



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

1 - Diagramme de phases liquide-vapeur MeOH - pentane

La transestérification (transformation chimique dont la connaissance n'est pas nécessaire dans ce problème), est utilisée lors de la fabrication des biodiesels, carburants à base d'huiles végétales. Les quatre documents suivants apportent des renseignements sur ces carburants, la transestérification et le diagramme de phase liquide-vapeur du mélange méthanol-pentane.

Doc 1 : Huiles utilisées pour obtenir les biodiesels

En principe, toutes les huiles peuvent être utilisées, mais en pratique, certaines sont privilégiées. Ainsi, en France, les producteurs utilisent plus souvent de l'huile de colza, tandis qu'aux États-Unis, les fabricants préfèrent le soja et dans une moindre mesure le canola. Les États-Unis sont par ailleurs les plus gros producteurs de soja devant le Brésil. L'huile est obtenue par pression, puis extraction des graines. Mais c'est peut-être à partir d'algues (algocarburant), ou de bactéries que les huiles pourront être produites avec le meilleur rendement, rendant ainsi envisageable une production de biodiesel à grande échelle.



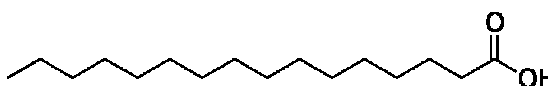
Champ de Colza.

Doc 2 : Composition d'une huile végétale (Wikipedia)

Les huiles végétales sont constituées de triglycérides, qui sont des esters formés entre le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) et trois molécules d'acides gras.

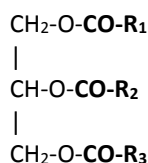
Les acides gras sont des acides carboxyliques (R-COOH) à longue chaîne carbonée. Les acides gras naturels possèdent une chaîne carbonée de 4 à 36 atomes de carbone (rarement au-delà de 28) et typiquement en nombre pair, car la biosynthèse des acides gras, catalysée par l'acide gras synthase, procède en ajoutant de façon itérative des groupes de deux atomes de carbone à l'acétyl-CoA.

Exemple de l'acide palmitique :

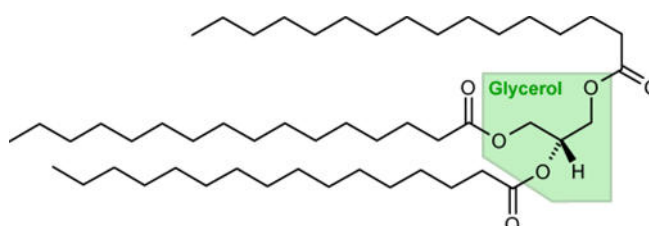


Forme générale d'un triglycéride :

(la partie provenant de l'acide gras est écrite en gras)

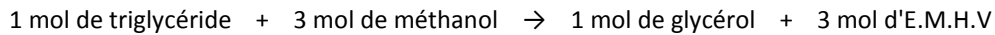
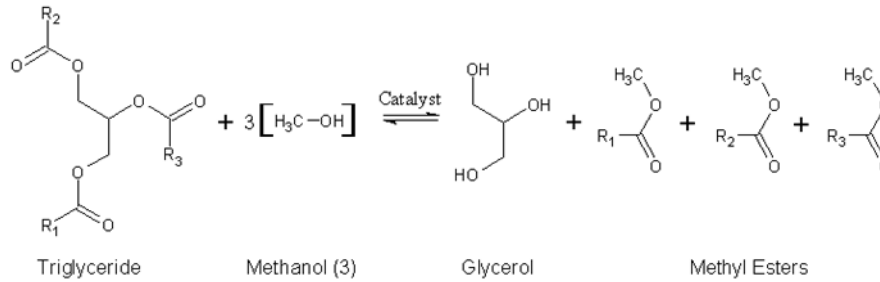


Exemple de triglycéride :



Doc 3 : Transestérification par le méthanol

Équation chimique de la réaction de transestérification :



Une trans-estérification est la transformation d'un ester en un autre ester. En ce qui concerne le biodiesel, la trans-estérification par le méthanol (CH₃OH) permet d'obtenir un ester méthylique d'huile végétale (EMHV) et du glycérol.

Cette transformation permet de former des molécules plus petites que celles présentes dans l'huile, et ainsi d'abaisser la viscosité du mélange. Ces EMHV peuvent alors être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression (moteur diesel) contrairement aux huiles, trop visqueuses.

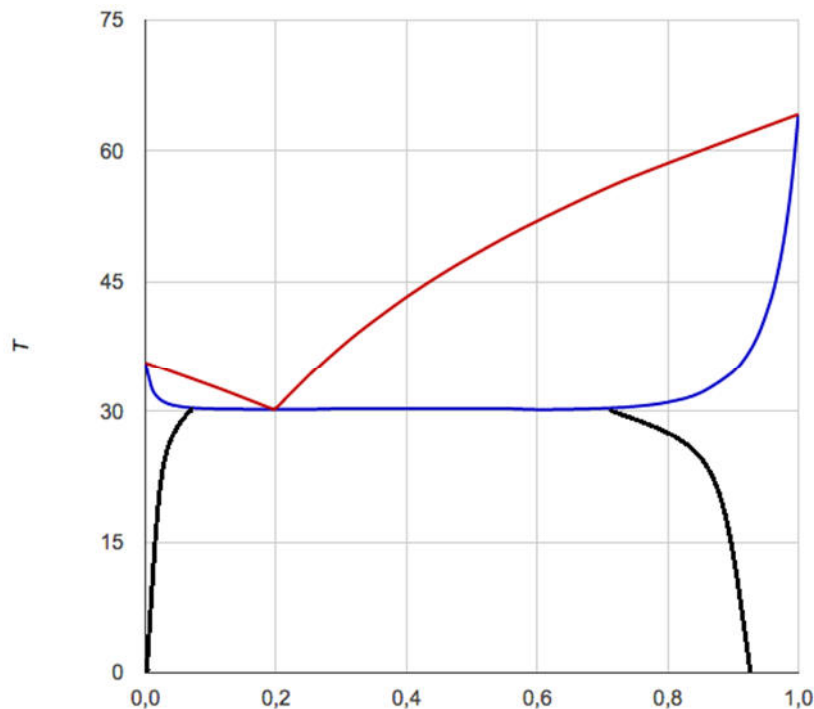
Pour augmenter la vitesse de réaction, le milieu est chauffé vers 50 °C. Une base sert de catalyseur. Sans chauffage, la transformation prend plusieurs heures.

Pour augmenter le rendement, il est d'usage d'introduire un excès de méthanol. L'excès de ce composé se retrouve en fin de réaction dans le milieu réactionnel, aux côtés des produits, glycérol et EMHV.

Il faut approximativement 100 kg de méthanol pour transestérifier une tonne d'huile végétale (ester d'acides gras et de glycérol) de colza en présence d'un catalyseur alcalin. On obtient alors une tonne de diester (ester d'acides gras et de méthanol) et 100 kg de glycérine (ou glycérol) réutilisable dans l'industrie chimique ou alimentaire.

Doc 4 : Diagramme de phases méthanol-pentane :

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



Ce problème vise à justifier un mode d'extraction du méthanol du mélange final.

Masses molaires : $M_{\text{méthanol}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{pentane}} = 72 \text{ g.mol}^{-1}$.

Analyse générale du diagramme

1. Qualifier le mélange méthanol-pentane en termes d'idéalité et de miscibilité.

Les réponses aux questions **2 et 4** seront données directement sur le document-réponse (à rendre avec la copie).

2. Nommer les courbes frontières sur le diagramme réel.
3. Quelle hypothèse simplificatrice a été utilisée pour simplifier le « diagramme réel » en « diagramme simplifié » reproduit sur le document-réponse ?
4. Indiquer pour chaque domaine du diagramme simplifié, le nombre et la nature (= la composition) des phases en présence.
5. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement de mélanges gazeux méthanol-pentane de des fractions molaires respectives en méthanol, $x_m = 0$; 0,2 ; 0,6.
6. Nommer le point particulier d'abscisse $x_m = 0,20$. Quelle(s) propriété(s) physique(s) présente(nt) ce mélange ?
7. Justifier totalement l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au mélange $x_m = 0,6$:
 - a) Origine physique de la modification de pente,
 - b) Calcul du nombre de degrés de liberté du système pour chaque portion de la courbe avec commentaire associé.

Exploitation quantitative du diagramme

Dans cette partie, on considère un mélange liquide contenant 131 g de méthanol et 126 g de pentane.

8. Quelle la température d'ébullition commençante de ce mélange ?
9. Quelle est la composition de la 1^{ère} bulle de vapeur formée ?
10. Le mélange de fraction molaire en méthanol $x_m = 0,70$ est porté à la température de 52 °C dans une enceinte fermée. Indiquer la quantité de matière totale de chacune des phases en présence à cette température, puis les quantités de matière de méthanol et de pentane dans chacune des phases.

Utilisation du pentane pour l'extraction du méthanol

Cette partie nécessite l'utilisation des différents documents.

11. Que contient le réacteur en fin de transestérification en supposant la conversion totale ?
12. Ce mélange subit une distillation simple. Pourquoi l'introduction de pentane dans le milieu réactionnel permet-elle d'extraire le méthanol du milieu ?
13. S'il y a 10.10^3 mol de méthanol à extraire, quelle quantité de pentane faut-il introduire ?

2 - Diagnostic chimie organique

Cette partie rassemble des questions déjà posées au premier devoir maison. Elle vise à vérifier que vous avez bien consolidé les points qui n'avaient pas été réussis.

Ne pas oublier de rendre cette partie avec votre copie.

3 - Titration de l'acide phosphorique dans un soda

Il est envisagé de doser l'acide phosphorique contenu dans une bouteille de soda (voir photo ci-contre). On peut lire sur le site internet de la société Coca-Cola :

"Utilisés pour donner un goût acide aux aliments et pour jouer le rôle de conservateur, certains acidifiants agissent également comme des stabilisants, renforcent l'action des antioxydants ou des émulsifiants ou contribuent à préserver la couleur des aliments. L'acide citrique et l'acide phosphorique sont les deux acidifiants les plus fréquemment ajoutés aux soft-drinks. L'acide phosphorique (E338) donne au Coca-Cola sa saveur corsée et renforce l'arôme d'autres boissons. Il se trouve à l'état naturel sous forme de phosphates dans de nombreux aliments (poissons, oeufs, viandes, fromages, etc.). C'est une source de phosphore, un élément minéral essentiel qui entre dans la composition de nos os et nos cellules."



Données :

Numéros atomiques et masses molaires / g.mol⁻¹

Élément	H	C	N	O	Na	P	S	Cl	Ca	I
Z	1	6	7	8	11	15	16	17	20	53
M / g.mol ⁻¹	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	32,1	35,5	40,1	126,9

Constantes à 298 K

Autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$

Acidités $K_A (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-2,1}$

$K_A (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-7,2}$

$K_A (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-12,1}$

Zones de virage d'indicateurs colorés :

Hélianthine : $3,1 < \text{pH} < 4,4$

Phénolphtaléine : $8,3 < \text{pH} < 10$

Espèces chimiques

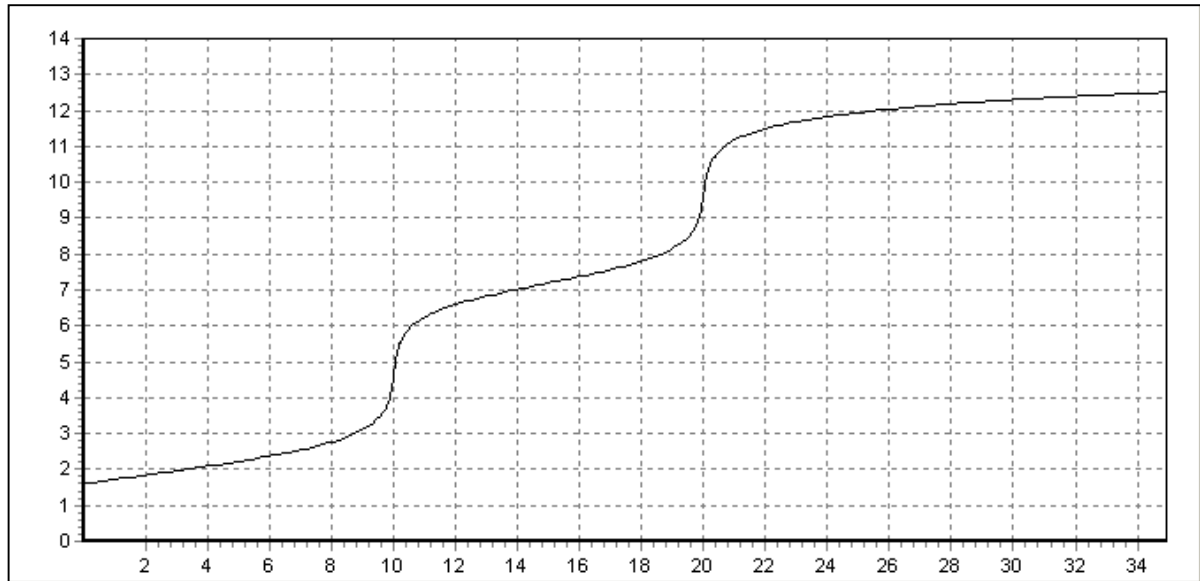
Nom courant	Formule brute	Masse molaire / g.mol ⁻¹
Dioxyde de carbone	CO ₂	44,0
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	98,0

1. Solution aqueuse d'acide phosphorique

Les solutions aqueuses d'acide phosphorique H₃PO₄ de qualité alimentaire ont une densité comprise entre 1,6 et 1,7 pour un pourcentage massique d'acide phosphorique allant de 75 à 85 %.

1.1. Indiquer comment préparer 1,00 L d'une solution d'acide phosphorique à 0,10 mol.L⁻¹ à partir d'une solution commerciale (75 % en masse, densité 1,60).

- 1.2. Le graphe $\text{pH} = f(v)$ obtenu lors de la simulation du titrage de 20,0 mL de la solution d'acide phosphorique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ est représenté ci-dessous :



Simulation du titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par la soude à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

- Dresser un diagramme de prédominance pour l'acide phosphorique et ses bases successives.
- Ecrire les trois équations de réaction associées aux transformations susceptibles de se dérouler par ajout de soude dans la solution d'acide phosphorique. Associer à chaque équation de réaction la valeur de sa constante d'équilibre.
- Estimer, par lecture graphique, le pH à la première équivalence et celui à la seconde équivalence.
- En utilisant les réponses aux questions a), b) et c), indiquer :
 - Quelle transformation déroulée dans le bécher entre $v = 0$ et v_{eq1} ?
 - Quelle transformation déroulée dans le bécher entre v_{eq1} et v_{eq2} ?
 - Pourquoi seuls deux sauts de pH sont observés alors que trois transformations chimiques sont a priori possibles.
- Ecrire les relations aux équivalences. En déduire que $v_{\text{eq2}} = 2 \cdot v_{\text{eq1}}$.
- Vers quelle valeur tendrait le pH si le volume de soude ajouté continuait à augmenter ?
- Indiquer les espèces majoritaires en solution pour $v = 15 \text{ mL}$ (justifier !). Commenter.

C.2. Dosage avec suivi pH-métrique de l'acide phosphorique dans la boisson étudiée

Dans le cadre d'un projet européen d'échange entre classes scientifiques, le protocole suivant a été proposé aux élèves :

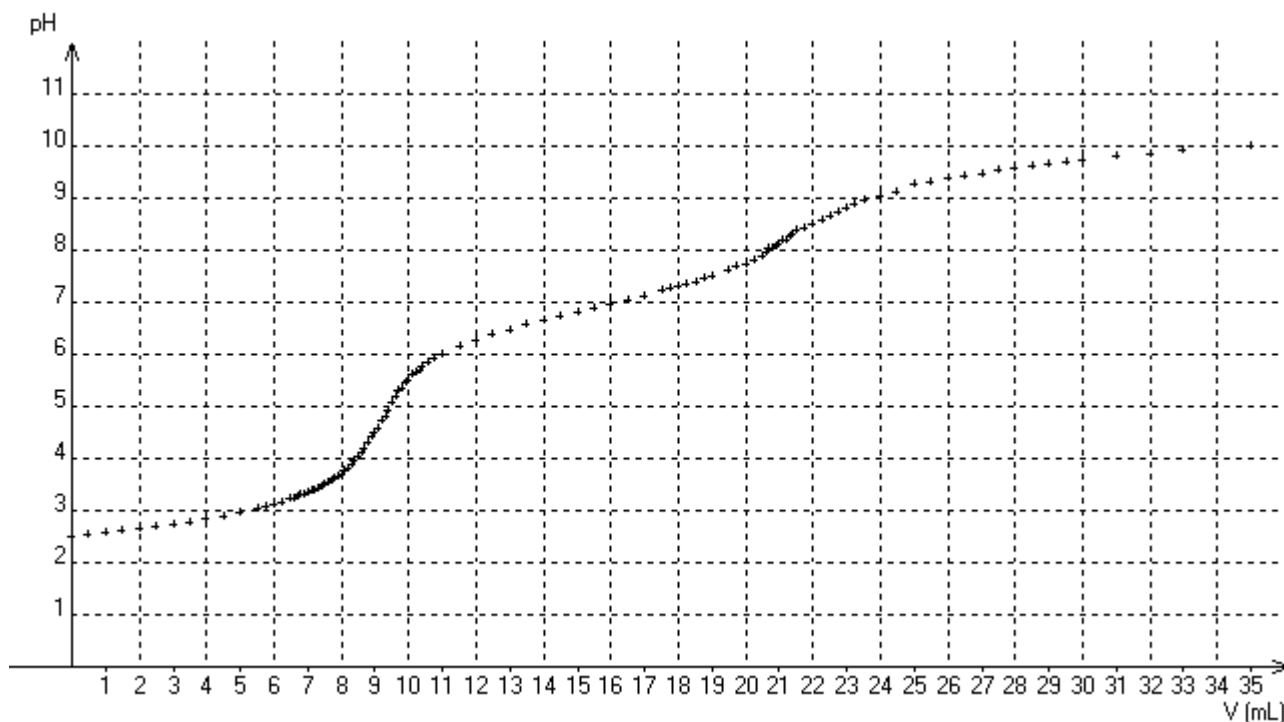
"- *Standardisation of sodium hydroxide solution :*

Weigh accurately about 100 mg potassium hydrogen phthalate on an analytical balance, transfer it to a glass beaker and dissolve it in ca. 50 mL water that has been boiled and allowed to cool. Put a glass and reference electrode into the solution. Stir the mixture and titrate with 0.05 mol/L sodium hydroxide solution. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent point.

- *Sample preparation :*

Take about 150 mL soda in a round bottomed flask of 250 mL, equipped with a reflux condenser, and heat the flask for 2 hours. After cooling, pipette 100 mL refluxed Coca Cola into a beaker and place a glass and a reference electrode in the solution. Stir the mixture and titrate with 0.050 mol/L sodium hydroxide solution until the first equivalent point. Titrate far enough to measure two S – shapes. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent points."

Une élève transmet la courbe qu'elle a obtenue en suivant ce protocole, pour le dosage de 100 mL de boisson par une soude à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$:



Titrage de 100 mL de boisson par la soude à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

2.1. Les protocoles de dosages acido-basiques.

- Pourquoi faut-il étalonner la soude avant leur utilisation pour des titrages acido-basiques d'acides faibles ?
- Quel est le rôle de chaque électrode utilisée pour un dosage pH-métrique ? Quelle opération préalable aux titrages pH-métriques n'est pas rappelée ici ? Pourquoi la réalise-t-on ?

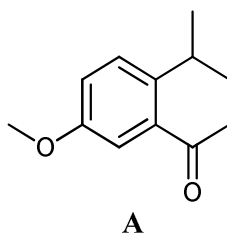
2.2. Exploitation du dosage proposé

- En exploitant le premier saut de pH ($V_{\text{eq}} = 9,4 \text{ mL}$), évaluer la concentration en acide phosphorique dans la boisson.
- Si l'acide phosphorique était le seul acide dosé, quelle valeur attendrait-on pour le deuxième volume à l'équivalence ? Comment expliquer la différence observée ?

4 - Synthèse d'un pseudoguaianolide

1. Début de la synthèse

La synthèse débute à partir du réactif **A** :



Protocole expérimental :

Étape 1 :

Dans un ballon bicol, muni d'une ampoule de coulée isobare (à tubulure latérale de compensation de pression) et d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on introduit un barreau magnétique et 1,2 mol de magnésium solide. On ajoute alors sous agitation et au goutte à goutte une solution composée d'un mélange de 4-méthyl-7-méthoxytétralone **A** (1,0 mol), de tétrahydrofurane (THF) anhydre et de bromoéthane (1,0 mol). À la fin de l'addition, le ballon est chauffé pendant 2 heures de manière à maintenir un léger reflux à l'aide d'un bain d'huile thermostaté à 85 °C, puis le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée.

Étape 2 :

On ajoute ensuite par l'ampoule de coulée, une solution aqueuse glacée à 10 % d'acide sulfurique.

À l'issue d'une série de traitements non détaillés ici, on recueille un composé liquide **B**.

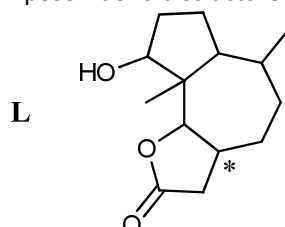
- 1.1. Donner la formule topologique du produit **B**.
- 1.2. Proposer un mécanisme réactionnel pour la synthèse de **B**.
- 1.3. Comment nomme-t-on l'étape 2 ?

La synthèse se poursuit par la déshydratation du composé **B**.

- 1.4. Proposer des conditions opératoires pour effectuer cette transformation.
- 1.5. Représenter le produit **C** majoritairement obtenu, et justifier son obtention majoritaire. Quels autres produits (minoritaires) de déshydratation aurait-on pu obtenir ?
- 1.6. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2. Obtention du pseudoguaianolide

À l'issue d'étapes non étudiées ici, on obtient le composé **L** dont la structure est donnée ci-après.



- 2.1. Combien la molécule **L** possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? On justifiera la réponse.

L'oxydation ménagée de **L** par le trioxyde de chrome CrO_3 permet d'isoler la substance **M**. On note que la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H présente dans le spectre infrarouge de **L** disparaît au fur et à mesure de sa conversion en **M**.

2.2. Représenter **M**. Pourquoi nomme-t-on cette transformation oxydation ?

2.3. Le spectre RMN ^1H du composé **M** présente, entre autres, les signaux suivants (δ est le déplacement chimique) :
- Signal (a) : $\delta = 1,08$ ppm, doublet, intégration 3H ;
- Signal (b) : $\delta = 1,18$ ppm, singulet, intégration 3H ;
- Signal (c) : $\delta = 4,55$ ppm, doublet, intégration 1H.

Reproduire la molécule **M** sur la copie et identifier les protons (a), (b) et (c) responsables des trois signaux.

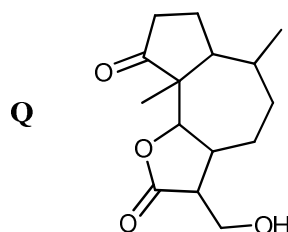
On donne les déplacements chimiques de divers protons en ppm, le TMS étant pris comme référence (*R* désigne un groupe alkyle).

$\text{CH}_3\text{-C}$	$\text{CH}_3\text{-C-O}$	$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	C-CH-O-CO-R	C-CH-O-R	C-CH-OH
0,9	1,4	2,2	4,8	3,7	3,9

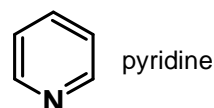
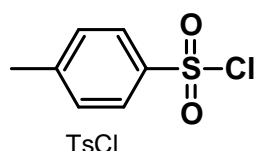
M est ensuite traité pendant 2,5 heures dans le benzène par l'éthane-1,2-diol en excès en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) en quantité catalytique. On extrait du milieu le composé **N**.

2.4. Représenter la formule topologique de **N**. Donner le mécanisme de cette étape d'acétalisation.

Une séquence non étudiée ici permet d'obtenir le composé **Q** suivant :



On traite longuement et à chaud le composé **Q** par le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique (ou chlorure de tosyle, noté TsCl) dans la pyridine. On obtient un pseudoguaianolide **R**, de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, utilisé en chimiothérapie.



2.5. Représenter le composé **Q'** qualifié de tosylate d'alkyle obtenu.

2.6. Quel est l'intérêt du groupe tosylate par rapport au groupe hydroxyle ?

2.7. En analysant le nombre d'insaturations dans **Q** et dans **R**, nommer le type de transformation permettant de convertir **Q'** en **R**.

2.8. Représenter **R**.

Diagramme de phases méthanol-pentane REEL

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

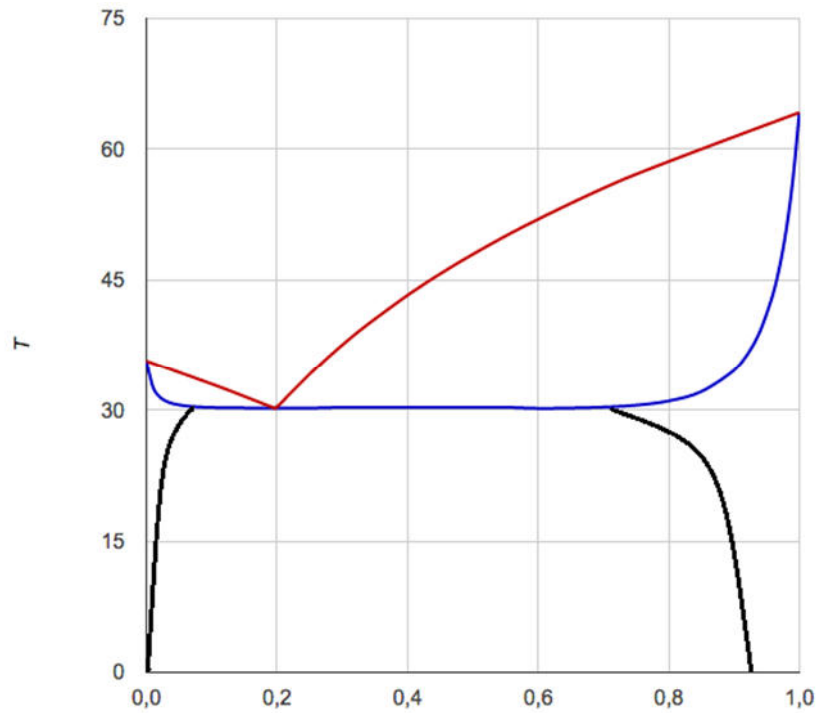
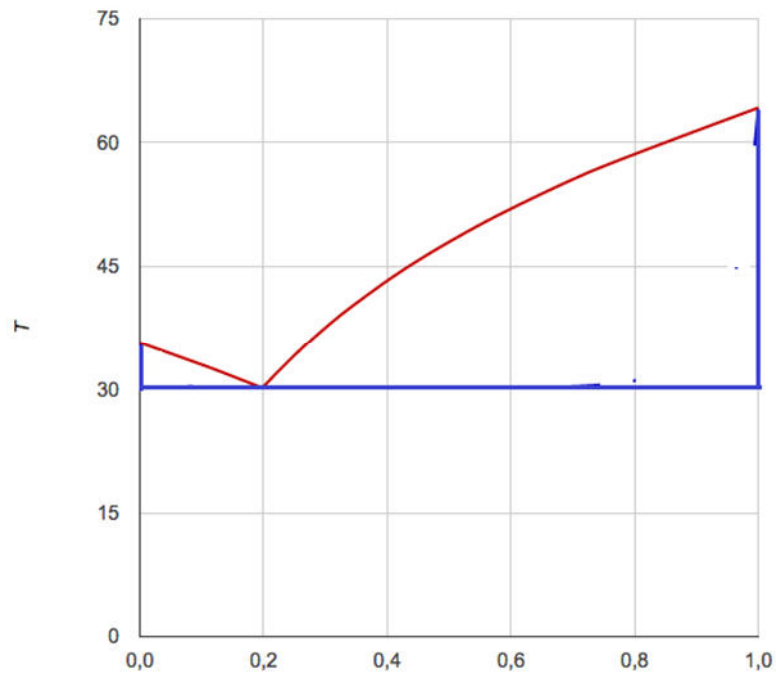


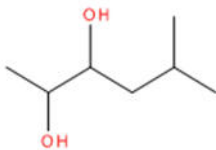
Diagramme de phases méthanol-pentane SIMPLIFIE

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

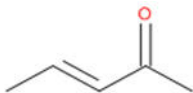


Dessiner la formule topologique du 3-chlorobutanal

Nommer la molécule suivante

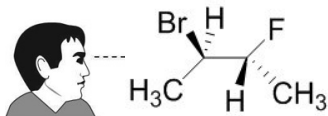


Nommer la molécule suivante

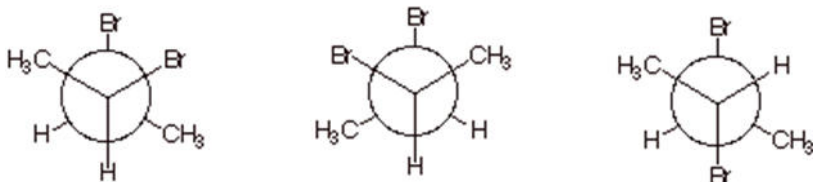


Définir le terme « couple d'énantiomères » et donner un exemple de tel couple.

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



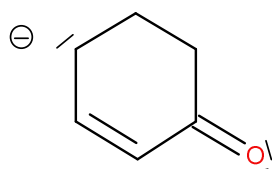
1. Indiquer les relations de stéréoisométrie entre ces molécules (sans justification).
2. Existe-t-il un autre stéréoisomère de configuration ? Si oui, le représenter. Sinon, justifier.



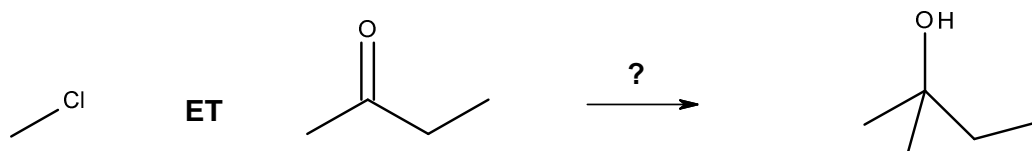
Ecrire le schéma de Lewis des entités suivantes en indiquant l'ensemble des doublets et éventuellement les charges et lacunes (Numéros atomiques : $Z_B = 5$, $Z_C = 6$, $Z_N = 7$, $Z_O = 8$, $Z_F = 9$, $Z_S = 16$) (chercher les réponses au brouillon)

BH_3	NH_4^+	CO	BH_4^-
CH_3^-	NO_3^-	NO_2^+	NO_2^-

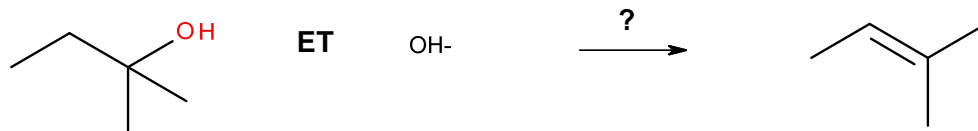
Ecrire les formules mésomères du composé suivant :



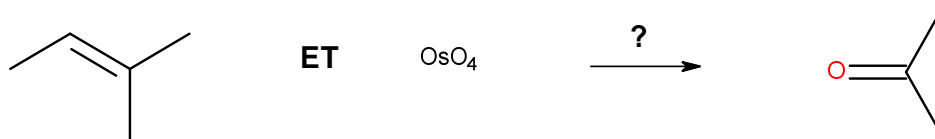
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



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



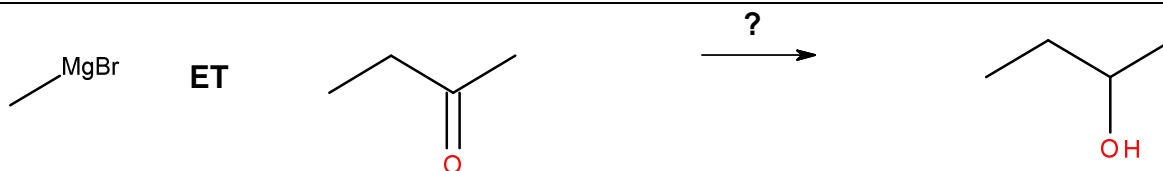
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



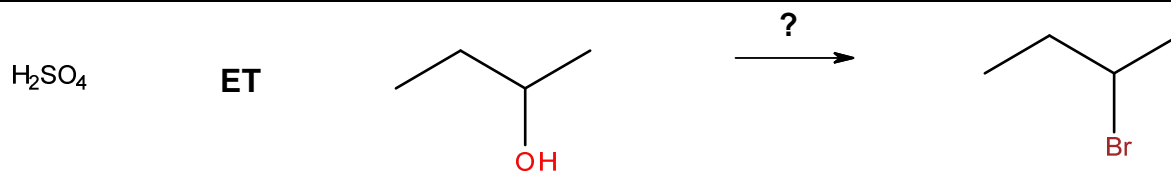
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



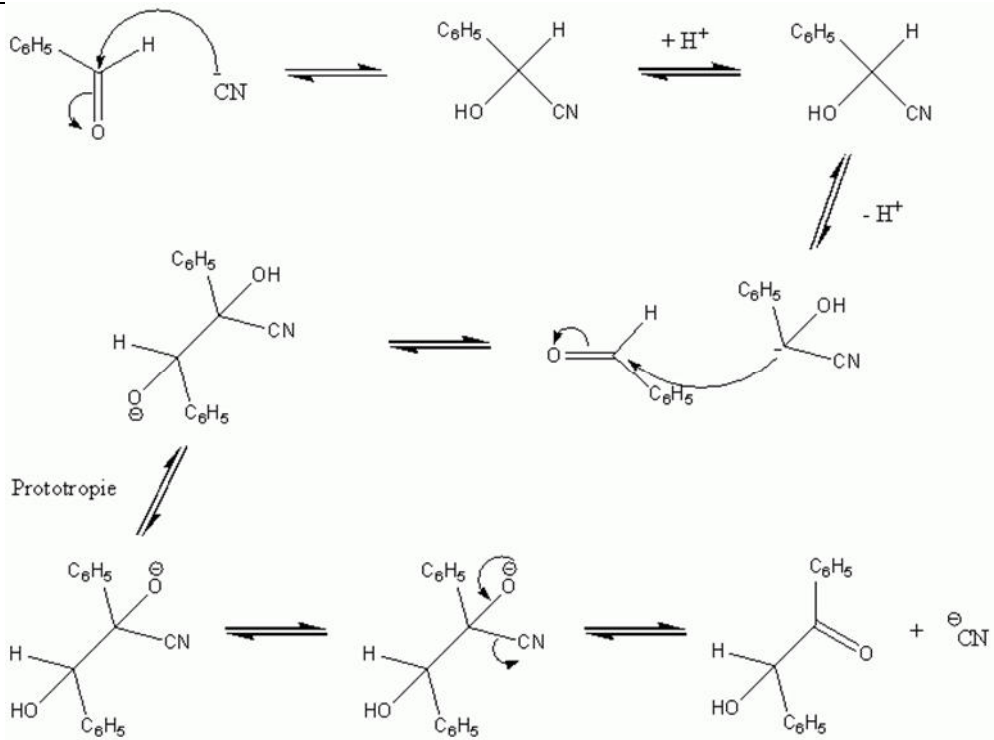
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



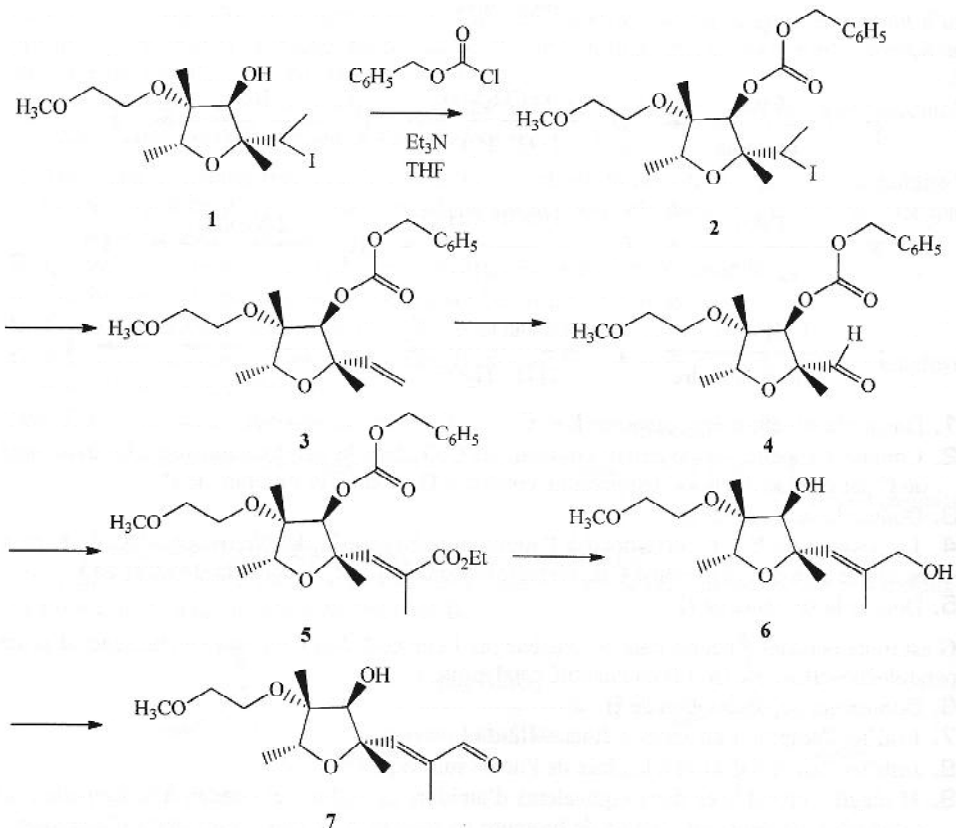
Peut-on obtenir le produit indiqué à partir des réactifs ? Si NON, comment faudrait-il opérer ? Si OUI, expliquer.



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 certaines de ces conversions.

	Etape i → j	Réactif ?
Séquence Lemieux-Johnson		
Oxydation		
Réduction		
Protection		
Déprotection		
Élimination		