

Correction DS6 Chimie option SI

Problème 2 : Pureté optique

I.A.1) Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image par un miroir plan (voir fig. 1).

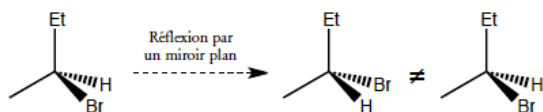


FIGURE 1 – Exemple de molécule chirale

Deux molécules forment un couple d'énantiomères si elles sont images l'une de l'autre par un miroir plan et non-superposables (voir fig. 2).

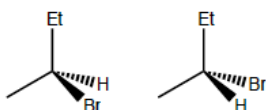


FIGURE 2 – Exemple de molécules formant un couple d'énantiomères

Deux molécules forment un couple de diastéréoisomères si elles forment un couple de stéréoisomères sans être énantiomères. Il s'agit donc de stéréoisomères non images l'une de l'autre par un miroir plan et non-superposables (voir fig. 3).

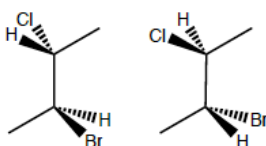


FIGURE 3 – Exemple de molécules formant un couple de diastéréoisomères

I.A.2)

a) L'excès énantiomérique ee varie entre 0 et 1. Il est nul dans le cas d'un mélange racémique ($n_d = n_\ell$) et égal à un pour un énantiomère pur ($n_d = 0$ mol ou $n_\ell = 0$ mol).

b) D'après la loi de Biot, chaque énantiomère contribue au pouvoir rotatoire par un terme proportionnel à sa concentration. Soit c_d et c_ℓ les concentrations de E_d et E_ℓ . Alors, les deux énantiomères ayant des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés,

$$\alpha = kc_d - kc_\ell$$

et d'autre part

$$\alpha_{\max} = kc_m = k(c_d + c_\ell)$$

Donc

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right| = \left| \frac{kc_d - kc_\ell}{kc_m} \right| = \left| \frac{c_d - c_\ell}{c_d + c_\ell} \right| = ee$$

La pureté optique est donc numériquement égale à l'excès énantiomérique. On dispose ainsi d'une grandeur expérimentale (pureté optique) et d'une grandeur théorique (excès énantiomérique) fortement liées.

c) L'acide (*S*)-2-éthyl-2-méthylbutanoïque est représenté figure 4.

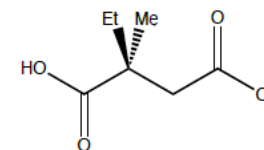


FIGURE 4 – Acide (*S*)-2-éthyl-2-méthylbutanoïque

Le pouvoir rotatoire étant positif, cet acide est dextrogyre.

d) Un mélange de 75 % d'énantiomère *S* et de 25 % d'énantiomère *R* possède un excès énantiomérique de 0,50 :

$$ee = \left| \frac{n_d}{n_d + n_\ell} - \frac{n_\ell}{n_d + n_\ell} \right| = \left| \frac{0,75(n_d + n_\ell)}{n_d + n_\ell} - \frac{0,25(n_d + n_\ell)}{n_d + n_\ell} \right| = 0,50$$

e) La pureté optique de l'échantillon précédent vaut :

$$po = \frac{+2,4 \times 10^{-2}}{+3,0 \times 10^{-2}} = 0,80$$

f) L'écart entre la valeur de la pureté optique et la valeur de l'excès énantiomérique provient du fait que l'acide carboxylique peut dimériser par liaisons hydrogène dans un solvant comme le chloroforme, comme indiqué schématiquement figure 5.

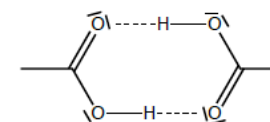


FIGURE 5 – Dimérisation des acides carboxyliques

Il y a alors dans le milieu moins d'acide carboxylique libre, ce qui entraîne une modification de la pureté optique.

Correction