



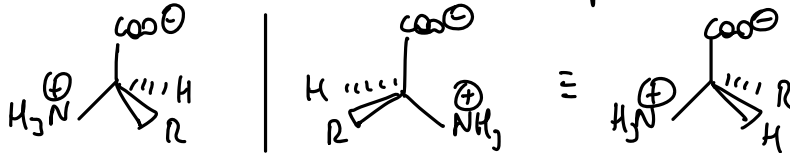
1 - SYNTHÈSE DE PEPTIDES

① Valine : acide aminé

Jury :

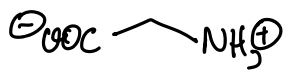
Nombreux sont ceux qui confondent chiral et achiral, et ne le justifient pas correctement. Dire qu'une molécule est chirale, car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir, n'est pas une justification suffisante sans un schéma ou un autre argument qui le justifie.

Chirale car non superposable à son image spéculaire.

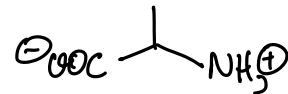


(+ direct : chirale car porteur d'un unique carbone asymétrique.)

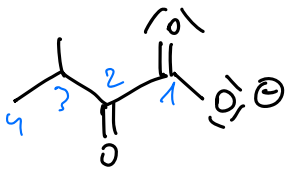
Acide aminé achiral



Acide aminé chirale



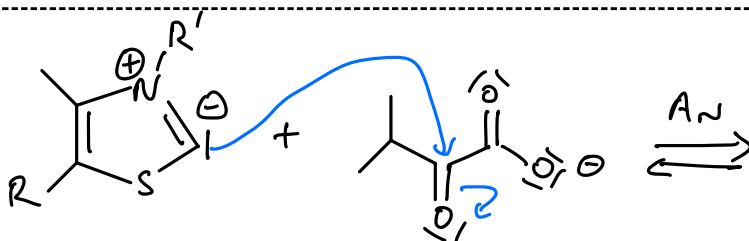
②



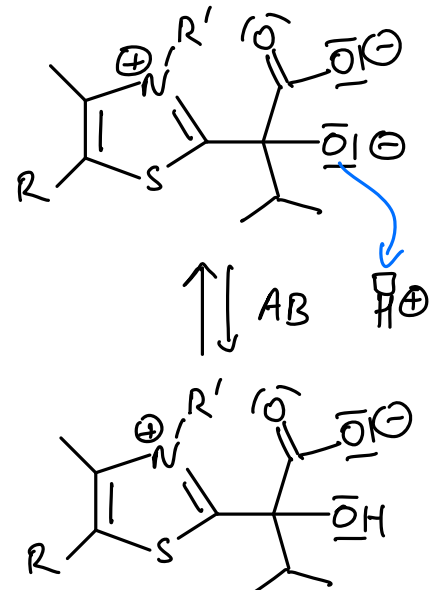
ion 3-méthyl-2-oxobutanoate.

↳ 1 alcoolate ≠ carboxylate

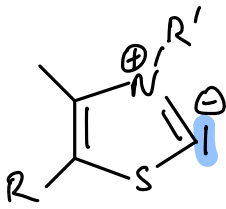
③



1) Seule l'étape (2) était attendue.

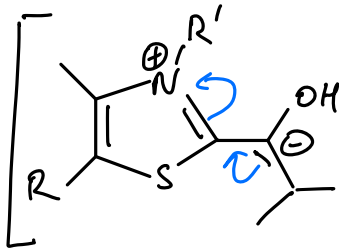


- ④ Une vaste majorité de candidats cherche à écrire des formes mésomères dans le premier et dans le dernier cas, ce qui n'est pas possible, ou alors n'implique pas le carbanion formé. Nous sommes surpris que des effets électroniques autres que mésomérie ne semblent pas être connus.



stabilisé car proche de groupes électroattracteurs (N⁺ en particulier).

non délocalisé car l'atome de carbone est déjà impliqué dans le système π par une OA p de la double liaison.



stabilisé par délocalisation électronique.

- ⑤ Flécanime d'addition nucléophile ou de élimination.

De trop nombreuses erreurs, ainsi que l'utilisation d'abréviations de type A+E ont été sanctionnées. Certains candidats confondent substitutions et addition-éliminations.

- ⑥ Apart de 2 atomes de carbone par malonyl-CoA utilisé.

chaîne principale par de 4C dans l'isobutyryl-CoA à 16 dans l'acide isopalmitique.

⇒ 6 équivalents de malonyl-CoA.

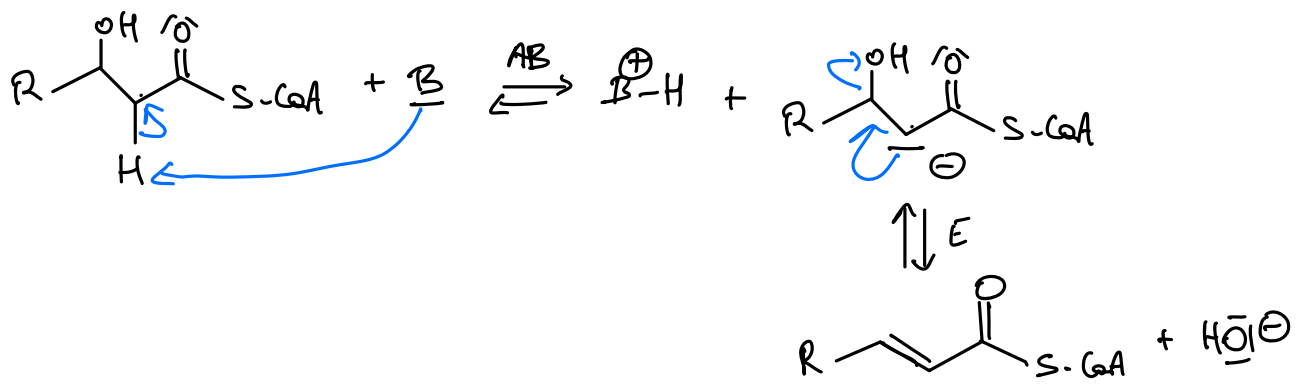
- ⑦ 1/2 eq° électronique : $\text{NADPH} = \text{NADP}^{\oplus} + \text{H}^{\oplus} + 2\text{e}^{-}$

⇒ NADPH est un réducteur.

- ⑧ Il s'agit d'une crotonisation / déshydratation

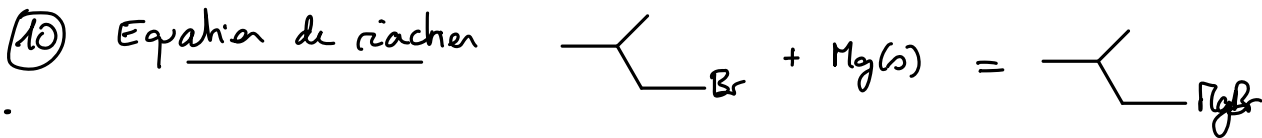
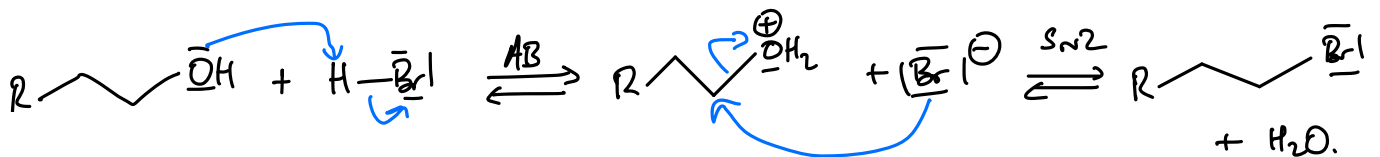
Le mécanisme réactionnel est une élimination de type E1cB.

La réaction est conduite en présence d'une base forte et avec chauffage fort.



⑨ Il s'agit d'une substitution nucléophile. Le mécanisme S_N2 paraît probable car le site électrophile est très accessible (primaire), et le carbocation qui serait formé lors d'une S_N1 serait particulièrement instable.

Il ne suffit pas de dire qu'il s'agit d'une substitution, mais bien de préciser que c'est une substitution nucléophile, ce qui n'a pas été systématiquement trouvé. La molécularité de la réaction est rarement justifiée, et parfois fautive.



Solvant THF car base de Lewis, aprotique, non électrostatique, peu polaire.

Conditions anhydres :
 - verrerie séchée à l'éthanol
 - solvant et halogénure rendus anhydres
 - atmosphère inerte

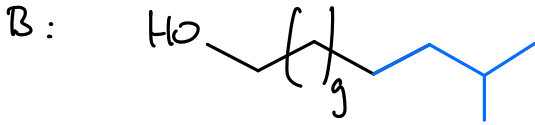
Introduction de l'halogénure goutte - à - goutte via une ampoule de coulée :
 - maîtrise de l'humidité
 - minimisation réaction de Wurtz.

Comme d'habitude sur ce genre de questions, et malgré nos remarques années après années, on trouve encore trop de discussions anormalement longues, agrémentées de multiples schémas inutiles, et qui oublient de justement citer l'essentiel. Il est à noter des confusions fréquentes sur le rôle de la garde à chlorure de calcium. De trop nombreuses copies invoquent, à tort, son utilisation pour travailler sous atmosphère totalement inerte.

Le réactif A présente un groupe alcool qui détruit une partie du lithianage par réaction acide-base, d'où l'excès utilisé.

La réaction acide-base dégage du 2-méthylpropane gazeux. Une introduction facile à facile n'est par conséquent indispensable pour le contrôle.

(11) L'organomagnésien agit par S_N2 sur l'halogénoalcane.



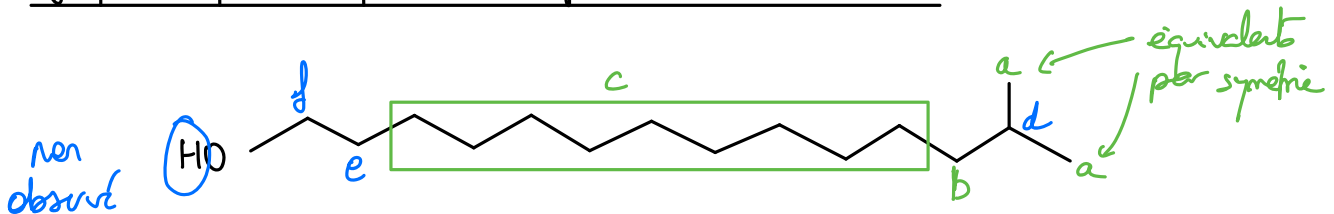
(12) Spectroscopie IR.

Bands de vibration d'élongation : 3454 cm^{-1} : liaison O-H.
 2927 cm^{-1}
 2855 cm^{-1} } liaisons C-H
 1466 cm^{-1}

Spectroscopie de RMN

	δ (ppm)	Int°	Multiplicité
a	0,86	6H	d : 2 CH_3 équivalents couplés à CH
b	1,15	2H	m
c	1,3-1,4	18H	m
d	1,50	1H	m
e	1,56	2H	m
f	3,58	2H	t : CH_2 couplé à CH_2

} couplages complexes de type AMX



signal f très déblindé par le groupe hydroxyle.
 signal heptet car couplé à CH_2 (e)

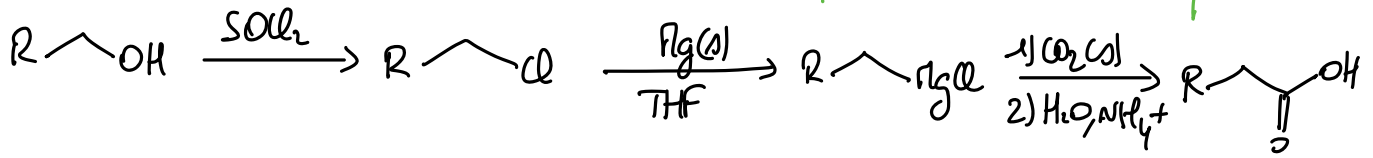
signal e après groupe f, groupe b + déblindé par le groupe -OH.
 multiplet car couplage complexe.

Les candidats se sont souvent laissés piéger par une représentation de B ressemblant à celle de la molécule 9, ce qui les a perturbés dans l'attribution des signaux à 1,15 ppm et 1,56 ppm, qui ont la plupart du temps été inversés, sans que cela ne semble poser de problèmes à la plupart des candidats alors que ce n'était pas cohérent avec les tables de déplacement fournies.

13) Il est nécessaire d'ajouter 1 atome de carbone à la chaîne de D pour obtenir l'acide palmitique.

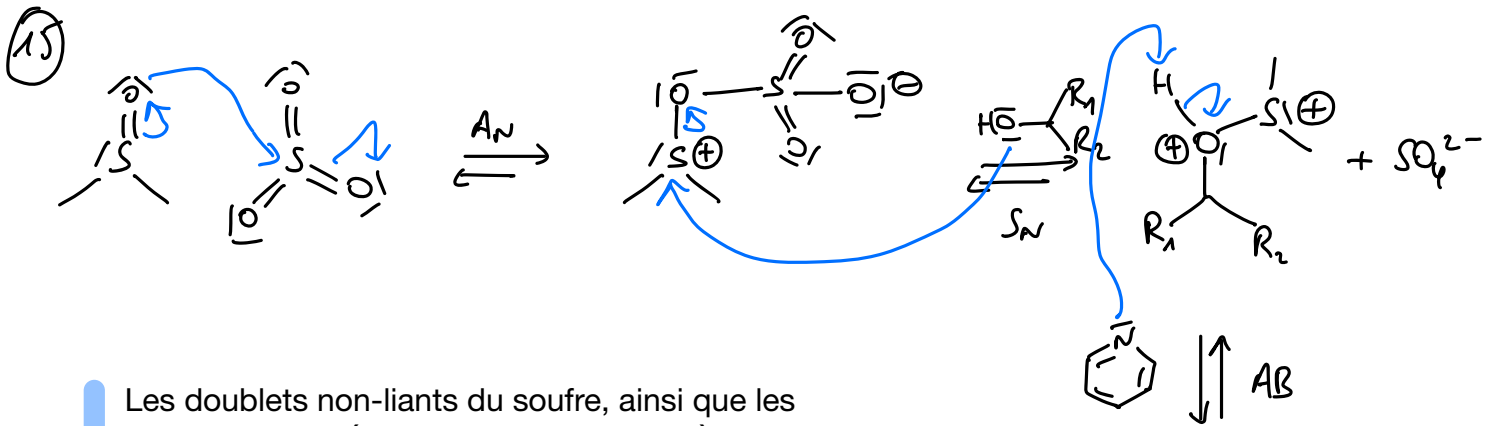
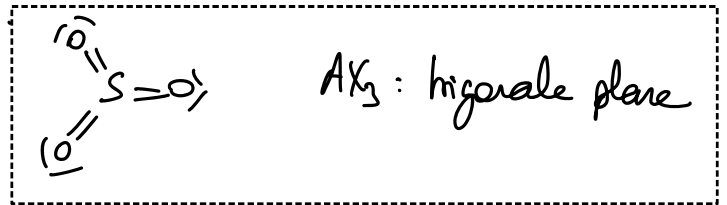
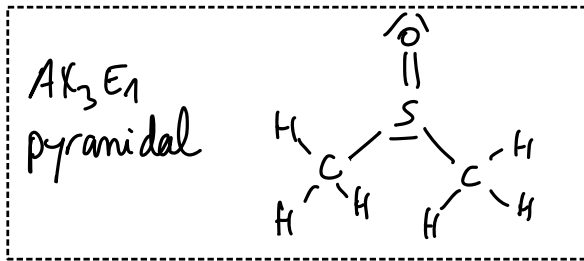
B symbolisé par $R-CH_2OH$

⚠ Ne surtout pas écrire $R-CH$ qui cache le carbone fonctionnel.

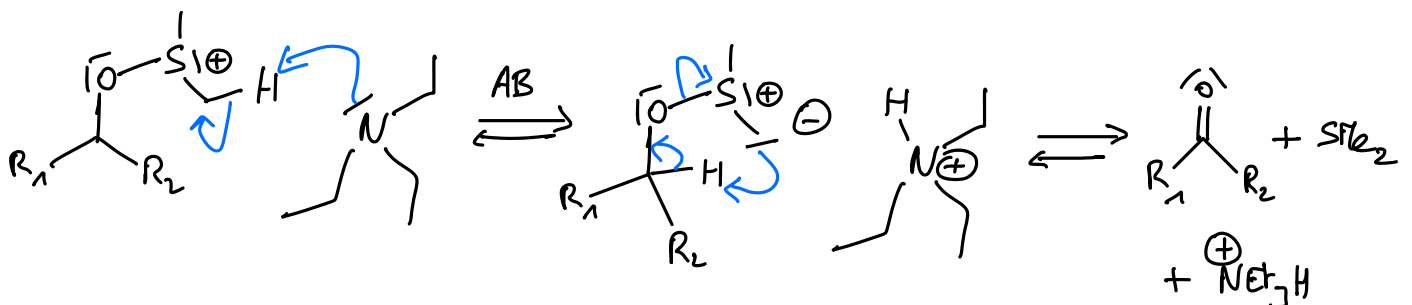
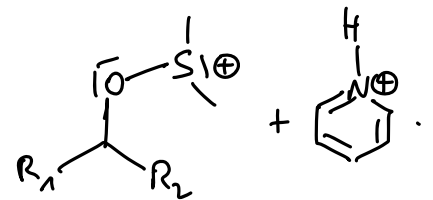


14) Schema de Lewis de SO_2 à compléter : $SO(CH_3)_2$: $N_{ev} = 6 + 6 + (7 \times 2) = 26 \Rightarrow 13$ doublets.

et de SO_3 : $N_{ev} = 4 \times 6 = 24 \Rightarrow 12$ doublets.



Les doublets non-liants du soufre, ainsi que les mouvements d'électrons lors de la dernière étape, ont posé des soucis à un certain nombre de candidats. Pour le reste, plutôt bien traité.

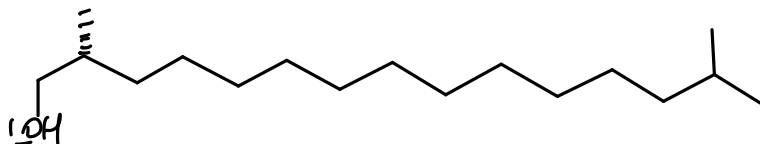


16) SO_2 sert à activer l'aptitude nucléophile de l'atome d'oxygène porté par le soufre dans le DMSO.

Une réponse précise était attendue quant à la nature de l'activation, et quel groupement était concerné.

17) l'atome de soufre confère un caractère acide aux atomes d'hydrogène portés par un atome de carbone positionné en α .

18) l'amide se réduit en alcool

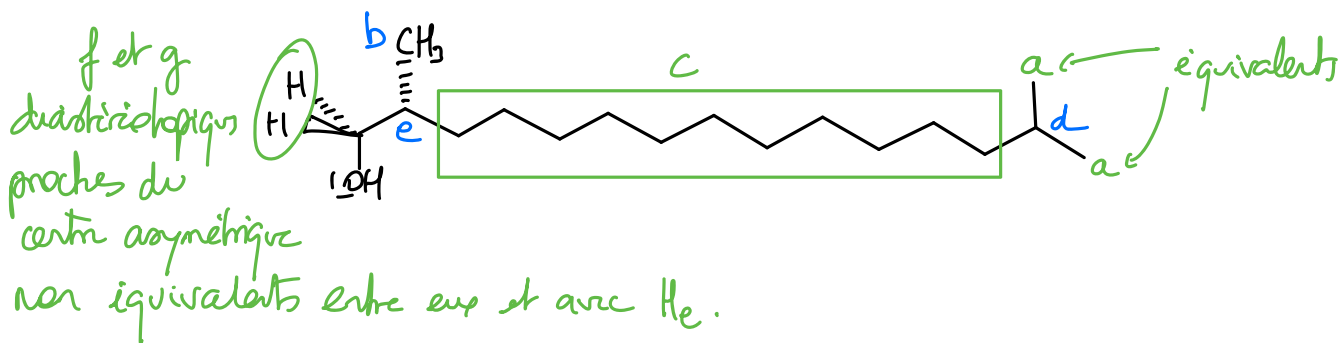


Spectroscopie IR Bands de vibration d'élongation

3332 cm^{-1} : liaison O-H } alcool primaire
 1036 cm^{-1} : liaison C-O }
 (autres bands relatifs aux liaisons C-H)

Spectroscopie de RMN 1H

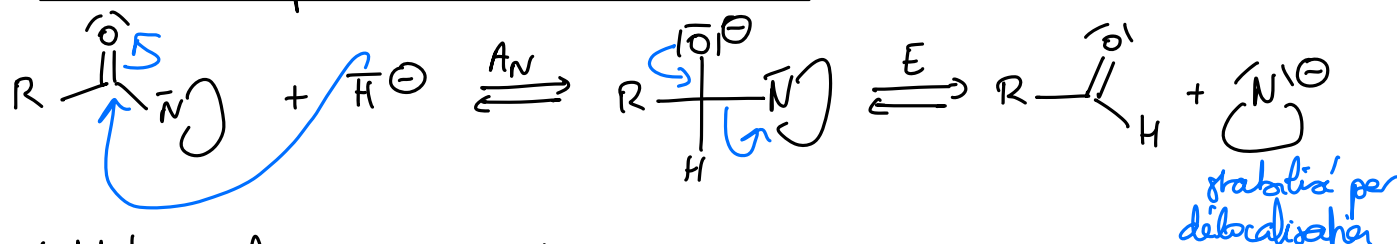
	δ (ppm)	Int°	Multiplicité
a	0,86	6 H	d ($J = 6,6 Hz$) : couplé à -CH-
b	0,91	3 H	d ($J = 6,7 Hz$) : couplé à -CH-
c	1,1-1,4	22 H	m
d	1,50	1 H	m
e	1,55-1,66	1 H	m
f	3,41	1 H	dd ($J = 10,5 Hz$ et $6,6 Hz$) : couplé à 2H non équivalents
g	3,50	1 H	dd ($J = 10,5 Hz$ et $5,7 Hz$) : couplé à 2H non équivalents



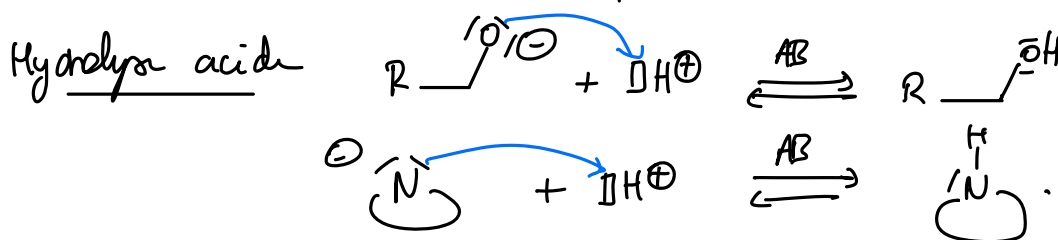
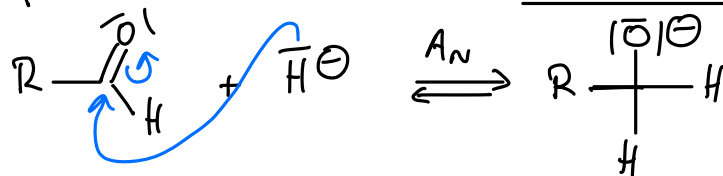
On pouvait soit raisonner par rétrosynthèse à partir de F, ce qui menait rapidement au résultat ; ou bien partir de D en interprétant soigneusement les données spectroscopiques. La question a été traitée avec un taux de succès assez moyen dans l'ensemble. De rares copies ont bien interprété et expliqué le spectre RMN, mais la plupart ne le discutent même pas.

(19) E symbolisé par $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N$ et BH_4^- par H^\ominus .

Addition nucléophile suivie d'une élimination sur l'amide



L'aldéhyde formé est un intermédiaire réactionnel plus électrophile que l'amide : il subit l'addition d'un second hydru.



L'amide est plus électrophile que le carbonate vis-à-vis d'un nucléophile car le carbone fonctionnel y est porteur de 2 groupes à effet mésomère donneur, contre un seul dans l'amide.

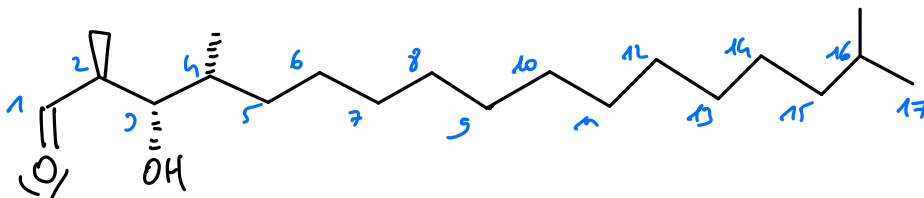
(20) C → D : alkylation de l'énolate formé par déprotonation de C grâce à NaH/TMS .

L'énolate est localement plan : la fixation du groupe méthyle est a priori équiprobable sur les 2 faces.

La copule chirale utilisée permet de désymétriser l'énolate en encombrant l'une des faces ⇒ stéréosélectivité de l'alkylation.

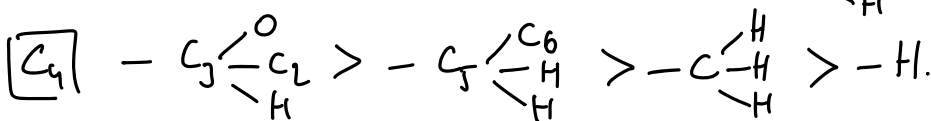
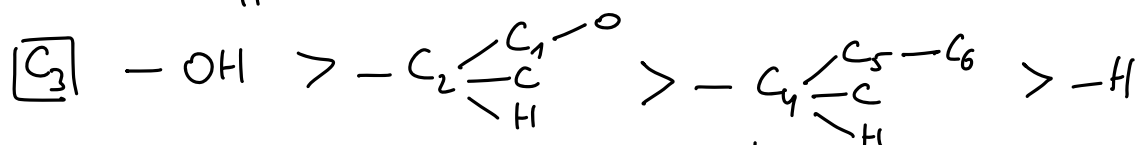
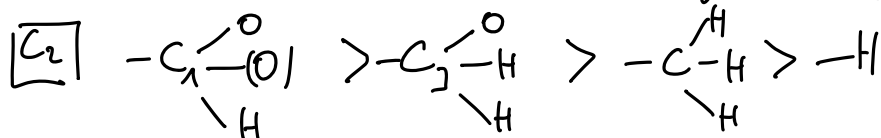
La copule est retirée lors de la réduction, suivie d'une réoxydation.

(21)



Très mal traitée, très peu de copies essayant de respecter et ensuite de justifier la stéréochimie du produit obtenu (pourtant clairement demandée). Certains candidats ne semblent pas maîtriser les règles de priorité pour la détermination des stéréodescripteurs de carbones asymétriques, ce qui est préoccupant.

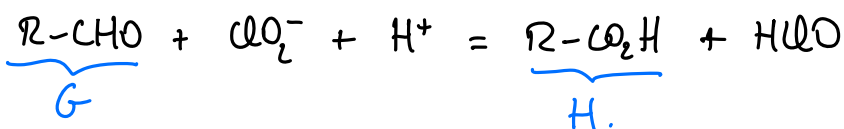
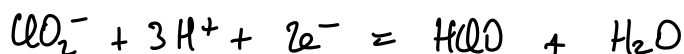
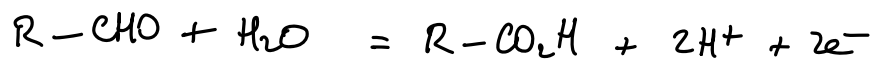
D'après les règles séquentiels de Cahn-Ingold-Prelog,



(22) Le propanal doit jouer le rôle d'électrophile lors de cette aldolisation croisée dirigée. On souhaite éviter l'auto-aldolisation ce qui oblige à limiter le contact entre le propanal et la proline (base)

Il ne suffisait pas de dire qu'on voulait éviter des réactions parasites.

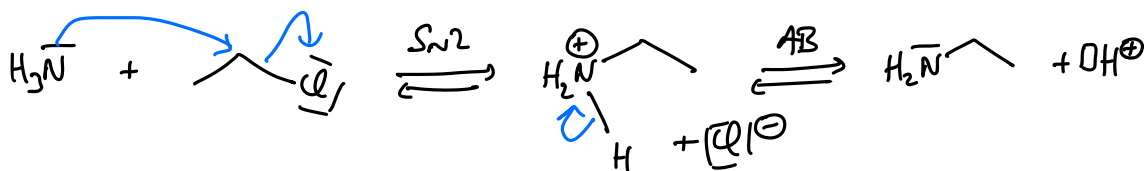
(23)



(24)

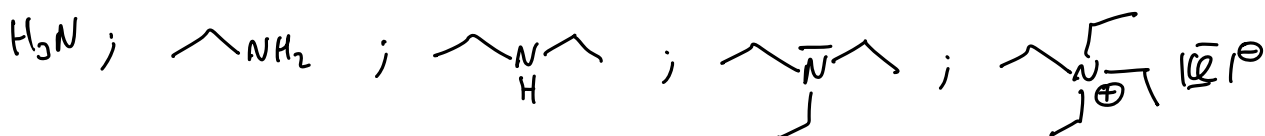
L'isoamylière permet d'éviter l'oxydation de l'alcool par l'acide hypochloreux HOCl. Celui-ci réagit donc avec l'isoamylière préférentiellement à l'alcool.

(25) L'ammoniac réagit en substitution nucléophile bimoléculaire avec le chloroéthane.



L'amine primaire formée peut à son tour réagir avec cette substance, puis également l'amine secondaire formée.

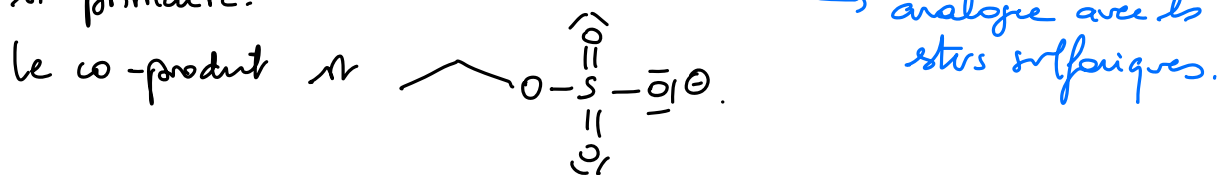
Ainsi, le mélange final devrait contenir



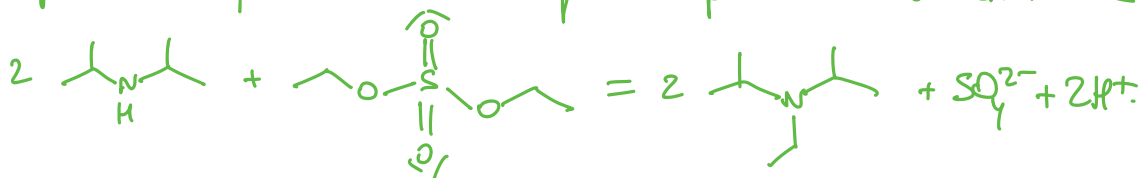
La triéthylamine est moins volatile que l'amine secondaire et l'amine primaire (et l'ammoniac) → une distillation fractionnée devrait permettre de l'isoler par distillation fractionnée.

La Téb du chlorure de tétraéthylammonium n'était pas formée, mais elle s'avère très élevée d'après les tests. (~360°C). Une séparation avec NEt₃ semble donc possible par distillation fractionnée aussi.

(26) Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire le groupement sulfate est un bon nucléofuge et le site électrophile est primaire.



Il est assez probable que la 2^{ème} étape ait plutôt une stœchiométrie différente :

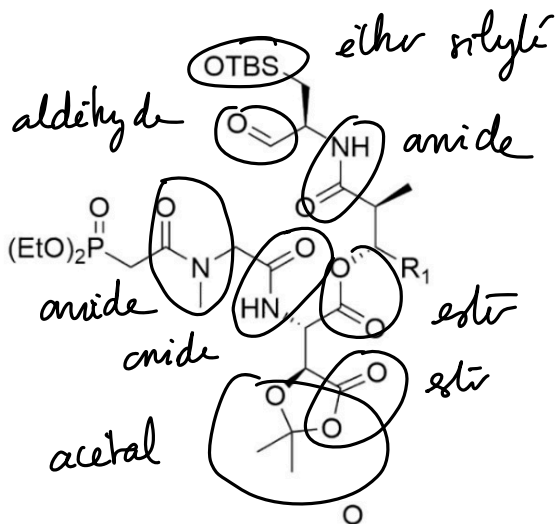


(27) La déprotection s'opère par hydrogénolyse (L → M avec H₂/éthanol/Pd/C).

Une protection sous forme d'ester avec chaîne latérale alkyle aurait nécessité une déprotection par hydrolyse basique (saponification) qui risquerait de toucher les autres esters présents (ou peut-être les amides).

Très peu de candidats arrivent à prendre le recul nécessaire pour aborder cette questions' qui demandait une analyse de la stratégie adoptée dans le document. Les notions de sélectivité, de protection/déprotection, semblent être connues dans leur principe mais les candidats ne semblent pas comprendre une stratégie de synthèse présentée dans son ensemble. En revanche, nous soulignons la grande qualité d'une poignée de candidats qui se distinguent par leur parfaite maîtrise du sujet, ce qui a été récompensé.

(28)



(29) H → I : protection acide carboxylique sous forme d'ester benzyle.

I → J : formation d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

On remarque que la protection de l'acide de H était donc indispensable. D'autre part, l'acide carboxylique chiral présente 1 amine protégée (→ évite la formation d'amide) d'1 alcool et d'1 acide carboxylique protégés conjointement sous forme d'acétal.

J → K : déprotection sélective de l'amine par action de l'ion cyanure.

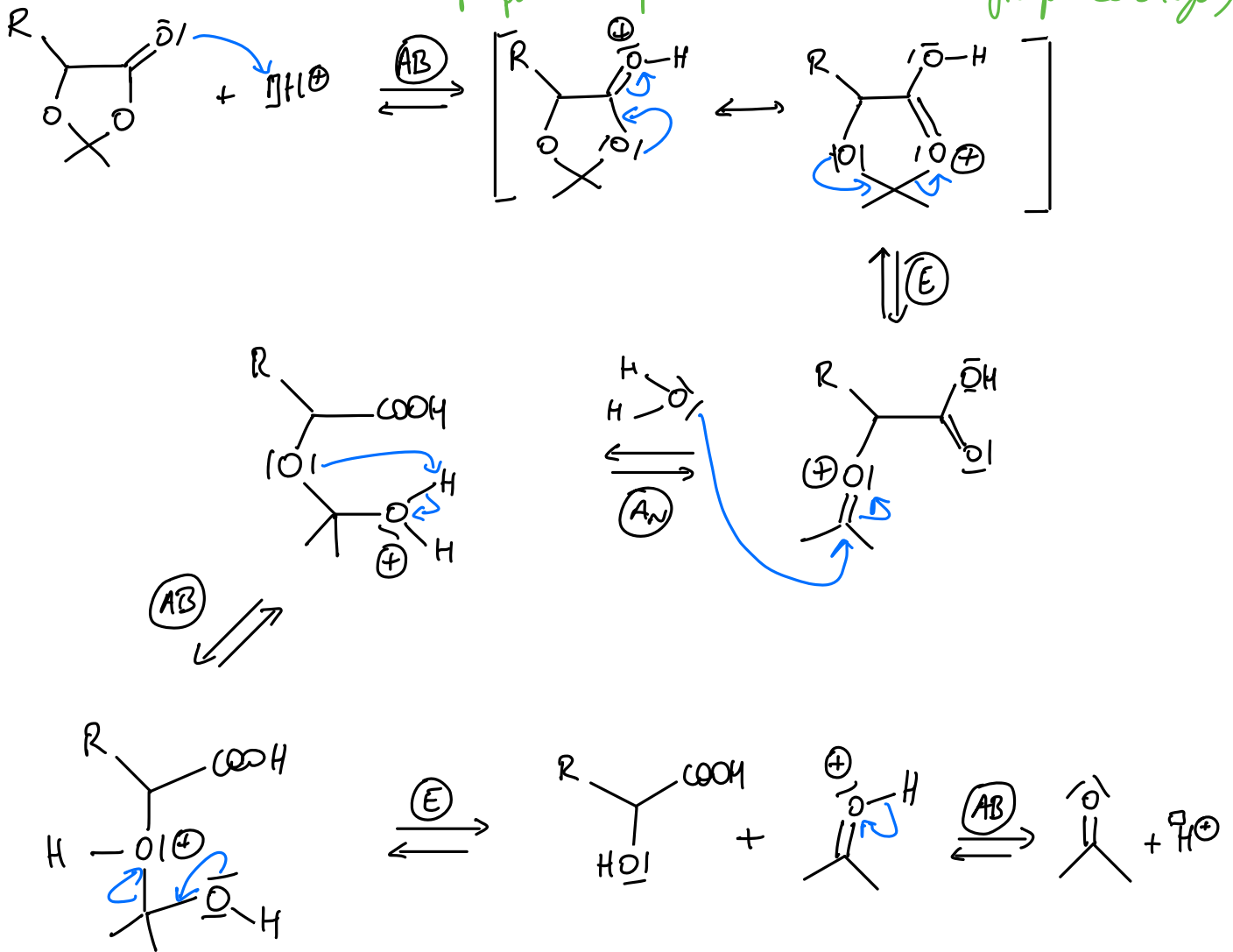
K → L : formation d'acide à partir de l'amine déprotégée.

L → M : déprotection de l'acide carboxylique protégé sous forme d'ester benzyle.

M → N : formation d'amide à partir de l'acide déprotégé.

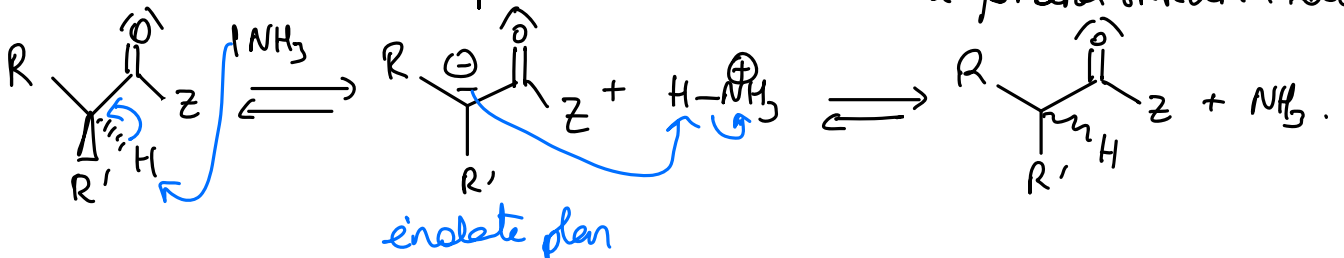
③① Hydrolyse de "l'acétal".

(Par analogie avec l'hydrolyse des esters, je propose de protoner d'abord le groupe carbonyle)



Très rarement abordée, et avec peu de succès. Rappelons ici que les copies qui attachent une importance au respect du formalisme de l'écriture des mécanismes de chimie organique sont fortement valorisées.

③② On peut imaginer que l'ammoniac en tant que base déprotonne l'atome de carbone en α d'un groupe ester/amide/acide carboxylique conduisant à un énolate localement plan, qui, protoné, entraîne une racémisation locale (épipimerisation) \Rightarrow Perte de l'information stéréochim. locale



Aucune copie n'a proposé d'explication satisfaisante. Le caractère basique de l'ammoniac n'a pas été perçu par les candidat(e)s alors qu'il est ici indispensable pour expliquer l'épimérisation et répondre correctement à la question.

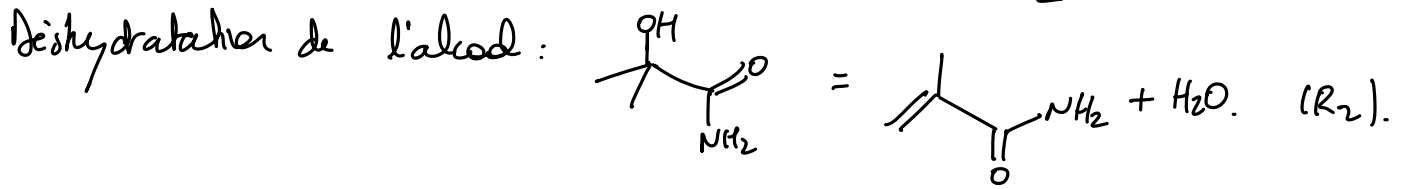
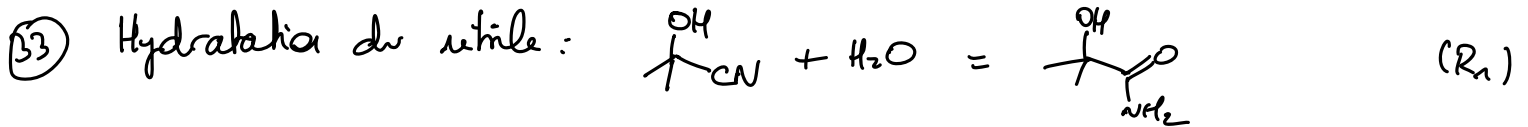
32) La réaction consiste en une déshydratation (élimination d'eau) réalisée en milieu basique (DIPEA), elle s'apparente à une carbonisation, avec mécanisme vraisemblablement E1cb.

L'addition de HO^- avec fort chauffage est exclue par le fait de ne pas modifier les autres familles de fonctions (estér / amide [...]).

La DSC permet une amélioration de l'optimalité nucléophile du groupe hydroxyle, en se fixant préalablement sur lui.

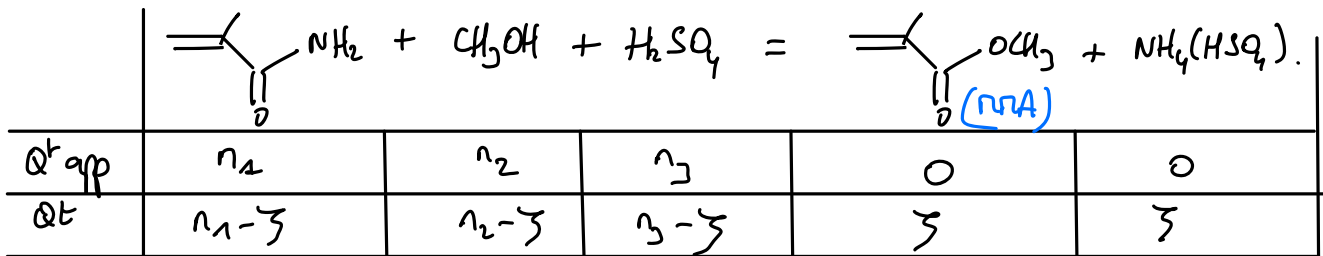
Pour les copies qui sont allées jusque-là, la nature de la réaction est bien identifiée mais le rôle du DSC la plupart du temps mal compris.

2 - PRODUCTION EN CONTINU DE MMA.



(34) Pr hydrater, il faut travailler en excès d'eau, alors qu'pour déshydrater, il faut retirer de l'eau. Conditions expérimentales différentes \Rightarrow réactifs \neq .

(35) Equation de la réaction modélisant le fonctionnement de (R₂):



Le flux de sortie est tel que la quantité de MMA formée est égale à la quantité de matière de méthanol consommée.

$$n_2 = n_{\text{MeOH sortie}} + n_{\text{MMA}}$$

En terms de flux molaire: $F_{\text{MeOH}}^{\text{entrée(3)}} = F_{\text{MeOH}}^{\text{sortie(3)}} + F_{\text{MMA}}^{\text{sortie(3)}}$

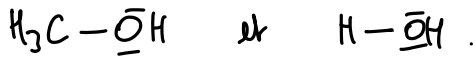
Les flux massiques sont fournis: $F_i = \frac{D_{m,i}}{M_i}$ (flux massique (notation arbitraire))
 $F_i = \frac{w_i D_{tot}}{M_i}$ (débit massique)

$$\text{donc } \frac{D_{m,\text{MeOH}}^{e,3}}{M_{\text{MeOH}}} = \frac{D_{m,\text{MeOH}}^{s,3}}{M_{\text{MeOH}}} + \frac{D_{m,\text{MMA}}^{s,3}}{M_{\text{MMA}}}$$

$$D_{m,\text{MeOH}}^{e,3} = D_A \left(w_{\text{MeOH}} + \frac{M_{\text{MeOH}}}{M_{\text{MMA}}} w_{\text{MMA}} \right) = 2100 \times \left(0,36 + \frac{32}{100} \times 0,56 \right)$$

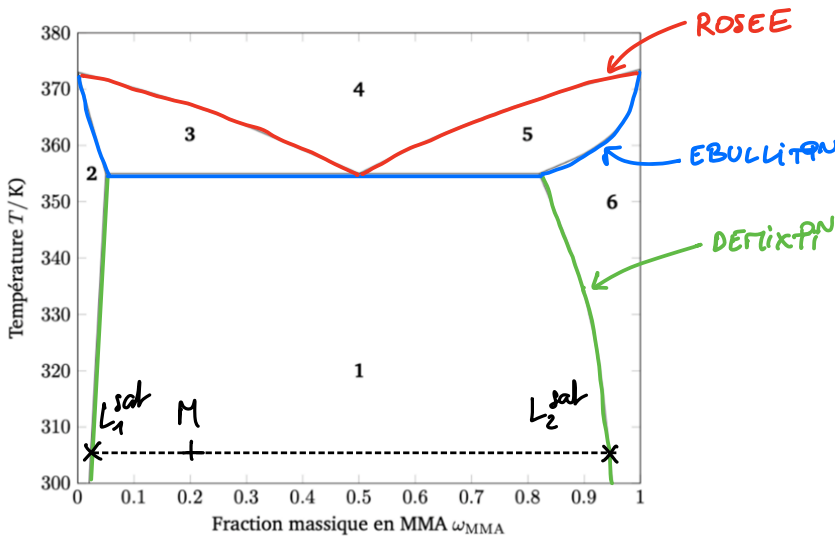
$$\underline{D_{m,\text{MeOH}}^{e,3} = 1132 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}}$$

36) MeOH et H₂O totalément miscibles : polaires et polaires ⇒ Liaison hydrogène et intrachain de Van der Waals majoritairement du type Keesom.



Eau et MMA partiellement miscibles. MMA polaire mais non polaire.

37) Cohérent avec la présence d'une miscibilité partielle car les branches de la courbe de démixtion sont visibles.



1] L₁^{sat}: solution saturée de MMA dans l'eau
 L₂^{sat}: solution saturée d'eau dans le MMA.

2] L₁: solution aqueuse de MMA.

3] L₁ + Vapeur (eau + MMA)

4] Vapeur (eau + MMA)

5] L₂ + Vapeur (eau + MMA)

6] L₂: solution d'eau dans le MMA

□ Domaines diphasés.

38) 27°C = 300K } le système est biphasique avec 2 phases liquides saturées.
 ω_{MMA} global = 0,20

la phase aqueuse est constituée à 2% en masse de MMA.

la phase organique à 95% en masse de MMA.

le système étant diphasé, le théorème des moments chimiques s'applique.

$$m_{L_1} M_{L_1} = m_{L_2} M_{L_2} \Rightarrow 0,18 \cdot m_{L_1} = 0,75 m_{L_2}$$

$$\Rightarrow m_{L_1} = 4,17 m_{L_2} \text{ (la phase aqueuse est plus abondante).}$$

Flux de MMA dans la phase aqueuse : $m_{MMA,L_1} = \omega_{MMA}^{L_1} m_{L_1} = 0,0833 m_{L_2}$.

Flux de MMA de la phase orga : $m_{MMA,L_2} = \omega_{MMA}^{L_2} m_{L_2} = 0,95 m_{L_2}$.

La part de PPA soluble dans la phase aqueuse est donc

$$\frac{m_{PPA, L1}}{m_{PPA, L1} + m_{PPA, L2}} = \frac{0,0833}{0,0833 + 0,95} = 0,081$$

8% de PPA entrant est soluble en phase aqueuse: il est donc utile de traiter la phase aqueuse pour en extraire le PPA. (colonne de distillation D_2).

(39) Réalisons un bilan de matière relatif au PPA entre l'entrée et la sortie de C_1 .
8% de PPA entrant se retrouvent dans la phase aqueuse "extrait" et 92% de le "raffinat".

or, $D_{m, PPA}^e = w_{PPA}^e D_A$.

La colonne n'est pas un réacteur: il n'y a pas de transformation de la matière, juste une répartition. $\Rightarrow D_{m, PPA}^e = D_{m, PPA}^s$

or 92% du PPA entrant se retrouve dans le raffinat.

$$D_{m, PPA}^R = 0,92 \cdot D_{m, PPA}^e$$

$$w_{PPA}^R D_R = 0,92 \cdot w_{PPA}^e D_A$$

$$D_R = \frac{0,92 w_{PPA}^e D_A}{w_{PPA}^R}$$

$$w_{PPA}^R > 0,97 \Rightarrow \underline{D_R} < \frac{0,92 \times 0,56 \times 2100}{0,97} = \underline{1,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}}$$

(40) Mélanges idéaux:
 pentane / hexane
 benzène / toluène
 O_2 / N_2 .
 = 3 couples d'espèces chimiques dont les entités sont toutes deux apolaires et polarisables \Rightarrow لندن exclusivement.

(41) Soit l'espèce A en équilibre sur 2 phases liquide et vapeur.

Eg° de R° $A(l) = A(v)$

Relation de Waldberg-Naage $K^o(T) = Q = \frac{a_{A,v}}{a_{A,l}} = \frac{y P}{x \cdot P^o}$ } A notations
y = x_A^v
x = x_A^l

Or, l'équation de réaction précédente modélise l'équilibre de A sous 2 phases, que celles-ci soient pures ou non. D'autre part, la constante d'équilibre est attachée à une eq° de R°.

Sous-cas de l'équilibre de A pur à la même température.

$$y = 1$$

$$x = 1$$

$P = P_A^*$ (dû à la pression de vapor saturante → liquide pur)

$$\text{dans ces conditions, } K^{\circ}(T) = \frac{1 \times P_A^*}{1 \times P^{\circ}}$$

⇒ En rassemblant les 2 équations de Guldberg-Waage.

$$K^{\circ}(T) = \frac{P_A^*}{P^{\circ}} = \frac{yP}{xP^{\circ}} \Rightarrow \boxed{\frac{y}{x} = \frac{P_A^*}{P}}$$

(42) la pression de vapor saturante fait référence au corps pur. Plaçons-nous exclusivement dans ce cas.

On a montré que $\frac{P_A^*(T)}{P^{\circ}} = K^{\circ}(T)$ par l'eq° de réaction $A(l) = A(v)$ or d'après la relation de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{RT^2}$.

Intégration entre T et T_{ref} : $\ln \frac{K^{\circ}(T)}{K^{\circ}(T_{\text{ref}})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right)$

On choisit T_{ref} = T_{ebA}* par laquelle P_A* = P° (K°(T_{ebA}*) = 1)

$$\boxed{\ln \left(\frac{P_A^*(T)}{P^{\circ}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ebA}}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{ebA}}^*} \right)}$$

(43) $\ln(\alpha) = \ln \left(\frac{P_A^*}{P_B^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ebA}}^*} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ebB}}^*} \right)$

α indépendant de T ⇔ ln(α) indépendant de T

$$\Leftrightarrow -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ}}{R} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^{\circ}}{R} = 0$$

⇒ $\boxed{\Delta_{\text{vap}} H_A^{\circ} = \Delta_{\text{vap}} H_B^{\circ}}$ égalité des enthalpies standard de vaporisation.

(44) Avec l'hypothèse précédente vérifiée,

$$\ln(\alpha) = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^\circ}{T_{\text{eb}}^* A} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_B^\circ}{T_{\text{eb}}^* B} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}^* A} - \frac{1}{T_{\text{eb}}^* B} \right).$$

or $\alpha = \frac{P_A^*}{P_B^*}$ avec $\frac{P_A^*}{P} = \frac{y}{x}$ et per analogie, $\frac{P_B^*}{P} = \frac{1-y}{1-x}$.

$$\alpha = \frac{P_A^*}{P} \times \frac{P}{P_B^*} = \frac{y}{x} \times \frac{1-x}{1-y}.$$

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x} \Rightarrow \alpha \left(\frac{1}{y} - 1 \right) = \frac{1}{x} - 1 \Rightarrow \frac{1}{y} = \frac{\alpha x + 1 - x}{\alpha x}$$

$$\Rightarrow \boxed{y = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)}}$$

(45) $\alpha = 4 \Rightarrow \ln(\alpha) > 0 \Rightarrow T_{\text{eb}}^* A < T_{\text{eb}}^* B$: A est plus volatile que B.

(argument équivalent: plus une espèce est volatile, plus sa pression de vapeur saturante est élevée et sa température d'ébullition faible).

Étude de la fonction

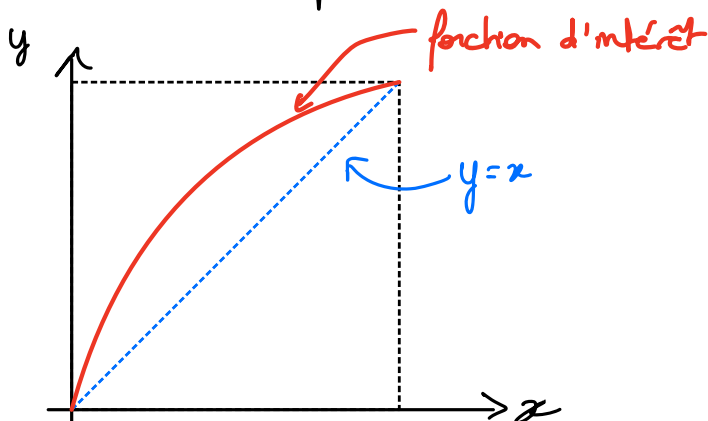
$$y = \frac{4x}{1+3x} \quad ; \quad y'(x) = \frac{4(1+3x) - 12x}{(1+3x)^2} = \frac{4}{(1+3x)^2} > 0. \text{ fonction croissante.}$$

$y=0$ pour $x=0$
 $y=1$ pour $x=1$) prend les mêmes valeurs que $y=x$ aux extrémités du diag.

Position par rapport à la droite bissectrice $y=x$.

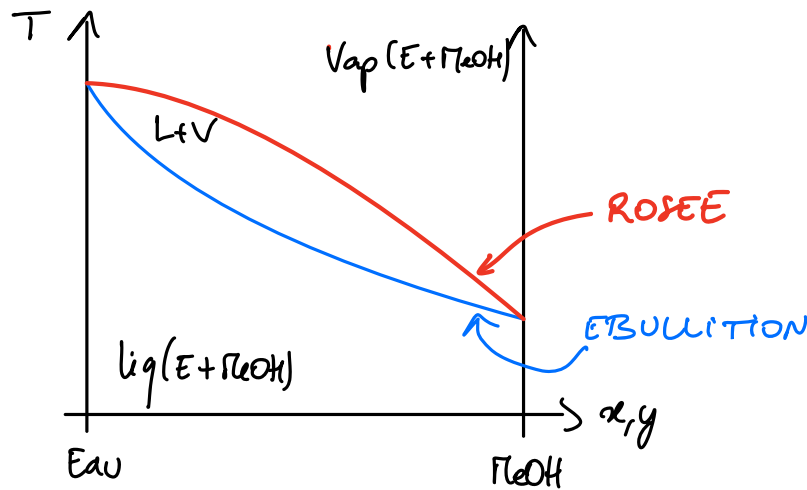
$$y-x = \frac{4x - x(1+3x)}{1+3x} = \frac{3x(1-x)}{1+3x} > 0 \quad \forall x \in [0,1].$$

la courbe est toujours au-dessus de la droite $y=x$.



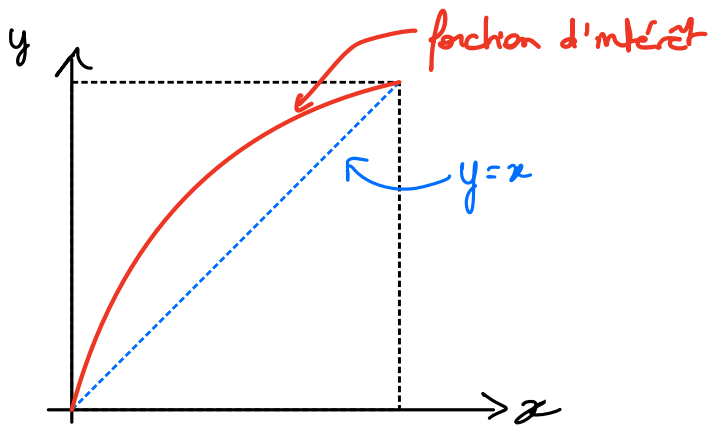
(46) On remarque que $\forall T$, on a $y > x$: la phase vapeur est + riche en méthanol que la phase liquide.
 \Rightarrow la courbe de rosée est à droite de la courbe d'ébullition.

Les 2 fonctions $T = f(x)$ et $T = f(y)$ sont monotones et croissantes : le diagramme ne présente donc pas d'anomalie trop.



L et V sont des mélanges.

(47) Diagramme corré : $y = f(x)$ avec $y > x$: le méthanol s'insère plus en phase vapeur que l'eau.
 \Rightarrow cohérent avec son caractère plus volatil.



le mélange est idéal si $\frac{1}{y} = \frac{\alpha x + 1 - x}{\alpha x} \Rightarrow \frac{1}{y} = 1 + \frac{1}{\alpha} \frac{1-x}{x}$.

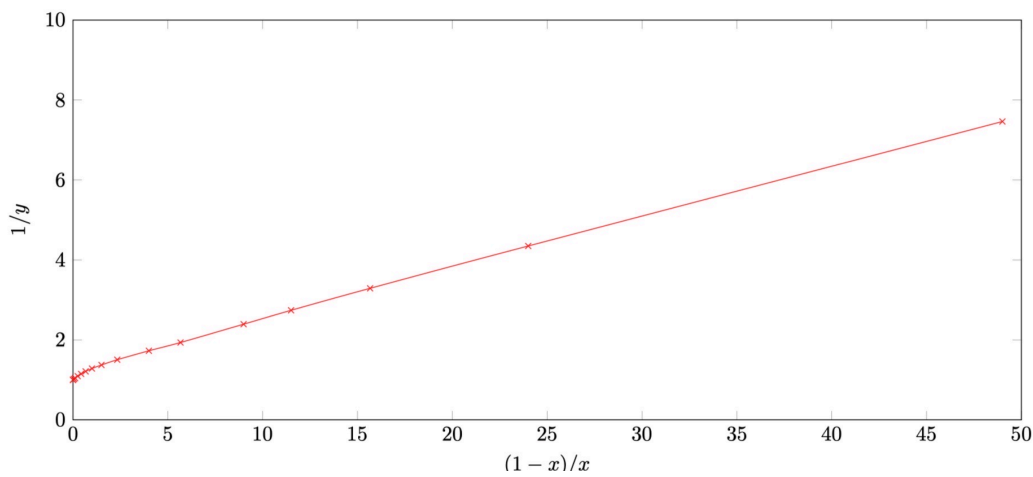
le tracé de $\frac{1}{y} = f\left(\frac{1-x}{x}\right)$ est alors censé être affine avec

* ordonnée à l'origine : 1.

* coefficient directeur : $\frac{1}{\alpha} > 0$

le tracé semble assimilable à une droite croissante d'ord. origine = 1.

$\frac{1}{\alpha} < 1 \Rightarrow \alpha > 1$: le méthanol est bien plus volatil que l'eau.



(48) le mélange MeOH/MTA n'est pas idéal : on note une intersection de la courbe $y = f(x)$ avec la bissectrice $y = x$.
 Cela signifie que le diagramme présente un homogénéisme et qu'à ce point, la phase liquide et la phase vapeur ont la même composition.

Mélange homogénéisme : change d'état à T de si P fixée. Perd le changement d'état, les 2 phases conservent la même composition.

Calcul de variance à l'homogénéisme.

* Espèces physico-chimiques présents : $\text{MeOH}(l)$ $\text{MeOH}(v)$ $\text{MTA}(l)$ $\text{MTA}(v)$

* Variables intensives de description : $T, P, x_{\text{MeOH}}, y_{\text{MeOH}}, x_{\text{MTA}}, y_{\text{MTA}}$

* Relations indépendantes fixant ou reliant ces variables

* phase g : $y_{\text{MeOH}} + y_{\text{MTA}} = 1$

* phase l : $x_{\text{MeOH}} + x_{\text{MTA}} = 1$

* Changements d'état : $K^o = Q$ pr $\begin{matrix} \text{MeOH}(l) = \text{MeOH}(v) \\ \text{MTA}(l) = \text{MTA}(v) \end{matrix}$

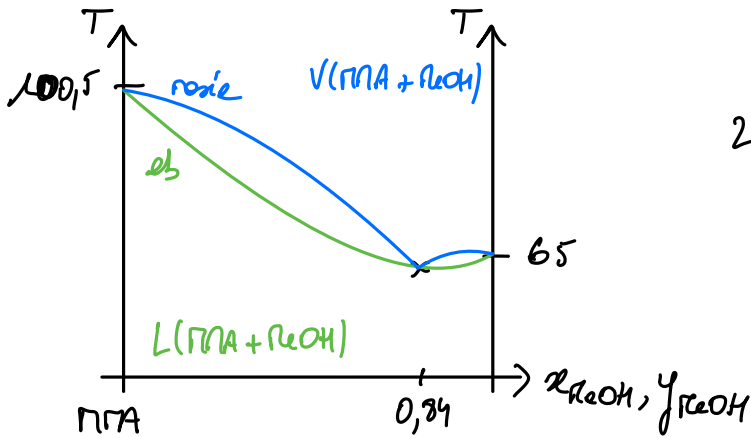
* Relation au point homogénéisme : $x_{\text{MeOH}} = y_{\text{MeOH}}$

$\Rightarrow \nu = 6 - 5 = 1$

la fixation de la pression annule le nombre de DDL du système.

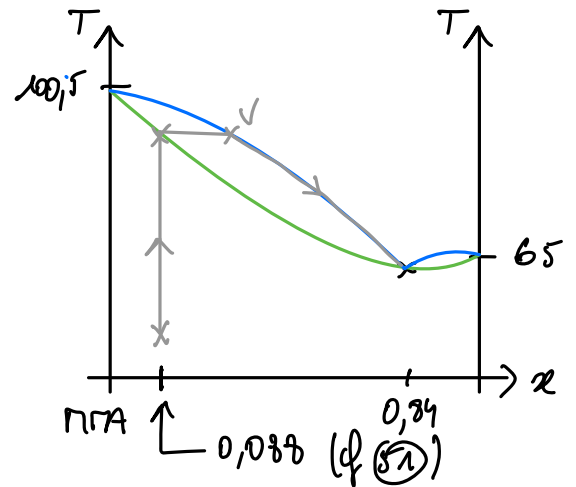
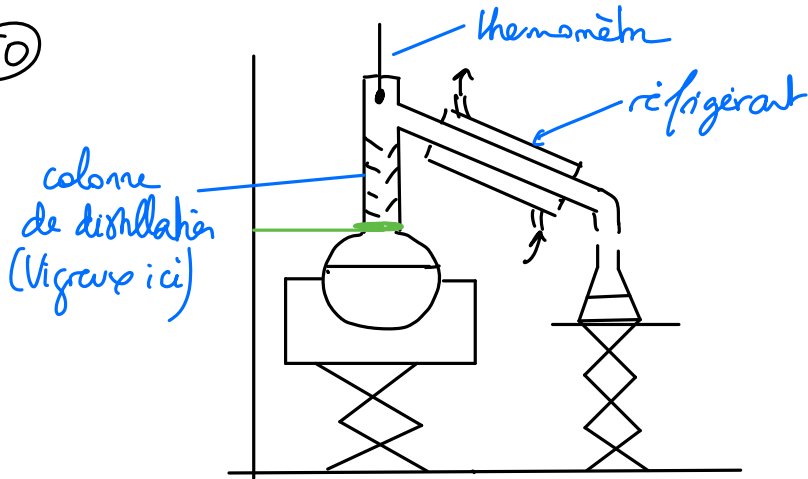
$P \text{ dt} \Rightarrow T = \text{dt}, x_{\text{MeOH}} = \text{dt}, y_{\text{MeOH}} = \text{dt}, \dots$

49) Homogénéité à 64°C et $x_{\text{EtOH}} = 0,94$.



2 domaines latéraux de phases:
 - liq (PTA + EtOH)
 - vap (PTA + EtOH).

50



51) le raffinat a une composition molaire en EtOH de l'ordre de 3%.

Conversions fractio molaire \rightarrow moléculaire

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{w_{\text{EtOH}} M_{\text{PTA}}}{w_{\text{EtOH}} M_{\text{PTA}} + (1 - w_{\text{EtOH}}) M_{\text{EtOH}}}$$

fractio molaire \rightarrow massique

$$w_{\text{EtOH}} = \frac{x_{\text{EtOH}} M_{\text{EtOH}}}{x_{\text{EtOH}} M_{\text{EtOH}} + (1 - x_{\text{EtOH}}) M_{\text{PTA}}}$$

En entrée : $x_{\text{EtOH}} = 0,088$.

En sortie Distillat

Mélange homogénéisé : $x_{\text{EtOH}} = 0,94$

$$\Rightarrow w_{\text{EtOH}} = 0,84$$

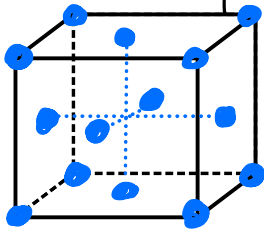
Résidu

PTA pur

prévisions
 en accord avec
 le schéma de l'unité.

3- AUTOUR DU CUIVRE.

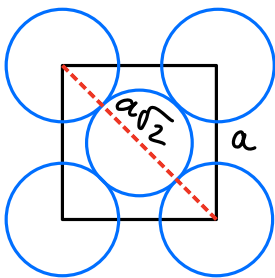
52) Structure cubique à faces centrées.



Coordination = 12.

De manière générale, faire de grands schémas !

53) Tangence selon une diagonale de face.



$$a\sqrt{2} = 4R_{Cu}$$

$$a = 2\sqrt{2}R_{Cu}$$

Population $N_{Cu} = 4$

$$\left(6 \text{ faces} \times \frac{1}{2} + 8 \text{ sommets} \times \frac{1}{8}\right)$$

Flara volumique $\rho = \frac{4 \cdot M_{Cu}}{a \cdot a^3} = \frac{M_{Cu}}{4\sqrt{2} R_{Cu}^3 a}$

$$R_{Cu} = \left(\frac{M_{Cu}}{4\sqrt{2} \rho \cdot N_A} \right)^{1/3} = \left(\frac{63,5 \cdot 10^{-3}}{4\sqrt{2} \times 8960 \times 6026 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3}$$

$$R_{Cu} = 128 \text{ pm}$$

54) Compacité $C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R_{Cu}^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{R_{Cu}^3}{(2\sqrt{2} R_{Cu})^3} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{1}{16\sqrt{2}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \quad \text{la maille est occupée à 74\%}$$

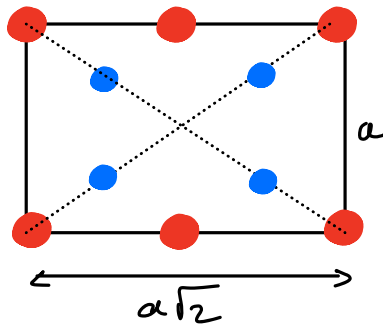
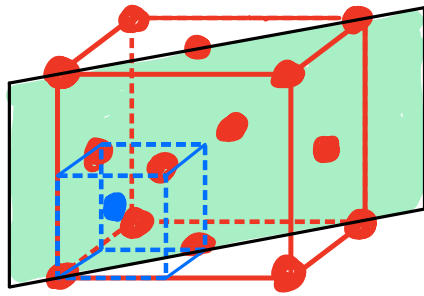
55) Site octaédrique : milieu des arêtes ($12 \times \frac{1}{4}$) + centre du cube (1) = 4 sites O/maille

$$R_O + R_{Cu} = \frac{a}{2} \text{ (contact)} \Rightarrow R_O = \frac{a}{2} - R_{Cu} = R_{Cu}(\sqrt{2} - 1) = 53 \text{ pm}$$

Site tétraédrique : milieu des 8 cubes d'arête $a/2$.

$$R_T + R_{Cu} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \text{ (contact)} \Rightarrow R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{Cu} = R_{Cu}(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1) = 29 \text{ pm}$$

56



À connaître
 arête : a
 diagonale face : $a\sqrt{2}$
 diagonale cube : $a\sqrt{3}$

57) Contact cation - anion $R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{O}^{2-}})$

Non - contact entre anions (opposés + gros qu'les cations).

$$2R_{\text{O}^{2-}} \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (\text{selon diagonale d'une face})$$

$$2R_{\text{O}^{2-}} \leq \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{O}^{2-}})$$

$$\boxed{\frac{R_{\text{Cu}^+}}{R_{\text{O}^{2-}}} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,22}$$

58) Relation de contact : $R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow R_{\text{Cu}^+} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\text{O}^{2-}}$

Modèle ionique

ce résultat valide l'hypothèse de 57.

$$R_{\text{Cu}^+} = 427 \times \frac{\sqrt{3}}{4} - 110 = \underline{\underline{75 \text{ pm}}}$$

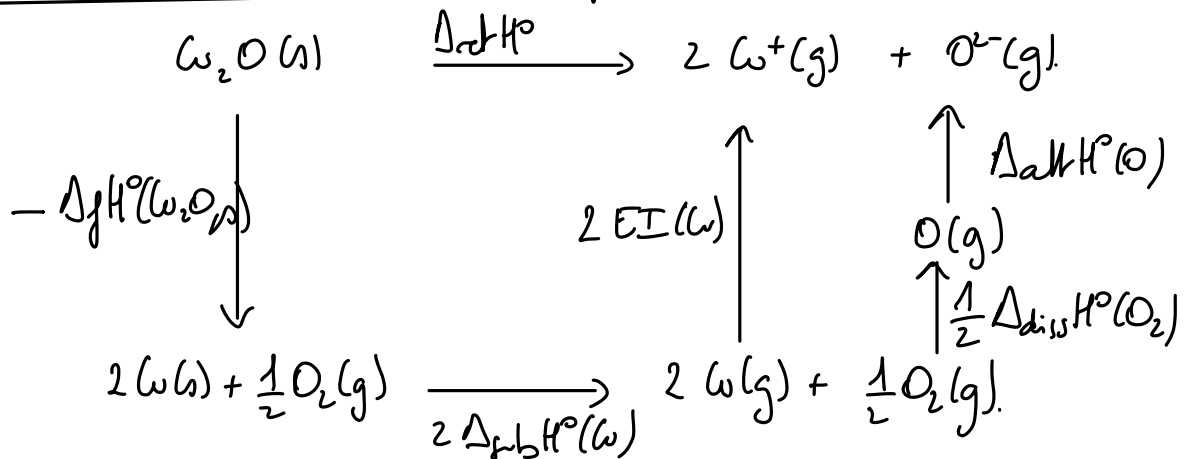
Cette valeur diffère de celle tabulée pour l'ion Cu^+

Si la liaison était correctement modélisée par le modèle covalent

en revanche, on obtiendrait : $a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cu}} + R_{\text{O}}) = \frac{4}{\sqrt{3}} (125 + 73) = \underline{\underline{457 \text{ pm}}}$

La liaison Cu-O dans ce cristal semble donc intermédiaire entre ces 2 cas limites qui ici fournissent des résultats légèrement décalés par rapport aux mesures.

59) Elaboration d'un cycle thermodynamique.



Loi de Hess

$$\Delta_{\text{rot}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O, s}) + 2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Cu}) + 2 \text{EI}(\text{Cu}) + \Delta_{\text{alt}} H^\circ(\text{O}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta_{\text{rot}} H^\circ = 3,3 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette grandeur traduit la cohésion du cristal et quantifie le travail à apporter pour éloigner les ions constitutifs du cristal à l'infini, sans interactions entre eux.

Rappel les énergies de liaison sont relatives à 1 dissociation homolytique à l'état gazeux.

Rq: Arguments en faveur d'un cycle.

Bilan réalisé sur l'enthalpie = fonction d'état.

sa variation ne dépend pas du chemin suivi.