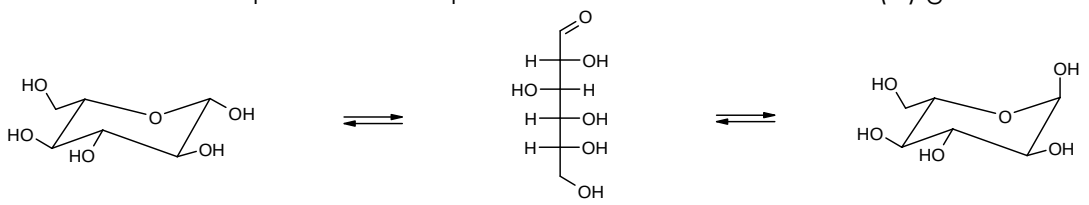
Réaction acido catalysées

1. Comment un catalyseur intervient-il en catalyse homogène ?

2. Les énols ou énolates sont les intermédiaires de la réaction de bromation ionique de l'acétone. Donnez le mécanisme communément admis pour la réaction de monobromation de l'acétone. Exposer, à propos de cet exemple, les notions de catalyse acide spécifique et de catalyse acide généralisée.
Commentez alors, après l'avoir énoncée, la loi de catalyse de Brønsted.

3. On se propose d'étudier la mutarotation du D-glucose catalysée par les acides et les bases.
C'est une réaction permettant de passer d'une forme anomère du (D)-glucose à l'autre.



β-(D)-glucopyranose (D)-glucose a-(D)-glucopyranose
pouvoir rotatoire spécifique :
$[a]_D$=+18,7 $[a]_D$=+112

En solution aqueuse, la réaction est très sensible à l'action catalytique des ions H_3O^+ et HO^-.
Une mesure de l'angle de déviation d'une onde rectilignement polarisée effectuée à t=0 correspond à un pouvoir rotatoire spécifique de +112° (présence exclusive de la forme α) qui diminue au fil du temps pour atteindre la valeur de +52°.

a) Définir le pouvoir rotatoire spécifique

b) Définir l'excès énantiomérique et donner sa valeur (on estime que la forme ouverte est présente en trop faible quantité pour modifier la déviation de l'onde rectilignement polarisée).

c) Quel est le mécanisme de cette réaction

d) Que peut-on dire des proportions respectives des formes β et α ? Dans un solvant organique, l'angle obtenu à l'équilibre devrait-il être plus grand ou plus petit ?

e) Une étude de la déviation en fonction du temps permet d'établir la loi de vitesse. La constante de vitesse est alors soit de la forme (1), soit de la forme (2).

(1) $k = k_o + k_{(H30+)}\ [H_3O^+] + k_{(HO-)}[HO^-]$
(2) $k = k_o + k_{(H3O+)}[H_30^+] + k_{(HA)}[HA] + k_{(HO-)}\ [HO-] + k_{(A-)}\ [A^-]$

où k_o, $k_{(H30+)}$, $k_{(HO-)}$ sont des constantes dépendant seulement de la température ; [HA], $[A^-]$, $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ représentent les concentrations des ions correspondants, HA étant un acide faible présent en solution, et A^- sa base conjuguée.
Donnez un protocole permettant de savoir si la mutarotation du glucose répond à une loi de type (1) ou (2)