, car ils possèdent les mêmes propriétés physiques « classiques » (températures de changement d'état, solubilité dans un solvant comme l'eau ou l'acétone...).

Les molécules qui possèdent plusieurs carbones asymétriques peuvent être non superposables sans pour cela être des énantiomères ; on dit alors que ces molécules sont des diastéréoisomères. Contrairement aux énantiomères, les diastéréoisomères n'ont pas, en général, les mêmes propriétés physiques.

Les molécules qui possèdent une double liaison $C = C$ peuvent aussi être des diastéréoisomères. En effet, si les deux carbones de cette double liaison sont liés à des groupements différents, suivant la position de ces groupements, on doit distinguer le stéréoisomère Z et le stéréoisomère E.

Dans une molécule qui possède une simple liaison $C - C$, les groupements liés autour à chaque carbone ne cessent de tourner les uns par rapport aux autres ; on peut donc rencontrer cette molécule dans un très grand nombre de conformations. Passer d'un conformère à l'autre ne demande que très peu d'énergie ; à la température ambiante, l'énergie échangée lors des chocs entre molécules est suffisante pour que cela puisse se faire.

Pour des molécules de la chimie organique possédant un nombre important de carbones, il est intéressant de remplacer les formules développées des molécules par des formules topologiques où l'on n'écrit plus les symboles C et H du carbone et de l'hydrogène. Il faut donc savoir établir la correspondance entre une formule développée et une formule topologique, et inversement.

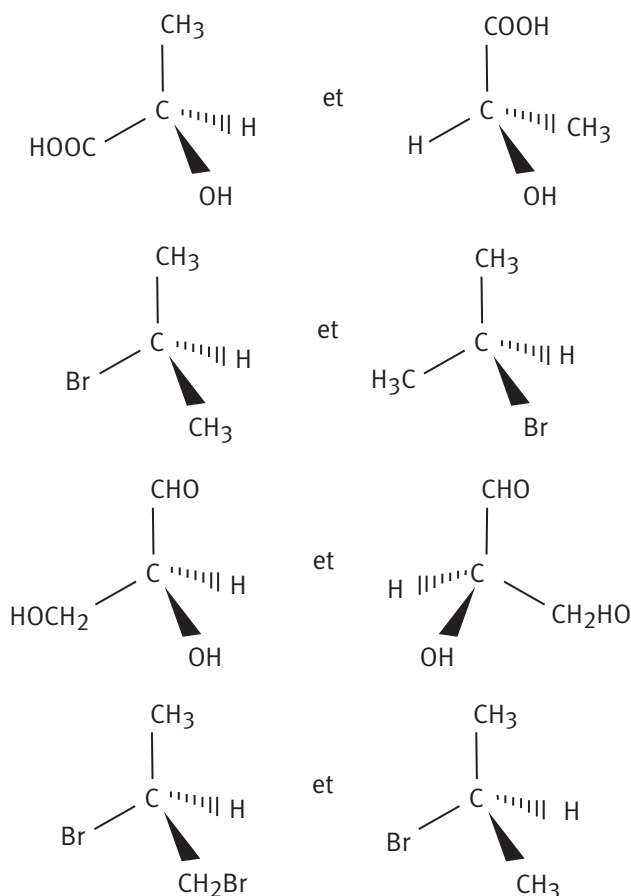
2. Exercices d'apprentissage

Exercice 7 Étude de quelques composés azotés

- 1 Rappel la structure électronique de l'hydrogène ($Z = 1$), du carbone ($Z = 6$) et de l'azote ($Z = 7$).
- 2 Quelle est la formule développée de l'acide cyanhydrique qui a pour formule brute HCN ?
- 3 Quelle est la formule développée de la méthanimine qui a pour formule brute CNH_2 ?
- 4 Donner la formule développée (non cyclique) des deux isomères qui ont pour formule brute C_2NH_7 .
- 5 Le modèle moléculaire de l'ammoniac (NH_3) montre que c'est une pyramide à base triangulaire, les 3 « H » occupant les sommets du triangle. Donner la formule de Cram des deux isomères trouvés à la question précédente.

Exercice 8 Couples d'énantiomères

Les formules de Cram ci-dessous correspondent-elles ou non à celles de deux énantiomères ?



Exercice 9 Molécules chirales

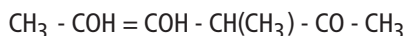
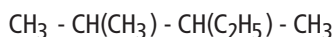
- 1 Donner la formule semi-développée des deux alcanes de formule brute C_7H_{16} qui possèdent un carbone asymétrique.
- 2 Donner la représentation de Cram des paires d'énantiomères possibles.
- 3 On considère les molécules suivantes : $HOOC - CH_2 - CHOH - CH_2OH$ et $CH_3 - CHOH - CHCl - CH_3$. Indiquer, pour chacune d'elles, leur nombre de carbones asymétriques. Donner la représentation de Cram des paires d'énantiomères possibles.

Exercice 10 La molécule de 1,2-dichloroéthane

- 1 Écrire la formule semi-développée de la molécule de 1,2-dichloroéthane et donner sa représentation de Cram.
- 2 En vous inspirant de ce qui a été fait pour le butane, dessiner l'aspect de la courbe qui donne l'énergie de la molécule, en fonction de ses différentes conformations.

Exercice 11 Traduire en formules topologiques

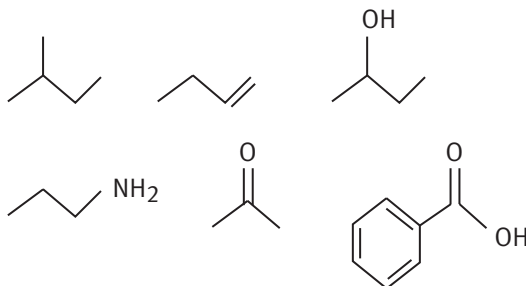
Donner les formules topologiques des molécules qui admettent la formule semi-développée suivante :



Dans ce dernier cas, montrer qu'il y a deux manières d'écrire la formule topologique qui correspondent à deux diastéréoisomères.

Exercice 12 Retranscrire en formules semi-développées

Donner les formules semi-développées et donner le nom des molécules qui admettent la formule topologique suivante :



4

Pour clore la séquence

1. Fiche de synthèse

Cinétique chimique

Il existe des réactions instantanées, des réactions lentes et des réactions infiniment lentes : la cinétique chimique s'intéresse aux réactions lentes et cherche à connaître leur durée en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsque la concentration des réactifs est plus grande.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsque la température du milieu réactionnel est plus élevée.

Pour la très grande majorité des réactions, leur durée est plus courte lorsqu'on agite le milieu réactionnel.

La catalyse est un facteur cinétique particulier. Un catalyseur diminue la durée d'une réaction lente. Il peut intervenir lors des différentes étapes de cette réaction, mais il n'apparaît pas dans l'équation finale.

Il existe trois types de catalyse : pour la catalyse homogène, le facteur cinétique important est la quantité de catalyseur.

Pour la catalyse hétérogène, c'est l'état de surface du catalyseur (solide) qui est le facteur cinétique important.

Les catalyseurs, lors de la catalyse enzymatique, sont beaucoup plus efficaces que ceux des deux catalyses précédentes. Mais ils ont une action très spécifique et ils ne peuvent opérer que dans des conditions expérimentales très particulières.

Stereochimie

La formule développée d'une molécule ne suffit pas pour connaître l'ensemble de ses propriétés ; il faut aussi savoir quelle est sa configuration spatiale.

Un carbone asymétrique est relié à quatre groupements différents. Il possède alors la propriété de chiralité, ce qui veut dire que ce carbone asymétrique et son image dans un miroir plan ne sont pas superposables.

La molécule qui possède un (ou plusieurs) carbone(s) asymétrique(s) et son image dans un miroir plan sont appelés des énantiomères. En général, ils sont très difficiles à séparer, car ils possèdent les mêmes propriétés physiques « classiques » (températures de changement d'état, solubilité dans un solvant comme l'eau ou l'acétone...).

Les molécules qui possèdent plusieurs carbones asymétriques peuvent être non superposables sans pour cela être des énantiomères ; on dit alors que ces molé-

cules sont des diastéréoisomères. Contrairement aux énantiomères, les diastéréoisomères n'ont pas, en général, les mêmes propriétés physiques.

Les molécules qui possèdent une double liaison $C = C$ peuvent aussi être des diastéréoisomères. En effet, si les deux carbones de cette double liaison sont liés à des groupements différents, suivant la position de ces groupements, on doit distinguer le stéréoisomère Z et le stéréoisomère E.

Dans une molécule qui possède une simple liaison $C - C$, les groupements liés autour à chaque carbone ne cessent de tourner les uns par rapport aux autres ; on peut donc rencontrer cette molécule dans un très grand nombre de conformations. Passer d'un conformère à l'autre ne demande que très peu d'énergie ; à la température ambiante, l'énergie échangée lors des chocs entre molécules est suffisante pour que cela puisse se faire.

Pour des molécules de la chimie organique possédant un nombre important de carbones, il est intéressant de remplacer les formules développées des molécules par des formules topologiques où l'on n'écrit plus les symboles C et H du carbone et de l'hydrogène. Il faut donc savoir établir la correspondance entre une formule développée et une formule topologique, et inversement.

2. Exercices de synthèse

Exercice 1 Influence de la température

- 1 Quand on fait réagir un acide carboxylique sur un alcool, on obtient un ester et de l'eau. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque (ou acétique) et celle de l'éthanol. Écrire l'équation de la réaction d'estérification, sachant que, dans un ester, on a remplacé le « H » du groupement carboxyle de l'acide par un groupement alkyle.
- 2 Quand on réalise la réaction d'estérification, en utilisant une mole d'acide acétique et une mole d'éthanol, on n'obtient à la fin que 0,66 mole d'ester. Dresser, dans ces conditions, le tableau d'avancement de cette réaction.
- 3 On réalise deux fois la réaction d'estérification en utilisant une mole de chaque réactif, et en ne faisant varier qu'un paramètre expérimental, la température. En travaillant à 60 °C, et en mesurant la quantité d'acide acétique présent dans le milieu réactionnel, on obtient les résultats suivants :

Date (en min)	0	5	15	30	50	75	105	140	180
Quantité d'acide (en mol)	1,00	0,91	0,79	0,67	0,55	0,44	0,38	0,36	0,34

En travaillant à 80 °C, et en dosant l'acide acétique présent dans le milieu réactionnel, on obtient les résultats suivants :

Date (en min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120
Quantité d'acide (en mol)	1,00	0,88	0,77	0,65	0,55	0,44	0,38	0,35	0,34

Tracer, sur une même feuille, les deux courbes donnant la quantité d'ester formé (en moles) en fonction du temps, correspondant à chaque expérience. En déduire le temps de demi-réaction pour chaque température. Ces résultats sont-ils en accord avec ce que vous avez appris, sur l'influence de la température, pour la durée d'une réaction chimique ?

Exercice 2 Influence de la concentration d'un réactif

- 1 Les solutions acides attaquent de nombreux métaux pour donner du dihydrogène. Écrire l'équation de la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique sur le zinc sachant qu'elle met en jeu les couples : $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{H}_{\text{aq}}^+ / \text{H}_2$.
- 2 Pour suivre cette réaction, on se propose de mesurer le volume de dihydrogène qui se dégage en fonction du temps. Dessiner le schéma d'un dispositif expérimental qui permettra de faire cette mesure, en conservant constante la température du milieu réactionnel.
- 3 Dans une première expérience, on verse sur de la grenaille de zinc (réactif en large excès) un volume de 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 mol.L⁻¹. On obtient les résultats suivants :

Date (en sec)	0	30	60	90	120	180	240	300	360
Volume de H ₂ (en mL)	0	63	111	149	179	212	227	236	240

Dans une seconde expérience, on verse sur de la grenaille de zinc (réactif en large excès) un volume de 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹. On obtient les résultats suivants.

Date (en min)	0	30	60	120	180	240	300	420	540
Volume de H ₂ (en mL)	0	46	83	142	183	208	221	235	240

Compléter les deux tableaux en donnant sur une troisième ligne la quantité de matière de dihydrogène en moles et tracer, sur une même feuille, les deux courbes donnant cette quantité de matière en fonction de la date.

- ④ Quel volume de dihydrogène obtiendra-t-on, dans les deux cas, lorsque la réaction sera terminée, sachant qu'elle est quantitative ? Quel est le temps de demi-réaction pour chaque concentration en acide chlorhydrique ? Ces résultats sont-ils en accord avec ce que vous avez appris, sur l'influence de la concentration des réactifs, pour la durée d'une réaction chimique ?

On donne le volume molaire dans les conditions de l'expérience : 24 L.mol^{-1} .

Exercice 3 Réaction de l'eau oxygénée sur les ions tartrate

Les ions tartrate ($\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$) sont incolores, les ions cobalt (II) (Co^{2+}) sont roses et les ions cobalt (III) (Co^{3+}) sont verts. Quand, dans un bécher qui contient de l'eau oxygénée, on ajoute des ions tartrate, on n'observe rien de notable, même si l'on chauffe légèrement le mélange.

Par contre, si, dans ce mélange, on ajoute un peu de chlorure de cobalt (II), on peut faire les observations suivantes :

- la solution qui est rose, au départ, prend très vite une teinte verte,
- aussitôt après, il se produit un abondant dégagement gazeux,
- après quelques instants, la solution redevient rose et le dégagement gazeux cesse.

- ① Choisir, en justifiant votre réponse, quelle affirmation vous semble correcte :
- a) l'eau oxygénée ne réagit pas sur les ions tartrate,
 - b) l'eau oxygénée peut réagir sur les ions tartrate mais, en l'absence de catalyseur, la durée de cette réaction est très grande.
- ② Écrire l'équation de la réaction des ions tartrate sur l'eau oxygénée sachant que les couples en présence sont : $\text{CO}_2 / \text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.
- ③ Quelle est la réaction qui peut expliquer que le mélange réactionnel, qui est rose au départ, prenne rapidement une teinte verte ?
- ④ Quelle est la réaction qui peut expliquer qu'à la fin du dégagement gazeux le mélange réactionnel reprenne une teinte rose ?
- ⑤ Dédurre des deux équations précédentes que les ions cobalt catalysent la réaction de l'eau oxygénée sur les ions tartrate.

Exercice 4 Des dérivés chlorés du butane

- ① Donner la formule semi-développée du 1-chlorobutane. Cette molécule possède-t-elle un carbone asymétrique ? Si oui, dessiner les formules de Cram des deux énantiomères.
- ② Donner la formule semi-développée du 2-chlorobutane. Cette molécule possède-t-elle un carbone asymétrique ? Si oui, dessiner les formules de Cram des deux énantiomères.
- ③ Existe-t-il d'autres isomères du chlorobutane ?
- ④ Donner la formule semi-développée du 2,3-dichlorobutane. Combien de carbones asymétriques cette molécule possède-t-elle ? Donner la représentation

de Cram des paires d'énantiomères possibles. Quelle est la particularité d'une de ces paires d'énantiomères ?

Exercice 5 L'érythrose

L'érythrose est un sucre qui a pour formule semi-développée : $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$. Combien de carbones asymétriques la molécule d'érythrose possède-t-elle ?

Dessiner les représentations de Cram des paires d'énantiomères possibles dans laquelle les deux groupements hydroxyle $-\text{OH}$ sont éclipsés.

Exercice 6 Les hydrocarbures de formule brute C_5H_{10}

- 1 Quelle est la formule développée et le nom des deux isomères qui ont pour formule brute C_5H_{10} et dont la double liaison appartient à une chaîne carbonée droite à 5 atomes ? Ces deux isomères possèdent-ils des diastéréoisomères ? Si oui, donner leur formule topologique et identifier les stéréoisomères Z et E.
- 2 Quelle est la formule développée et le nom des trois isomères qui ont pour formule brute C_5H_{10} et dont la double liaison appartient à une chaîne carbonée à 4 atomes ? Ces trois isomères possèdent-ils des diastéréoisomères ? Si oui, donner leur formule topologique et identifier les stéréoisomères Z et E.
- 3 Existe-t-il des isomères qui ont pour formule brute C_5H_{10} et dont la double liaison appartient à une chaîne carbonée à 3 atomes ? Si oui, répondre aux mêmes questions que précédemment.

