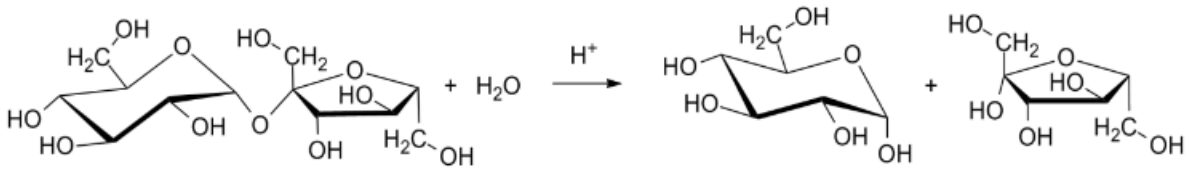
PC DS 4 CHIMIE Durée : 4 heures

Toutes les réponses doivent être justifiées. Toutes les parties sont indépendantes.
Calculatrice autorisée

PARTIE 1 : LE SACCHAROSE

A) Étude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose S contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose G et fructose F. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose. Comment qualifieriez-vous cette réaction ? Cette valeur était-elle prévisible ?

Enthalpies standards de formation à 298 K

Espèce	Saccharose	Glucose	Fructose	Eau
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	– 2221	– 1268	– 1265	– 286

2. L'entropie standard de cette réaction est $\Delta rS° = 4{,}66$ J. K^{-1}. mol^{-1}, Cette valeur était-elle prévisible ?
3. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.

Données : R = 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}

4. Quelle est la fonction réactive du saccharose ? Quelles sont les fonctions créées dans chaque produit. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

B) Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose est modélisée par la réaction simplifiée :

$S + H_2O \xrightarrow{catalyseur\ H^+} G + F$

S représente le saccharose, G le glucose et F le fructose.

Les trois constituants sont optiquement actifs. La cinétique de cette réaction est suivie par un polarimètre de Laurent. L'hydrolyse est réalisée à 298 K catalysée par de l'acide chlorhydrique à pH constant.

5. Énoncer la loi de Biot qui relie le pouvoir rotatoire à la concentration en masse des réactifs en précisant toutes les unités.
6. Exprimer la vitesse de disparition du saccharose.

Cette réaction admet un ordre global et sa vitesse a pour expression : $v = k[S]^a[H_2O]^b[H_3O^+]^c$
où k est la constante de vitesse et a, b et c les ordres partiels par rapport à chacune de ces espèces.

7. Montrer que l'on peut simplifier la loi de vitesse et l'exprimer uniquement en fonction de la concentration en saccharose et d'une constante de vitesse k' que l'on définira.
8. On suppose un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose. Exprimer l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps.
9. Montrer que : $ln\left(\frac{\alpha-\alpha_\infty}{\alpha_0-\alpha_\infty}\right) = -k't$, où α_0 est le pouvoir rotatoire de la solution à l'instant t = 0 s, α celui au temps t et α_∞ celui à t = +∞.
10. À partir des mesures suivantes réalisées à 25°C, déterminer la valeur de k'.

t (min)	0	7.180	18.00	27.05	36.80	56.07	101.7	∞
α en °	+24.09	+21.405	+17.73	+15.00	+12.40	+7.80	+0.30	-10.74

11. L'énergie d'activation de cette réaction est de 120 kJ.mol^{-1}. Estimer le temps au bout duquel 99% du saccharose est transformé en glucose et fructose à la température de 20°C dans le cas d'une hydrolyse acide.
12. Commenter alors les conditions de conservation d'un miel : « à conserver à l'abri de la lumière et dans un milieu sec ».

C) Modélisation de l'élévation de température lors de l'hydrolyse du saccharose

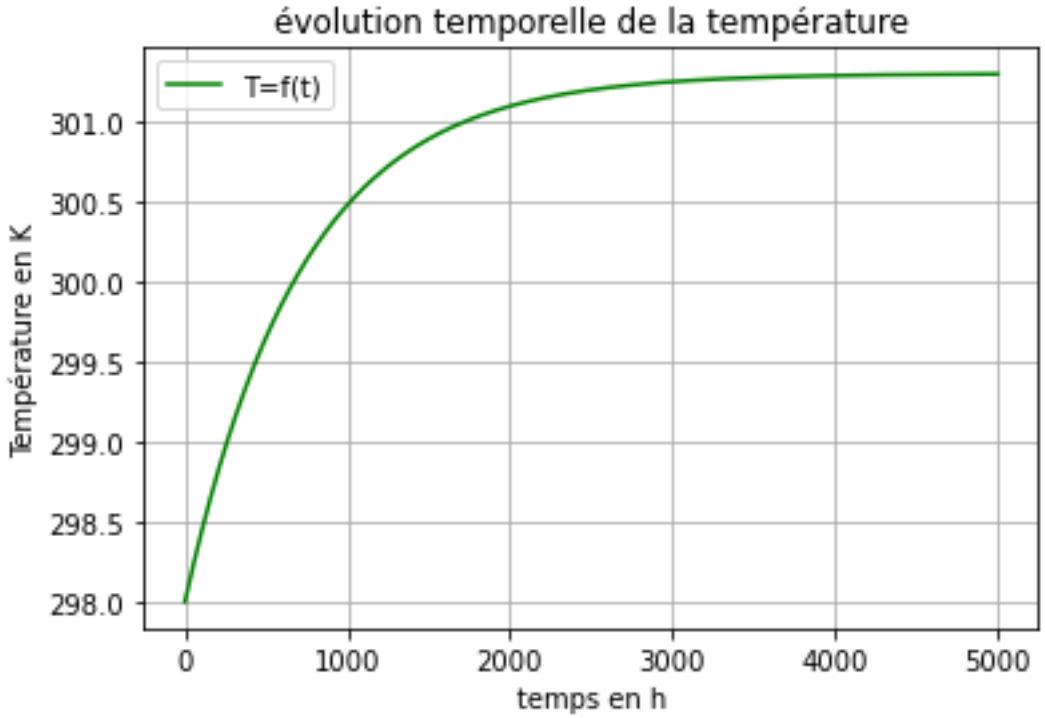
On souhaite obtenir la loi d'évolution de la température en fonction du temps lors de l'hydrolyse du saccharose réalisée dans un calorimètre. On prépare une solution contenant 100 g de saccharose dans 500 mL d'eau que

l'on introduit dans un calorimètre (enceinte adiabatique) de valeur en eau μ = 50 g (la capacité du calorimètre vaut alors C = μ.c(eau)). Pour cela, on prend les hypothèses suivantes :

- la réaction s'effectue à température (25 °C) et pression (1 bar) fixes ;
- la réaction est totale et d'ordre un par rapport au saccharose ;
- l'eau est introduite en excès ;
- le milieu réactionnel est assimilé à de l'eau dont la capacité thermique massique est fournie ;

Le programme Python et la courbe obtenue sont fournies ci-dessous.

```
# 1- importation des bibliothèques
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# 2- Définition des paramètres du problème
ms=100 #masse de saccharose en g
me = 500 #masse d'eau en g
mu=50 #équivalent en eau du calorimètre en g
To=298 # température initiale en K
to=0 #initialisation des temps
tf=5000 #durée de l'expérience
Ms=342 #masse molaire du saccharose en g/mol
no= ------------# quantité initiale de saccharose en mol

#2- gandeurs thermodynamique et cinétique
DrHo= ----------- #enthalpie standard de la réaction en J/mol
cpeau= 4.18 #J/K/g
Ea = 120 #J.mol-1
A = 1.46*10**-3 #h-1
R= 8.314 #J/K/mol

#2-listes des résultats
Temps=[to]
Temperature=[To]
Ksi=[0]

#2- Paramètres pour la résolution
Npoints=10000
delta_t=(tf-to)/Npoints


# 3- définitions des fonctions
def k(T) :
    return A*np.exp(-Ea/(R*T))

def d_ksi(T,ksi,dt):
    return ------------------

def d_T(d_ksi,ksi):
    return ------------------

#3-euler
for i in range(Npoints):
    Temps.append(Temps[i]+delta_t)
    dksi=----------------------------
    dT=-----------------------------
    Ksi.append(Ksi[i]+dksi)
    Temperature.append(Temperature[i]+dT)

# 4- tracé des courbes
plt.plot(----------------------------)
plt.grid() #parce que ça fait joli
plt.title("évolution temporelle de la température")
plt.xlabel(-----------------)
plt.ylabel(-----------------)
plt.legend()
plt.show()
```



13. Compléter les lignes de code numéros 13 et 16.
14. Établir les expressions des fonctions dξ et dT en justifiant. Compléter les lignes de code numéros 37 et 40.
15. Compléter les lignes de code numéros 45 et 46.
16. Compléter les lignes de code 51, 54 et 55.
17. Cette réaction peut-elle être réalisée au laboratoire du lycée dans un cadre pédagogique ?

D) Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par osmométrie

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

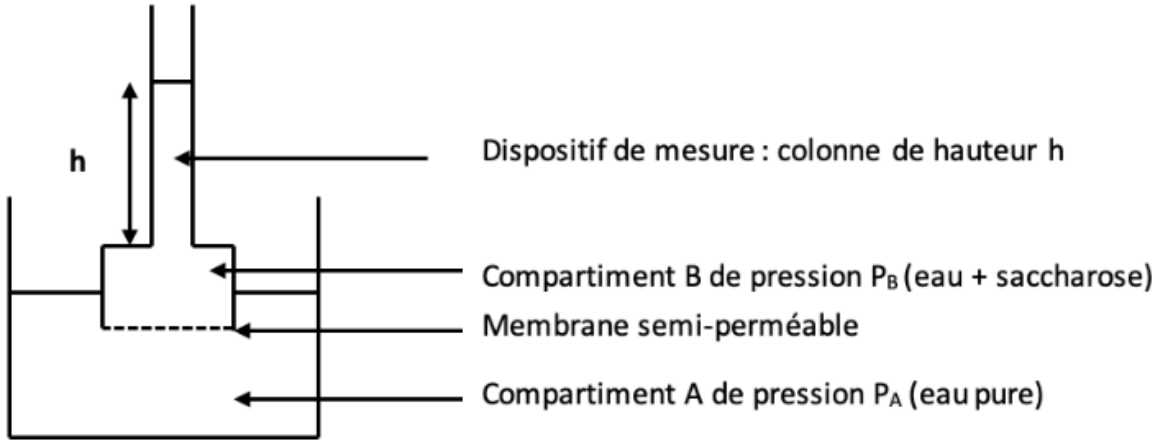


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de glucose à tester de sorte que h = 0 cm. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments : $P_A = P_B = P_{\text{atmosphérique}}$.

18. Exprimer le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans chacun des deux compartiments sans négliger l'influence de la pression.
19. Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée Π telle que $\Pi = P_B - P_A$. Elle se mesure en pascal (Pa).

20. Établir la relation entre la hauteur de la colonne de fluide h mesurée dans le dispositif de mesure et la pression osmotique Π une fois que le système est à l'équilibre.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

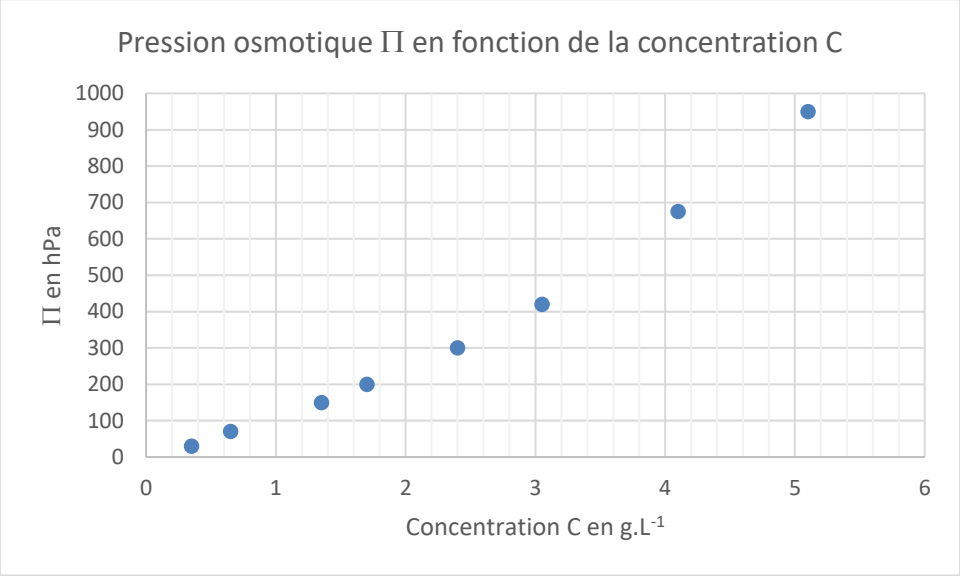


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles.

- Modèle 1 : solution aqueuse idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation : $\Pi = RTC$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin.

La pression osmotique est en Pa.

- Modèle 2 : solution aqueuse non idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante :

$\Pi = RTC + 0{,}1036 \times RTC^2$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin.

La pression osmotique est en Pa.

21. Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

22. Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.
23. Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la teneur en saccharose dans le miel testé, c'est-à-dire la masse de saccharose contenue dans 100 g de miel.

E) Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par cryométrie

Pour mesurer la proportion de saccharose, on peut aussi estimer la masse molaire moyenne des sucres présents dans le miel par mesure de l'abaissement cryoscopique d'une solution de miel.

On considère dans cette question une solution aqueuse formée par mélange d'une masse m_e d'eau liquide et d'une masse m de miel, supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M.

24. Exprimer le potentiel chimique de l'eau en fonction de potentiels chimiques standard à une température T de l'eau solide ($\mu°(H_2O(s),T)$) et de l'eau liquide ($\mu°(H_2O\ (liq),T)$) et de données utiles :

– dans de l'eau solide pure sous pression $p° = 1{,}00$ bar, à température T

– dans une solution aqueuse de miel de fraction molaire x_{eau} en eau, sous pression $p° = 1{,}00$ bar, à température T

Quelle est la relation entre ces deux valeurs de potentiel chimique à l'équilibre entre la solution aqueuse de miel et l'eau solide sous pression $p° = 1{,}00$ bar et à température T ?

On s'intéresse à la réaction de fusion de la glace, traduite par l'équation-bilan (4) :

$$H_2O\ (s) = H_2O\ (liq) \qquad (4)$$

25. Exprimer l'entropie molaire standard de fusion $\Delta_{fus}S°$ (T_{fus}) à la température T_{fus} = 273,15 K en fonction de l'enthalpie molaire standard de fusion à la même température $\Delta_{fus}H°$ (T_{fus}) = L_{fus} (T_{fus}) et de la température de fusion T_{fus} = 273,15 K.

On suppose dans la suite que l'entropie molaire standard de fusion $\Delta_{fus}S°$ et l'enthalpie molaire standard de fusion $\Delta_{fus}H° = L_{fus}$ sont indépendantes de la température, sur le domaine considéré.

26. Exprimer la fraction molaire de l'eau (x_{eau}) dans une solution aqueuse de miel en fonction de la masse d'eau m_e, la masse de miel m, la masse molaire de l'eau M_e et la masse molaire moyenne des sucres du miel M.
27. Exprimer l'enthalpie libre molaire standard de fusion de l'eau à une température T, notée $\Delta_{fus}G°$ (T), en fonction de $\mu°$ (H_2O (s), T) et de $\mu°$ (H_2O (liq), T).
28. En déduire que :

$$\left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right) L_{fus} = RT \times ln\left(1 + \frac{mM_e}{m_e M}\right)$$

29. La température de solidification de l'eau s'abaisse de ΔT=1,53 °C pour une solution à 15 % en masse de miel.

    Que vaut le rapport $\frac{m}{m_e}$ pour cette solution ?

    En déduire la masse molaire moyenne M des sucres du miel.

30. On considère que le miel est composé d'une part de sucres « en C_6 », et d'autre part de saccharose.

    Quelle est la proportion en saccharose du miel ?

On donnera le résultat en proportion molaire et en proportion massique

Données

Température de fusion de la glace sous pression p° = 1,00 bar : T_{fus} = 273,15 K
Chaleur latente de fusion de l'eau à T_{fus} : $\Delta_{fus}H°$ (T_{fus}) = L_{fus} (T_{fus}) = 6,01 kJ.mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}
$M_{saccharose}$ =342 g.mol^{-1} $M_{sucres\ en\ C6} = M(C_6(H_2O)_6)$ = 180 g.mol^{-1} M_e=18 g.mol^{-1}

F) Masse de saccharose correspondant à un effort physique pour une personne

31. **Question ouverte : toute initiative sera valorisée :** Déterminer la masse de saccharose que doit consommer le joueur de tennis pour régénérer le sucre qu'il a « brûlé » au cours d'un effort de deux heures. On précisera bien les hypothèses et approximations effectuées. Pour cela vous vous aiderez des 3 documents suivants.

Document 1 : définition et données numériques

On appelle valeur énergétique d'un aliment, l'énergie thermique fournie par la combustion complète d'une masse m = 1,00 g de cet aliment dans du dioxygène pur. Elle s'exprime en kilojoules par gramme d'aliment (kJ. g^{-1}).
capacité thermique massique du cuivre à pression constante : 0,389 J.g^{-1}.K^{-1}
capacité thermique massique de l'eau à pression constante : 4,18 J.g^{-1}.K^{-1}.
enthalpie standard de formation de l'eau liquide : - 285,80 kJ.mol^{-1}
enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone gazeux : - 393,51 kJ.mol^{-1}
enthalpie standard de formation du saccharose solide : - 2221,9 kJ.mol^{-1}
enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux : 0 kJ.mol^{-1}
Masse molaire du saccharose (g.mol^{-1}) : 342 g.mol^{-1}
Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : H : 1,0 C : 12,0 O : 16,0

Document 2 : compte-rendu (adapté et simplifié) d'une expérience

On fait brûler 2,00 g de saccharose dans un calorimètre (enceinte adiabatique) en cuivre de masse 1150 g. Ce calorimètre contient également 2200 g d'eau liquide. On observe que l'élévation de la température (mesurée avec précision) est de 3,42°C. Il est précisé que la combustion complète du saccharose conduit uniquement à du dioxyde de carbone et à de l'eau.

Document 3 : modélisation des aspects énergétiques liés à un effort physique
La personne considérée ici est un homme de 40 ans, d'une taille de 1,75 m et de masse 65 kg, jouant au tennis « en simple ». Ce joueur de tennis consomme environ 2100 kJ pendant une heure d'activité.
On suppose que cette énergie « brûlée » peut être restituée par l'énergie thermique dégagée par la combustion du saccharose ingéré par ce même sportif (même si en réalité c'est le glucose, issu par exemple de « l'inversion du saccharose », qui sert de « carburant » pour les cellules de ce sportif).

PARTIE 2 : COMBUSTION DES ALCANES

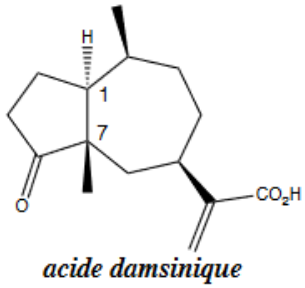
On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane CH_4 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} .
A température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux C_nH_{2n+2} dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de CO_2 gaz et de H_2O liq .

Données (on travaille dans la suite à 25°C sous 1 bar) :
• enthalpies standard de formation, notées $\Delta_fH°$:
CO_2 gaz : –330 kJ.mol^{-1} ; H_2O liq : –286 kJ.mol^{-1} ; Cgaz : 719 kJ.mol^{-1}.
• enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{liais}H°$:
H–H : 435 kJ.mol^{-1} ; C–C : 360 kJ.mol^{-1} ; C–H : 418 kJ.mol^{-1}.
Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : H : 1,0 C : 12,0 O : 16,0

32. Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie « standard » ? Que signifie « enthalpie standard de formation » ?
33. On appelle « réaction d'atomisation » la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane C_nH_{2n+2}, écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{at}H°$, en fonction de n et des données.
34. Ecrire l'équation-bilan de la combustion d'une mole d'alcane C_nH_{2n+2} ; à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta rH°(298)$ en fonction de n, en kJ.mol^{-1} ; on représentera clairement les étapes envisagées.
35. Lorsqu'on effectue la combustion de n_0 moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à $\Delta rH°$ 298 la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie q(n) libérée par la combustion de 1 kg de C_nH_{2n+2}, en fonction de n, en MJ.kg $^{-1}$.
36. Comparer q(n) pour les trois alcanes présentés plus haut.
37. La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à 4,18 kJ.kg $^{-1}$.K^{-1} entre 20 et 100°C, calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de dioxyde de carbone produit lorsqu'on chauffe 1 L d'eau de 20 à 100°C.
38. Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.

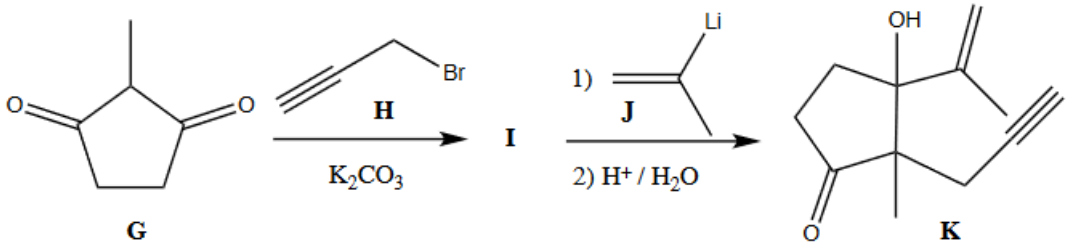
PARTIE 3 – QUELQUES ASPECTS DE LA SYNTHESE DE L'ACIDE DAMSINIQUE

Cette partie étudie la préparation de l'acide damsinique racémique (±), qui est un sesquiterpène possédant des propriétés molluscicides potentiellement intéressantes. Cette synthèse exploite pour une large part la réactivité de la fonction alcène C=C. La structure d'un des stéréoisomères du mélange racémique est représentée ci-contre.



acide damsinique

A- Élaboration du bicycle de l'acide damsinique
La synthèse étudiée utilise comme produit de départ la 2-méthylcyclopentan-1,3-dione **G**. L'objectif est d'abord de former, selon la séquence 1, l'intermédiaire hydroxycétone **K** qui conduira par cyclisation au squelette bicyclique présent dans l'acide damsinique.



Obtention de l'intermédiaire K

À cet effet, la dione **G** est traitée par le 3-bromopropyne **H** en milieu aqueux à chaud, en présence de carbonate de potassium, pour mener au produit **I**. On rappelle que le carbonate de potassium est un composé ionique soluble associé à un pK_A de 10,3, qu'un alcyne vrai possède une fonction associée au couple acido-basique RC≡CH / RC≡C– dont le pK_A a une valeur proche de 25, et qu'un hydrogène en alpha de deux groupes carbonyles présente une acidité de pK_A proche de 10.

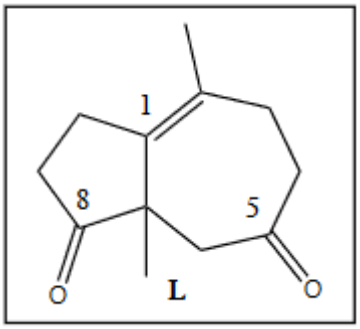
39. Proposer un mécanisme pour la formation de **I**, dont la structure sera précisée, puis justifier la régiosélectivité de cette réaction.

Le composé **I** est ensuite traité par deux équivalents de l'organolithien **J** (deux moles de **J** par mole de **I**), qui se comporte comme l'organomagnésien correspondant $CH_2=C(CH_3)MgBr$.

40. En déduire le mécanisme qui permet d'obtenir le produit **K** après hydrolyse acide, en tenant bien compte des propriétés faiblement acides du proton alcynique. On indique qu'un organolithien est une base très forte.
41. Selon vous, ces différents stéréo-isomères de **K** sont-ils tous obtenus lors de cette séquence ? Dans des proportions égales ou différentes ? Cette séquence possède-t-elle un certain type de stéréosélectivité ?

Cyclisation du cétol K

Cette étape de cyclisation menant à la dione **L** représentée ci-contre est déterminante dans la synthèse de l'acide damsinique. Elle consiste à chauffer le cétol K dans de l'acide méthanoïque aqueux (à 90 % en volume) pendant une heure. Le mécanisme de cette étape est initié par la protonation de la fonction alcool du cétol **K**.



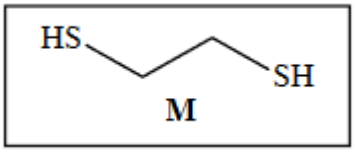
42. Montrer qu'il est possible d'obtenir un carbocation stabilisé dans ces conditions.
43. Justifier alors la formation du deuxième cycle moléculaire présent dans la dione **L**, puis déduire la fin du mécanisme conduisant à la dione **L**. On admettra que la liaison C≡C se comporte ici comme un nucléophile (comme une double liaison C=C).

B- Aménagement fonctionnel

Une fois le squelette de la molécule finale mis en place, une série de transformations qui font appel à des groupes protecteurs spécifiques est réalisée. La fonction carbonyle de la dione **L** présente sur le carbone numéroté 5 est tout d'abord protégée sélectivement.

Protection de la dione L

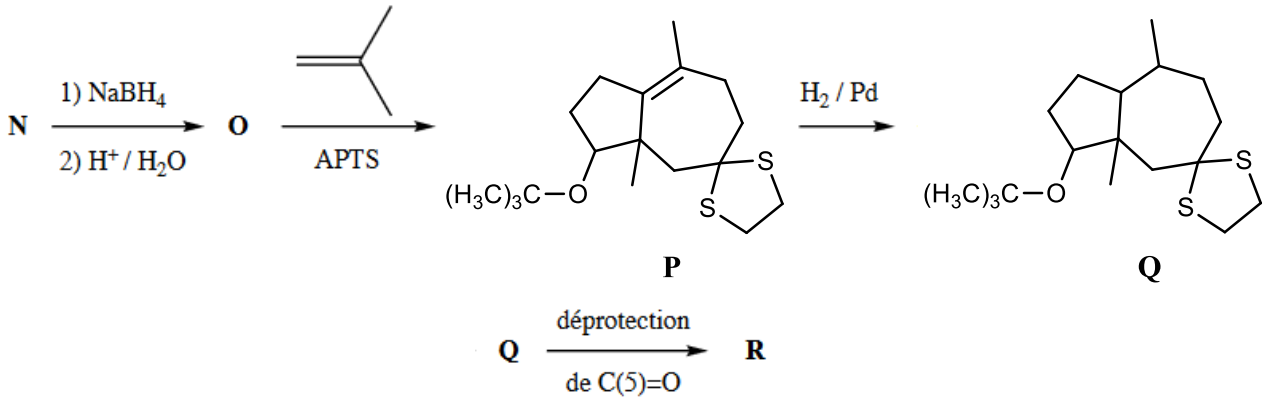
44. Sur l'exemple de la propanone, rappeler le réactif habituellement utilisé pour protéger une fonction cétone. Écrire l'équation de la réaction associée, préciser le mécanisme, la structure du produit et le nom de la fonction créée. Rappeler ce qu'il convient de faire expérimentalement pour que cette conversion soit efficace.
45. Un protocole différent qui fait appel à l'éthane-1,2-dithiol est utilisé ici, car il permet de cristalliser directement le produit protégé noté **N** avec un bon rendement et une bonne sélectivité. Par analogie avec la question précédente, et donc en admettant qu'un thiol se comporte comme un alcool, proposer une structure pour le produit **N** qui a pour formule brute $C_{14}H_{20}OS_2$. Indiquer de quelle sélectivité il est question au cours de cette étape, et invoquer un argument qui puisse la justifier.



Synthèse du cétoéther R selon la séquence 2

La phase suivante, associée à la séquence 2, se focalise sur la seconde fonction carbonyle initialement présente dans la dione **L** au niveau du carbone numéroté 8, l'objectif étant d'obtenir in fine le cétoéther **R**.

46. Le composé **N** est d'abord traité par un excès de tétrahydruroborate de sodium, puis un hydrolyse prudente dans des conditions acides conduit à la molécule **O**. Proposer une structure pour cette dernière, et préciser pourquoi il était nécessaire de transformer la dione **L** en la molécule **N**.
    On rappelle que $NaBH_4$ est le réducteur spécifique des carbonyles en alcool.
47. L'hydrolyse acide réalisée lors de l'obtention de **O** doit être « prudente ». Donner un réactif possible. Pourquoi doit-elle être prudente ?
48. Le composé **O** est ensuite traité par l'isobutène (2-méthylpropène, $CH_2C(CH_3)_2$) en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) pour mener au composé **P**.
    Proposer une autre voie de synthèse de **P**.

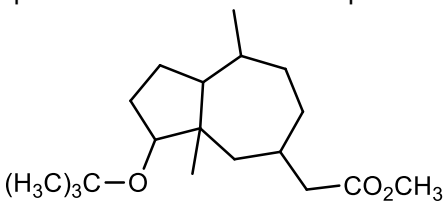


Séquence 2

Au cours des étapes suivantes, le produit **P** est mis sous atmosphère de dihydrogène gazeux, en présence d'une faible quantité de palladium sur charbon, pour donner le composé **Q**, puis la déprotection de la fonction carbonyle en position 5 du composé **Q** mène au cétoéther **R**.

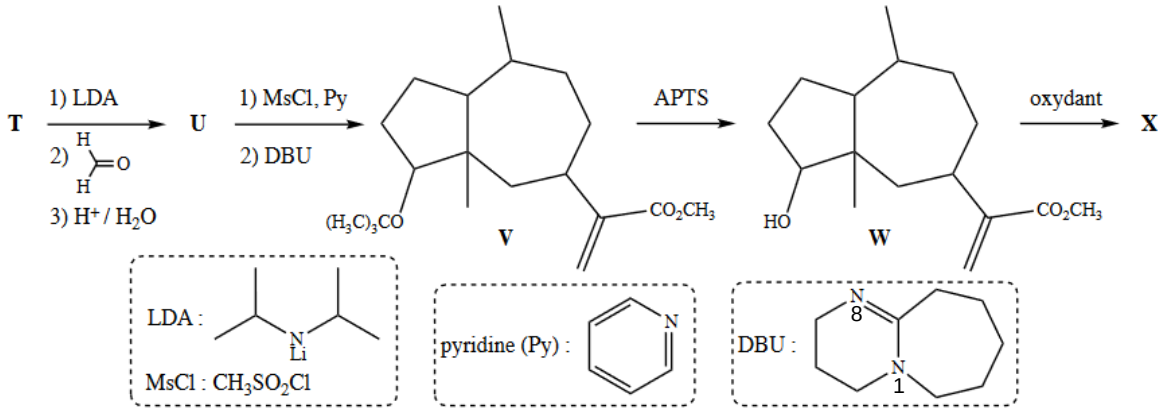
49. Donner la structure de la molécule **R**.

Certaines étapes non présentées ici permettent de former le composé **T**.



T

La dernière difficulté de cette synthèse est l'introduction de la liaison C=C sur la chaine latérale du bicyle. Ce problème est adressé dans la séquence 4.



Séquence 4

50. Proposer une structure pour le composé **U**, en précisant le rôle de chaque réactif et le nom de la réaction.
51. Donner la structure de la molécule **U'** obtenue après le traitement du composé **U** par le chlorure de mésyle MsCl, en indiquant le rôle joué par la pyridine. Quelle est le rôle de cette première étape ?
52. Indiquer quel atome d'azote du DBU (N_1 ou N_8) possède des propriétés basiques (pKa du couple $DBUH^+$ / DBU = 12,4), et justifier le raisonnement utilisé. Pourquoi utilise-t-on le DBU, plutôt qu'une base plus simple comme l'ammoniac NH_3 ?
53. Donner le mécanisme de la deuxième étape de formation de **V.**
54. Proposer un mécanisme justifiant la formation sélective de l'hydroxyester **W** à partir de l'ester **V** sous catalyse acide. Indiquer en quoi cette formation est sélective. Il est précisé qu'il se forme également de l'isobutène au cours de cette étape.
55. Donner la structure de la molécule **X** résultant de l'oxydation de l'hydroxyester **W**, ~~puis proposer des conditions opératoires pour obtenir l'acide damsinique à partir du précurseur **X**.~~
56. Après avoir rappelé le principe de la chromatographie sur couche mince. Peut-on suivre la réaction **W** → **X** par CCM, justifier. Pourrait-on la suivre par spectroscopie infra-rouge ?