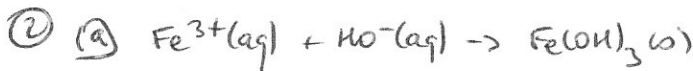




Diagrammes binaires liquide-vapeur
Chimie organique PCSI
Titrages acido-basiques

1 - EPAISSEUR DE ZINC

① Electrode au calomel saturée : Electrode de référence
Electrode de verre : Electrode indicatrice de $[H^+]$.



Solide se forme si $Q_r < K^0 \Leftrightarrow \frac{1}{[Fe^{3+}][HO^-]^3} < K_2^0$
 $K_e = h \cdot [HO^-] \Leftrightarrow \frac{h^3}{[Fe^{3+}]K_e^3} < K_2^0$

$\Leftrightarrow h < K_e (K_2^0 \cdot [Fe^{3+}])^{1/3}$

$h = [H^+]$ (notation simplifiée)

AN : $h < 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow \boxed{pH > 2,2}$

(b) $Fe(OH)_2$ apparaît si $\boxed{pH > 7,8}$.

(c) L'ajout de soude par la burette augmente le pH progressivement. Le titrage des ions Fe^{2+} ne peut commencer qu'à un pH suffisant a été atteint.
 $\Rightarrow Fe^{2+}$ est titré après Fe^{3+} .

③ 1^{ère} équivalence : HO^- va réagir entre $V=0$ et V_{eq1} a servi à transformer Fe^{3+} et H^+ :

$n_{HO^-} = 3n_{Fe^{3+}} + n_{H^+}$
 $0 \rightarrow V_{eq1}$

2^{ème} équivalence : HO^- va réagir entre V_{eq1} et V_{eq2} a servi à transformer Fe^{2+} et Zn^{2+} :

$n_{HO^-} = 2n_{Zn^{2+}} + 2n_{Fe^{2+}}$
 $V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}$

$E_f^0(1) : \frac{n_{HO^-}}{1} = \frac{n_{H^+}}{1}$

$E_f^0(2) : \frac{n_{HO^-}}{3} = n_{Fe^{3+}}$

$E_f^0(3) : \frac{n_{HO^-}}{2} = n_{Fe^{2+}}$

$E_f^0(4) : \frac{n_{HO^-}}{2} = n_{Zn^{2+}}$

$$\Rightarrow \left(n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Zn}^{2+}} \right)_{\text{titré}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c \cdot (V_{\text{eq}_2} - V_{\text{eq}_1})}{2}$$

Or en ne titrant que 50 mL de la solution S_0 , on ne transforme que la moitié des ions Fe^{2+} et Zn^{2+} contenus dans S_0 .

$$\Rightarrow \left(n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Zn}^{2+}} \right)_{S_0} = c (V_{\text{eq}_2} - V_{\text{eq}_1}) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

④ Pas d'ier toxique ici: la solution pourrait être évacuée à l'évier, mais la présence de sels solides risque de boucher l'évier.

⑤ Cette fois, à l'équivalence, $\frac{n_{\text{Ce}^{4+ \text{ vers } \text{Ce}^{3+}}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{1}$

Dans le volume titré (V_2), il y a $n_{\text{Ce}^{4+}} = c' V_{\text{eq}_3} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de Fe^{2+} .

Dans S_0 , il y a 10 fois plus de Fe^{2+} :

$$\left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{S_0} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{Par différence, } \left(n_{\text{Zn}^{2+}} \right)_{S_0} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Calcul d'incertitude: il faut procéder par propagations successives de l'incertitude sur la grandeur mesurée, ici V_{eq_3} .

1) sur $n_{\text{Fe}^{2+}}$ dans le volume titré.

$$\frac{\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c'}{c'} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}_3}}{V_{\text{eq}_3}} \right)^2} = 0,046$$

$$\Rightarrow \Delta n_{\text{Fe}^{2+}} = \left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{\text{titré}} \times 0,046 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow \left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{\text{titré}} = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

2) sur $n_{\text{Fe}^{2+}}$ dans S_0 : $[\text{Fe}^{2+}]_{S_0} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{volume } V_2}$

$$\Rightarrow \left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{S_0} = \left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{\text{titré}} \times \frac{V_{S_0}}{V_{\text{titré}}}$$

$$\left(\Delta n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{S_0} = \left(n_{\text{Fe}^{2+}} \right)_{S_0} \sqrt{\left(\frac{\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{S_0}}{V_{S_0}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2} \right)^2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Un raisonnement ne présentant pas cette étape ne peut prétendre à 1 attribution de points.

Ne garder qu'un chiffre significatif par l'incertitude. Arrondir par excès.

Ar final, $\left(n_{\text{Ert}} \right)_{S_0} = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

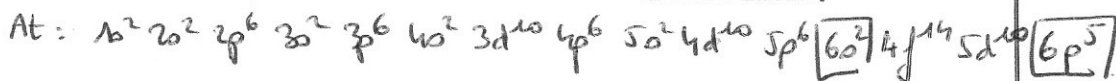
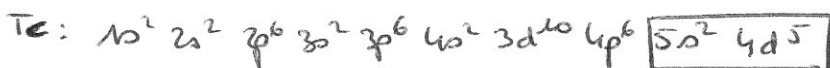
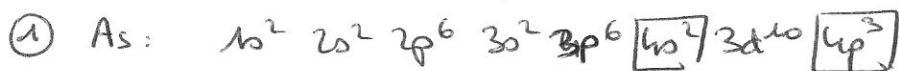
⑥ D'après ⑤, il y avait $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol de zinc, soit 9,8 mg.

Cela représente 1 volume de zinc $V_{\text{Zn}} = \frac{m}{\rho_{\text{Zn}}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$

$V = Se \Rightarrow e = \frac{V}{S} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3}{9,6 \text{ cm}^2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

$e = 1,4 \mu\text{m}$

2 - DIAGNOSTIC "CHITIE ORBITALAIRE".



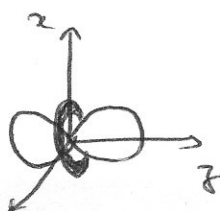
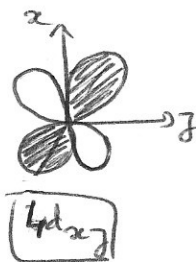
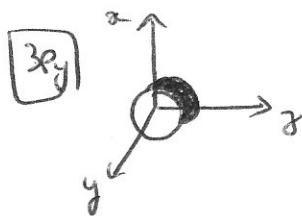
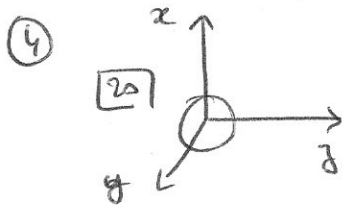
② Fonction d'onde: fonction mathématique résultat de l'équation de Schrödinger qui contient toute l'information sur l'état quantique de l'électron.

ψ^2 est la densité de probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace.

③ $(1,0,0): 1s$.

$(3,0,0): 3s$.

} même partie angulaire (m_l et l identiques) mais extenseurs spatiaux différents.



⑤ (a) $R^2 r^2$: densité de probabilité radiale.

(b) L'orbitale $2s$ présente 1 surface nodale à $r = 2a_0$.
et 1 maximum de probabilité de présence de l'électron à $r = 5a_0$.

(c) L'orbitale $2p$ a un rayon de $4a_0$.

(d) $(2, 1, 0) = 2p$

$(2, 0, 0) = 2s$

on voit la sphère nodale interne de la $2s$.

la forme donnée par la $2p$ est liée à la partie angulaire de la fonction d'onde.

⑥ Charge effective : $Z^* = Z - \sigma$ = charge du noyau fictif auquel semble soumis l'électron par suite de l'écrantage subi de la part de e^- + autres.

⑦ Z^* augmente au sein d'une période (bcp) et peu en descendant 1 colonne

⑧ Plus Z^* grand, plus l'orbitale est contractée.

⑨ le rayon diminue de gauche à droite au sein d'une période.

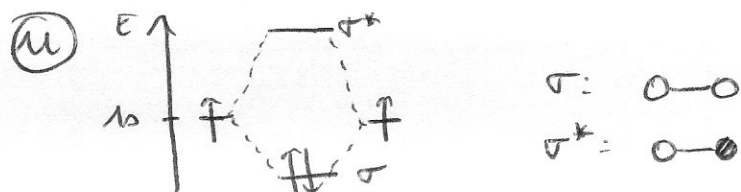
⑩ Al^+ a moins d' e^- que Al : $Z^* = Z - \sigma$
 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow
 m valeur \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow
 grand dans Al .

$Z^*(Al^+) < Z^*(Al) \Rightarrow \boxed{Al^+ \text{ est plus petit que } Al}$

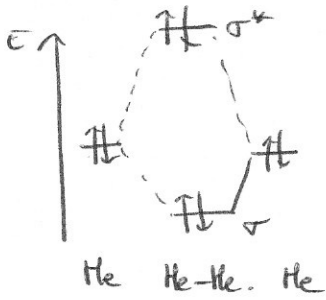
⑪ 2 orbitals peuvent être combinés si :
 - recouvrement non nul.
 - écart énergétique faible.

ExA :  et  : OK

 et  : orthogonales.



12) He₂: même orbitales ns à combiner.

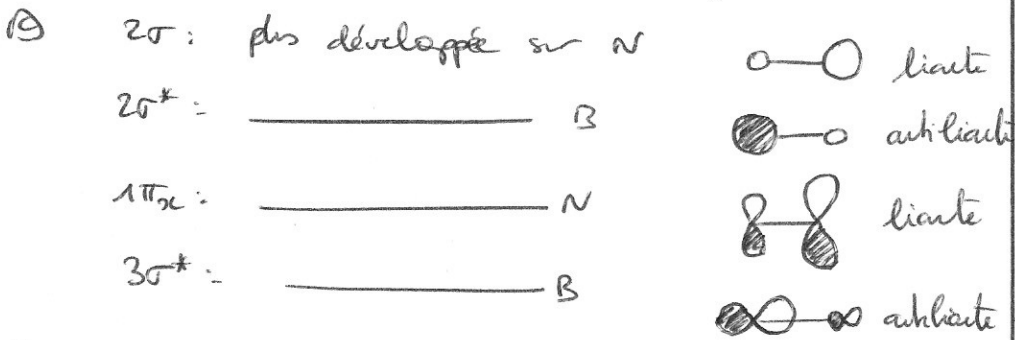


σ^* est remplie: l'énergie de déstabilisation est plus forte que l'énergie de stabilisation, He₂ est déstabilisé par rapport aux 2 atomes d'hélium isolés.

13) (a) Plans (xz) et (yz)

(b) Plus l'élément est électropositif, plus ses orbitales de valence sont basses en énergie.

⚠ le plan (xy) n'est pas un plan de symétrie pour l'édifice BN.



(d) B apporte 3e⁻ de valence
 N _____ 5e⁻ de valence } $BN = (2s)^2 (2s^*)^2 (1\pi_{xz})^2 (1\pi_{yz})^2$

(e) $IL = \frac{1}{2}(6-2) = 2$

Schema de Lewis $B \equiv N$ ⇒ non concordant

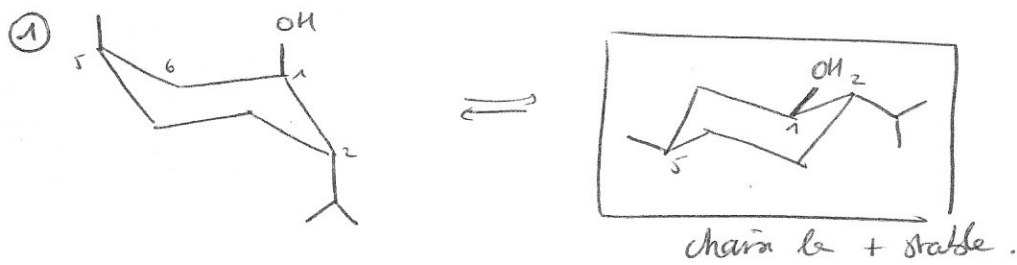
(f) BN: diamagnétique
 BN²⁺: paramagnétique: 2e⁻ célibataires: $(2s)^2 (2s^*)^2 (1\pi_{xz})^1 (1\pi_{yz})^1$



(g)

	A	B	C	D	E	F	G	H
Or	3σ	2σ	1π _{yz} *	2σ*	1π _{xz}	1π _{xz} *	3σ*	1π _{yz}

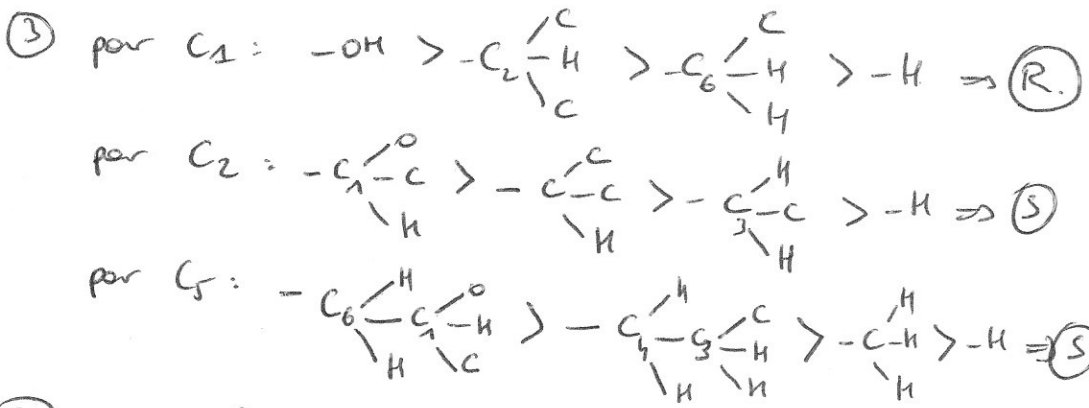
(au sein de la famille des orbitales σ, le nombre de plans nodaux permet de classer les Or par ordre d'énergie)

3 - SYNTHÈSES DE FRAGMENTS ...

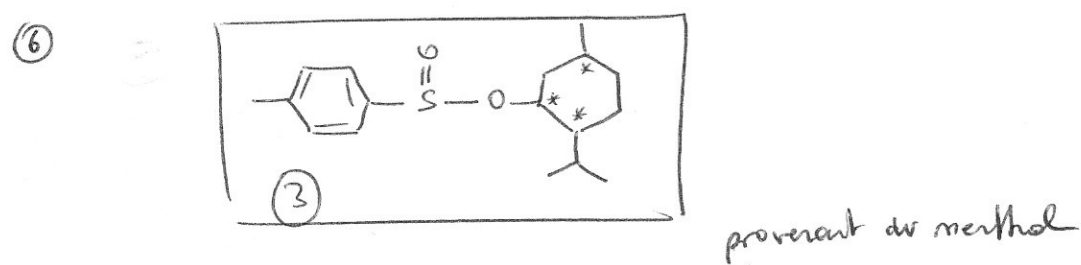
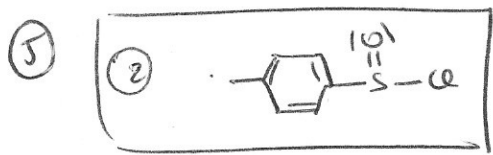


Δ Passage  à 
 Respecter le sens de numérotation et l'orientation des groupements (vers l'avant → en haut vers l'arrière → en bas)

② (-) désigne l'énantiomère lévogyre.



la liaison SO est très polarisée
 (les liaisons SC ne le sont pas: $\chi_C \approx \chi_S$)
 $\Rightarrow \sum \vec{\mu}_i \neq \vec{0}$ (i désigne les liaisons)



⑦ les 3 atomes de carbone asymétriques ont leurs configurations fixes. seule change la configuration de l'atome de soufre.
 ce sont donc 2 diastéréoisomères.
 leurs propriétés physiques (en particulier solubilité ici) diffèrent.

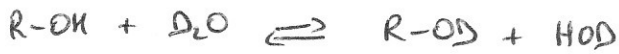
Δ 2 énantiomères ont les m^êmes propriétés, mais pas 2 diastéréoisomères

⑧ le composé 3 est électrophile car :

- document 1 : les chlorures d'acyle sont des électrophiles
- énoncé : 3 se comporte comme un chlorure d'acyle.

⇒ il doit être mis à réagir avec un organomagnésien
iodure de méthylmagnésium

⑨ H du groupe hydroxyle -OH est labile : il subit un phénomène d'échange avec D₂O.



D inactif en RMN : disparition du signal associé.

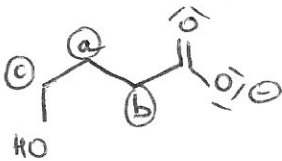
⑩

	3320 cm ⁻¹	2950 cm ⁻¹	1560 cm ⁻¹
vibration d'élongation	O-H	C-H	C=O

la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O est abaissée car la délocalisation électronique au sein du groupe carboxylate -C(=O)O⁻ l'affaiblit (intermédiaire simple/double)

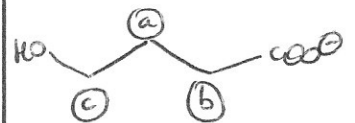


⑪



⑫ : 2H sur Ca voisin ⇒ triplet

⑬ : 2H sur Ca voisin et H lié à C échangeable (donc absence de couplage) ⇒ triplet.



$$J_{ac} = 6,1 \text{ Hz}$$

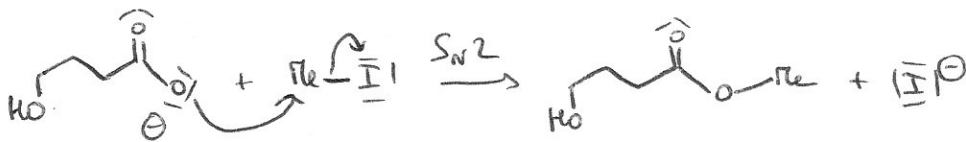
$$J_{ab} = 7,5 \text{ Hz}$$

⑭ ⇒ couplé différemment avec les 2H_b et les 2H_c.

⇒ peut s'attacher à un triplet de triplets.

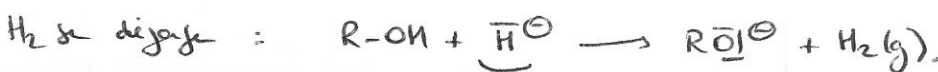
les signaux complexes intrinsèquement grand plus ou moins des de couplage coexistent.

⑫



I⁻ présente 1 site électrophile très accessible ⇒ S_N2.

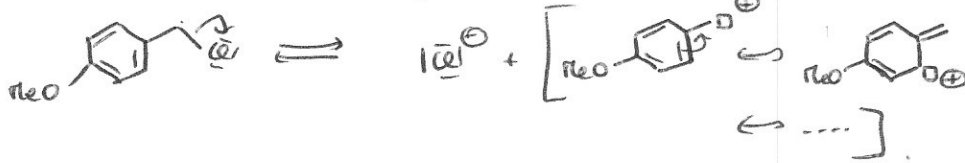
⑬



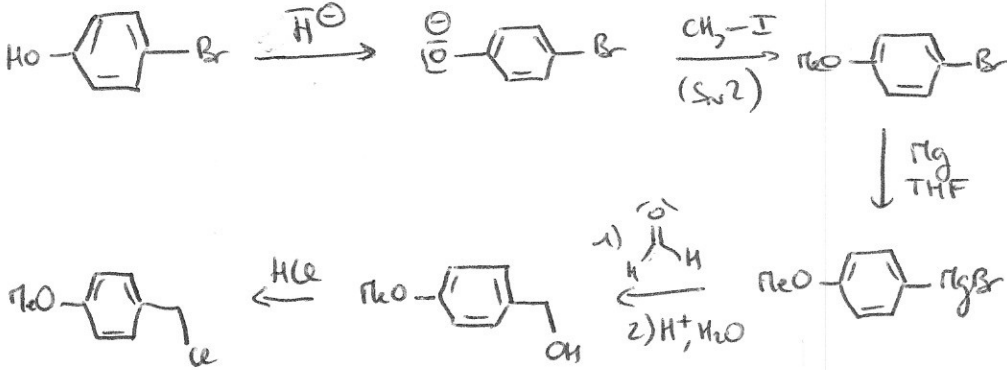
⇒ formation d'un alcoolate, meilleur nucléophile que l'alcool.

COc1ccc(CCl)cc1 présente 1 site électrophile peu encombré
 \Rightarrow S_N2 possible

mais également, peut donner 1 carbocation stabilisé par
 délocalisation électrope \Rightarrow S_N1 possible



(14)

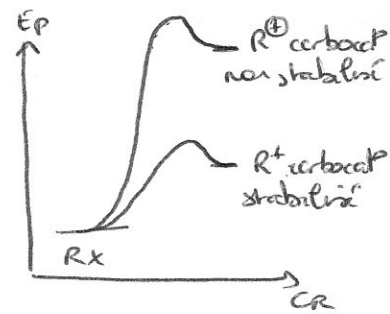
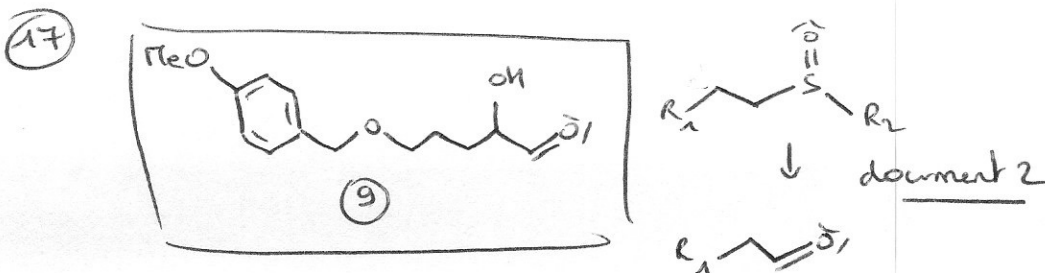
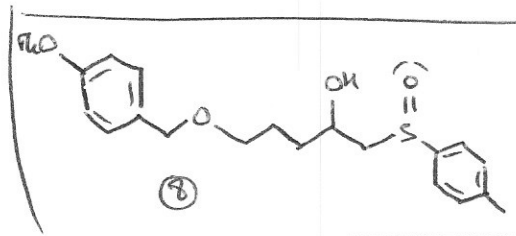


Dans l'ordre, on a réalisé :

- * Synthèse de Williamson \rightarrow obtention de l'éther
- * formation d'un organomagnésien } création liaison CC
- * addition sur aldéhyde } (allongement de chaîne)
- * conversion alcool en dérivé chloré

(15) Disparition liaison C=O (disparition bande à 1711cm^{-1})
 et apparition liaison O-H (nouvelle bande à 3400cm^{-1})
 liaison S=O intacte (bande à 1030cm^{-1})

\Rightarrow réduction de la cétone en alcool



Pour envisager 1 mécanisme avec carbocation, il faut que celui-ci soit stabilisé, car la barrière d'énergie pour former 1 carbocation non stabilisé est quasi-infranchissable.

Étape avec HCl peut être remplacée par l'action de $SOCl_2$ (chlorure de thionyle)

4 - SECHAGE FILT PHOTO.

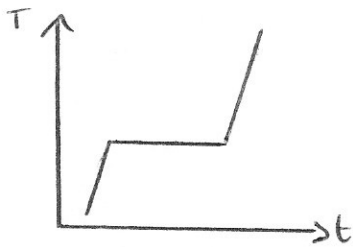
① mélange miscible non idéal.

	C_1	C_2	C_3	C_4
courbe	ebullition	rosée	rosée	ebullition

	$N_b \varphi$	Compositions
D_1	1	1 phase liquide (eau + P1)
D_2	2	Vapeur (eau + P1) et liquide (eau + P1)
D_3	1	Vapeur (eau + P1)
D_4	2	Vapeur (eau + P1) et liquide (eau + P1)

③ C = Homogéotrope \Rightarrow mélange homogéotrope

2 pts $\left\{ \begin{array}{l} \text{sans } P_{cte}, \text{ changeant d'état à } T_{cte}. \\ \text{petit chgt d'état, m composition pr } \varphi \text{ liquide} \\ \text{et } \varphi \text{ vapeur.} \end{array} \right.$



segment horizontal :
 $eau(l) \rightleftharpoons eau(v)$
 $P1(l) \rightleftharpoons P1(v)$

$$X = 6 \quad (T, P, x_e^l, x_e^v, x_{P1}^l, x_{P1}^v)$$

$$Y = 5 \quad \left\{ \begin{array}{l} K^e = Q_r \text{ pr } eau(l) = eau(v) \\ K^e = Q_r \text{ pr } P1(l) = P1(v) \\ x_{P1} + x_e = 1 \quad (\text{phase liq}) \\ y_{P1} + y_e = 1 \quad (\text{phase vap}) \\ x_{P1} = y_{P1} \quad (\text{spécificité homogéotrope}) \end{array} \right.$$

$\Rightarrow \underline{v=1}$: fixe P revient à fixe T

④ Après séchage : ébullition à $90^\circ C \Rightarrow x_{P1} = 0,02$
 Avant séchage : ———— $92^\circ C \Rightarrow x_{P1} = 0,05$.

⑤ à 88°C, début d'ébullition.

entre 88°C et 92°C, la quantité de vapeur augmente, celle de liquide diminue.

Après 92°C, uniquement de la vapeur

	Phase vapeur	Phase liquide
88°C	$y_{P1} = 0,38$	$x_{P1} = 0,20$
92°C	$y_{P1} = 0,20$	$x_{P1} = 0,02$

⑥ 545,4 g d'eau $\rightarrow n_{\text{eau}} = 30,3 \text{ mol.}$
 454,5 g de P1 $\rightarrow n_{P1} = 7,58 \text{ mol.}$ } $x_{P1} = 0,20.$

à 90°C, $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase vapeur} : y_{P1} = 0,30 \\ \text{phase liquide} : x_{P1} = 0,05 \end{array} \right.$

Th. moments chimiques (en mol)

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{tot}}^L ML = n_{\text{tot}}^V MV \\ n_{\text{tot}}^L + n_{\text{tot}}^V = n_{\text{tot}} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{tot}}^L = 15,2 \text{ mol} \\ n_{\text{tot}}^V = 22,7 \text{ mol} \end{array} \right.$$

En utilisant les compositions des phases :

	P1	Eau
liq	0,76 mol \Rightarrow 46 g	14,4 mol \Rightarrow 260 g
vap	6,8 mol \Rightarrow 409 g	15,9 mol \Rightarrow 286 g

Masses de la phase liquide : 306 g
Masses de la phase vapeur : 695 g

⑦

	Distillat	Résidu.
TLEP à $x_{P1} = 0,20$	Mélange homogénéotypique	Eau
TLEP à $x_{P1} = 0,60$	Mélange homogénéotypique	P1

Abscisse molale \Rightarrow Th. moments en qt de matière

Vérifier qu'il y a plus de vapeur car M plus proche de V que de L sur le segment ML