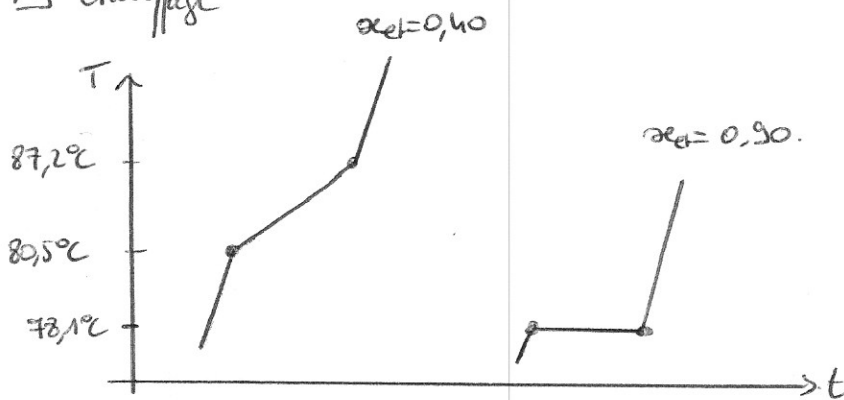


Chimie organique PCSI  
Diagrammes de phases Liquide-Vapeur (Binaires)

DISTILLATION DU COGNAC

- ① miscible mais non idéal (annexes : voir annexe)  
 ② le mélange homogénéotrope change d'état à  $T_0$  (sous P fixée). Pendant le changement d'état, les phases liquide et vapeur ont même composition.

③  $\Delta$  Chauffage



④ 
$$x_{\text{eth}} = \frac{n_{\text{eth}}}{n_{\text{eth}} + n_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{eth}} \cdot M_{\text{eau}}}{m_{\text{eth}} M_{\text{eau}} + m_{\text{eau}} M_{\text{eth}}} = \frac{w_{\text{eth}} \cdot M_{\text{eau}}}{w_{\text{eth}} M_{\text{eau}} + (1 - w_{\text{eth}}) M_{\text{eth}}} = 0,57.$$

(57% des molécules du mélange sont des molécules d'éthanol)

A 87,2°C, ce mélange est totalement vapeur.  $n_{\text{tot}}^{\text{v}} = n_{\text{tot}} = 10 \text{ mol.}$

57% de cette vapeur est donc de l'éthanol :

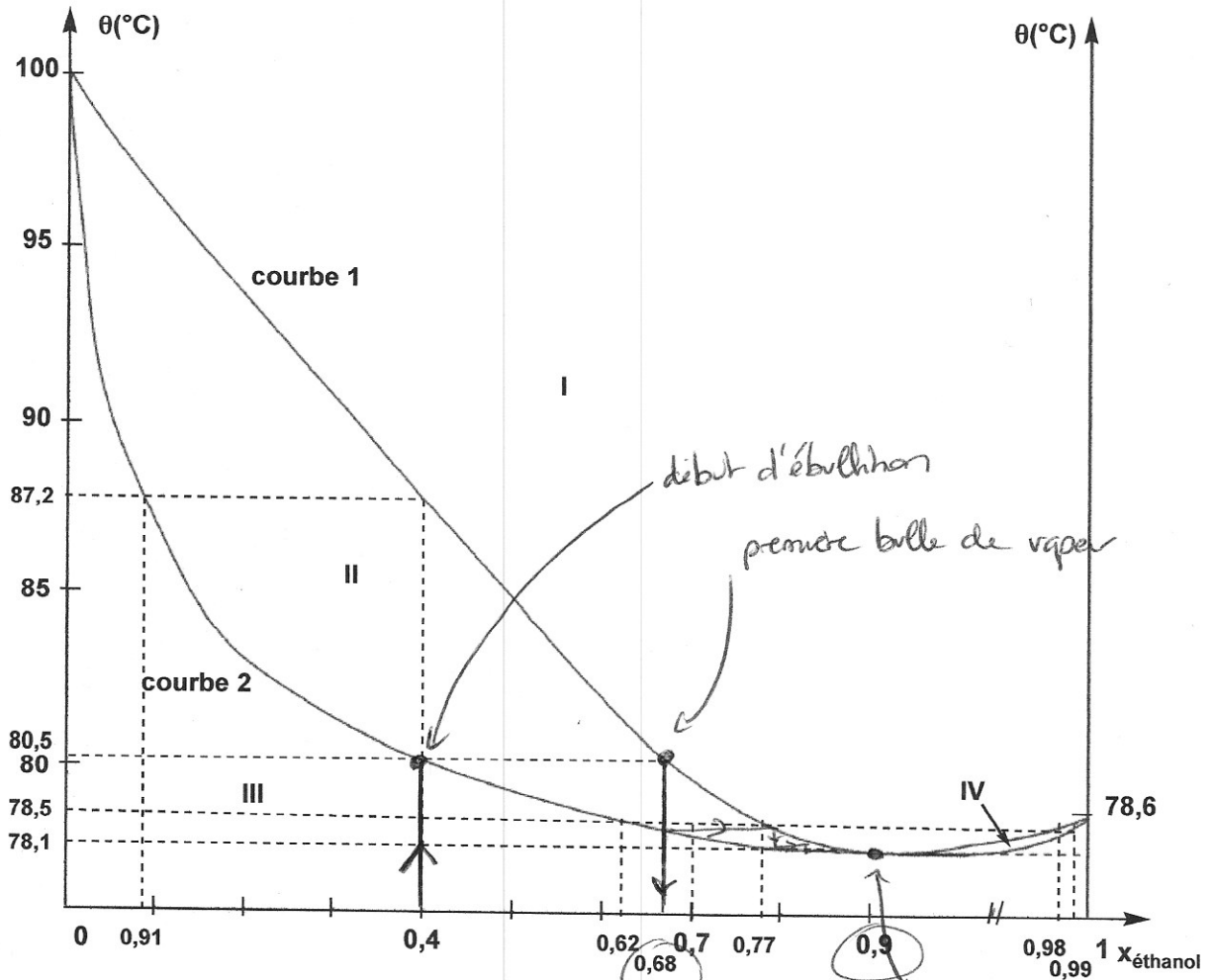
$n_{\text{eth}}^{\text{v}} = 5,7 \text{ mol}$
$n_{\text{eau}}^{\text{v}} = 4,3 \text{ mol.}$

⑤ La distillation fractionnée est obtenue en intercalant une colonne de distillation entre le bouilleur et le réfrigérant pour permettre une modification progressive de la composition de la vapeur tout au long de son ascension. Ainsi, elle s'enrichit en constituant le + volatil avant d'être liquéfiée.

A partir de  $x_{\text{eth}} = 0,40$

Distillat simple : distillat contient 68% d'éthanol
Distillat fractionnée : distillat à 90% d'éthanol

Diagramme de phases liquide-vapeur isobare relatif au mélange eau-éthanol



- Ⓘ : 1 phase vapeur (eau + éthanol)
- Ⓙ : 2 phases: 1 vapeur (eau + éthanol) et 1 liquide (eau + éthanol)
- Ⓚ : 1 phase liquide (eau + éthanol)
- Ⓛ : idem Ⓙ

⑥ la 1<sup>ère</sup> distillation (ébullition puis liquéfaction de la vapeur) se fait à partir d'un vin vers 6° d'alcool.

⇒ obtention d'un distillat vers 30°, qui est à son tour soumis à 1 distillation simple.

⇒ obtention d'un distillat à 70° d'alcool.

⑦

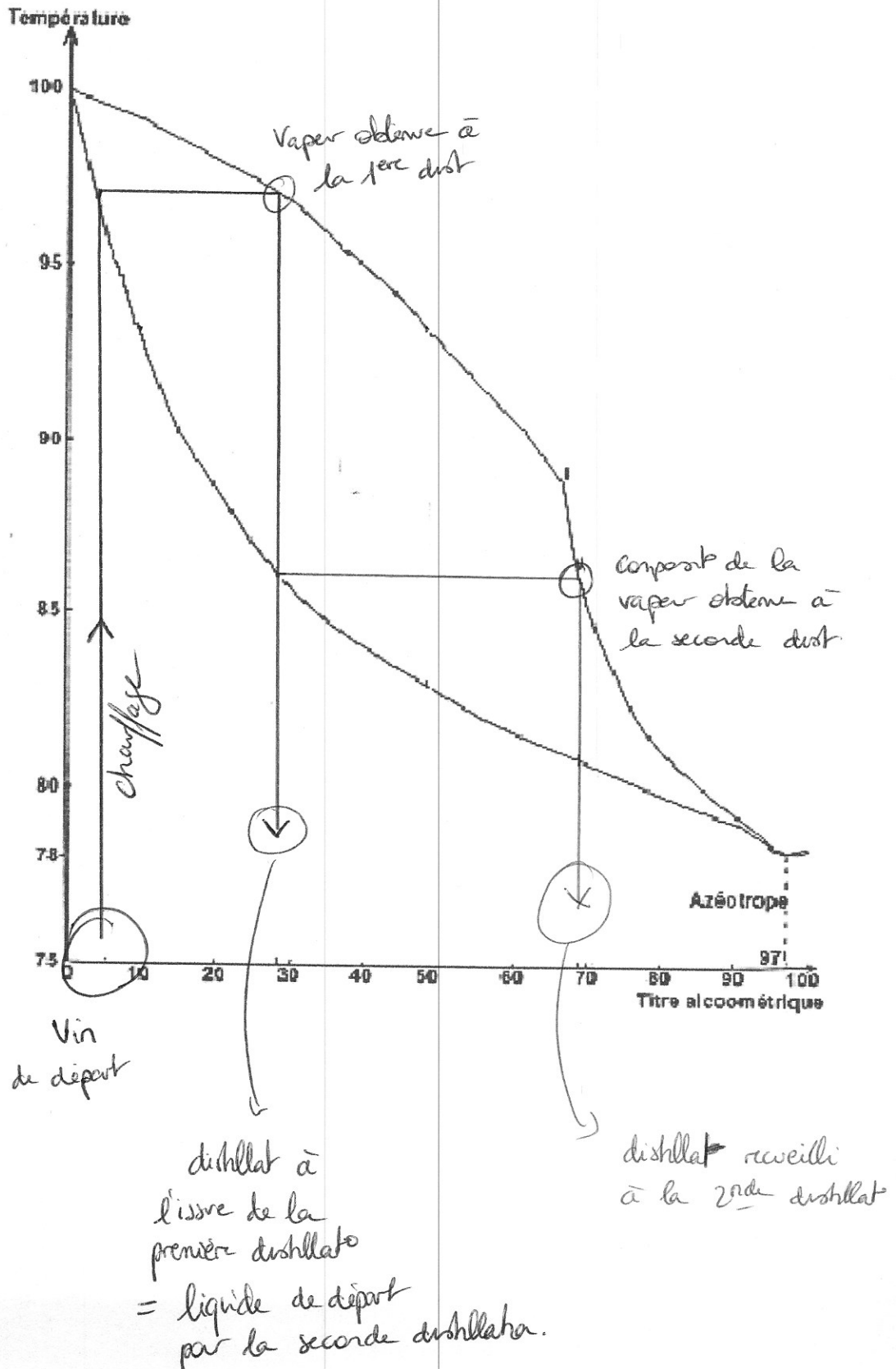
Distillat simple	Alambic charentais
Bouilleur	Cucurbitte + chepteur
Brûleur	Chaudière-ballon
Réfrigérant	Chaudière-vin + serpent

Lors du passage dans le chaudière-vin, la vapeur (chaude) perd un peu de chaleur (ce qui permet de chauffer à moindre coût le vin liquide avant de le mettre dans la cucurbitte).

⑧ l'alambic n'est pas vraiment un dispositif de distillation simple, car entre sa production et sa liquéfaction, la vapeur circule longtemps ce qui entraîne un refroidissement progressif, et donc un enrichissement en alcool (+ volatil que l'eau) comme dans une distillation fractionnée.

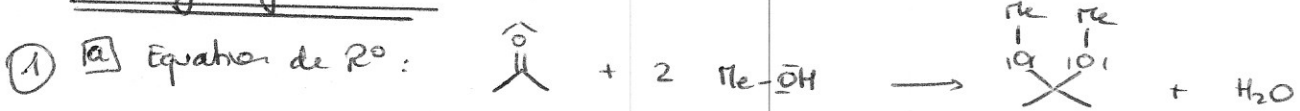
## Courbe de Sorel

Diagramme binaire eau-éthanol représentant la température en fonction du titre alcoométrique volumique, la pression est maintenue égale à la pression atmosphérique.



# SYNTHESE DE L'α-MULTIESTRIATINE.

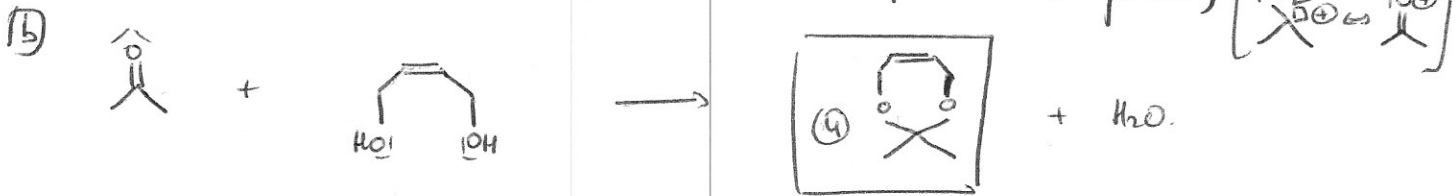
## 1 - Hydroxyacétal 3.



Méca (voir cours):  $AB + \textcircled{AN} + AB + \textcircled{SN1} + AB$ .

$\uparrow$  Activation du carbonyle  
 $\uparrow$  prototropie (pr avoir H<sub>2</sub>O partant)  
 $\uparrow$  régénération du catalyseur H<sup>+</sup>

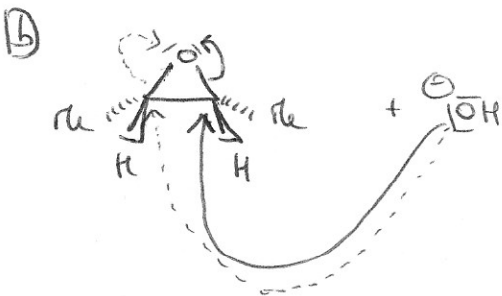
La S<sub>N</sub>1 se justifie par le fait que le carbocation est stabilisé par délocalisation (⇒ énergie carbocation ⇒ possible à former)



② (c) Impossible d'obtenir 1 composé cyclique avec le diol (E) car les 2 groupes hydroxyle sont trop éloignés.



② (a) HO<sup>-</sup> est un nucléophile ⇒ époxyde joue le rôle d'électrophile. (il y a S<sub>N</sub>2)  
 (Rq: HO<sup>-</sup> est aussi une base, mais comme cette transformation chimique n'est pas un échange de H<sup>+</sup>, on peut exclure cette possibilité).



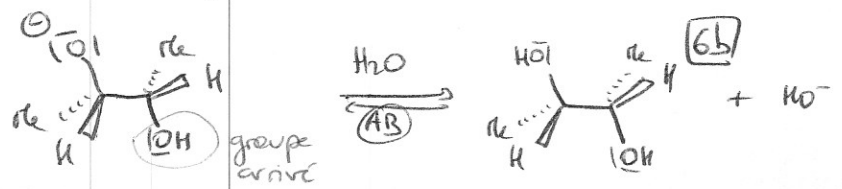
⚠ S<sub>N</sub>2: approche dorsale du nucléophile par rapport à la liaison rompue.  
 ⊕ inversion de Walden

2 scénarios possibles

HO<sup>-</sup> réagit sur le carbone électrophile de gauche  
 il réagit sur celui de droite.

chemin " / "

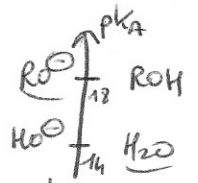
chemin " - - - "



$\text{HO}^-$  provient de la  $\text{R}^{\circ}$  AB de l'acétate avec l'eau

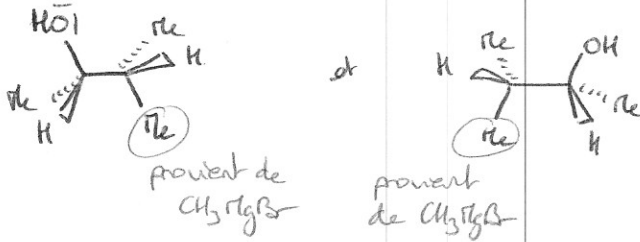


$$K^{\circ} = 10^{13-14} = 10^4 \text{ (quantitative)}$$

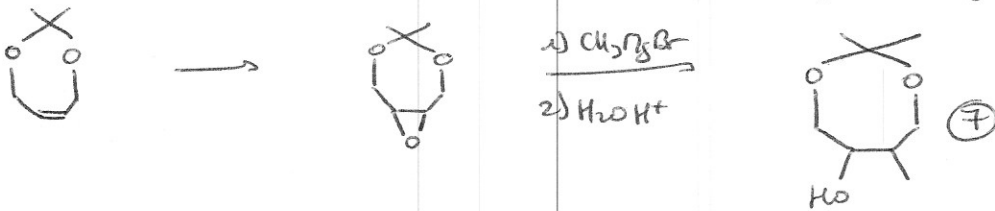


(c) 6a et 6b sont énantiomères.

(d) Bromure de méthylmagnésium = organomagnésien  $\rightarrow$  Nucléophile  
 les produits s'obtiennent en remplaçant le nucléophile  $\text{HO}^-$ , par  $\text{CH}_3^-$

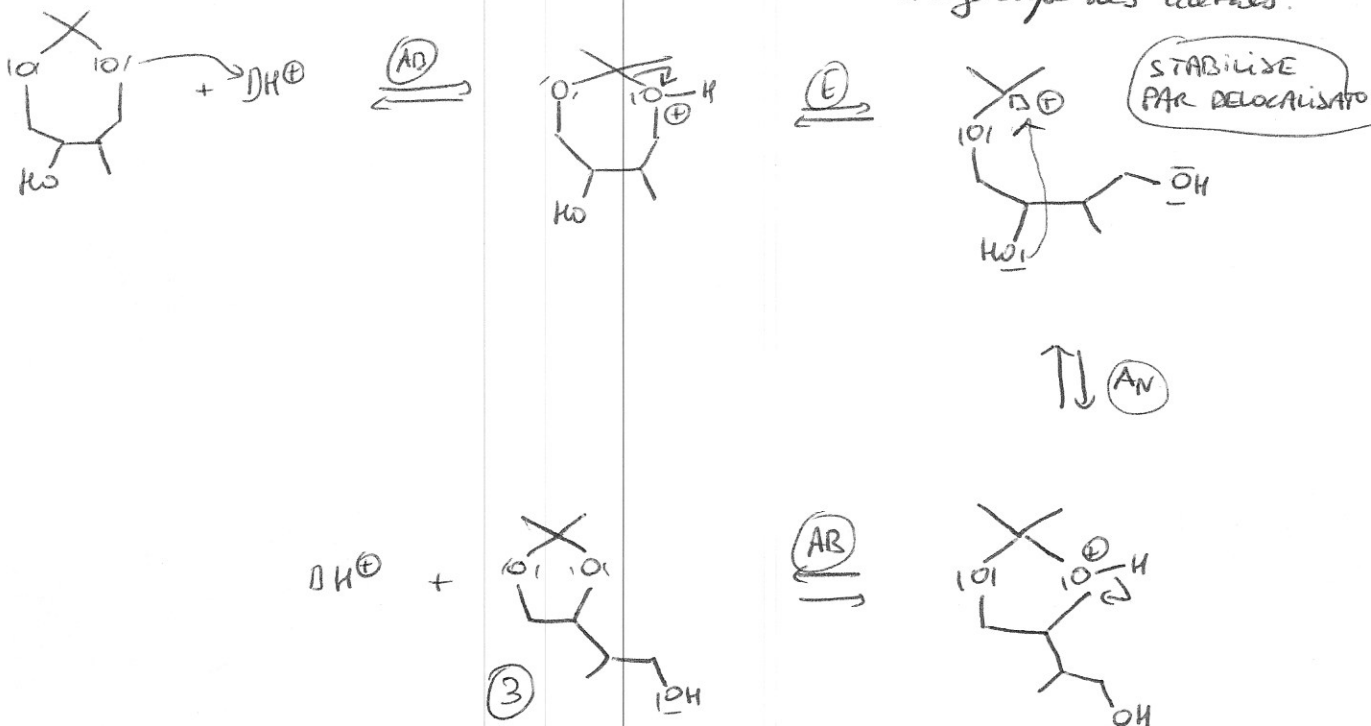


(e) Il faut transformer (b) en époxyde, puis le ouvrir par  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ .



(3) (a) Déprotection par hydrolyse acide (excès d'eau + chauffage)

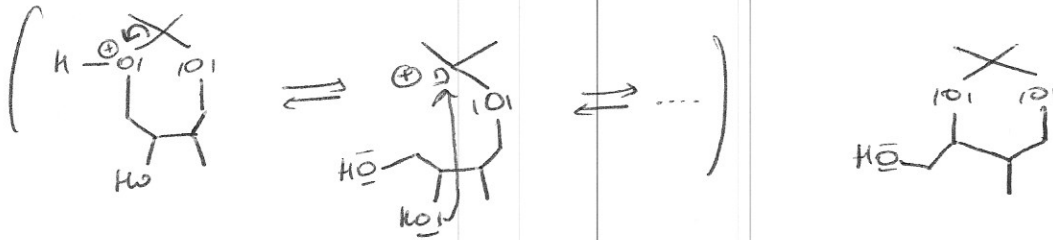
(b) le réarrangement commence comme le mécanisme d'hydrolyse des acétals.



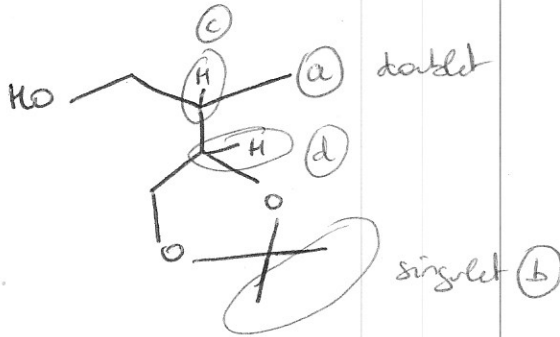
Rq - Ne pas envisager de mécanisme avec carbocation s'il n'est pas stabilisé (mésonerie ou tertiaire).

- la lacune peut être comblée par l'un ou l'autre des groupes alcools mais, un seul conduit au produit observé dans le milieu.

10) Si l'ouverture de l'acétal s'opère par l'autre atome d'oxygène, on obtient



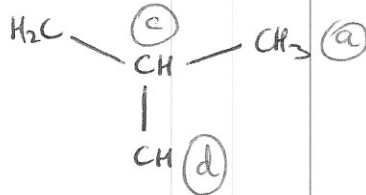
4



C'est le déplacement chimique etéré de  $H^d$  qui permet de différencier ces 2 signaux.

(c) et (d) donnent des multiplets car leurs environnements sont complexes (couplages AMX) avec des hydrogènes portés par plusieurs carbones voisins

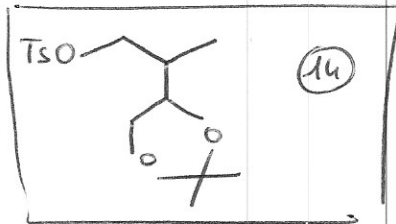
Expl :



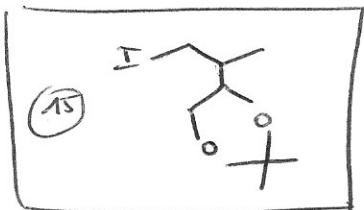
$H^c$  est couplé différemment avec chacun des groupes de H voisins.

### 3 - Préparation de l' $\alpha$ -methylstarchine

(a)



(b)  $TsO^-$  est un excellent groupe partant. Le nucléophile  $I^-$  (iodure) réalise une  $S_N2$  pour remplacer TsO sur (14).



Il éca  $S_N2$  car site électrophile peu encombré (vitesse  $S_N2$  dépend de l'accessibilité du site électrophile)

(Pas d'argument :  $S_N2$  car primaire : ceci est un truc / une astuce, pas un argument scientifique).

(c) Intérêt : remplacer HO par un meilleur groupe partant  $\Rightarrow$  vitesse + élevée.

(7)