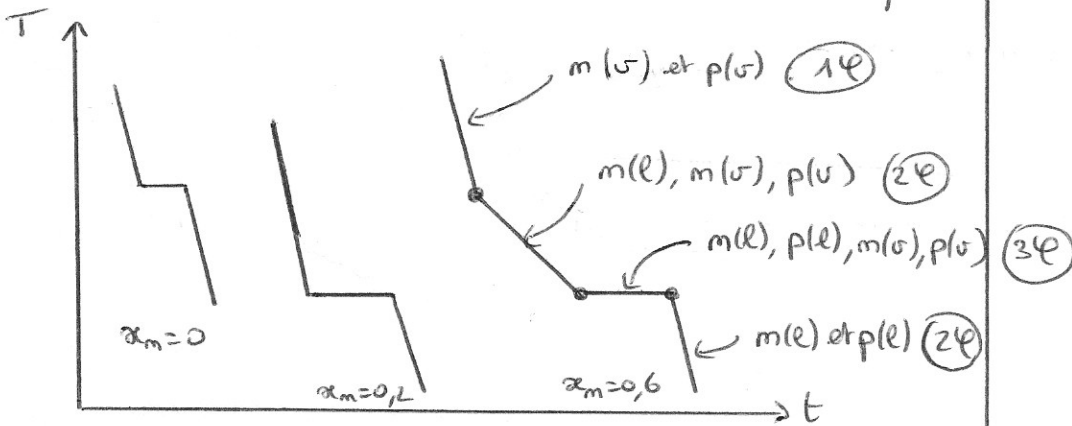


Diagrammes binaires liquide-vapeur
Chimie organique PCSI
Titrages acido-basiques

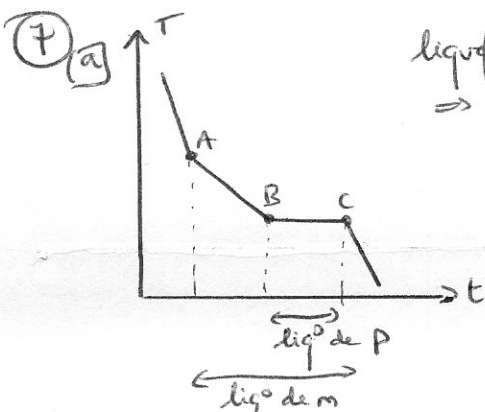
1 - DIAGRAMME DE PHASES LIQUIDE - VAPEUR Ethanol - Pentane

- ① Partiellement miscible à l'état liquide (présence d'un segment horizontal) et de fait, non idéal.
- ② Voir annexe
- ③ le diagramme simplifié considère les 2 liquides non miscibles.
- ④ Voir annexe.
- ⑤ $x_m = 0$: pentane pur | $x_m = 0,2$ (mélange hétéroazeotropique)



⚠ refroidissement demandé
⇒ T ↓

- ⑥ $x_m = 0,2$: mélange hétéroazeotropique.
Le mélange change d'état à t^0 constante si P fixée



liquéfaction = exothermique.

⇒ sa réalisation ralentit la diminution de t^0 .

A ↔ B : 1 seule liquéfaction

B ↔ C : 2 liquéfactions simultanées
⇒ ralentissent plus fort.

⚠ Ici, il n'y a pas d'identité de composition des phases liquide et vapeur.

(homogénéité ≠ hétéroazeotropie)

ANNEXE (à rendre avec la copie)

Diagramme de phases méthanol-pentane REEL

- Ordonnée : température (°C)
- Abscisse : fraction molaire en méthanol x_m .

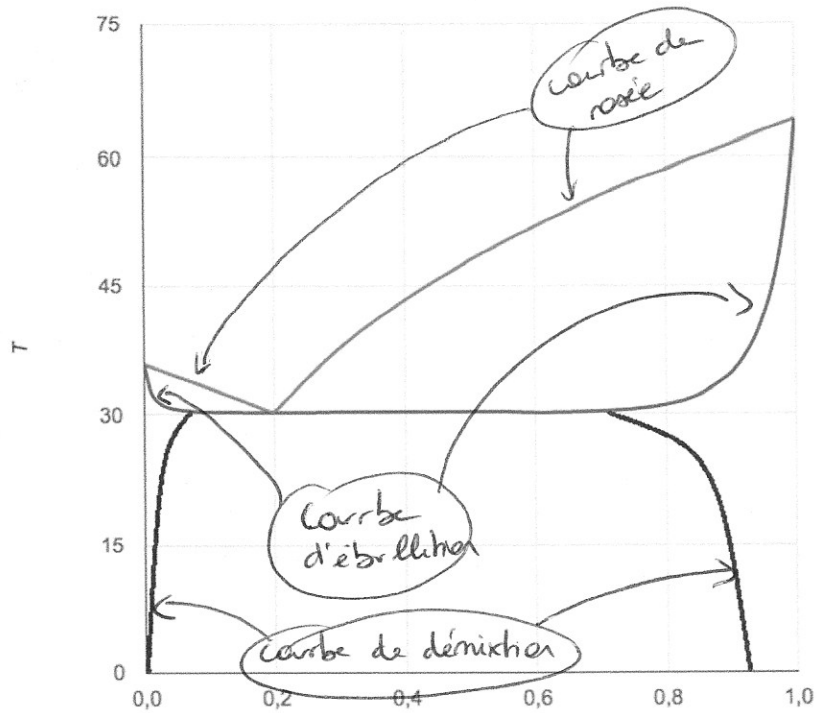
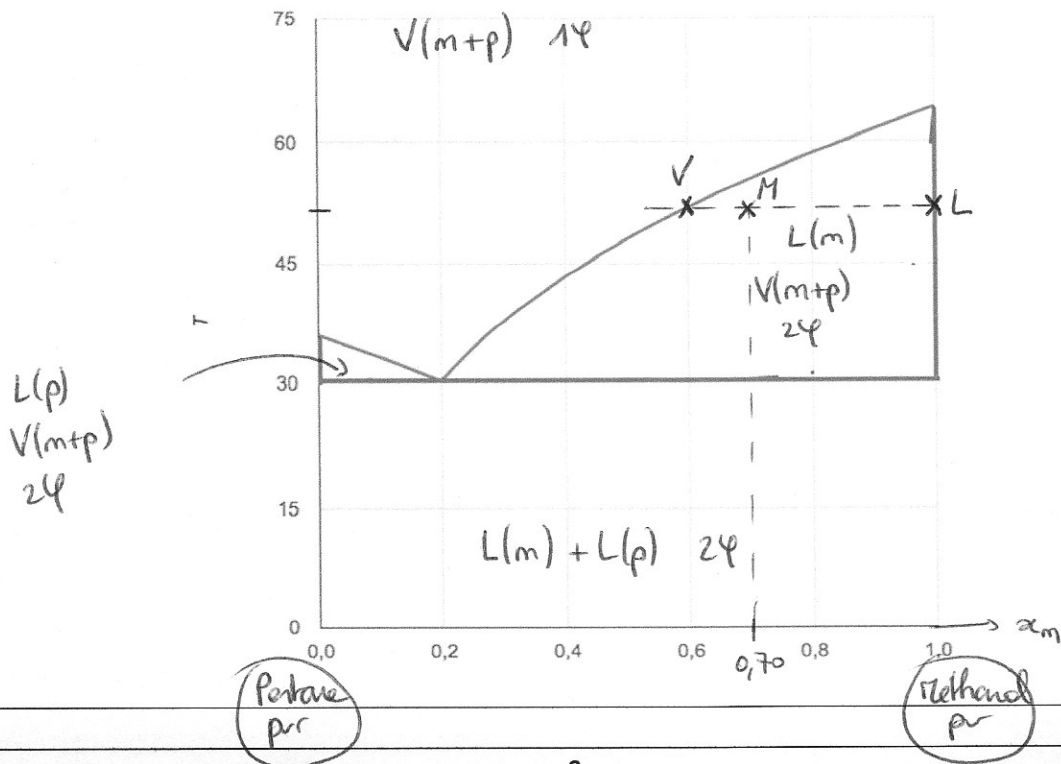


Diagramme de phases méthanol-pentane SIMPLIFIÉ

- Ordonnée : température (°C)
- Abscisse : fraction molaire en méthanol x_m .



(b) Avant A intensives

- Variables nécessaires pour décrire le système: x_m^g, x_p^g, T, P

- Relations entre ces variables: $x_m^g + x_p^g = 1$.

$\Rightarrow \underline{v = 3 \text{ DBL}} \Rightarrow$ il reste 1 DBL par que T varie.

Entre A et B

- Variables intensives nécessaires: $x_m^l, x_m^g, x_p^g, T, P$.

- Relations: $x_m^l = 1$
 $x_m^g + x_p^g = 1$

Relat de Guldberg-Waage pour $m(l) \rightleftharpoons m(g)$.

$\Rightarrow v = 2 \text{ DBL} \Rightarrow$ T peut varier malgré fixat de P.

Entre B et C

- Variables intensives nécessaires: $x_m^l, x_m^g, x_p^l, x_p^g, T, P$

- Relations: $x_m^l = 1$
 $x_p^l = 1$
 $x_m^g + x_p^g = 1$

GW associé à $m(l) = m(g)$ et à $p(l) = m(g)$

$\Rightarrow v = 1 \text{ DBL} \Rightarrow$ T ne peut pas varier car P fixée

Après C

- Variables intensives nécessaires: x_m^l, x_p^l, T, P .

- Relations: $x_m^l = 1$
 $x_p^l = 1$.

$\Rightarrow v = 2 \text{ DBL} \Rightarrow$ T peut varier malgré fixat de P.

⚠ 2 liquids non miscibles
 \Rightarrow chaque phase liquide vérifie $\sum_i x_i^l = 1$.

(8) Calcul de la fraction molaire en méthanol

$$n_m = \frac{131}{32} = 4,1 \text{ mol.}$$

$$n_p = \frac{126}{72} = 1,75 \text{ mol}$$

$$x_m = \frac{n_m}{n_p + n_m} = 0,70.$$

Ebullition commence à 30°C (palier hétéroazeotropique)

(9) Première bulle de vapeur = mélange hétéroazeotropique

⚠ abscisse = fraction molaire.

Rq: le calcul de x_m n'est pas nécessaire pour répondre à (8) car tout mélange commence à bouillir à T_H .

10) 2 phases en présence :
 liquide : méthanol pur ($x_m^L = 1$) → abscisse de L
 vapeur : mélange : $x_m^V = 0,60$ → abscisse de V

Théorème de l'hospitalité.

Par ailleurs, d'après le théorème des moments chimiques,

$$n_{\text{tot}}^L \mu_L = n_{\text{tot}}^V \mu_V \Leftrightarrow n_{\text{tot}}^L (1 - 0,70) = n_{\text{tot}}^V (0,70 - 0,60)$$

$$\Leftrightarrow 3 n_{\text{tot}}^L = n_{\text{tot}}^V \quad (*)$$

Une seconde équation est nécessaire pour trouver n_{tot}^L et n_{tot}^V :

$$n_{\text{tot}}^L + n_{\text{tot}}^V = 5,84 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow 4 n_{\text{tot}}^L = 5,84 \text{ mol d'après } (*)$$

$$\Rightarrow \boxed{n_{\text{tot}}^L = 1,46 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{tot}}^V = 4,38 \text{ mol}}$$

↳ c'est du méthanol pur.

$$\boxed{n_{\text{tot}}^L = n_m^L = 1,46 \text{ mol}}$$

↳ à 60% du méthanol

$$\boxed{\begin{matrix} n_m^V = 2,63 \text{ mol} \\ n_p^V = 1,75 \text{ mol} \end{matrix}}$$

(voir calcul de q⁺ de matière en page ③).

(il y a plus de vapeur car π est plus proche de V que de L sur le segment).

11) En fin de transestérification, le réacteur contient :

- ⊕ les produits : ETHV et glycérol.
- ⊕ réactif en excès : méthanol.

12) Le méthanol et le pentane sont non miscibles :

L'ébullition du mélange méthanol-pentane produit une vapeur qui est le mélange hétéroazeotropique
 ⇒ cette vapeur contient méthanol et pentane et quitte l'huile.

= distillation hétéroazeotropique.

13) La vapeur produite est telle que $x_m = 0,20$ (mélange hétéroazeotropique)

$$\Rightarrow x_m = 0,20 = \frac{n_m}{n_m + n_p}$$

$$0,20 (n_m + n_p) = n_m \Rightarrow \boxed{n_p = 4 n_m}$$

$10 \cdot 10^3$ mol de méthanol à extraire

impose l'utilisation de $\boxed{40 \cdot 10^3 \text{ mol de pentane.}}$

3 - TITRAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE, DANS UN SOBA

1. Solution aqueuse d'acide phosphorique.

① A $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$, il faut prélever $0,10 \text{ mol}$ d'acide phosphorique par 1 L de solution.

$$C_{\text{fille}} = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$V_{\text{fille}} = 1,0 \text{ L.}$$

Il faut chercher $C_{\text{mère}} = \frac{n_{\text{ac}}}{V_{\text{sol}}} = \frac{m_{\text{ac}}}{M_{\text{ac}} V_{\text{sol}}} = \frac{0,75 \text{ m sol}}{M_{\text{ac}} V_{\text{sol}}}$

↑
masse d'acide

or $\rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}$

↑
densité

↑
masse volumique

$$C_{\text{mère}} = \frac{0,75 \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{ac}}} = \frac{0,75 \times 1,6 \times 10^3}{98}$$

$$C_{\text{mère}} = 12,2 \text{ mol.l}^{-1}$$

Par conservation de la matière, la quantité d'acide prélevé de la solution mère se retrouve de la solⁿ fille.

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} \Leftrightarrow C_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \cdot V_{\text{fille}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{mère}} = \frac{0,1 \times 1}{12,2} = 8,2 \text{ mL.}$$

↓
impossible à prélever
très précisément.

(pipette graduée de 10 mL
si on peut ne pas être trop précis)

Donc, on peut opérer par pesée (+ précis)

8,2 mL correspond à 1 masse de 13,1 g

Verrerie : fiole jaugée de 1,0 L.

Protocole : - Diluer dans fiole remplie aux $\frac{3}{4}$.

- Agiter.

- Applanir au trait de jauge.

- Homogénéiser.

△ $\rho_{\text{eau}} \neq 1!$
ceci est absurde.

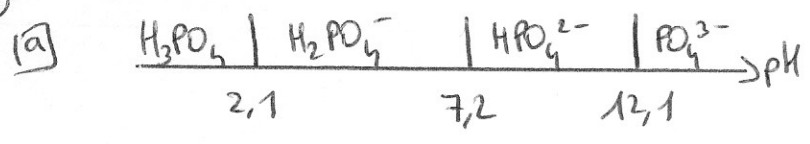
$$\rho_{\text{eau}} = 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$= 1. \text{ kg.l}^{-1}$$

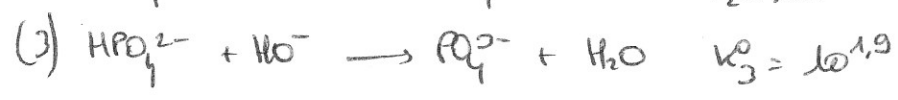
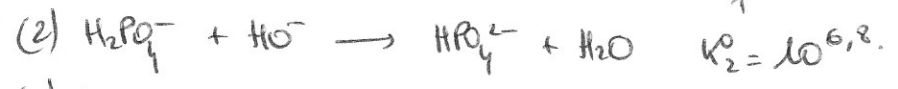
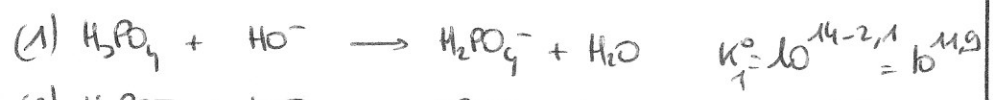
$$= 1.10^3 \text{ g.l}^{-1}$$

Tout dépend de l'unité!

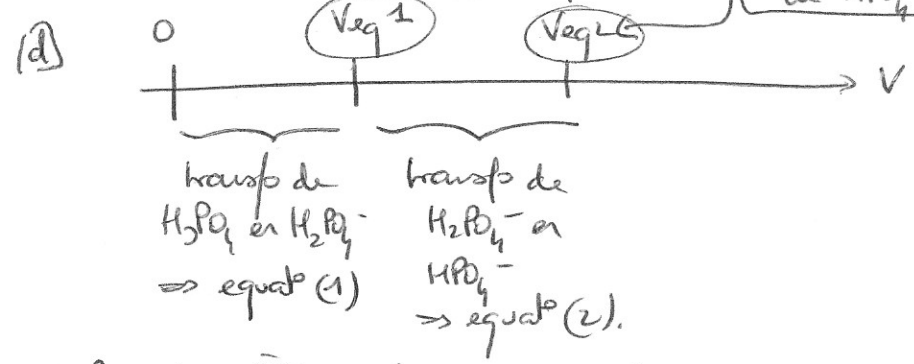
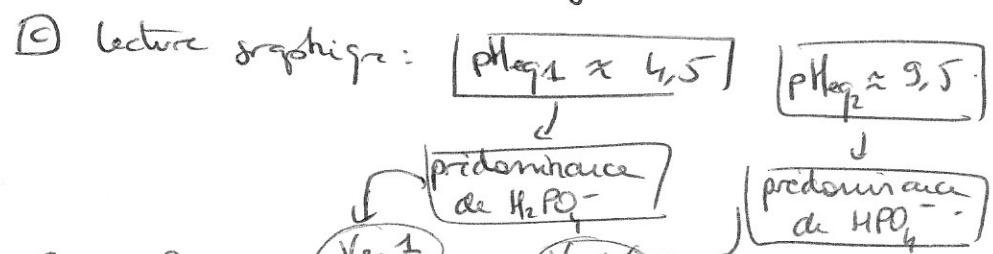
2



(b) Les 3 acidités de H_3PO_4 peuvent être choisies par réaction avec HO^- :



⚠ la 3^{ème} constante indique une transformation inadaptée par un titrage.



Pas de 3^{ème} saut car la 3^{ème} transformation n'est pas totale.

(e) Equivalence 1: Réachifs de l'équation (1) dans les proportions stoech de l'équation (1)

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{titr}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé de } 0 \text{ à } V_{\text{eq}1}} \quad (\text{nbcs stoech } 1:1)$$

$$0,1 \times 20 = 0,20 \times V_{\text{eq}1} \Rightarrow V_{\text{eq}1} = 10 \text{ mL}$$

Equivalence 2: proportions stoech de l'équation (2)

$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{titr}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé à } V_{\text{eq}2}}$
 $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{initial}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé entre } V_{\text{eq}1} \text{ et } V_{\text{eq}2}}$

$\Rightarrow 0,1 \times 20 = 0,20 \times (V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$

⌞ $V_{\text{eq}2} = 2 V_{\text{eq}1} = 20 \text{ mL}$

H_2PO_4^- a été formé par (1) et transformé en H_3PO_4

Diagramme de prédominance gradué en pH (il faut bien une variable qui puisse prendre des valeurs au-dessus ou en dessous de pK_A)

$$K_A = 10^{-\text{pK}_A}$$

$$K_{\text{acide-base}}^0 = 10^{\text{pK}_A(\text{base}) - \text{pK}_A(\text{acide})}$$

Equivalence:

$$\frac{n_{\text{à doser}}}{V_{\text{à doser}}} = \frac{n_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

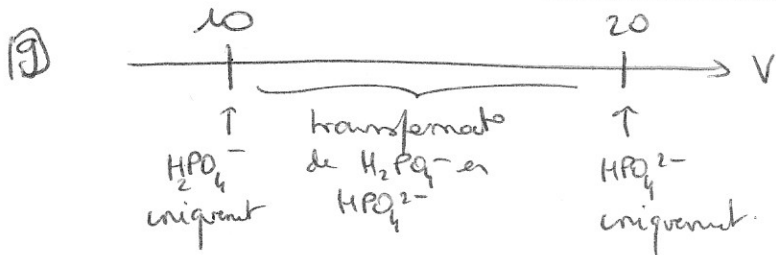
⇒ connaissance de l'eq° de R° indispensable pour avoir les nombres stoechiométriques.

8) A force de verser la solution titrante, le pH de la bécher va tendre vers le pH de la solution titrante.



$$\text{or } K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,20} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 13,3}$$



à 15 mL, on est à la moitié de la transformation.

$\frac{1}{2}$ de H_2PO_4^- initial (10 mL) transformé en HPO_4^{2-}

$\frac{1}{2}$ H_2PO_4^- initial l'is produit

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] \quad \text{qd } V = 15 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_{A_2} = 7,2}$$

2 - Dosage avec suivi pH-métrique

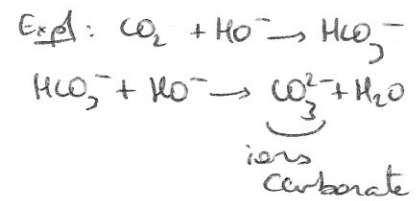
1) a) la concentration de la soude peut avoir varié entre le moment de sa fabrication et celle de son utilisation \Rightarrow il faut tester sa concentration au préalable

Exp: CO_2 peut se dissoudre dans l'eau. CO_2 est un acide qui réagit avec la soude et modifie sa concentration.

b) 2 électrodes nécessaires :

⊕ électrode indicatrice = électrode de verre

rôle : avoir 1 potentiel qui varie avec la composition de la solution (ici, dépend de $[\text{H}^+]$).



⊖ électrode de référence : électrode au calomel saturée

rôle : avoir 1 potentiel constant pendant toute la mesure.

Etalonnage du pH-mètre non métrique :

- Rôle : donner à l'appareil (voltmètre) la loi de conversion tension \rightarrow pH.
(mesurée) (affiché).

② (a) Comme précédemment,

$$n_{H_3PO_4} = n_{HO^-} \text{ de 0 à } V_{eq1} = 0,050 \times 9,4 \cdot 10^{-3} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Il y a $4,7 \cdot 10^{-4}$ mol de H_3PO_4 dans le volume total de soda (100 mL).

$$\Rightarrow [H_3PO_4] = \frac{4,7 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

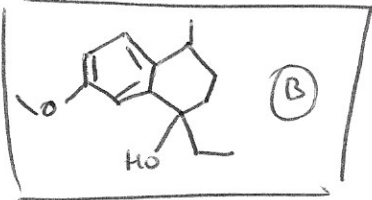
(b) Si seul l'acide phosphorique était présent, on aurait $V_{eq2} = 2 V_{eq1}$.

Ici, $V_{eq2} > 2 V_{eq1}$: on dose donc entre V_{eq1} et V_{eq2} d'autres acides que $H_2PO_4^-$.

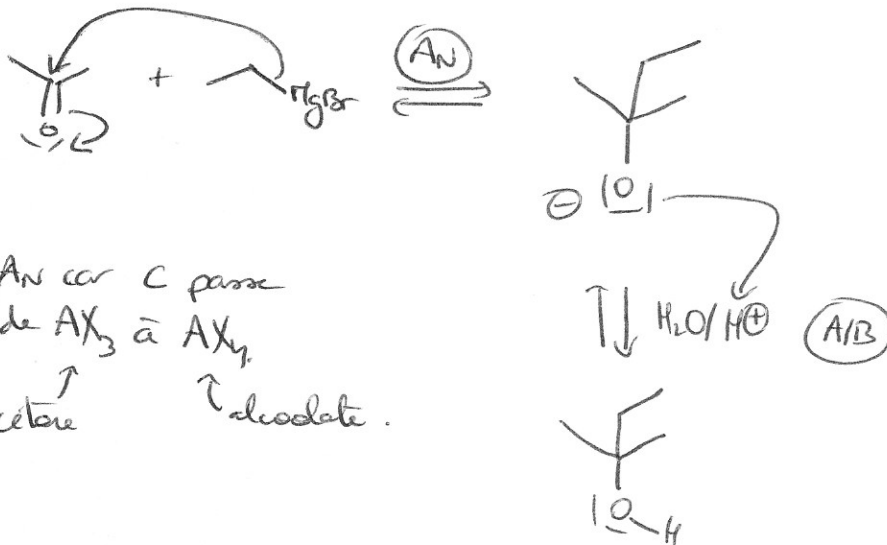
D'après la notice de Coca-Cola, on dose vraisemblablement de l'acide citrique (conservateur).

4- SYNTHÈSE D'UN PSEUDO-GUAIANOLIDE -

1.1 Il s'agit d'une addition d'organomagnésien sur une cétone.



1.2



Av car C passe de AX_3 à AX_4
 ↑ cétone ↑ alcoolate.

1.3 l'étape (2) est l'hydrolyse acide.

R_2gX est ici $\text{—}R_2gBr$
 il apporte 2 C et permet de former une liaison C-C.

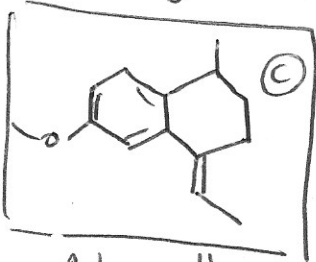
On peut utiliser des modèles simplifiés pour écrire les mécanismes mais jamais pour donner la formule d'un produit demandé.

Le site électrophile d'un organomagnésien et la liaison C-Rg.
 $\delta^- \quad \delta^+$
 $(\chi_C > \chi_{Rg})$

(1.4) Pour déshydrater 1 alcool, il faut :

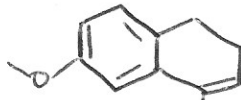
- chauffer
- utiliser 1 acide fort concentré H_2SO_4 (dont la base n'est pas nucléophile)

(1.5) Le produit majoritaire d'une élimination est identifié grâce à la règle de Zaitsev.



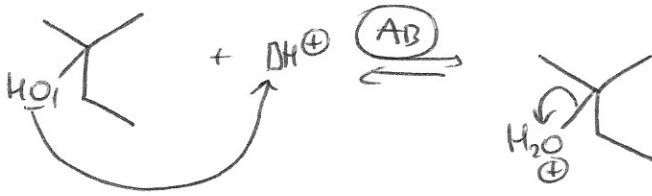
Autre prod't mineure

est principalement stabilisé par l'existence d'un système conjugué $\pi-\sigma-\pi$.

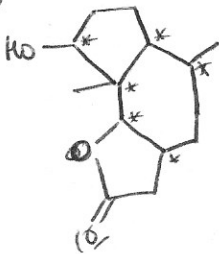


est aussi stabilisé par délocalisation mais sa double liaison est moins substituée par des groupes alkyles.

(1.6)



(2.1)

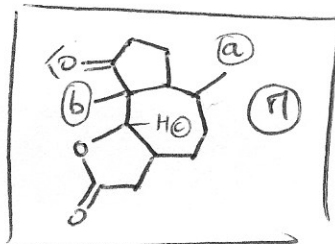


6 C*

Aucune liaison C=C stéréogène.
Absence d'élément de symétrie.

$$\Rightarrow 2^6 = 64 \text{ stéréoisomères de configuration}$$

(2.2) Oxydation du groupe hydroxyle en cétone :



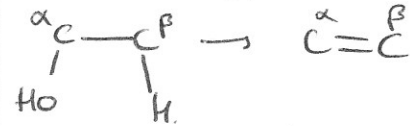
Règle de Zaitsev:

prod't mayo d'une élimination = double liaison apportant le maximum de stabilité.

Δ délocalisation électronique est plus stabilisante que le degré de substitution.

Δ β-élimination

↳ signifie que un H est enlevé sur le C en β par rapport à -OH



Si H en β absent, pas d'élimination possible.

Δ la catalyse acide (H^+ est régénéré) permet d'améliorer l'aptitude nucléophile de -OH.

Une double liaison ne compte que si elle peut adopter 2 configurations: Z et E

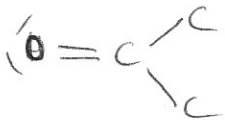
Il y a oxydation car le nombre d'oxydation du carbone formé est augmenté.



répartition
arbitraire des
doublets selon
électronégativité



4 e⁻ de valence contre
4e⁻ qd il est isolé
=> $\boxed{\text{NO}(\text{C}) = 0}$



4e⁻ de valence contre 4e⁻
=> $\boxed{\text{NO}(\text{C}) = +II}$

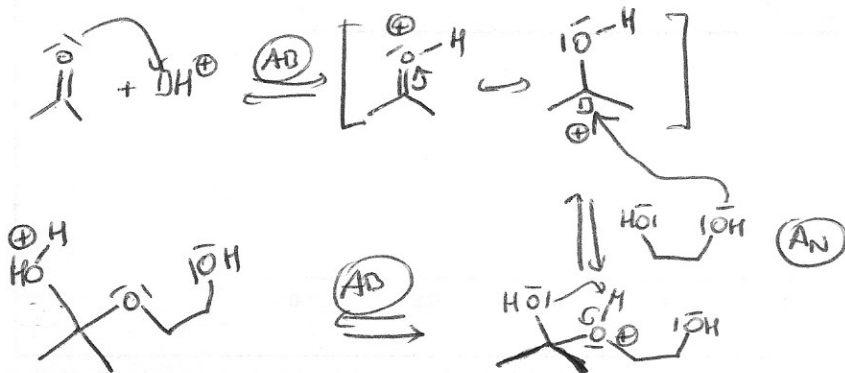
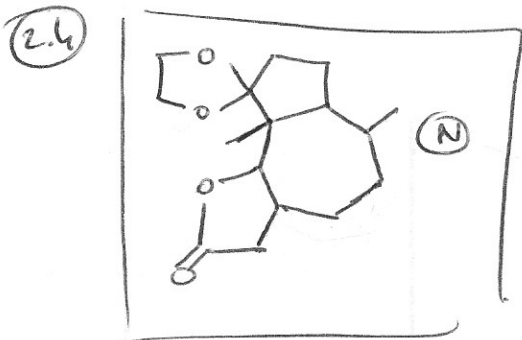
$$\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}} > \chi_{\text{H}}$$

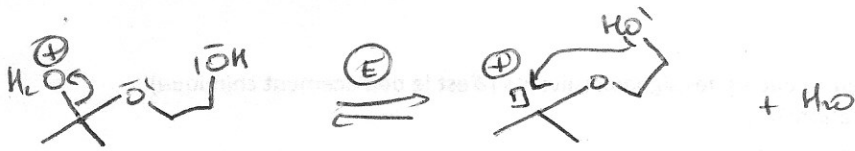
Autre méthode
écrire la demi-équation
d'échange et
revoir s'il s'agit d'une
oxydation ou d'une
réduction.

(2.3) Signal (a) : CH₃ avec CH comme voisin
δ ~ 1 ppm => pas de groupe déblindant
à proximité.

Signal (b) : CH₃ avec aucun carbone voisin.
Idem par déblindage.

Signal (c) : CH voisin immédiat de CH
Fort déblindage dû à la proximité de O.

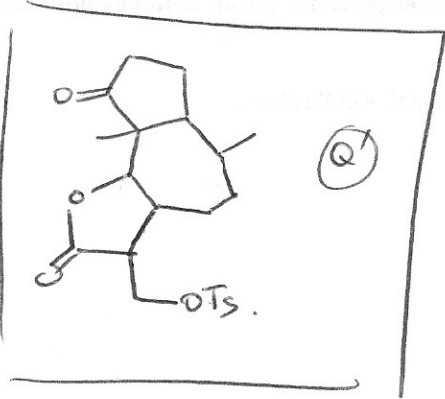




$\updownarrow A_N$



2.5



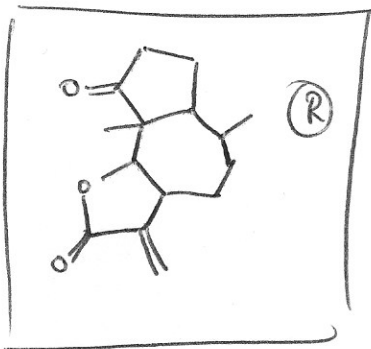
2.6 Intéret = remplacer -OH par 1 meilleur gpe partant.

2.7 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$: $n_{\text{insat}} = \frac{15 \times 2 + 2 - 20}{2} = 6 \text{ insat.}$

Or le réactif Q, il ya 3 cycles et 2 doubles liaisons
 \Rightarrow 5 insaturations.

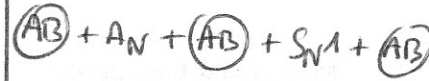
la transformat $Q \rightarrow R$ rajoute 1 insaturation
 \Rightarrow il s'agit d'une élimination.

2.8



Acatalysé = A_N puis S_N1

Mais, une association électrophile (catalyse acide) ajoute des étapes intermédiaires pour accélérer le tout:

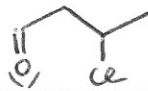


Tosylation:

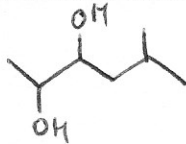


Analogie avec la déshydratation d'alcool, sauf qu'ici, au lieu de travailler en milieu acide pour améliorer l'aptitude nucléophile de -OH, on remplace -OH par -OTs.

Dessiner la formule topologique du 3-chlorobutanal

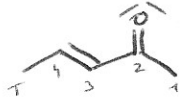


Nommer la molécule suivante



5-méthylhexan-2,3-diol

Nommer la molécule suivante

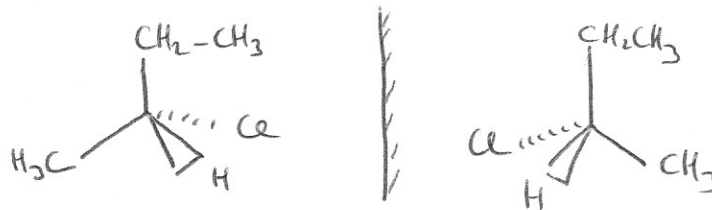


pent-3-èn-2-one

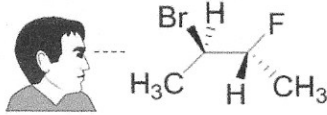
(cétone prioritaire
par la numérotation)

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

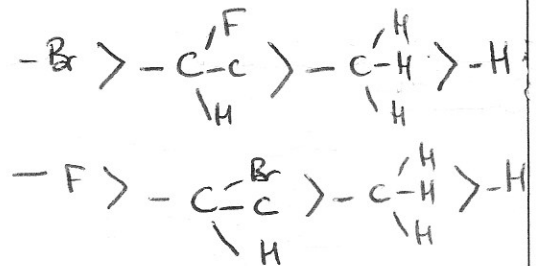
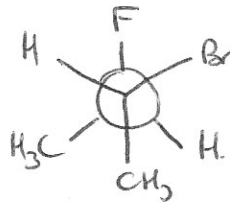
2 molécules non superposables et images dans un miroir plan



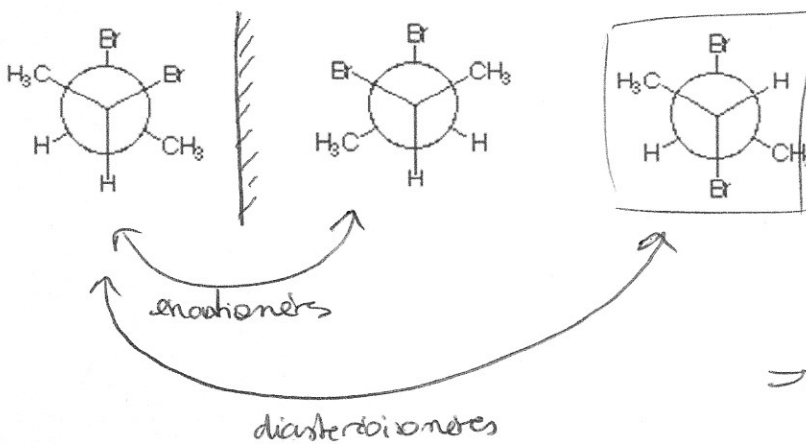
1. Représenter la molécule en utilisant la projection de Newman imposée.
2. Indiquer les configurations des atomes de carbone stéréogène.



Configurations
(R,R)



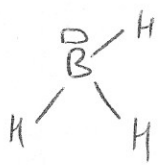
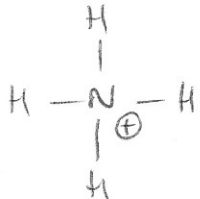
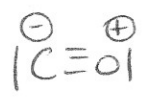
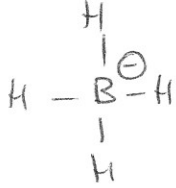
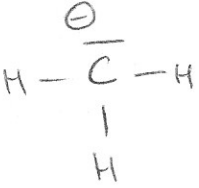
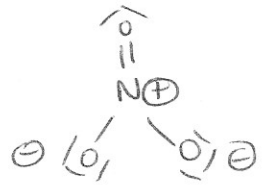
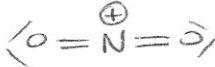
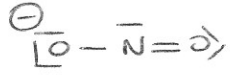
1. Indiquer les relations de stéréoisomérisie entre ces molécules (sans justification).
2. Existe-t-il un autre stéréoisomère de configuration ? Si oui, le représenter. Sinon, justifier.



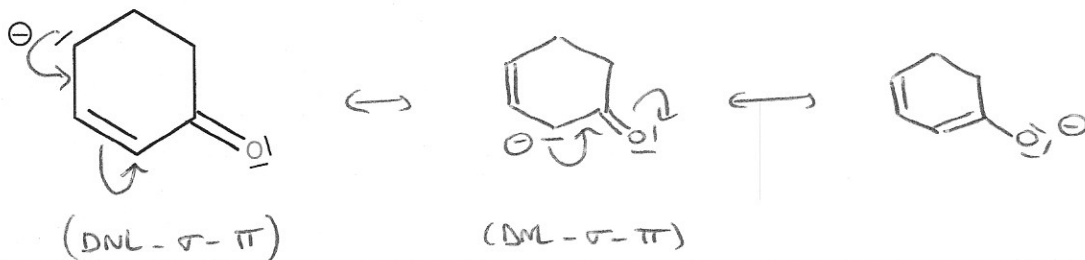
2C* mais une
symétrie interne
⇒ existence d'un
composé méso.
(celui encadré :
présence d'1 centre de
symétrie)

⇒ seulement 3 stéréoisomères
de configuration.

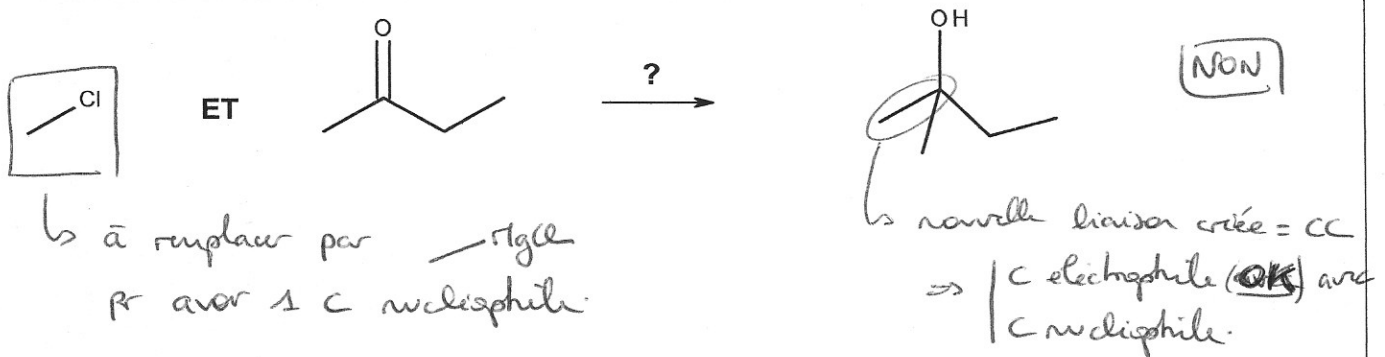
Ecrire le schéma de Lewis des entités suivantes en indiquant l'ensemble des doublets et éventuellement les charges et lacunes (Numéros atomiques : $Z_B = 5$, $Z_C = 6$, $Z_N = 7$, $Z_O = 8$, $Z_F = 9$, $Z_S = 16$) (chercher les réponses au brouillon)

<p>BH_3</p> 	<p>NH_4^+</p> 	<p>CO</p> 	<p>BH_4^-</p> 
<p>CH_3^-</p> 	<p>NO_3^-</p> 	<p>NO_2^+</p> 	<p>NO_2^-</p> 

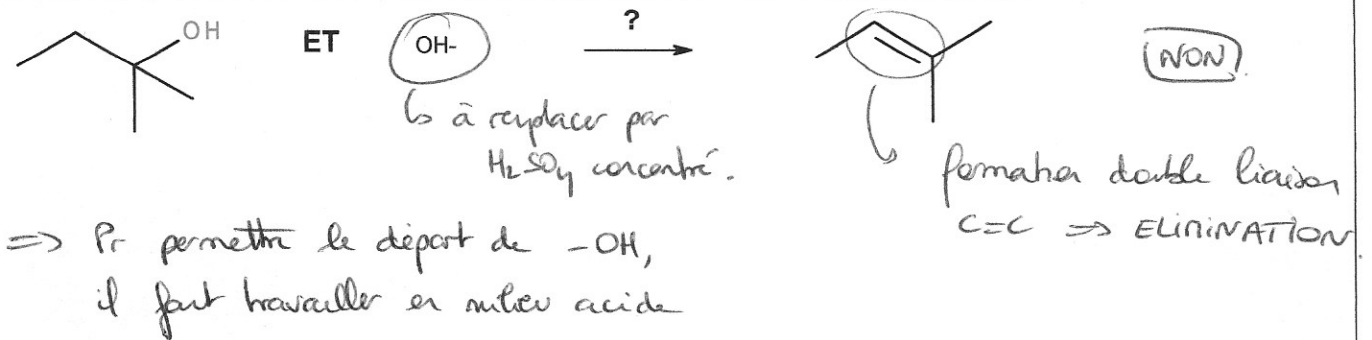
Ecrire les formules mésomères du composé suivant :



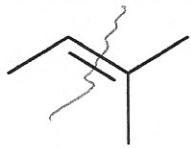
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



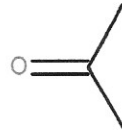
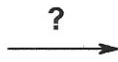
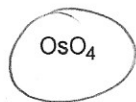
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



ET

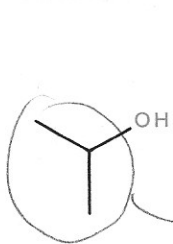


NON

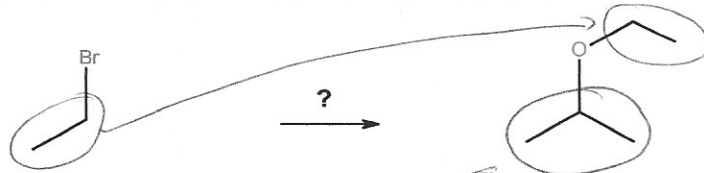
↳ sert à faire 1 diol
à partir de la double liaison CC (→)
mais ne peut couper la liaison en 2.

Ajout de OsO_4 et IO_4^- (réactif de Lemieux-Johnson)

Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



ET

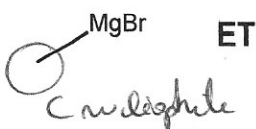


NON

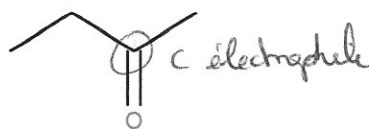
Création liaison C-O
⇒ C électrophile (OK)
avec O nucléophile.

Alcool pas assez nucléophile
⇒ à remplacer par l'alcodate associé

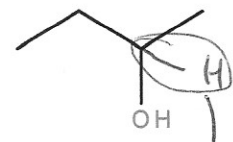
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



ET



?



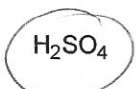
NON

nouvelle liaison créée.

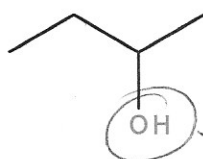
Création C-H
⇒ C électrophile (OK)
H nucléophile

⇒ utilisation de $\text{H}-\text{B}^{\ominus}-\text{H}$

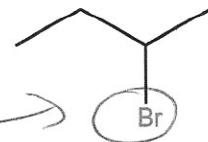
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



ET



?

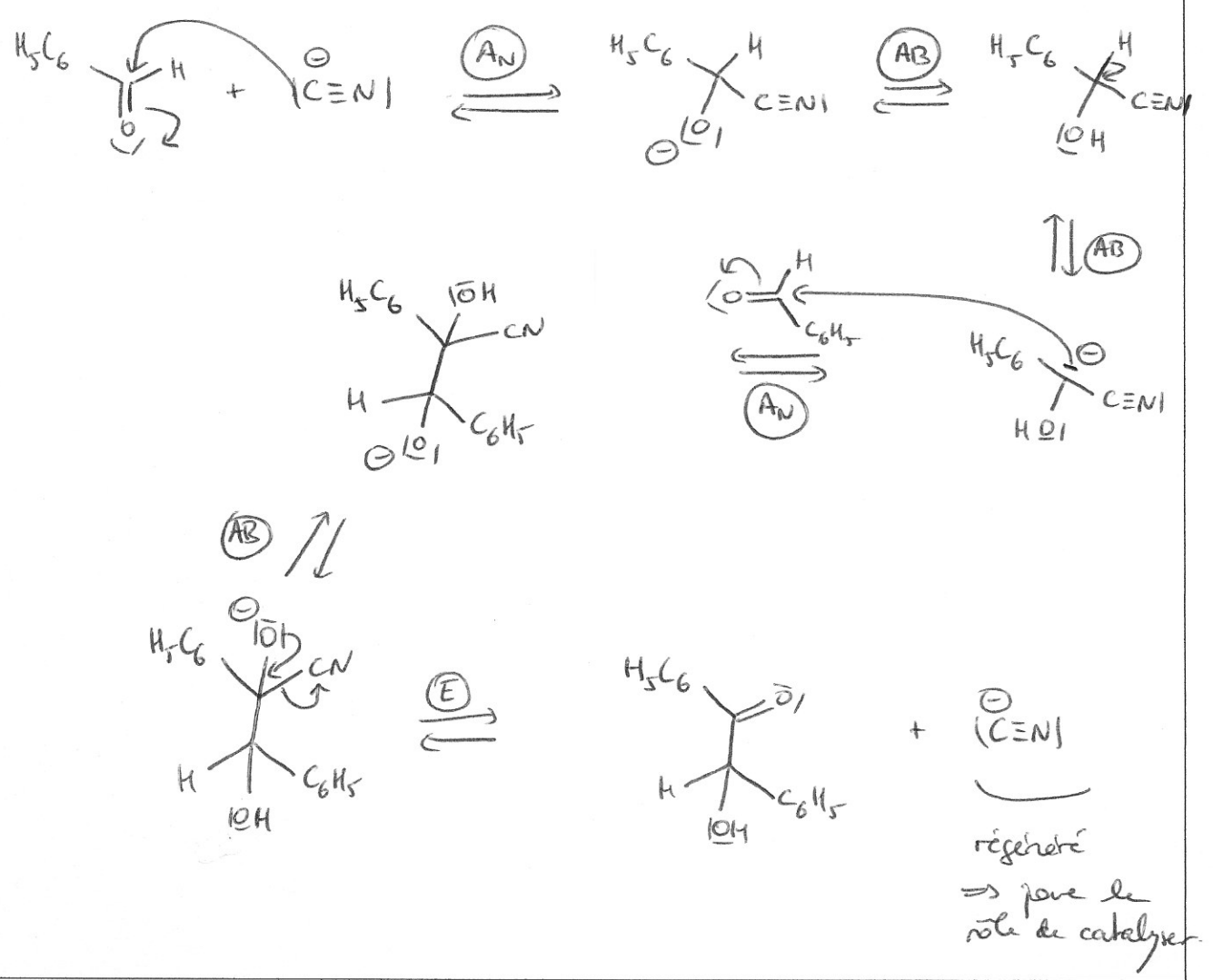
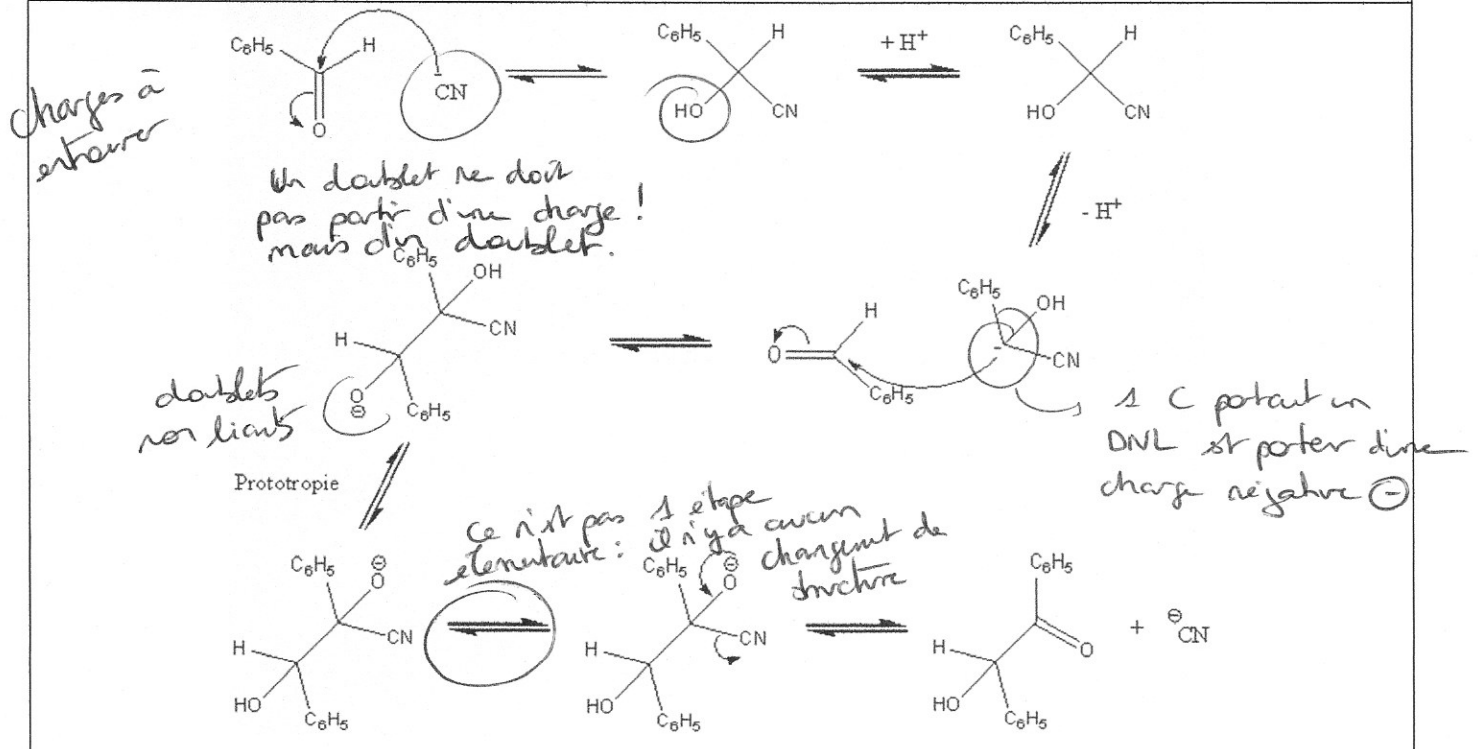


Permet le départ de OH
mais pas de Br^{\ominus} présent

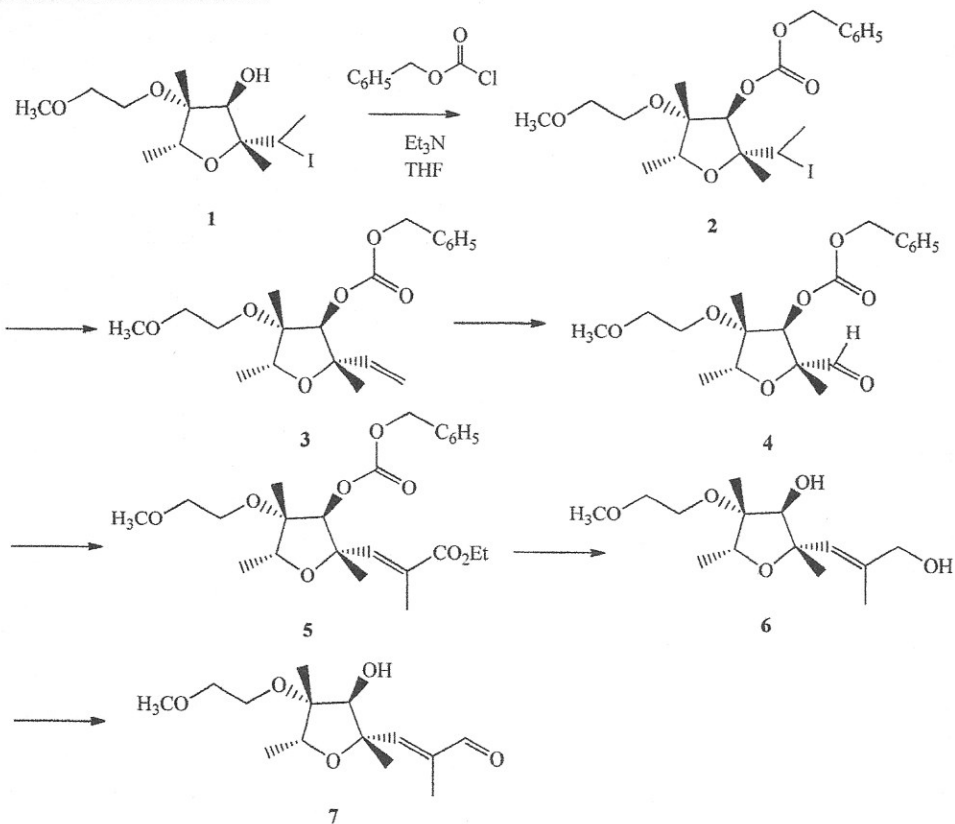
Remplacement de -OH par -Br
⇒ il faut permettre le départ de -OH
↳ arrivée de -Br.

⇒ Remplacer H_2SO_4 par HBr

1. Recopier le mécanisme en le corrigeant (doublets et/ou flèches manquants, molécule erronée, ...).
2. Indiquer le type d'étape (Addition/Élimination/Substitution/Acide-Base).



Soit la séquence réactionnelle suivante :



Indiquer l'étape concernée sous la forme « i → j » et proposer un réactif pour réaliser cette conversion.

	Etape i → j	Réactif ?
Séquence Lemieux-Johnson	3 → 4	O ₂ et NaIO ₄
Oxydation	6 → 7	CrO ₃ dans pyridine
Réduction	5 → 6	LiAlH ₄ (1/2 uniquement)
Protection	1 → 2	donné ds la séquence
Déprotection	5 → 6	LiAlH ₄
Elimination	2 → 3	Base forte. (NH ₂ [⊖])