



Diagrammes binaires liquide-vapeur
Chimie organique PCSI
Titrages acido-basiques

Diagramme de phases du mélange binaire eau-éthanol

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la **Figure 1** sous une pression $P = 1,0$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température, θ , exprimée en degré Celsius.

Masses molaires : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$; Densité éthanol $d = 0,789$.

Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

- 1.1 D'après l'allure du diagramme binaire, qualifier le mélange eau-éthanol en termes d'idéalité et de miscibilité.
- 1.2 Annotez totalement le diagramme : nom des courbes, nombre et nature des phases en présence dans les domaines I à IV.
- 1.3 Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,9$. Nommer ce point. Quelles sont les propriétés physiques remarquables de ce mélange ?
- 1.4 Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,4 ; 0,9.
Justifier la variation (augmentation ou diminution) des pentes. Par ailleurs, un calcul de variance sera associé à chaque portion de la dernière courbe d'analyse thermique à tracer.

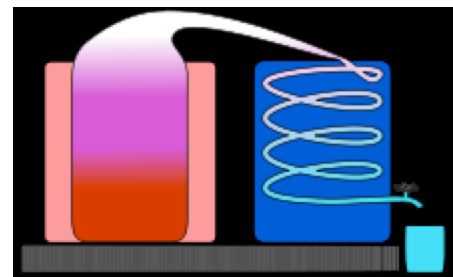
Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

- 2.1 Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,4$, donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la 1^{ère} bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.
- 2.2 Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases. En déduire la masse des phases en présence.
- 2.3 Lors de la distillation fractionnée, sous 1,0 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller. Représenter un montage de distillation fractionnée et nommer la verrerie utilisée.

Un alambic à domicile

Document 1 : Définition du degré alcoolique (source wikipedia)
Ce titre est le rapport entre le volume d'alcool contenu dans le mélange et le volume total de ce mélange. L'unité utilisée pour exprimer le titre est le pourcentage volumique (% vol) ou degré (noté °).

Document 2 : Schéma d'un alambic (wikipedia)



3. Quel degré d'alcool maximal peut espérer obtenir un particulier par distillation(s) d'un mélange eau-éthanol ?

Diagnostic chimie organique

Cette partie qui figure en annexe a un double but :

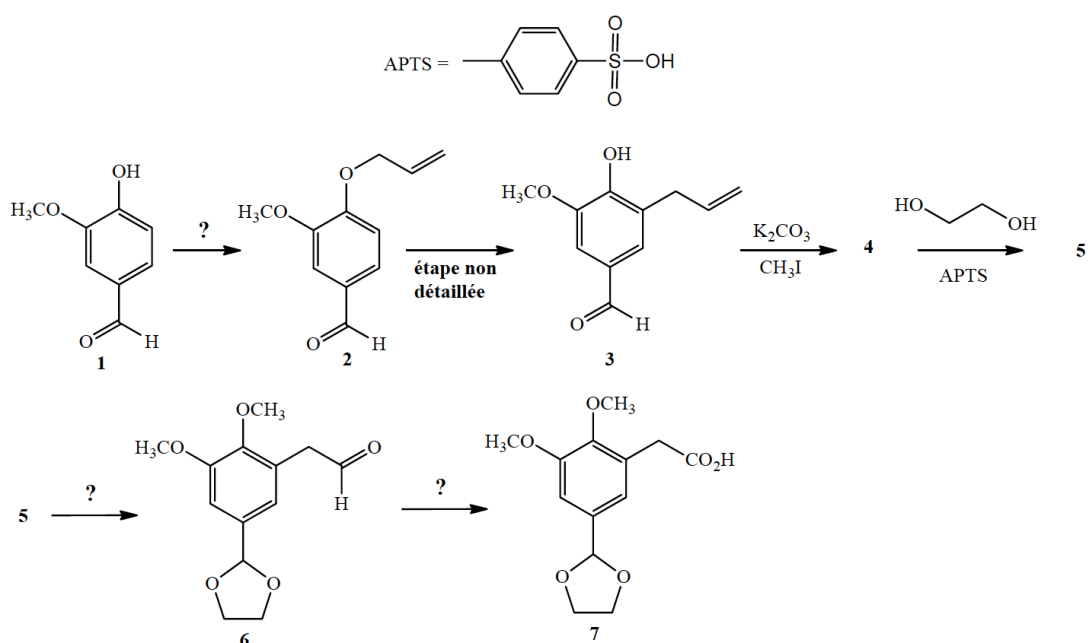
- Pour vous, le but est d'identifier ce qui est acquis en chimie organique de PCSI et ce qui doit être consolidé ;
- Pour moi, d'avoir une idée de votre niveau réel.

Elle doit être traitée en totalité et rendue avec la copie. Quand vous ne savez pas répondre, indiquez-le clairement.

Synthèse à partir de la vanilline

De nombreux alcaloïdes faisant partie de la classe des éphédradines présentent comme point commun le motif « arylidihydrofurane », à savoir deux cycles aromatiques et un dihydrofurane (1-oxacyclopent-2-ène). Nous nous intéressons ici à la synthèse de ce motif à partir de la vanilline.

La vanilline **1** est d'abord transformée en composé **9** suivant le schéma réactionnel développé ci-dessous.

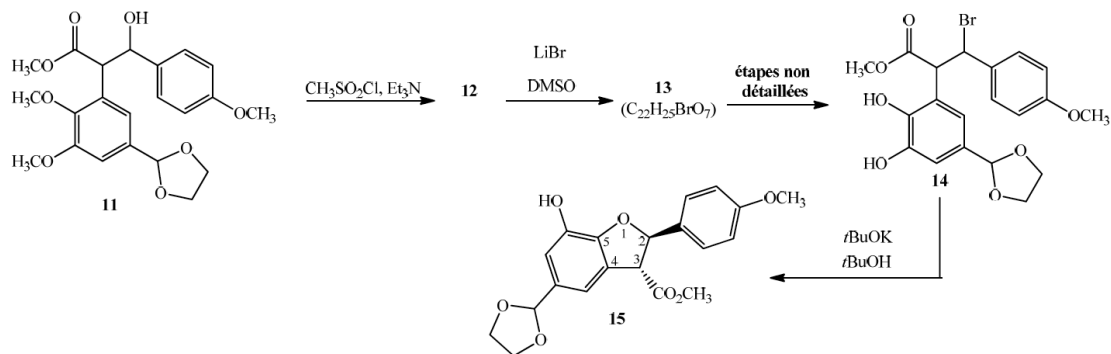


1. Indiquer la nature des réactifs permettant la formation du composé **2** à partir de **1**, ainsi que le mécanisme de sa formation.

L'aldéhyde **2** est ensuite transformé en composé **3** suivant un processus qui ne sera pas détaillé ici.

2. On traite ensuite **3** par l'iodométhane en présence de carbonate de potassium K_2CO_3 . Représenter la structure topologique du composé **4** obtenu.
3. Le composé **4** est ensuite traité en présence d'éthane-1,2-diol et d'acide para-toluènesulfonique (APTS) pour conduire à **5**.
 - a. Représenter la structure de **5** et donner l'équation équilibrée du passage de **4** à **5**.
 - b. Donner le mécanisme de la formation de **5** à partir de **4** en utilisant des notations simplifiées.
 - c. Quel montage expérimental est utilisé pour rendre cette réaction quantitative ? Le dessiner, donner (en une seule phrase) le principe de son fonctionnement.

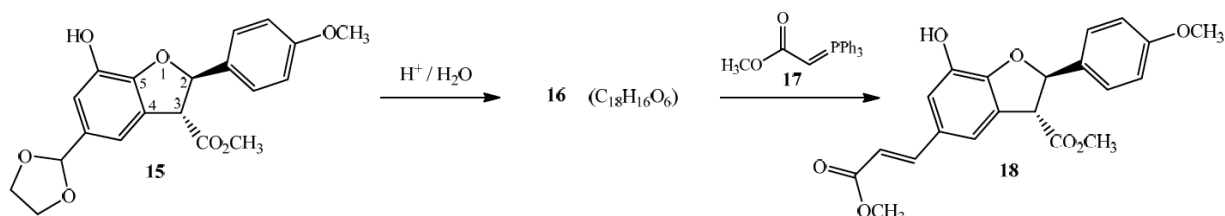
Plus tard, dans la synthèse, le composé arylidihydrofurane **15** est obtenu suivant la suite de réactions détaillée ci-après à partir de **11**.



Le composé **11** est mis en présence de chlorure de mésyle ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) et de triéthylamine pour conduire à **12**.

- Donner la structure de **12**.
- Le composé **12**, traité par une solution de bromure de lithium LiBr dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) conduit à **13**. Écrire la structure de **13** ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BrO}_7$). Écrire le mécanisme de sa formation à partir de **12**.
- Le composé **13** est transformé en composé **14** suivant des étapes non étudiées ici. Le dérivé bromé **14** est ensuite traité par le tert-butylate de potassium ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{COK}$) qui agit en tant que base forte pour conduire à **15**. Proposer un mécanisme pour cette transformation, sans tenir compte de la stéréochimie.
- La molécule **15** est-elle chirale ? Justifier votre réponse.

Le composé **15** est enfin traité de la façon suivante :

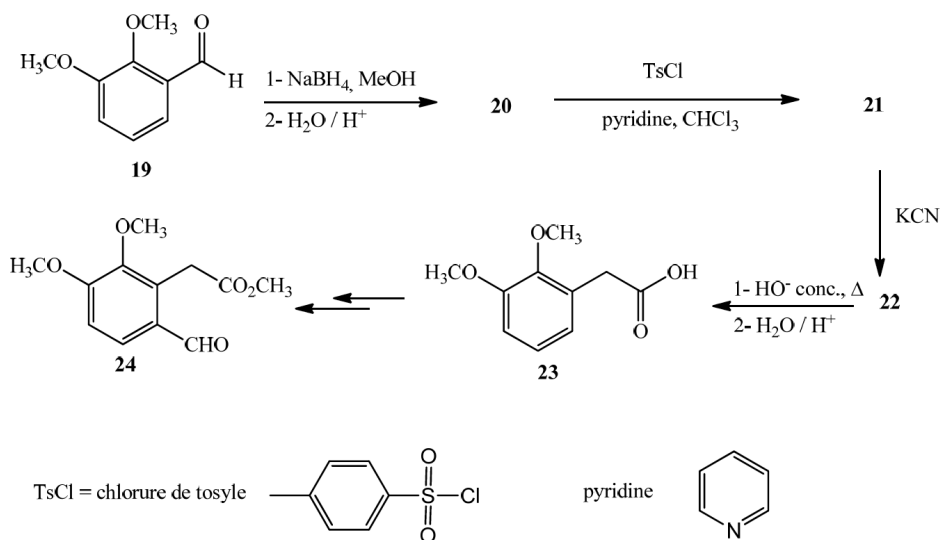


- Représenter la structure du composé **16**.

Cette étape constitue une déprotection de groupement fonctionnel.

- Quel est le nom du groupement fonctionnel protégé ? Justifier la nécessité de l'avoir protégé lors de cette synthèse.

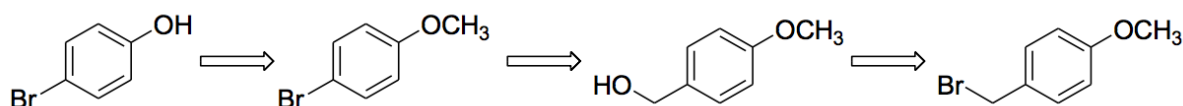
D'autres structures de type aryldihydrobenzofurane peuvent être obtenues en modifiant la nature de l'aldéhyde aromatique mis en jeu lors de la synthèse. Par exemple, la synthèse suivante a été menée :



10. On rappelle que la séquence utilisant NaBH_4 permet de réduire le groupe fonctionnel aldéhyde en alcool. Représenter la structure du composé **21**.
11. Le composé **21** réagit avec du cyanure de potassium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour conduire à **22** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$).
12. Donner la structure du composé **22** sachant qu'il présente une bande caractéristique en IR à 2240 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons triples CN.
13. Préciser l'intérêt de l'étape transformant **20** en **21**.

Retrouver les réactifs à utiliser dans une synthèse

La synthèse suivante est envisagée :

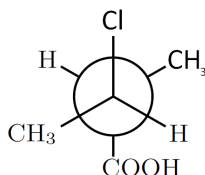


Proposer les réactifs nécessaires pour chacune des transformations. Attention certaines transformations peuvent nécessiter plusieurs réactions. Aucun mécanisme n'est demandé.

Etude de quelques mécanismes

Les parties 1 à 5 de ce problème sont indépendantes les unes des autres.

1. On considère l'espèce halogénée ci-dessous :



A $80\text{ }^\circ\text{C}$, si l'on met le composé ci-dessus en présence de potasse (KOH), on observe la formation de deux composés isomères dont l'un est très majoritairement formé.

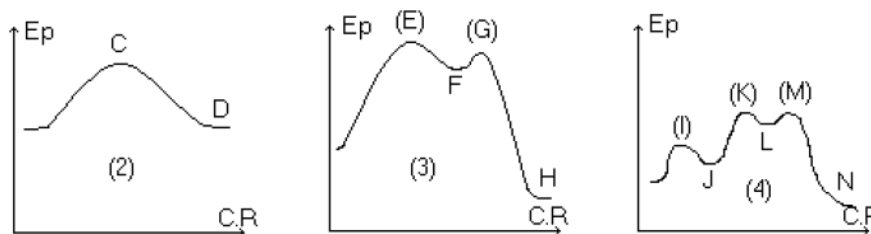
- 1.1. Rappeler les caractéristiques principales du mécanisme d'élimination bimoléculaire.
 - 1.2. Donner la formule topologique des deux produits formés.
 - 1.3. Ecrire le mécanisme de la transformation aboutissant à la formation du produit majoritaire.
 - 1.4. Attribuer un stéréodescripteur à la double liaison du produit majoritaire.
2. La constante de vitesse de l'hydrolyse par $\text{S}_{\text{N}}1$ de différents dérivés bromés à $25\text{ }^\circ\text{C}$ a été mesurée. La constante de vitesse prise comme référence est associée à l'hydrolyse du bromométhane.

	Dérivé bromé	Structure	k_{rel}
A	Bromométhane	CH_3Br	1,0
B	Bromoéthane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	2,0
C	2-bromopropane	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	43
D	2-bromo-2-méthylpropane	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$1,0 \cdot 10^8$

Cette évolution vous semble-t-elle cohérente avec vos connaissances concernant l'un des mécanismes au programme ?

3. Le 1-bromo-1-méthoxyéthane (le groupement méthoxy a pour formule $-\text{OCH}_3$) donne des substitutions de type $\text{S}_{\text{N}}1$ plutôt que $\text{S}_{\text{N}}2$. Proposer une explication.
4. On obtient parfois un mélange optiquement actif après substitution nucléophile monomoléculaire sur un dérivé halogéné. Proposer un exemple vérifiant cette propriété. Proposer une explication.

5. Trois profils réactionnels sont donnés ci-dessous.



- 5.1. Quelles informations cinétiques peut-on tirer des diagrammes énergétiques ci-dessous concernant les mécanismes auxquels ils font référence.
- 5.2. Ces profils peuvent-ils être associés à des mécanismes au programme de PCSI ? Justifier.

Titrage d'une solution d'acide éthanoïque

Pour connaître la concentration d'une solution d'acide éthanoïque noté AH ici, on procède au titrage d'un volume $V_0 = 15 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de soude de concentration $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. L'expérience a permis de montrer que la solution d'acide éthanoïque avait une concentration $C_a = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée : pK_A du couple de l'acide éthanoïque AH : $pK_A = 4,8$.

- 2.1. Quelle est l'équation de la réaction de titrage ? Interpréter le choix de la soude pour titrer cet acide. Une réponse chiffrée est attendue ici.
- 2.2. Déterminer la valeur du volume équivalent en justifiant.
- 2.3. Déterminer le pH de la solution avant l'introduction de soude.
- 2.4. Déterminer le pH de la solution lorsque le volume de soude versé tend vers l'infini.
- 2.5. A l'équivalence, que reste-t-il en solution ? En déduire le domaine acide ou basique du pH à l'équivalence.
- 2.6. Tracer l'allure de la courbe obtenue lors du suivi pH-métrique à partir des réponses aux questions précédentes.

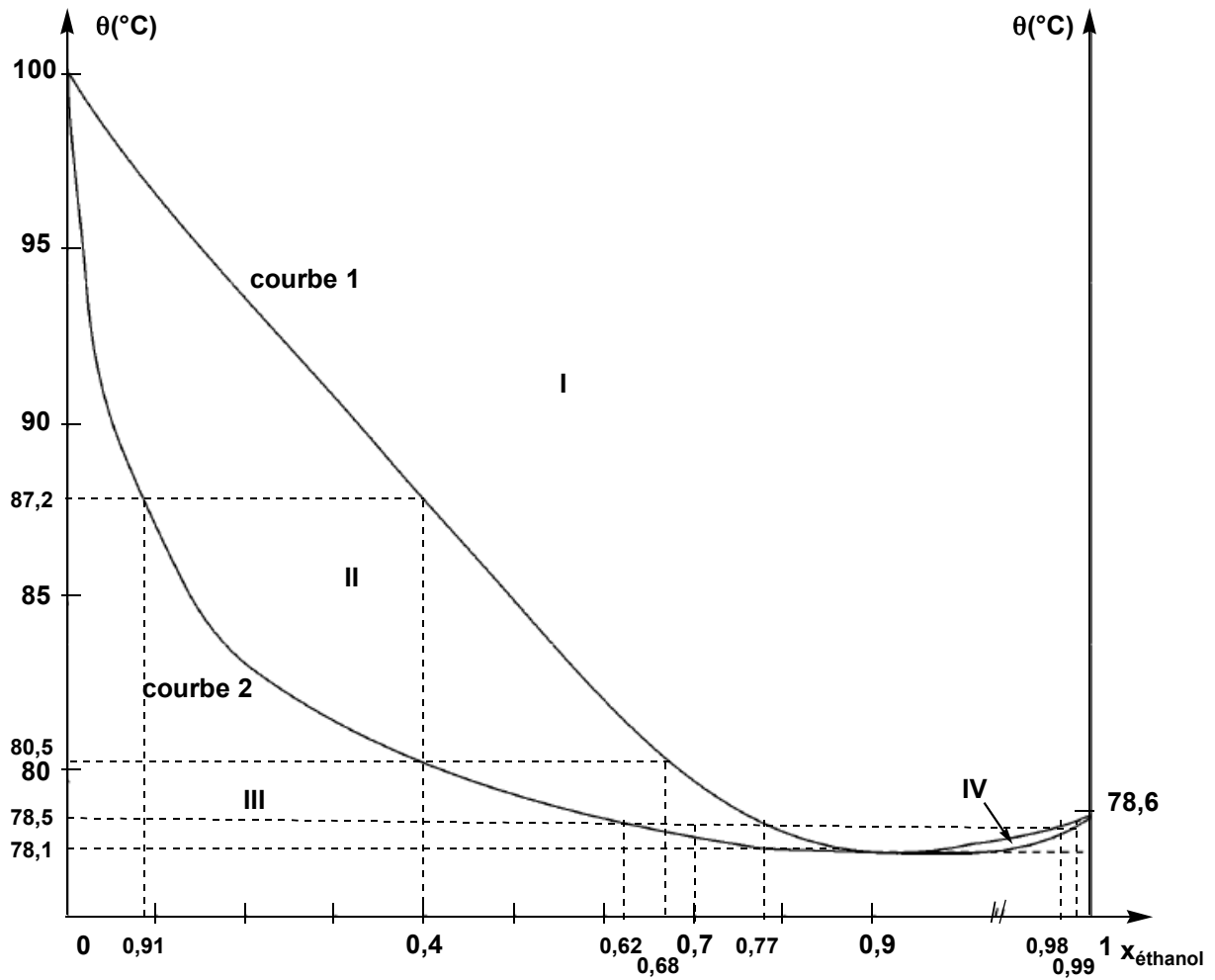
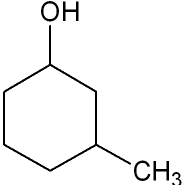
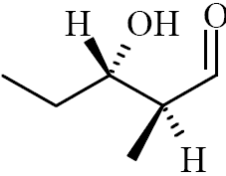
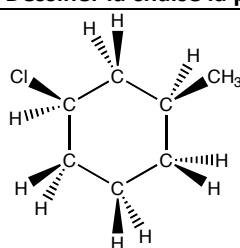
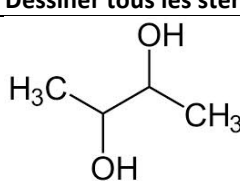
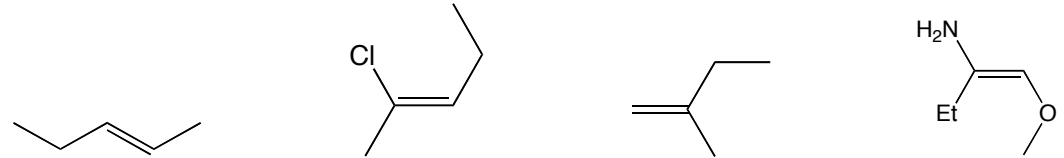


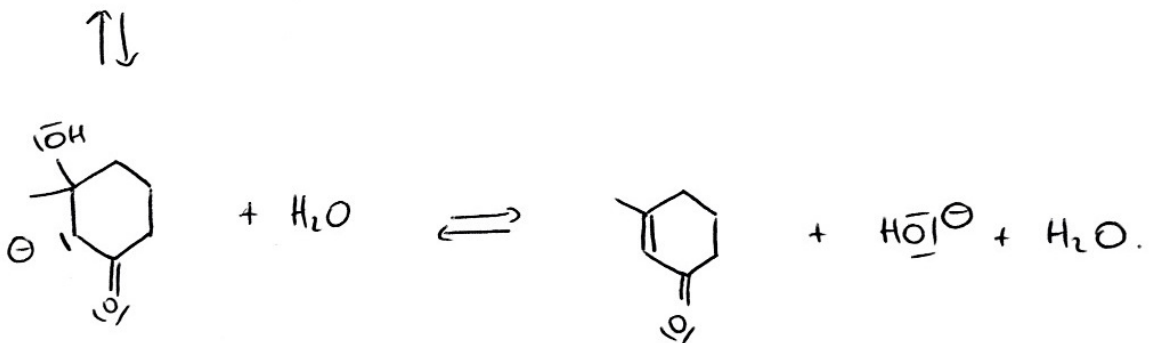
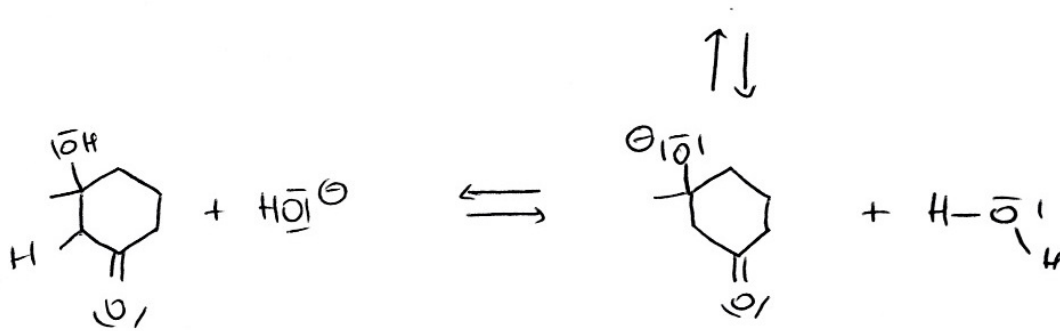
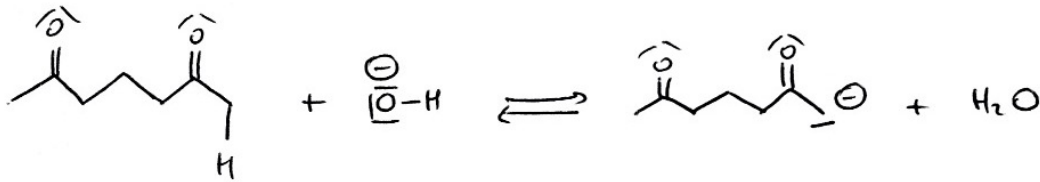
Figure 1 : diagramme binaire isobare sous $P = 1,0$ bar du mélange eau-éthanol

Dessiner la formule topologique du 3-méthylbutanal	
<i>Réponse :</i>	
Nommer la molécule suivante	
	
Déterminer la configuration des atomes de carbone asymétriques	
	
Combien la molécule précédente présente-t-elle de stéréoisomères de configuration ?	
Définir le terme « molécule chirale » et donner un exemple de molécule chirale.	
Définir le terme « couple d'énantiomères » et donner un exemple de tel couple.	
Définir le terme « couple de diastéroéismères » et donner un exemple de tel couple.	

<p>Dessiner une molécule de cyclohexane en conformation chaise, puis en projection de Newman.</p>									
<p>Dessiner la chaise la plus stable associée à cette molécule.</p> 									
<p>Dessiner tous les stéréoisomères de configuration de la molécule suivante.</p> 									
<p>Identifier la configuration Z ou E de molécules suivantes</p> 									
<p>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)</p> <table border="0" data-bbox="79 1523 1407 1904"> <tr> <td>CO_2</td> <td>NH_4^+</td> <td>CO_3^{2-}</td> <td>CN^-</td> </tr> <tr> <td>NH_3</td> <td>CH_3^+</td> <td>H_3O^+</td> <td>NO_3^-</td> </tr> </table>	CO_2	NH_4^+	CO_3^{2-}	CN^-	NH_3	CH_3^+	H_3O^+	NO_3^-	
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

