

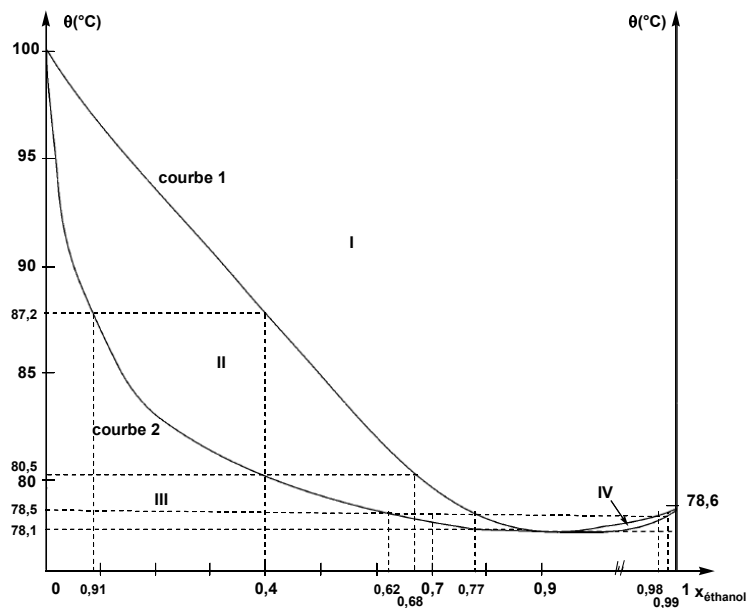


Chimie organique PCSI
Diagrammes de phases Liquide-Vapeur (Binaires)

1. Exercice avec documents - Diagramme de phases LV de mélanges binaires

Document 1 : Diagramme de phases liquide-vapeur isobare relatif au mélange eau-éthanol

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté ci-dessous 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 (*une version agrandie est fournie en annexe*)

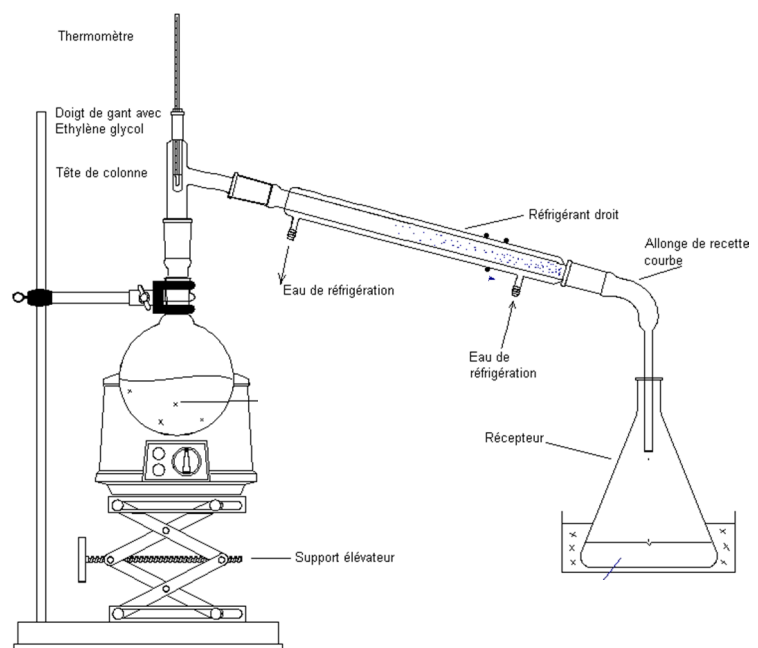


Document 2 : Distillation simple

La distillation simple (sans colonne à fractionner) est souvent utilisée pour concentrer un mélange homogène liquide A+B en l'un de ses un constituants.

Elle parvient quasiment à séparer les constituants quand leurs points d'ébullition différent d'au moins 100°C ou quand seul l'un des deux constituants est volatil.

De façon routinière, on l'utilise pour éliminer un solvant volatil d'un mélange liquide.



Document 3 : Distillation charentaise

Extrait d'un article du BUP :

Etude chimique de la distillation du cognac, Jérôme Sourisseau, BUP n°844 vol 96 p 881, mai 2002.

Dans cet article, on présente quelques principes de la distillation du cognac.

Cette approche reste succincte car une étude complète deviendrait vite très complexe et hasardeuse tant le nombre de constituants d'une eau-de-vie est important.

I/ Préparation du vin

Les vendanges du cognac ont lieu au mois d'octobre. Les raisins sont pressés dans des pressoirs et le jus de raisin est stocké dans des cuves.

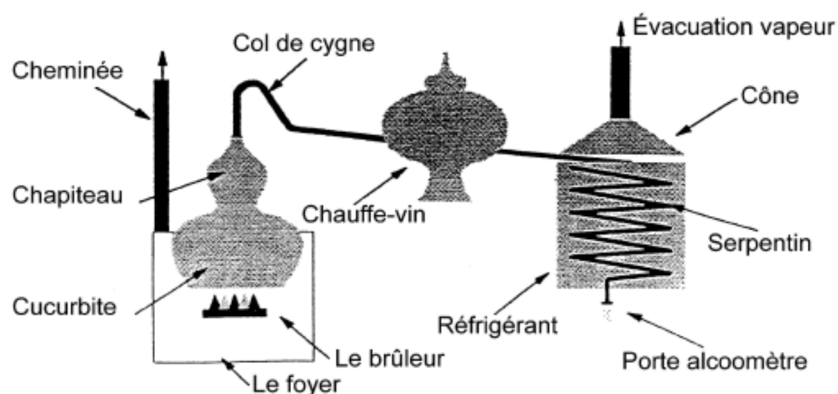
Environ 24 ou 48 heures plus tard, la fermentation débute naturellement et s'étend sur quelques jours. Les sucres sont alors progressivement transformés en éthanol et autres espèces chimiques.

Lorsque la fermentation est terminée, la cuve contient deux parties : la plus importante que l'on appelle « le moût » (qui contient l'essentiel des composés recherchés dans l'eau-de-vie) et une partie moins dense, qui surnage, plus épaisse appelée « la lie ».

Des aréomètres permettent de connaître approximativement **le degré du vin**. Celui-ci varie entre 6° et 13° les meilleures années.

II/ Distillation charentaise

1/ L'alambic charentais : appareil de distillation document société R.Prulho



Il comporte plusieurs parties :

- *l'alambic* : le serpentin et le réfrigérant à eau ;
- *le brûleur* qui permet de porter à ébullition le liquide à distiller ;
- *le chapiteau* : il doit avoir un volume bien déterminé car c'est ici que les vapeurs commencent à se condenser et subissent un début de rectification ;
- *le chauffe-vin* : son utilisation se justifie uniquement par une approche économique car il permet d'utiliser la chaleur transportée par les vapeurs pour « préchauffer » le vin destiné à la distillation future ;
- *le col de cygne* : c'est ici que se déroulent l'essentiel des opérations de rectification. Il faut que la base ne soit pas trop large et sa courbe pas trop élevée ;
- *la cucurbite* : sorte de grosse marmite qui contient le liquide à distiller.

2/ Le processus de distillation

Le cognac est obtenu après une double distillation. Une première distillation permet d'obtenir un distillat appelé « brouilli » contenant 27° à 30° d'alcool.

En général, on ne distille que le « moût » sans les lies mais certaines grandes maisons de cognac préfèrent distiller le moût et les lies en même temps.

Dans le liquide à distiller, il y a principalement deux solvants : l'éthanol (téb = 78,4 °C) et l'eau (téb = 100 °C). Les autres constituants sont présents en quantités très faibles mais essentielles car ce sont eux qui composent le bouquet de l'eau-de-vie.

Lorsqu'une quantité suffisante de brouilli a été distillée, on le redistille pour obtenir l'eau-de-vie, c'est « la bonne chauffe ». Elle dure environ douze heures et constitue la partie la plus délicate à conduire. Le distillat titre alors autour de 70° (en aucun cas, il ne devra dépasser 72° !).

Document 4 : Définition du titre alcoométrique

Le titre alcoométrique volumique, aussi appelé degré alcoolique, est la proportion d'alcool, c'est-à-dire d'éthanol, dans une boisson alcoolisée. Ce titre est le rapport entre le volume d'alcool, à la température de 20 °C, contenu dans le mélange et le volume total de ce mélange à cette même température. L'unité utilisée pour exprimer le titre est le pourcentage volumique (% vol) ou degré (noté °).

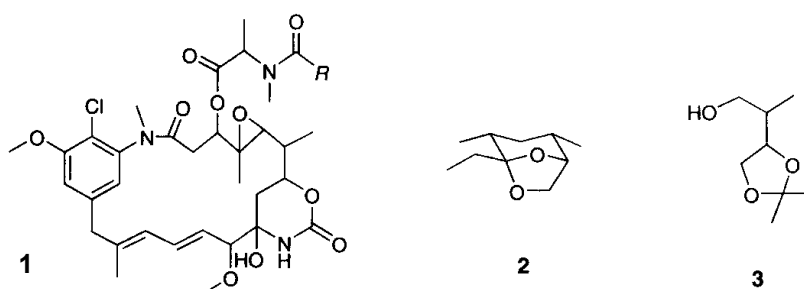
1. A partir du diagramme, indiquer les caractéristiques du mélange eau-éthanol (miscibilité ? idéalité ?). Annoter le diagramme : nombre et nature des phases, courbes, etc...
2. Quelles propriétés présente le mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,90$?
3. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare pour le chauffage de mélanges de fractions molaires en éthanol 0,40 et 0,90. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.
4. Un mélange liquide eau-éthanol (fraction massique $w_{\text{éthanol}} = 0,86$; quantité totale de matière : 10 mol) est porté à 87,2°C. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.

Questions ouvertes

5. Quelle(s) est (sont) la(les) différence(s) entre le procédé de distillation simple et celui de la distillation fractionnée. Le propos sera justifié en raisonnant sur un mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0,4$.
6. Expliquer grâce à une représentation graphique **faite sur la courbe de Sorel (annexe à rendre avec la copie)**, ce qui se passe lors de la double distillation permettant d'obtenir le cognac. La représentation graphique sera accompagnée des explications nécessaires (5 lignes maximum).
7. Attribuer (si possible) à chaque partie de l'alambic charentais un équivalent dans le montage de distillation du laboratoire.
8. Pour un vin qui titre 9° en volume d'alcool, on devrait avoir les premières gouttes du distillat à 49 % en volume. Or elles sont à 56 % en volume. Proposer une explication.

2. Chimie organique « PCSI » (extrait de problème)

On s'intéresse dans ce problème aux synthèses d'une part d'un précurseur des maytansinoïdes **1**, composés macrocycliques présentant une forte activité cytotoxique et antileucémique, et d'autre part de l' α -multistriatine **2**, une phéromone du scolyte de l'orme. Ces deux synthèses nécessitent la préparation de l'hydroxycétal **3**, lui-même obtenu à partir du (Z)-but-2-ène-1,4-diol.



1. PRÉPARATION DE L'HYDROXYCÉTAL 3 :

1.1. Réaction de cétalisation :

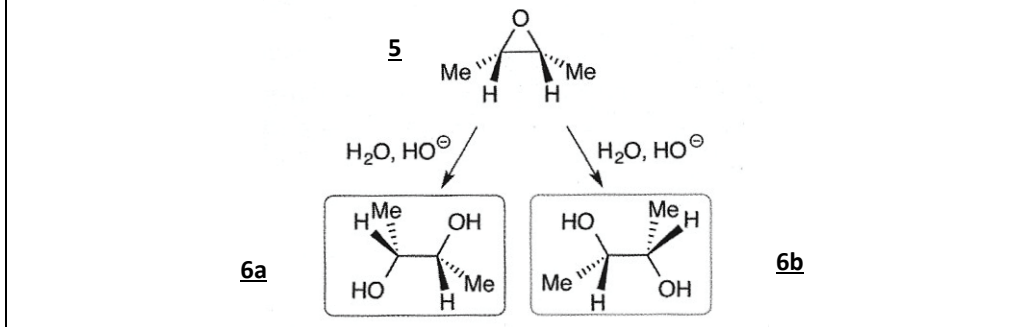
- a) Rappeler l'équation de réaction de la transformation mettant en jeu la propanone et le méthanol en excès. Proposer un mécanisme faisant intervenir une catalyse acide.
- b) Donner la formule topologique de l'acétal noté **4**, obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol.
- c) Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

1.2. Obtention d'un hydroxycétal :

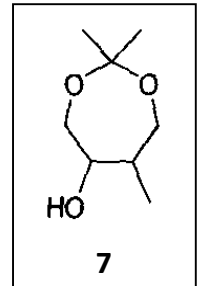
Document : Ouverture des époxydes

Les ions hydroxyde HO^- sont capables d'ouvrir les époxydes selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$, suivi d'une réaction acido-basique avec l'eau permettant de régénérer les ions hydroxyde.

Exemple d'ouverture par hydrolyse basique de l'époxyde méso **5** :



- Quels rôles jouent respectivement l'ion hydroxyde et l'époxyde dans le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ décrit dans le document ?
- En déduire le mécanisme conduisant aux produits **6a** et **6b**.
- Quelle relation stéréochimique lie les structures de **6a** et **6b** ?
- Par analogie, quels produits (de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) obtiendrait-on si l'ion hydroxyde était remplacé par le bromure de méthylmagnésium pour agir sur **5** ?
- En déduire une méthode pour obtenir l'hydroxycétal **7** (de structure donnée) à partir de **4**.



1.3. Réarrangement en hydroxycétal 3 :

- Comment déprotège-t-on un acétal (ou un cétal) ?
- En milieu acide, le composé **7** se réarrange en son isomère **3**. Proposer un mécanisme pour cette transformation (commençant par l'ouverture du cétal **7**).
- Quel produit (contenant un cycle à six atomes) aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de ce réarrangement ?

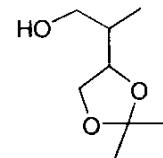
1.4. Identification de l'hydroxycétal par RMN :

Le spectre de RMN du proton du composé **3** fait apparaître, entre autres :

- un doublet intégrant pour 3H de déplacement chimique $\delta = 0,96$ ppm (noté a)
- un singulet intégrant pour 6H de déplacement chimique $\delta = 1,36$ ppm (noté b)
- un multiplet mal résolu intégrant pour 1H de déplacement chimique $\delta = 1,85$ ppm (noté c)
- un multiplet mal résolu intégrant pour 1H de déplacement chimique $\delta = 4,12$ ppm (noté d)

Identifier les protons correspondant à ces quatre signaux dans la molécule **3**

(Reproduire la molécule sur la copie et indiquer les H associés à chaque signal)



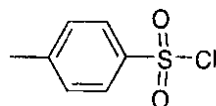
Rappel : Déplacements chimiques de protons (indiqués en gras)

$\text{H}_3\text{C-C}$: $\delta \approx 1$ ppm environ

$\text{H}_3\text{C-O}$: $\delta \approx 4$ ppm environ

3. PRÉPARATION DE L' α -MULTISTRIATINE 2 :

- Donner la formule topologique du composé **14**, obtenu par traitement de l'hydroxycétal **3** par le chlorure de tosylo (abrégé Ts-Cl) en présence de pyridine.

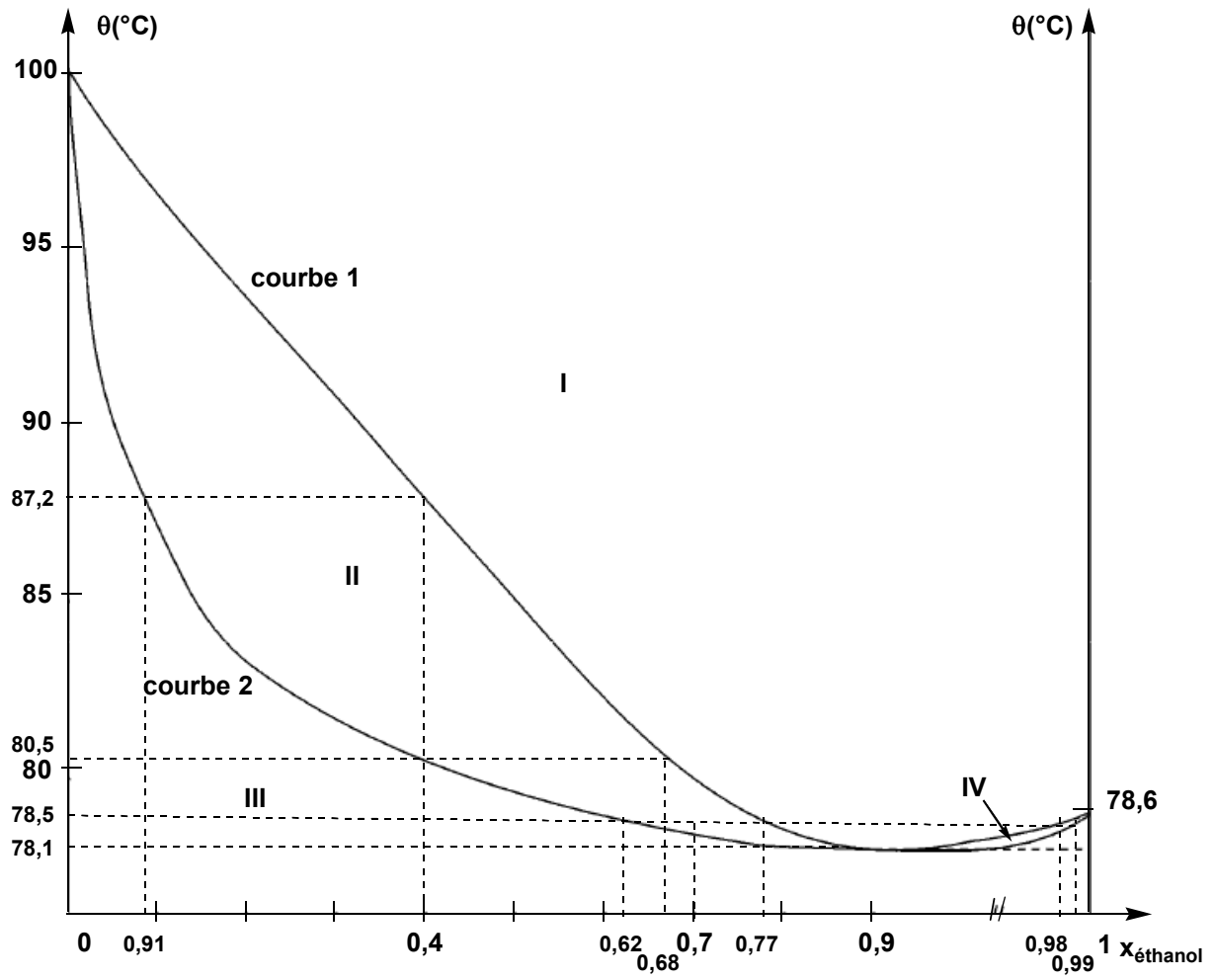


Chlorure de tosylo

Le produit **14** est mis à réagir avec de l'iodure de sodium pour donner le composé **15**.

- Quelle est la formule semi-développée de **15** ? Par quel type de mécanisme est-il obtenu ici ? Justifier.
- Quel est l'intérêt du passage par le composé **14** ?

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



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.

