



Diagrammes binaires liquide-vapeur

Chimie organique PCSI

Titrages acido-basiques

BINAIRE EAU - ETHANOL (CCP 2007)

1.1 Diagramme avec homoazeotrope \rightarrow totalement miscible
 \rightarrow mélange liquide non idéal.

1.2 Voir annexe.

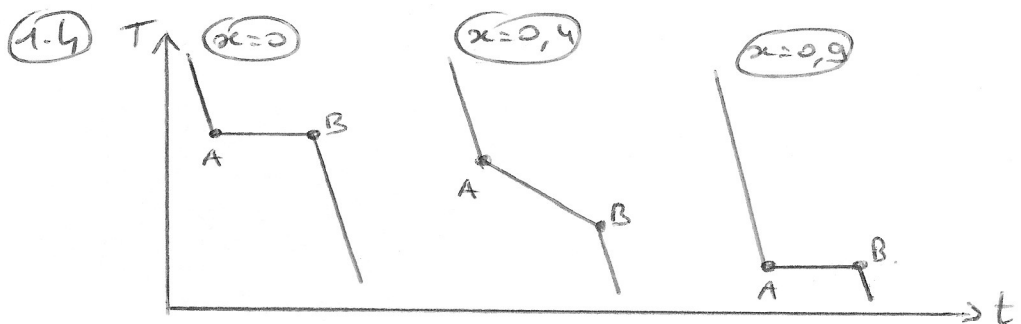
1.3 Point de concours des courbes de rosée et d'ébullition
= HOMOAZEOTROPE.

Propriétés du mélange associé

\rightarrow Ebullition à T_{cte} sous $P_{fixée}$.
 \rightarrow Pendant le chgt d'état, les 2 phases ont la même composition.

Δ Ne vos contournez pas de L, V et L+V. Il faut indiquer si la composition des phases. (L_{1+2} par exemple)

Δ 2 pts par le mélange homoazeotrope



Par tous les courbes, A = apparition 1^{ère} de liquide
B = disparition dernière bulle de gaz

Justification allure courbe $x_{eth} = 0,90$.

\oplus entre A et B, la liquéfaction étant exothermique, la diminution de température ralentit.

\otimes Avant A, le système contient Eau(v) et Ethanol(v)

\Rightarrow Variables de description: $T, P, x_{eau}^v, x_{eth}^v$

\Rightarrow Relations entre ces variables: $x_{eau}^v + x_{eth}^v = 1$.

$\Rightarrow \boxed{V = X - Y = 4 - 1 = 3} \Rightarrow T$ peut varier même si P fixée.

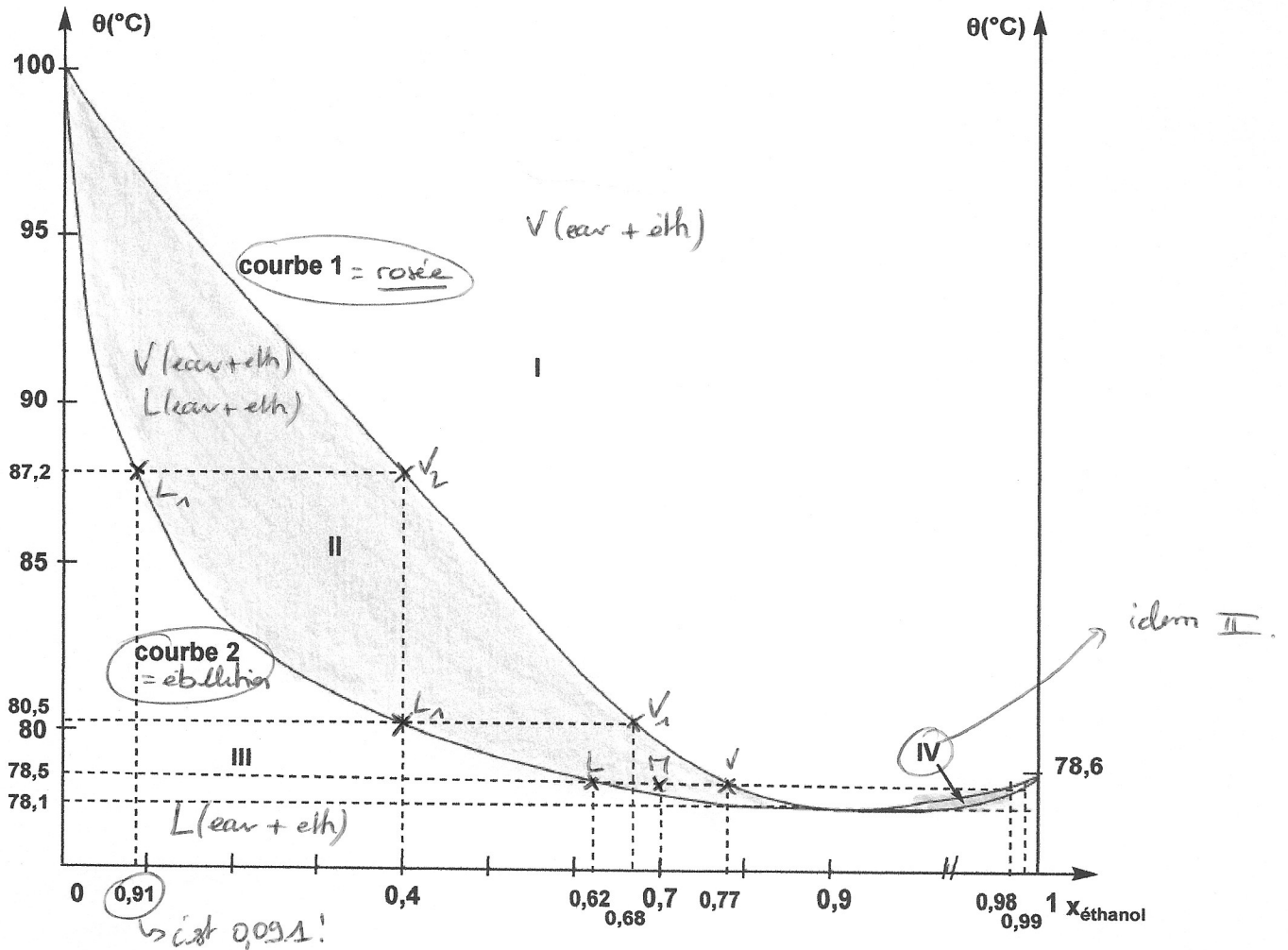


Figure 1 : diagramme binaire isobare sous $P = 1,0$ bar du mélange eau-éthanol

Domaines monophasés : I et III.

Domaines diphasés : II et IV.

⊕ Entre A et B, le système cohérent: $E_{aw}(l), E_{aw}(v)$
 $E_{th}(l)$ et $E_{th}(v)$.

Variabls de description: $T, P, x_{eau}^l, x_{eau}^v, x_{eth}^l, x_{eth}^v$

Relations entre variables:

$$\begin{cases} x_{eau}^l + x_{eth}^l = 1 \\ x_{eau}^v + x_{eth}^v = 1 \\ K^0 = Q_r \text{ p } E_{aw}(v) = E_{aw}(l) \\ K^0 = Q_r \text{ p } E_{th}(v) = E_{th}(l) \\ x_{eth}^l = x_{eth}^v \end{cases}$$

$$\boxed{v = 6 - 5 = 1}$$

Fixer P revient à choisir tous les degrés de liberté du système $\Rightarrow T$ est constante pendant cette phase

⊕ Après B, le système cohérent $E_{aw}(l)$ et $E_{th}(l)$

Variabls int. de description: $T, P, x_{eau}^l, x_{eth}^l$.

Relations: $x_{eau}^l + x_{eth}^l = 1$.

$$\boxed{v = 4 - 1 = 3} \Rightarrow T \text{ peut varier.}$$

(2.1) Début d'ébullition: $80,5^\circ\text{C}$ Bulle: $x_{eth}^v = 0,68$.

d'ap le th. de l'horizontale

Fin d'ébullition: $87,2^\circ\text{C}$ goutte: $x_{eth}^l = 0,091$.

(2.2) Composition globale: $x_{eth} = \frac{n_{eth}}{n_{eth} + n_{eau}} = \frac{7}{3+7} = 0,70$.

A $78,5^\circ\text{C}$, le système est diphasé:

* 1 phase vapeur ($x_{eth}^v = 0,77$) contenant 77% d'ethanol et 23% d'eau.

* 1 phase liquide ($x_{eth}^l = 0,62$) contenant 62% d'ethanol et 38% d'eau.

Théorème des moments chimiques:

$$n_{tot}^l \cdot \overline{M}^l = n_{tot}^v \cdot \overline{M}^v \Rightarrow \boxed{n_{tot}^v = 1,14 \frac{l}{v}} \quad \overline{M}^l$$

or $n_{tot}^l + n_{tot}^v = 10 \text{ mol} \Rightarrow \begin{cases} n_{tot}^l = 4,67 \text{ mol} \\ n_{tot}^v = 5,33 \text{ mol} \end{cases}$

⚠️ Penser à l'identité des composants des phases p le mélange homogénéisé

⚠️ Ne pas compter $x_{eau}^l = x_{eau}^v$ car elle se déduit des 3 autres relations (il faut compter les relations indépendantes)

Le point M représente l'état global du système ($x_{eth} = 0,70$ et $\theta = 78,5^\circ\text{C}$).

$$\overline{M}^l = 0,08$$

$$\overline{M}^v = 0,07$$

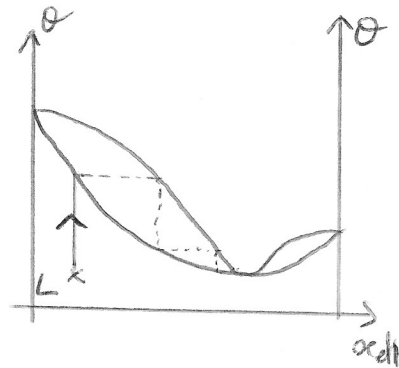
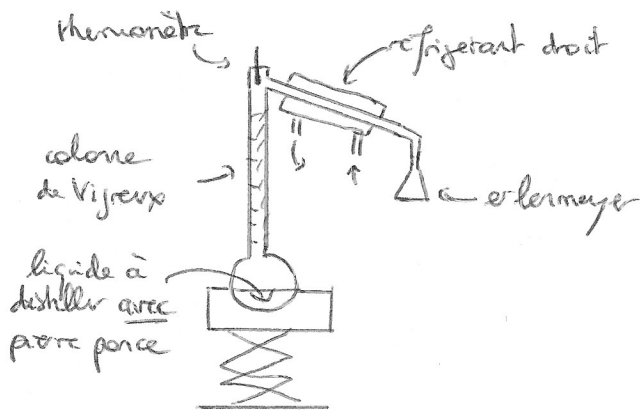
⚠️ Il y a plus de liquide que de vapeur: logique, le point M est plus proche de L que de V sur le segment horizontal. (3)

A partir des compositions des 2 phases, on en déduit la quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase:

$$\begin{aligned} n_{\text{eth}}^l &= x_{\text{eth}}^l n_{\text{tot}}^l = 2,90 \text{ mol} \Rightarrow \text{masse } m_{\text{eth}}^l = 133 \text{ g} \\ n_{\text{eau}}^l &= 1,77 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{eau}}^l = 31,9 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} n_{\text{eth}}^l \\ n_{\text{eau}}^l \end{aligned}} \right\} \underline{m_{\text{tot}}^l = 165 \text{ g}}$$

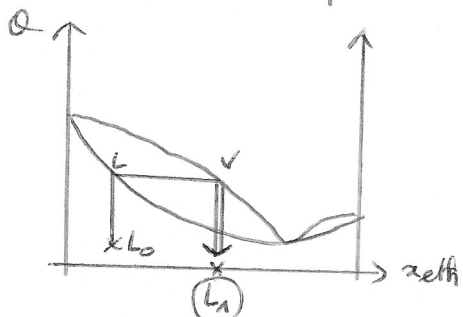
$$\begin{aligned} n_{\text{eth}}^v &= x_{\text{eth}}^v n_{\text{tot}}^v = 4,10 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{eth}}^v = 189 \text{ g} \\ n_{\text{eau}}^v &= 1,23 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{eau}}^v = 22,1 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} n_{\text{eth}}^v \\ n_{\text{eau}}^v \end{aligned}} \right\} \underline{m_{\text{tot}}^v = 22,1 \text{ g}}$$

- (2.3) Dans tous les cas, le distillat est le mélange homogénéisé.
 Si $x_{\text{eth}}^{\text{initial}} < 0,90$, le résidu est de l'eau.
 Si $x_{\text{eth}}^{\text{initial}} > 0,90$, le résidu est l'éthanol.



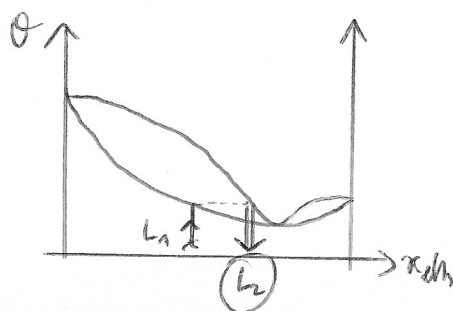
⚠ support élever nécessaire sans le chauffe-ballon.

- (3) L'alambic montre qu'il s'agit d'une distillation simple.



Par distillation simple, le liquide obtenu (distillat) s'est enrichi en éthanol (+ volatil qu'eau).

Le distillat peut être à nouveau distillé, et ainsi de suite jusqu'à ce que la composition n'évolue plus.



At maximum, x_{eth} peut atteindre 0,90.

$$x_{eth} = 0,90 = \frac{n_{eth}}{n_{eau} + n_{eth}} = \frac{\frac{m_{eth}}{\rho_{eth}}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{eth}}{\rho_{eth}}} = \frac{\frac{\rho_{eau} V_{eth}}{\rho_{eth}}}{\frac{\rho_{eau} V_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{\rho_{eau} V_{eth}}{\rho_{eth}}}$$

$$\text{or } d = \frac{\rho_{eth}}{\rho_{eau}} \Rightarrow x_{eth} = \frac{d \cdot V_{eth}}{\frac{V_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{d \cdot V_{eth}}{\rho_{eth}}} = \frac{d \cdot V_{eth} \cdot \rho_{eau}}{V_{eau} \cdot \rho_{eth} + d \cdot V_{eth} \cdot \rho_{eau}}$$

$$\Rightarrow V_{eth} = 29,15 V_{eau}$$

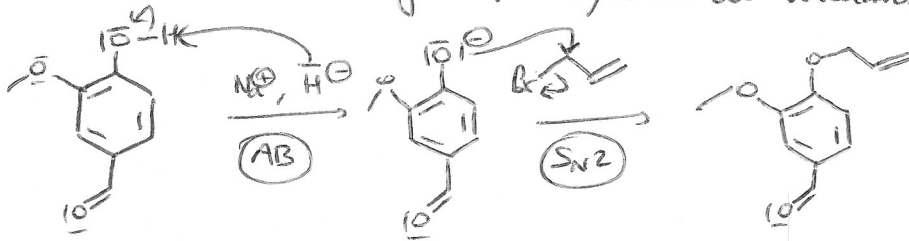
$$\Rightarrow \text{degré d'alcool} = \frac{V_{eth}}{V_{eau} + V_{eth}} = 99,7$$

Au maximum, on peut obtenir de l'alcool à 99,7%.

Rq: le calcul est en partie faux car le volume du mélange eau + éthanol n'est pas exactement égal à $V_{eau} + V_{éthanol}$. Il y a en réalité une contraction du volume.

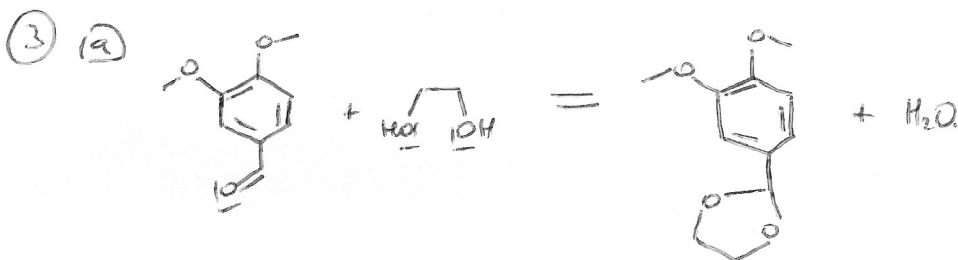
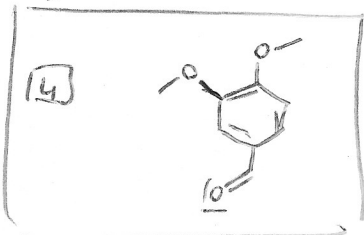
SYNTHÈSE À PARTIR DE LA VANILLINE.

① Formation d'un étheroxyde par synthèse de Williamson



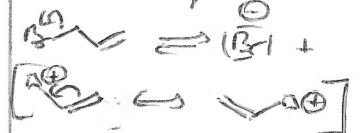
Réactifs: étape 1: NaH (base forte)
étape 2: BrCC=C

② Même réaction qu'en ① mais le base et le dérivé halogéné changent.
LiC4H7O2 LiCO3



⚠ Il faut analyser la nucléophilie de l'alcool ou le trouvant en alcoolate.

⚠ J'ai choisi d'écrire une S_N2 car le dérivé bromé est très peu encombré, mais la S_N1 est envisageable car le carbocation correspondant est stabilisé par delocalisation électronique.



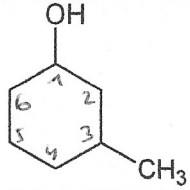
⚠ "Équation de réaction" suppose conservation des atomes. Vérifiez que vous n'avez pas de sous-produit.

Dessiner la formule topologique du 3-méthylbutanal

Réponse :

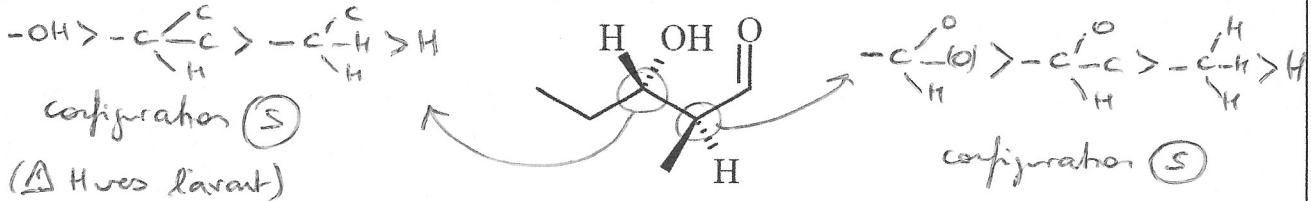


Nommer la molécule suivante



3-méthylcyclohexan-1-ol

Déterminer la configuration des atomes de carbone asymétriques

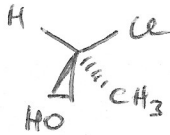


Combien la molécule précédente présente-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

2 arguments \rightarrow absence d'élément de symétrie \Rightarrow exactement $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration.
 \rightarrow 2 centres stéréogènes (C*)

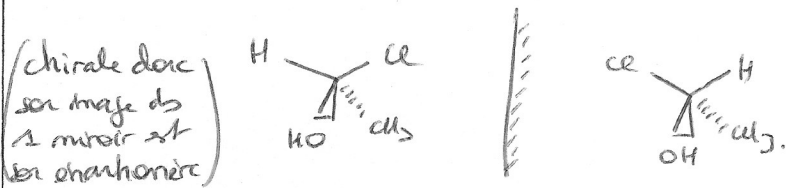
Définir le terme « molécule chirale » et donner un exemple de molécule chirale.

Une molécule chirale est (une) molécule non superposable à son image dans un miroir plan.



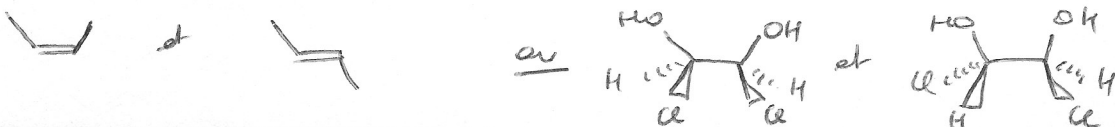
Définir le terme « couple d'énantiomères » et donner un exemple de tel couple.

Deux molécules chirales forment un couple d'énantiomères si elles sont images l'une de l'autre dans 1 miroir plan.

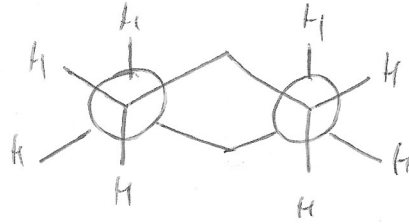
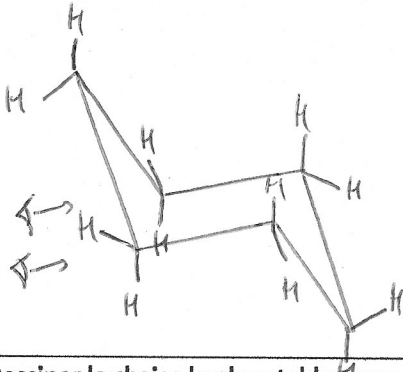


Définir le terme « couple de diastéréoisomères » et donner un exemple de tel couple.

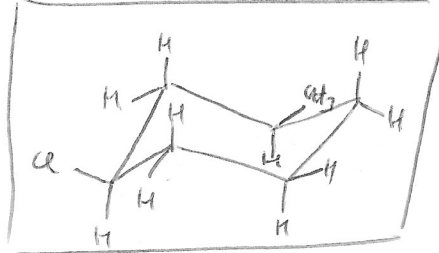
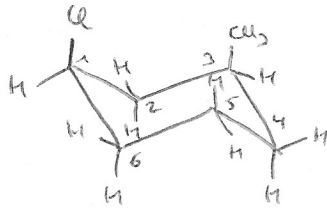
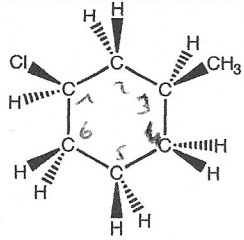
Deux molécules forment 1 couple de diastéréoisomères si elles sont stéréoisomères de configuration et non énantiomères (ce non images l'une de l'autre ds 1 miroir)



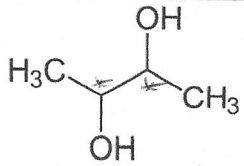
Dessiner une molécule de cyclohexane en conformation chaise, puis en projection de Newman.



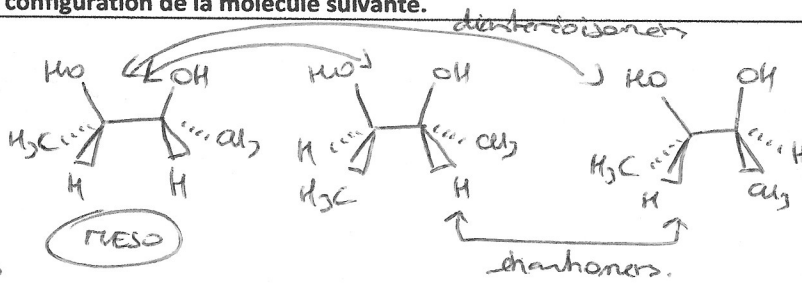
Dessiner la chaise la plus stable associée à cette molécule.



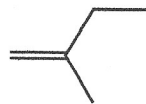
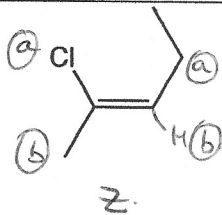
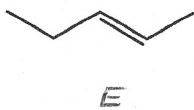
Dessiner tous les stéréoisomères de configuration de la molécule suivante.



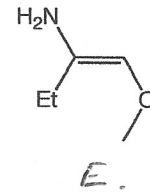
Δ carbone identiquement substitués ⇒ 3 d'1 méso



Identifier la configuration Z ou E de molécules suivantes



pas de configuration (impossible de donner à gauche)

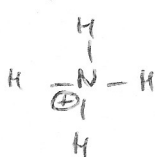


Ecrire la formule de Lewis des molécules suivantes en indiquant l'ensemble des doublets et éventuellement les charges et lacunes (Numéros atomiques $Z_C = 6$, $Z_N = 7$, $Z_O = 8$, $Z_F = 9$) (chercher les réponses au brouillon)

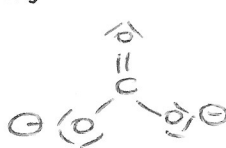
CO_2



NH_4^+



CO_3^{2-}



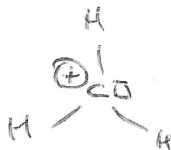
CN^-



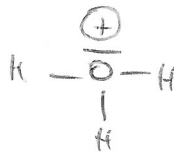
NH_3



CH_3^+



H_3O^+

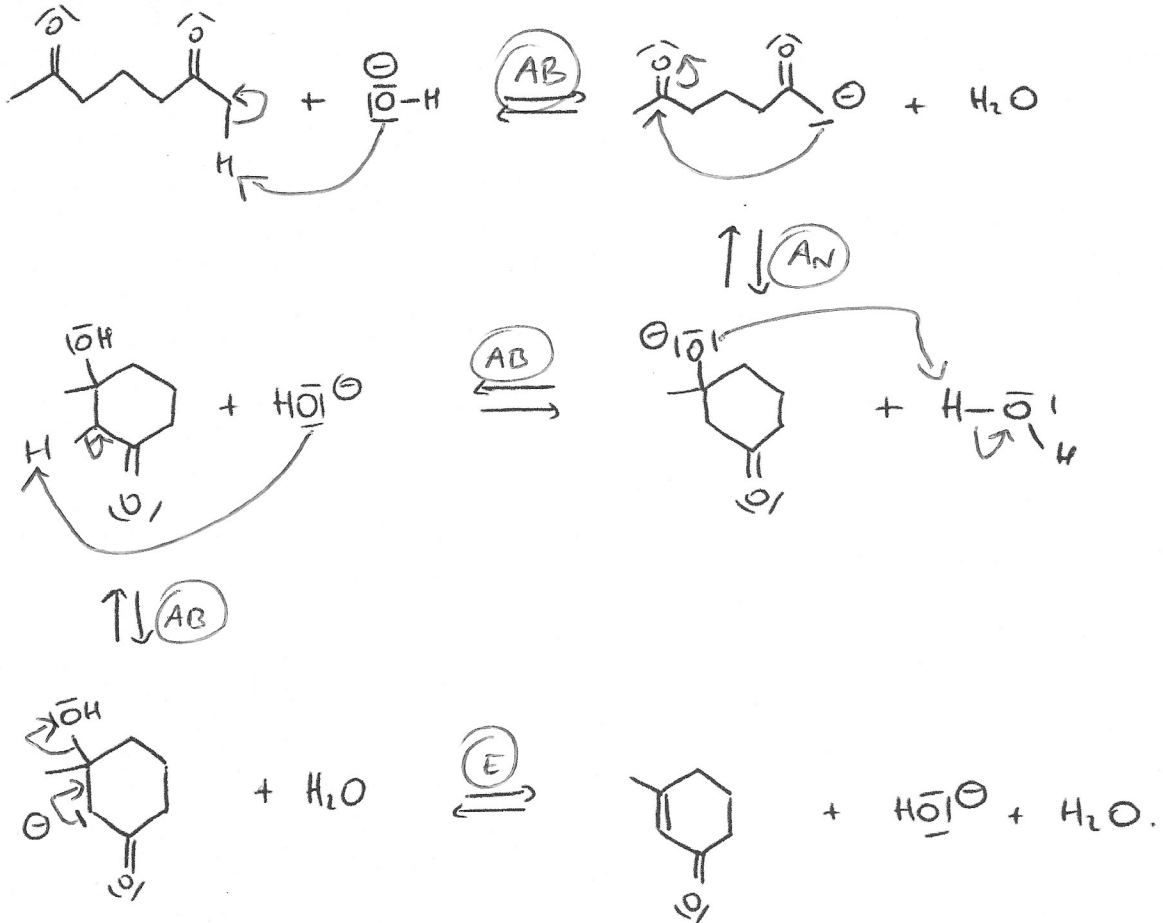


NO_3^-

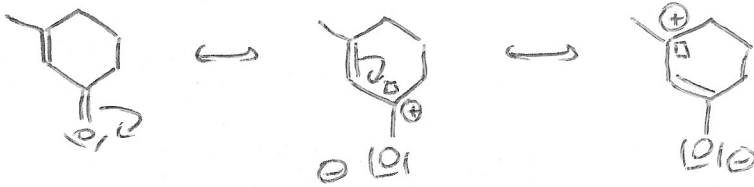


Ajouter les flèches courbes au mécanisme suivant.

Identifier le type (Addition/Élimination/Substitution/Acide-Base) de chaque étape.



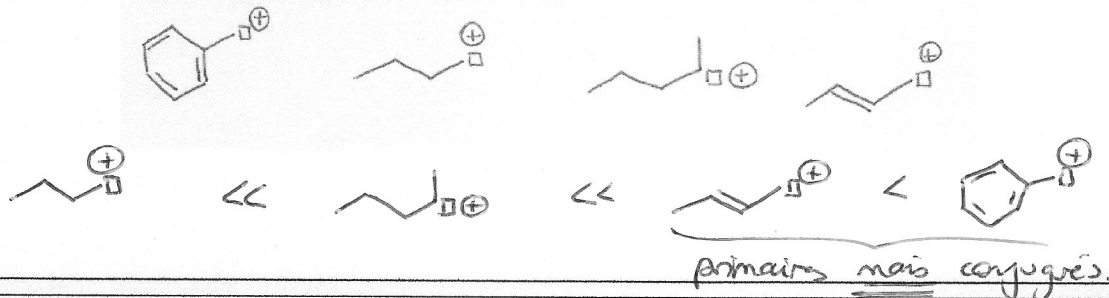
Écrire les formules mésomères du produit final de la réaction précédente (tout oubli de charge formelle et/ou de lacune électronique sera sanctionné).



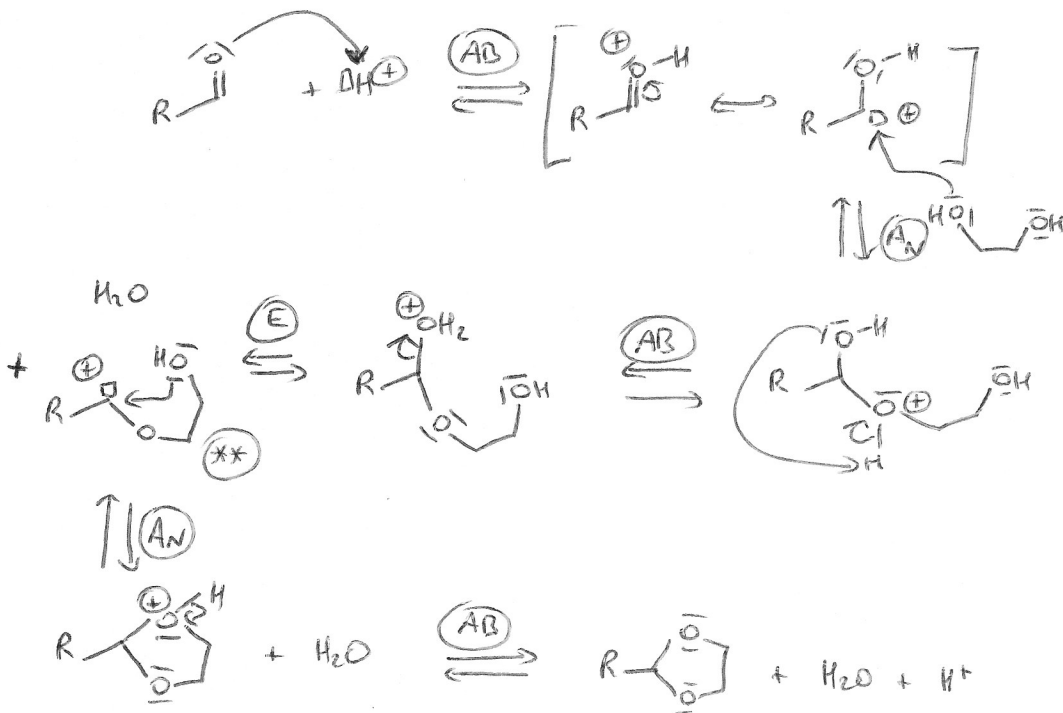
Identifier, à partir de ces formules mésomères, le(s) site(s) électrophile(s) de cette molécule.



Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante



(b) Acetalisation



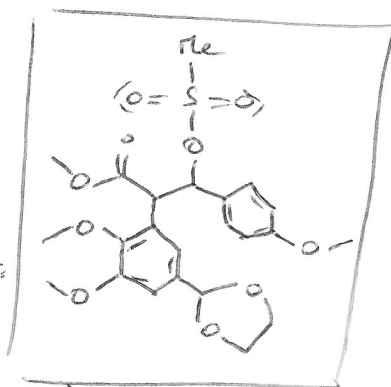
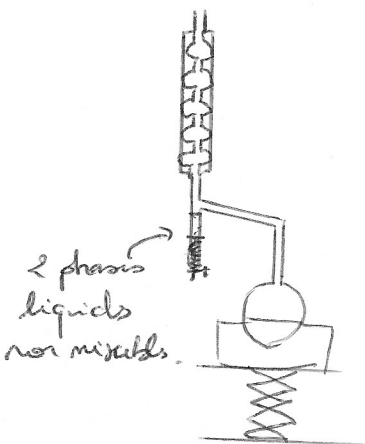
△ Catalyse acide nécessaire pour activer l'électrophilie du carbonylé ou améliorer l'aptitude de -OH à partir.

Les étapes AB jouent le rôle de catalyseur et facilitent les étapes AN et E qui modifient la structure. Elles s'intervient donc entre elles.

(*) ce carbocation est envisageable car stabilisé par délocalisation.

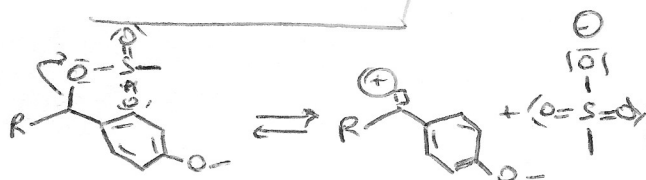
(c) le montage de Dean-Stark permet de rendre cette R^o quantitative: c'est 1 montage analogue à un montage à reflux mais dans lequel le réfrigérant n'est pas à la verticale du ballon.

Il s'y déroule 1 distillation hétéroazeotropique: tant que l'eau est formée, la vapeur produite est 1 mélange hétéroazeotropique qui se sépare après liquéfaction.

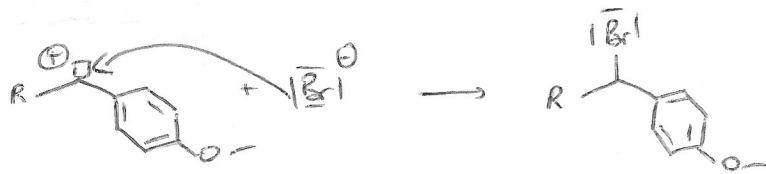


(4) Formation d'un éthersulfonate par avoir 1 meilleur groupe partant que -OH.

(5) Il y a 1 S_N1 (carbocation stabilisé)

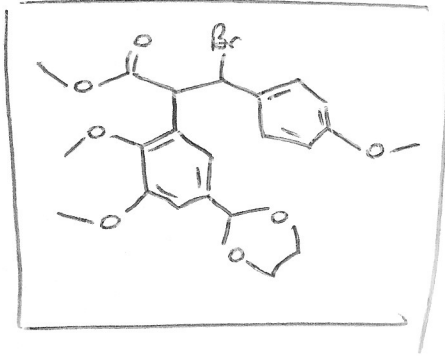


△ Si le question demande de représenter 1 molécule, il faut la représenter en entier par avoir les points (pas de résumé de molécule) sauf pour écrire des mécanismes.



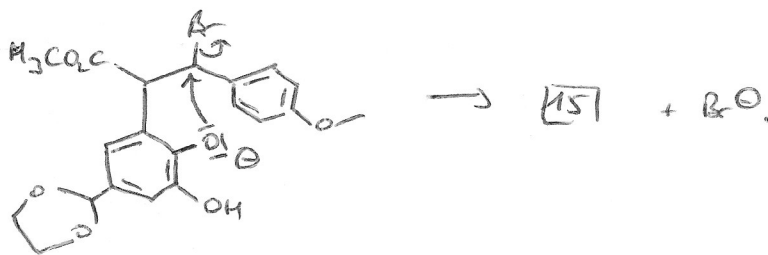
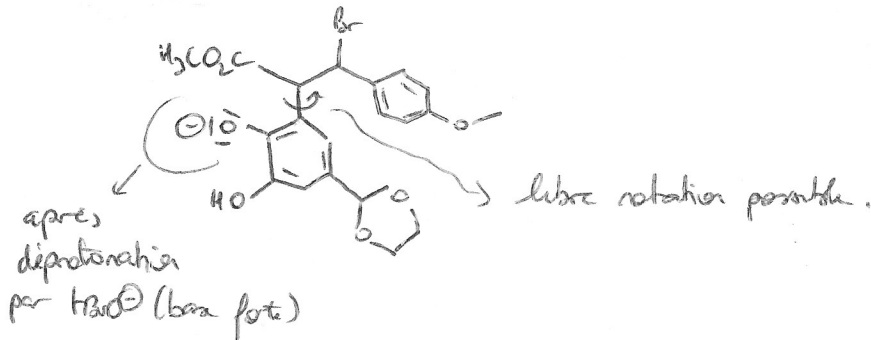
LiBr est 1 sel composé de Li^+ et Br^- .

Structure de [13]



(6) Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire la base forte sert à déprotoner le phénol \Rightarrow phénolate est meilleur nucléophile.

Encore une synthèse de Williamson

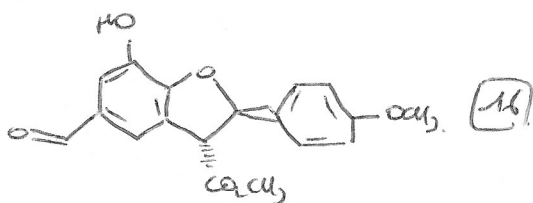


Dans cette $\text{S}_{\text{N}}2$, le phénolate est le nucléophile et le dérivé halogéné, l'électrophile.

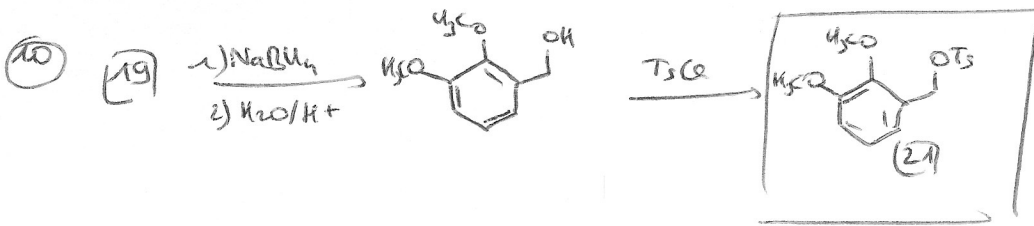
(7) [15] est chirale car elle possède des carbones asymétriques \equiv ou aucun plan ou centre de symétrie.

C'est l'association de 2 conditions qui permet d'affirmer la chiralité: il y a des molécules avec et non chirales (voir méso).

(8) Il y a déprotection par hydrolyse de l'acétal.

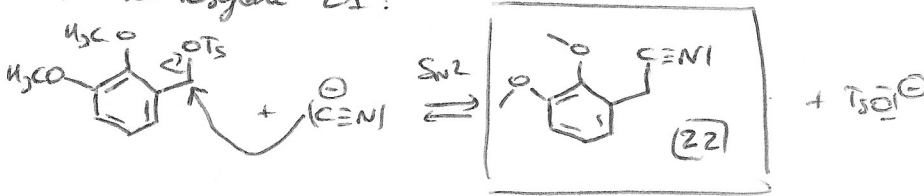


(9) Le groupe aldéhyde avait été protégé car, en tant qu'électrophile, il aurait pu subir l'addition d'un nucléophile comme le phénolate (voir (6)).



TsCl permet de former le tosylate (ester sulfurique) pour améliorer l'aptitude de -OH à partir.

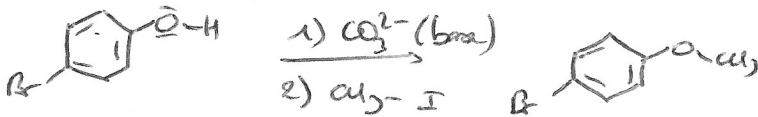
11) 12) CN^- est un nucléophile sur le tosylate 21: $[C\equiv N]^-$: il réalise une S_N2



(22) présente bien la triple liaison $C\equiv N$. C'est un nitrile.

13) (20) \rightarrow (21) a amélioré le groupe partant: -OH remplacé par -OTs \Rightarrow la S_N2 effectuée ensuite est beaucoup plus rapide.

Retourner les réactifs dans une synthèse.

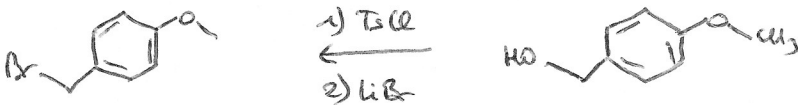


WILLIAMSON



SYNTHÈSE FRIEDEMANN

⚠ grand en précisant 1) et 2) sur une flèche, c'est pour signifier que les réactions sont effectuées successivement (en forme d'un composé intermédiaire)



REMPLACEMENT -OH PAR -Br

Pour le 3^{ème} étape, on peut aussi utiliser un réactif minéral comme PBr_3 .

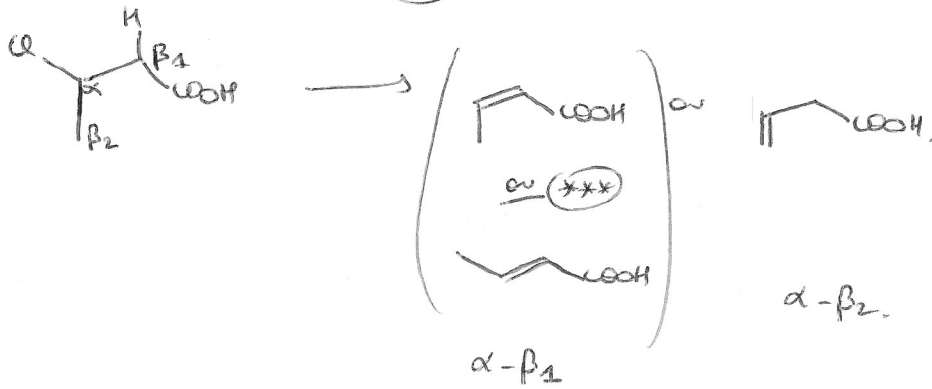
Étude de quelques mécanismes.

1.1) $E2$: - cinétique: réaction en 1 seul acte élémentaire (méca concerté) faisant intervenir comme réactif RX et la base $\Rightarrow v = k[RX][base]$

- stéréochimie: Les liaisons $C_\beta-H$ et $C_\alpha-Br$ doivent être anti-periplanaires lors de l'acte élémentaire. \Rightarrow stéréospécificité

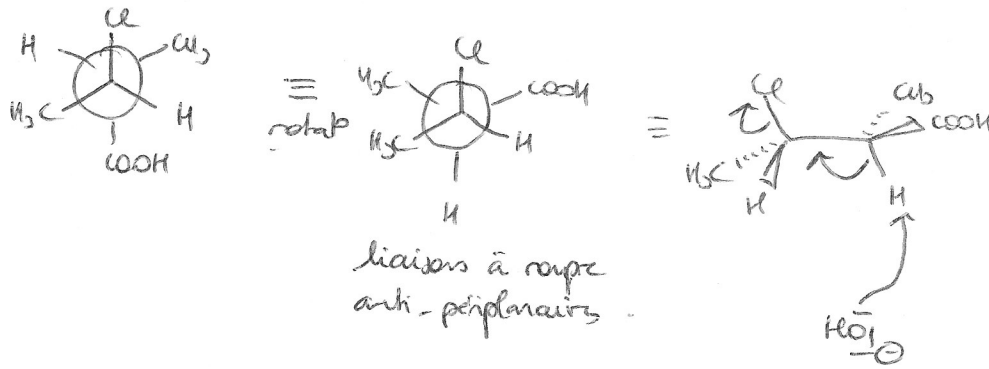
- Conditions expérimentales: la réaction est favorisée par rapport à la S_N2 à haute t°. - Règle de Zaitsev (**)

(1.2)



⚠ C'est 1 β-élimination. la double liaison se forme entre C_α et C_β.

(1.3)

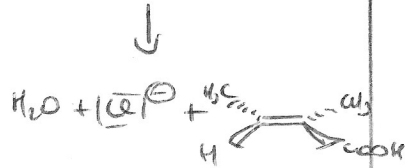


(**) D'après la règle de Zaitsev, quand plusieurs doubles liaisons peuvent être obtenus, le composé majoritaire est celui qui est le plus stable.

(***) à ce stade, sans évaluer la stéréochimie de la R^O, on ne peut trancher.

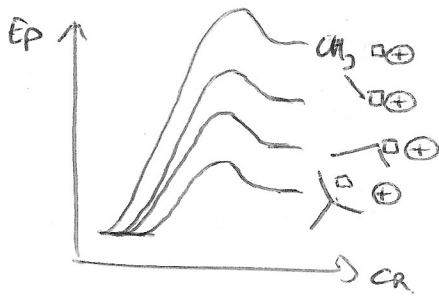
(1.4) la double liaison est E.

(même si les 2 CH₃ sont du même côté)



⚠ Double liaison: la configuration s'obtient en classant sur chacun des carbones, les substituents par ordre de priorité.

(2) La vitesse de la S_N1 dépend essentiellement de la vitesse à former le carbocation.



Profil énergétique pour la formation du carbocation qui est l'étape cinétiquement déterminante de la S_N1

⚠ 1 carbocation en 1 espèce t. instable, donc très haute en énergie.

Argument pour classer les carbocations par ordre de stabilité:

Comme aucun ne présente de délocalisation, on est amené à se contenter des effets donneurs des chaînes alkyles (c'est la classe du carbocation).

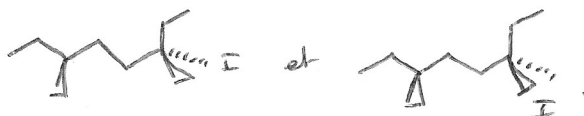
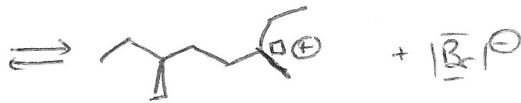
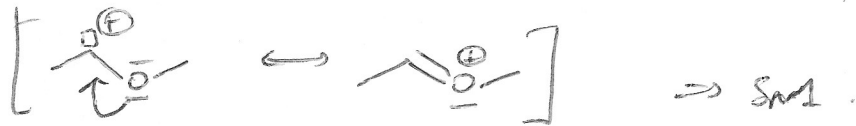
Rq: pour faciliter la lecture, les réactifs ont tous été ramené à la même énergie initiale.

⇒ cohérent avec expérience



S_N2 si site électrophile accessible.
(environnement d'encombrement moyen ici
autour du C portant le brome)

S_N1 si carbocation stabilisé: c'est le cas ici.



S_N1 ⇒ racémique
ou FAUX !

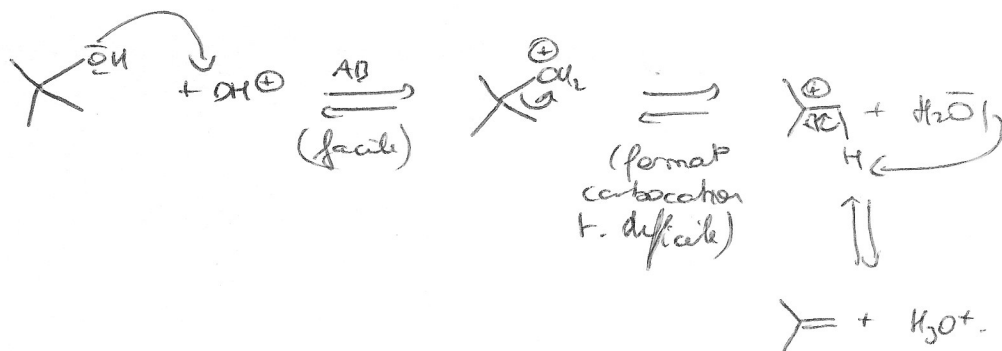
Obtenus en quantité équivalentes (les 2 faces du carbocation
sont d'environnement / encombrement semblables).

mais ces 2 composés ne sont pas des énantiomères
⇒ non racémique.

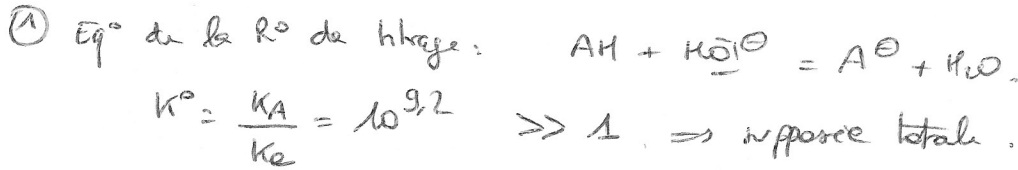
⑤ 5.1 (2) → R^o en une seule étape ⇒ Ex^{pl}: S_N2, E2.

5.2 (3) → R^o en 2 étapes dont la première est beaucoup
plus difficile (cinétique déterminante)
Ex^{pl}: S_N1

(4) → 3 étapes, la 2^{ème} est cinétique déterminante.
Ex^{pl}: déshydratation acide des alcools.



Titrage d'une solution d'acide éthanoïque.

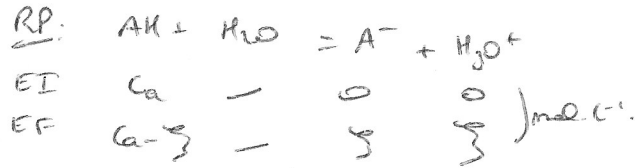
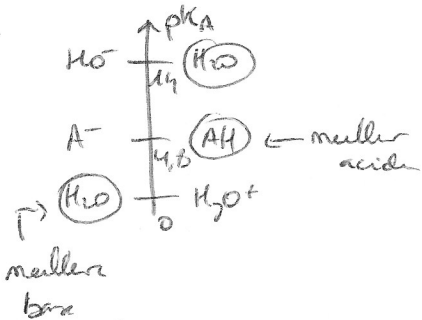


L'ion HOI^{\ominus} est la base la + forte des lieux, son utilisation permet d'avoir K° le + grand possible \Rightarrow R° de titrage totale.



$C_a \cdot V_0 = C_b \cdot V_{eq} \Rightarrow V_{eq} = 11,25 \text{ mL}$

③ Avant l'introduction de sonde, espèces présentes: AH et H_2O .



$K^{\circ} = K_A = 10^{-4,8}$

A l'équilibre chimique, $K^{\circ} = Q_r \Leftrightarrow K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C_0} = \frac{x^2}{(C_a - x)C_0}$

Us la faible valeur de K° , on peut s'attendre à avoir $x \ll C_a$.

$\Rightarrow K_A \approx \frac{x^2}{C_a \cdot C_0} \Rightarrow x = 0,0015 \text{ mol L}^{-1}$

Hypothèse à vérifier: $x \ll C_a : \frac{x}{C_a} \approx \frac{1}{100} \text{ OK}$

donc $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log x = 2,8$

④ si $V_{ajouté} \rightarrow \infty$, la solution de la bécher a la composition identique à celle de la burette.

$\Rightarrow \text{pH}_{\text{bécher}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \text{pH}_{\text{de la solution de la burette}}$

Dans la burette, espèces présentes: HO^- et H_2O .

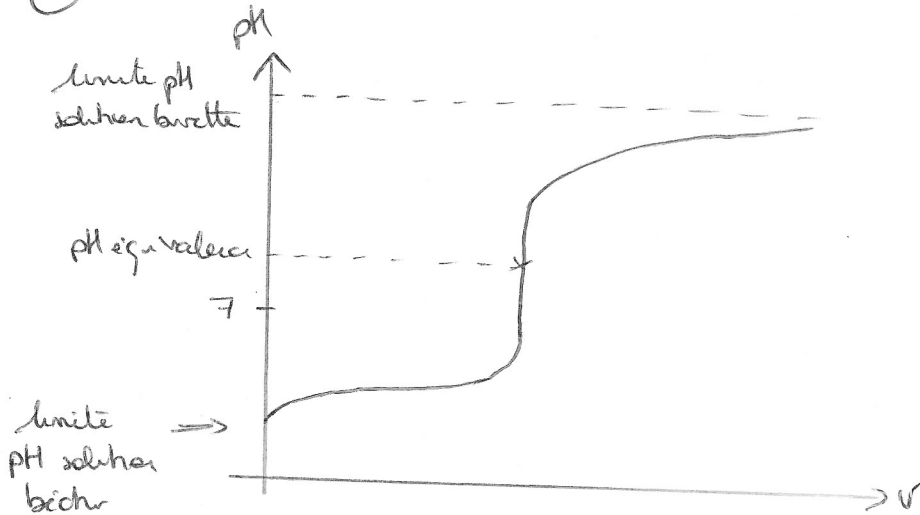
$[HO^-] = 0,20 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log[H_3O^+] = 12,3$

⑤ A l'équivalence, tout AH a été consommé et transformé en A^- , par l'ajout de la quantité juste suffisante de HO^- .
La réaction étant totale : HO^- et AH ont disparu.
Il reste les produits : A^- et H_2O .

C'est une base dans l'eau
 \Rightarrow pH équivalence = basique.

⑥



Le pH \uparrow tout au long du titrage car on introduit de la base de la solution.