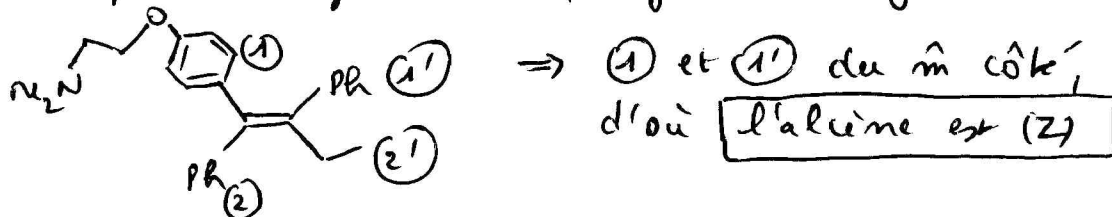


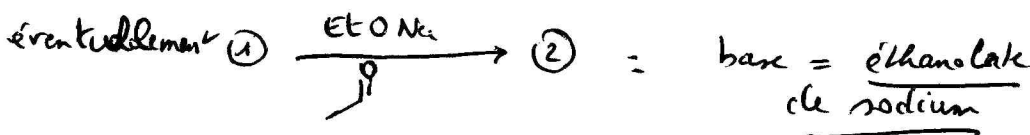
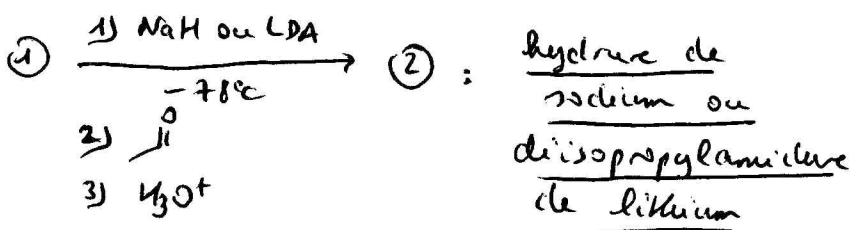
Q1) * Le Tamoxifène ne possède qu'un double liaison C=C comme centre stéréogène \Rightarrow 2 stéréoisomères

* D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

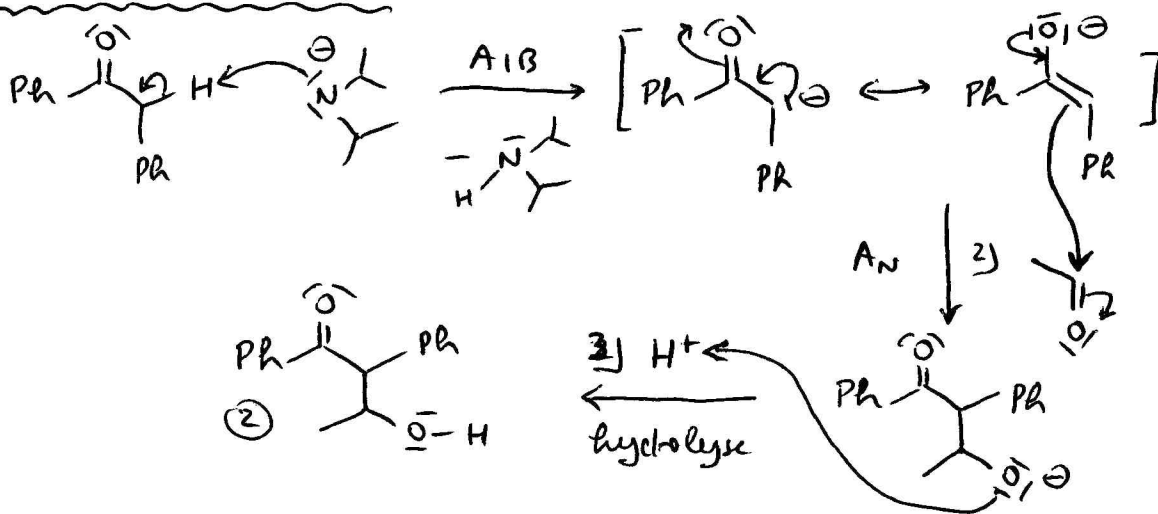


Q2) * ① \rightarrow ② peut être obtenue par une cétolisation croisée, en faisant réagir ① avec l'éthanal en milieu basique.

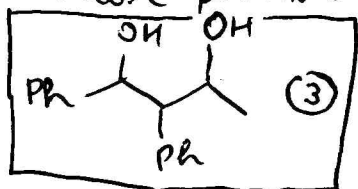
* Par exemple :
on choisit 1
base plus nucléophile




Q3) Mécanisme avec LDA :



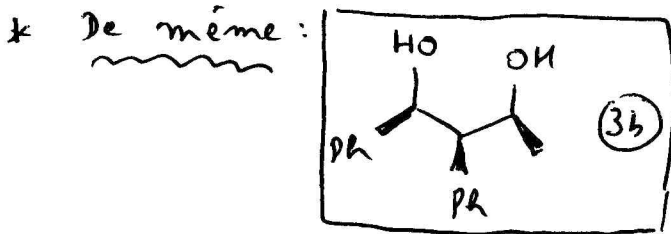
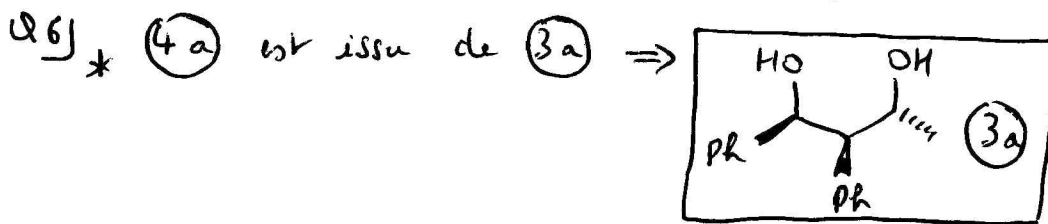
Q4) ② \rightarrow ③ est une réduction car LiBH_4 , analogue à NaBH_4 , est donneur d'hydruure nucléophile et transforme la cétone de ② en alcool par An :



Q5) On réalise une acétalisation dans les conditions suivantes :

- réactifs : (3a) ou (3b) + 

diols
- catalyseur : acide paratoluènesulfonique
- déplacer l'équilibre dans le sens direct :
 - excès de propanone (solvant)
 - ajout de cyclohexane et distillation de l'hétéroazeotrope eau-cyclohexane (avec montage de Dean-Stark)



Q7) * Le lavage de la phase organique à l'eau salée permet :

- \rightarrow d'éliminer les traces d'ions Li^+ , NH_4^+ et Cl^- éventuelles
- \rightarrow d'augmenter la densité de la phase aqueuse (les gouttelettes d'eau qui étaient présentes initialement se rassemblent \oplus facilement) et permet une meilleure séparation des phases (relargage)
- \rightarrow diminuer la solubilité des molécules organiques (dans l'eau salée) \Rightarrow \ominus de perte de ces molécules.

* (3a) et (3b) sont diastéréoisomères, donc ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques \Rightarrow selon l'éluant choisi et la phase stationnaire, ces 2 composés peuvent donc migrer à des vitesses différentes, et sont donc séparables par chromatographie sur colonne.

Q1) * LiBH_4 fournit 4 ions hydruure, chacun pouvant réduire ②.

$$\text{Or } n_{\text{②}} = 8,32 \text{ mmol} < n_{\text{H}^-} = 4 n_{\text{LiBH}_4}$$

\Rightarrow ② réactif limitant

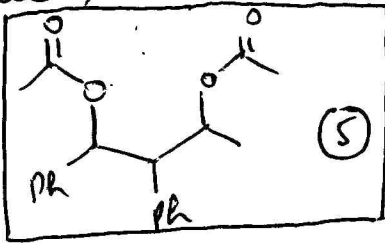
$$* \text{ rdt en } \textcircled{3a} = \frac{n_{\textcircled{3a}} \text{ obtenue}}{n_{\textcircled{3a}} \text{ théorique}} = \frac{m_{\textcircled{3a}} / M_{\textcircled{3a}}}{n_{\textcircled{2}}}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\text{ rdt en } \textcircled{3a} = \frac{1,32 / 242}{8,32 \cdot 10^{-3}} = 65,6 \%}$$

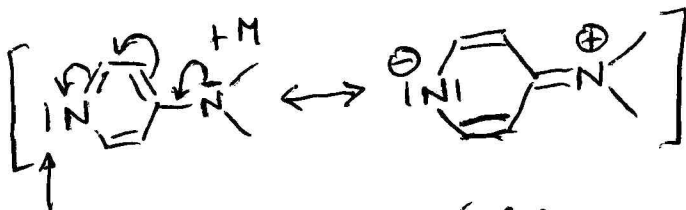
$$\text{de même : } \boxed{\text{ rdt en } \textcircled{3b} = 22,4 \%}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{ rdt total en } \textcircled{3a} + \textcircled{3b} = 88 \%}$$

Q9) On forme 2 fonctions ester en faisant réagir 2 éq. d'anhydride éthanoïque sur les diols ③a et ③b. à l'aide :

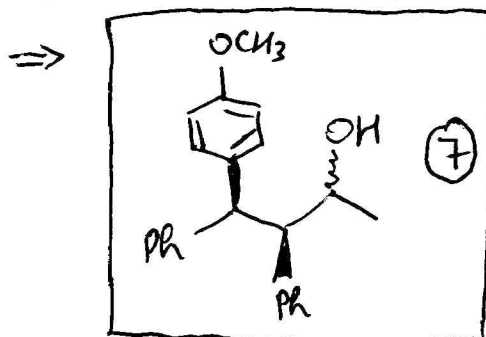


Q10)

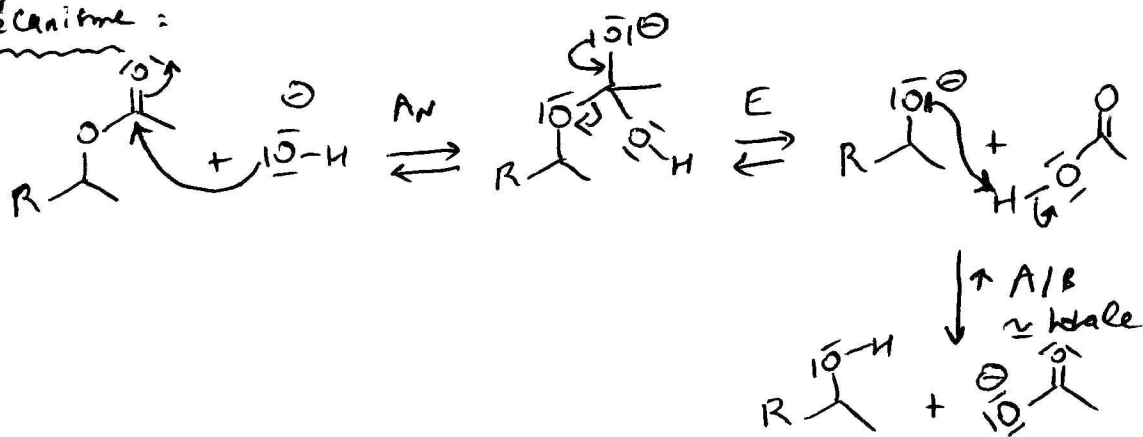


donc de N : site nucléophile, car cet azote est enrichi en \bar{e} par effet +M de CH_3

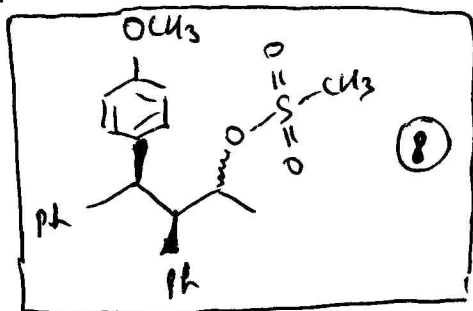
Q11) * Saponification de la fonction ester de ⑥



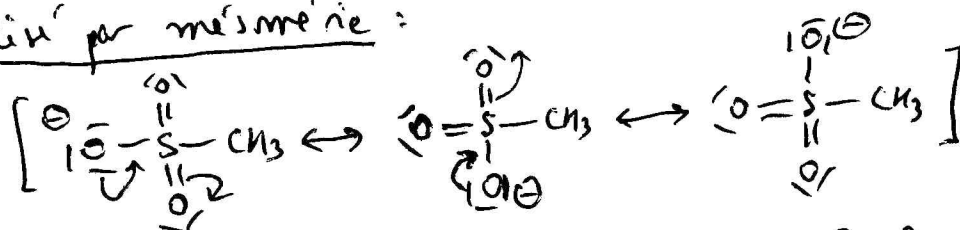
* mécanisme :



Q12) * On forme l'ester d'acide sulfurique :

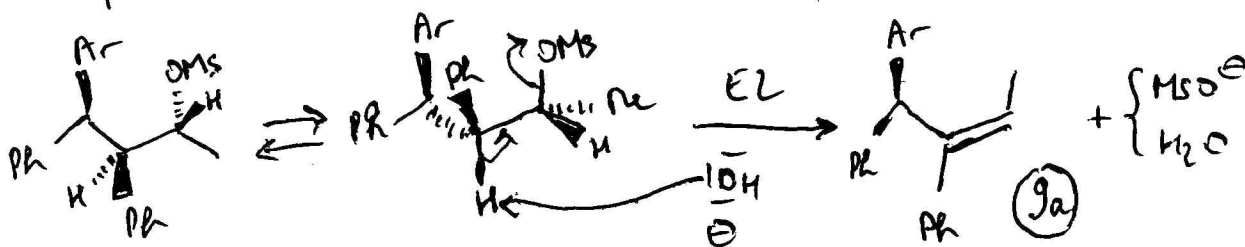


* ⑦ → ⑧ permet d'activer l'électrophilie du carbone de l'alcool ⑦ en formant un bon groupe partant MSO^- stabilisé par mésonérie :

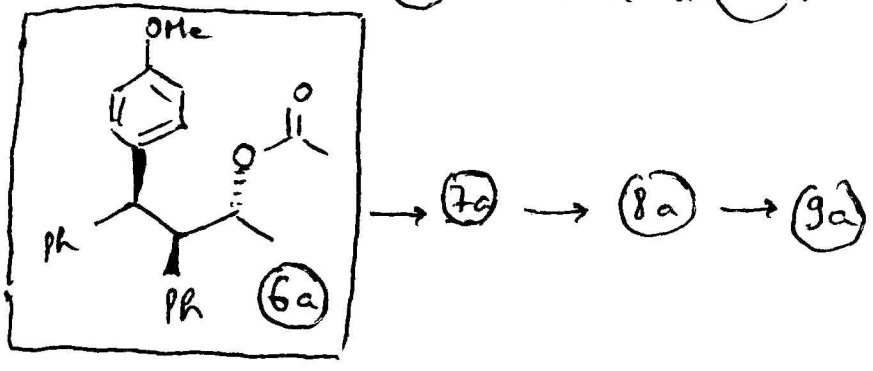


* Et_3N est une base faible qui permet d'éviter la formation de $HCl(g)$, toxique et corrosif.

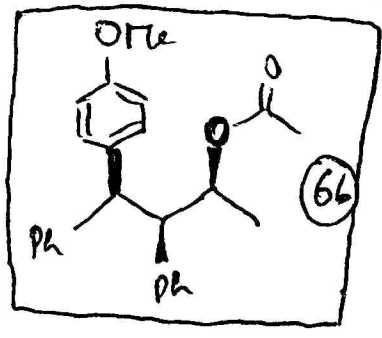
Q13) * L'étape ⑧ → ⑨ est une élimination $E2$ (base forte $NaOH$ et on chauffe), stéréospécifique. Par exemple, pour 1 des diastéréoisomères de ⑧, on avait :



* d'où le stéréoisomère (6a) conduisant à (9a):

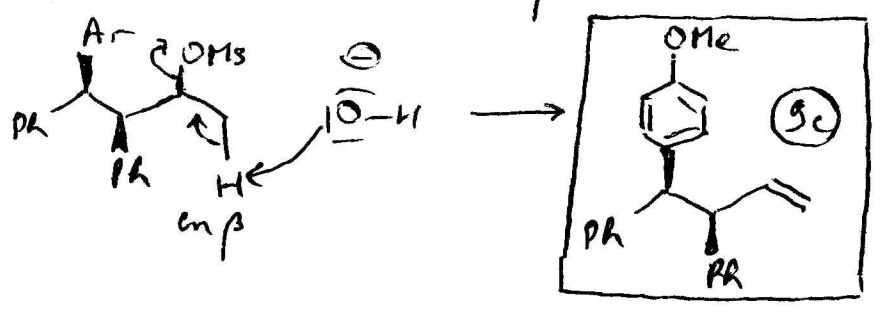


* puis (6b) conduisant à (9b):



diastéréoisomère de (6a) qui conduit au diastéréoisomère de (9a) car la E2 est stéréospécifique.

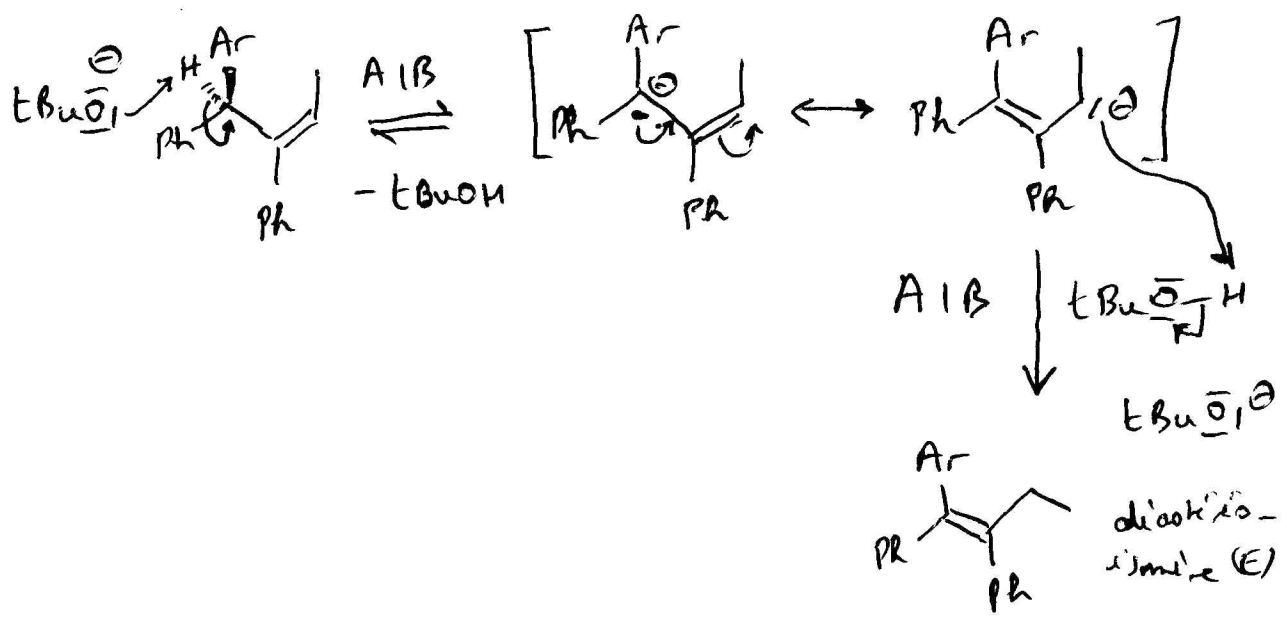
Q.14) * (8) possède un autre H en β :



* Si on part de (6a), on obtient majoritairement (9a), qui est + stable que (9c), car stabilisé par mésomérie (alcène conjugué à Ph) => (9a) major sous contrôle thermodynamique (règle de Saytzev)

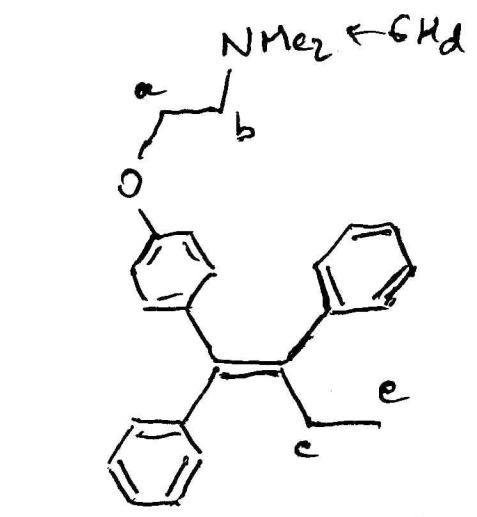
* Si on part de (6b), ce sera (9b) qui sera majoritaire.

Q15) * Mécanisme :



* Le diastéréoisomère (1S) de configuration (Z) est obtenu avec un rendement proche de 50% car le stéréoisomère (E) peut aussi être obtenu en quantité importante/comparable.

Q16)

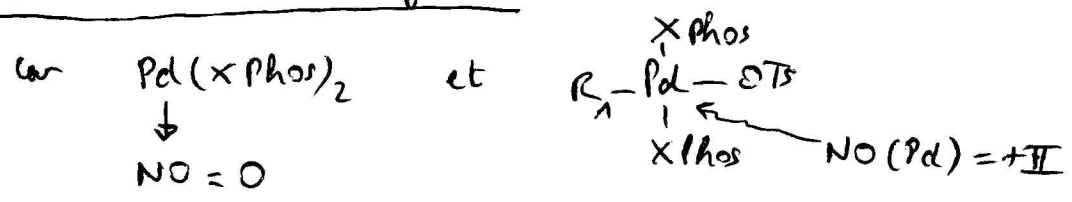


en accord avec la structure !

δ (ppm)	attribution + intégration	couplage
3,87	2 H _a	t, couplé à 2 H _b
2,60	2 H _b	t, couplé à 2 H _a
2,38	2 H _c	q, couplé à 3 H _e
2,23	6 H _d	Δ , non couplé
0,85	3 H _e	t, couplé à 2 H _c

Q17) Le butan-1-ol, en s'oxydant en butanal, permet de réduire le précurseur $PdCl_2(XPhos)_2$ en complexe catalyseur véritable $Pd(XPhos)_2$.

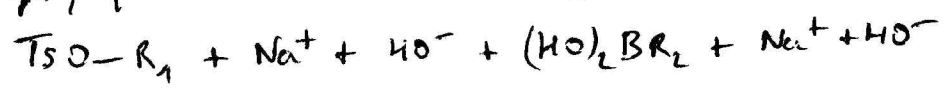
Q18) * étape 1: addition oxydante



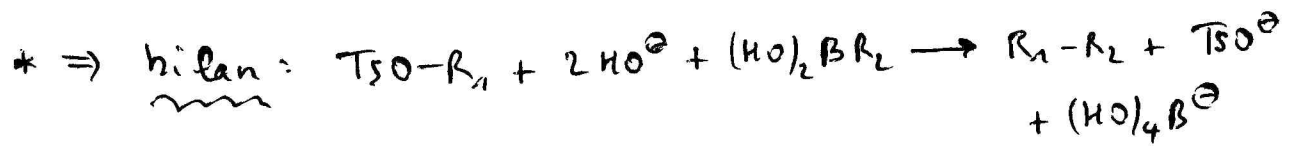
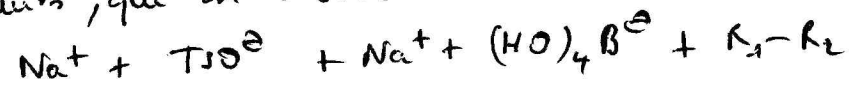
* étape 2: substitution de ligand (OTs par HO^-)

* étape 4: élimination réductrice (Pd passe de degré d'oxydation $+ \text{II}$ à 0).

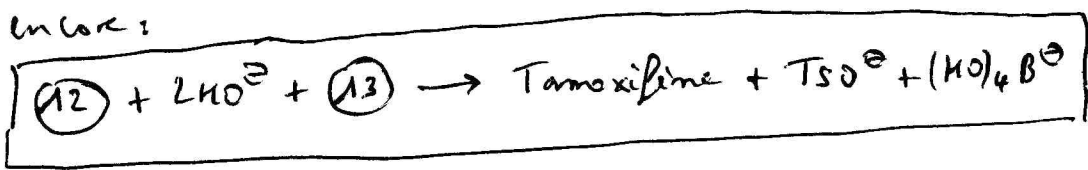
Q19) * réactifs, qui entrent dans le cycle:



* produits, qui en sortent:



ou encore:



Q20) * 37°C et $\text{pH} = 6$ sont respectivement la température et environ le pH dans le corps humain \Rightarrow on réalise donc les études de ce médicament Tamoxifène dans les conditions biologiques.

* En absence de cyclodextrine, le Tamoxifène est très peu soluble dans l'eau car il est fortement hydrophobe. En présence de HBenBCD, le Tamoxifène est encapsulé à l'intérieur du cylindre, ce qui le masque vis-à-vis de l'eau, et les liaisons hydrogène entre les 7 fonctions alcools extérieures de HBenBCD et l'eau rendent l'ensemble de l'édifice soluble dans l'eau ("complexe Tamoxifène-HBenBCD).

Q21) * étude des conditions T: HBemBCD = 1:7,1:

le pourcentage de dissolution augmente en fonction des temps, jusqu'à se stabiliser à une valeur d'environ 65% au bout d'environ 150 minutes \Rightarrow on a atteint la solubilité.

$$\Rightarrow s_T = \frac{n_{T \text{ dissous}}}{V} = \frac{x_{T \text{ dissous}} n_T}{V} = \frac{x_{T \text{ dissous}} n_T}{V \cdot M_T}$$

A.N: $s_T = \frac{0,65 \times 472 \cdot 10^{-3}}{14 \cdot 10^{-3} \cdot 564} = 0,0364 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
(ou $20,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

* De même pour les autres conditions:

rapport T: HBemBCD	% de dissolution	s_T (mol.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)
1: 7,1	65%	0,0364	20,5
1: 3,5	55%	0,0308	17,4
1: 2,4	40%	0,0224	12,6

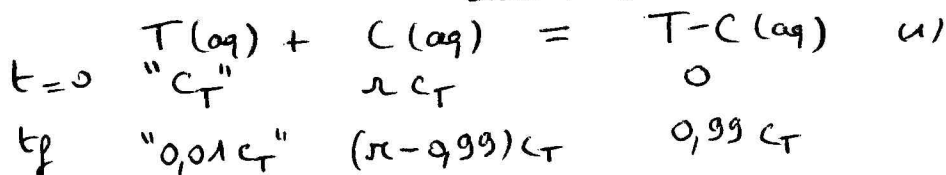
* Commentaire: la solubilité de tamoxifène T augmente lorsque l'on ajoute HBemBCD, ce qui est normal puisque la formation du complexe T-HBemBCD déplace l'équilibre de dissolution de tamoxifène ($T(s) \rightleftharpoons T(aq)$) dans le sens direct.

Q22) On a $[T] = [T-C]$ pour $p_C = 3,0$ (cf. diagramme)

$$\Rightarrow K_1^0 = Q_{1,eq} = \frac{[T-C]}{[T][C]} = \frac{1}{[C]} = 10^3$$

Q23) * On a: $\alpha = \frac{n_{\text{capturé } i}}{n_{T i}} = \frac{[\text{capturé } i]}{[T]_i}$ (si T initialement entièrement dissous)

\Rightarrow tableau d'avancement (hyp: T-C(aq) = "tamoxifène assimilable")



à l'équilibre: $K_1^0 = Q_{1,eq} = \left(\frac{[T-C]}{[T][C]} \right)_{eq} = \frac{0,99 C_T}{0,01 (\alpha - 0,99) C_T^2}$

$$d'au : K_1^0 = \frac{99}{(1-0,99) C_T} \Rightarrow \boxed{\alpha = 0,99 + \frac{99}{K_1^0 C_T} = 99,99} \quad 9/$$

* remarque : l'hypothèse est trop simplificatrice en réalité, puisque "T assimilable" correspond à T(aq) libre et T-C(aq).

Donc, en réalité, lorsque 99% de T est dissous, on peut dire que :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_T = [T(aq)] + [T-C(aq)] \\ [T(aq)] = S_T \text{ libre} \end{array} \right. \quad (\text{solution saturée})$$

→ or figure 8 ⇒ pourcentage de dissolution de T ≈ 1% en absence d'encapsulation ⇒ d'après Q21) :

$$S_{T \text{ libre}} = \frac{0,01 \cdot 442}{14 \cdot 564} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{à } 37^\circ\text{C}$$

on suppose 1 valeur identique à 298 K.

$$\Rightarrow \boxed{[T-C(aq)] = C_T - S_{T \text{ libre}} = 4,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

→ d'autre part, on veut que 99% de T soit dissous

$$\Rightarrow n_{T(aq)} + n_{T-C(aq)} = 0,99 n_{T \text{ initial}}$$

$$\text{et on sait que : } K_1^0 = Q_{1, \text{eq}} = \frac{[TC]}{[C][T]}$$

$$\Rightarrow \boxed{[C]_{\text{restant}} = \frac{[TC]}{K_1^0 [T]} = 7,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

→ conclusion :

$$m_{C_i} = ([C]_{\text{restant}} + [T-C(aq)]) \cdot V_{\text{solution}}$$

$$m_{T_i} = \frac{n_{T(aq)} + n_{T-C(aq)}}{0,99} = \frac{C_T \cdot V_{\text{solution}}}{0,99}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{m_{C_i}}{m_{T_i}} = \frac{[C]_{\text{restant}} + [TC]}{C_T / 0,99}}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\alpha = \frac{7,86 \cdot 10^{-4} + 4,40 \cdot 10^{-4}}{10^{-3} / 0,99} = 1,2}$$

$$\text{Q24) * On a : } K_1^0 = Q_{1, \text{eq}} = \left(\frac{[T-C]}{[T][C]} \right) \text{ eq}$$

$$\Rightarrow \frac{n_{T-C(aq)}}{n_{T(aq)}} = \frac{[T-C]}{[T]} = [C] \cdot K_1^0$$

or la fraction molaire de T libre vaut:

$$x_T = \frac{n_T}{n_T + n_{TC}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{TC}}{n_T}} = \frac{1}{1 + [C] \cdot K_1^0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\% \text{ T libre} = 100 \times x_T = \frac{100}{1 + 10^{-pC - pK_1^0}}}$$

* fonctions Python:

def f(pC, pK):

denominator = 1 + 10**(-pC - pK)

return 100/denominator

def g(pC, pK):

return 100 - f(pC, pK) # on utilise f précédent

Q25) On a: $A_0 = \epsilon_S l [S]_0 + \epsilon_{ACD} l [ACD]_0$ d'après Beer-Lambert

$$\text{et } A = \epsilon_S l [S] + \epsilon_{ACD} l [ACD] + \epsilon_{S-ACD} l [S-ACD]$$

$$\Rightarrow \Delta A = A - A_0 = \epsilon_S l ([S] - [S]_0) + \epsilon_{ACD} l ([ACD] - [ACD]_0) + \epsilon_{S-ACD} l [S-ACD]$$

or { longue exⁿ de ACD $\Rightarrow [ACD] \approx [ACD]_0$

$$[S]_0 = [S] + [S-ACD] \Rightarrow [S] - [S]_0 = -[S-ACD]$$

$$\text{d'où: } \Delta A \approx -\epsilon_S l [S-ACD] + 0 + \epsilon_{S-ACD} l [S-ACD]$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta A = (\epsilon_{S-ACD} - \epsilon_S) l [S-ACD] = \Delta \epsilon \cdot l \cdot [S-ACD]}$$

$$\text{avec } \boxed{\Delta \epsilon = \epsilon_{S-ACD} - \epsilon_S}$$

$$Q26) \text{ A l'équilibre } K_2^0 = Q_2, \text{éq} = \left(\frac{[S-ACD] c^0}{[S] [ACD]} \right)_{\text{éq}} \approx \frac{[S-ACD] c^0}{[S] [ACD]_0}$$

$$\text{or } [S] = [S]_0 - [S-ACD] \text{ (conservation de S)}$$

$$\Rightarrow K_2^0 ([S]_0 - [S-ACD]) [ACD]_0 \approx [S-ACD] c^0$$

$$\Rightarrow \boxed{[S-ACD] \approx \frac{K_2^0 [S]_0 [ACD]_0}{c^0 + K_2^0 [ACD]_0}} \quad \text{CQFD}$$

$$Q27) \frac{[ACD]_0}{\Delta A} = \frac{[ACD]_0}{\Delta \epsilon \cdot l [S-ACD]} \stackrel{\text{d'après Q26}}{=} \frac{[ACD]_0}{\Delta \epsilon \cdot l} \times \left[\frac{c^0 + K_2^0 [ACD]_0}{K_2^0 [ACD]_0 [S]_0} \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[ACD]_0}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon \cdot l \cdot [S]_0} \times \left(\frac{c^0}{K_2^0} + [ACD]_0 \right)}$$

conclusion : $\frac{[ACD]_0}{\Delta A} = f([ACD]_0)$ est une droite de
 pente $a = \frac{1}{\Delta \epsilon \cdot l [S]_0}$ et d'ordonnée à l'origine $b = a \cdot \frac{c^0}{K_2^0}$

$$\Rightarrow \boxed{K_2^0 = \frac{a}{b} \cdot c^0 = \frac{\text{pente}}{\text{ordonnée origine}} \cdot c^0}$$

Q28) * Les écarts normalisés (z-score) sont tous inférieurs à 2 en valeur absolue \Rightarrow le modèle linéaire est cohérent avec les valeurs expérimentales puisque les valeurs théoriques sont toutes dans l'intervalle d'incertitudes avec 1 niveau de confiance de 95%.

$$* \boxed{K_2^0 = \frac{\text{pente}}{\text{ordonnée}} \times c^0 = \frac{-22,929}{-0,008382} = 2740}$$

$$Q29) * \text{Van't Hoff} \Rightarrow \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_3}^{K_4} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_4}{K_3} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{T_4} + \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^0 = \frac{RT_3 T_4 \ln \frac{K_4}{K_3}}{T_4 - T_3}}$$

$$\text{A.N.} : \boxed{\Delta_r H^0 = -112000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$* \left. \begin{array}{l} \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ \text{et } \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = \frac{\Delta_r H^0 + RT \ln K^0}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T} + R \ln K^0}$$

A.N. : pour T_3 : $\Delta_r S^0 = -50,5$
 pour T_4 : $\Delta_r S^0 = -44,5$

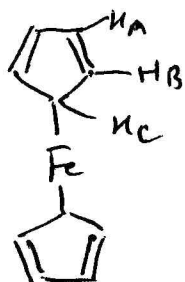
$$\Rightarrow \text{A.N.} : \text{on prend la moyenne } \boxed{\Delta_r S^0 = -47,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

* $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique, cohérent avec le fait que K° diminue si T augmente.

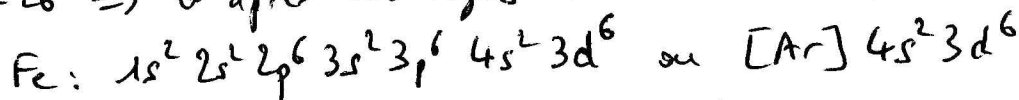
* $\Delta_r S^\circ < 0$, normal car la réaction crée de l'ordre (n_{tot} diminue dans le sens direct), donc l'entropie diminue dans le sens direct.

Q30) * La structure initialement proposée est symétrique par rapport au métal \Rightarrow on attendrait 1 moment dipolaire nul, contraire à l'expérience.

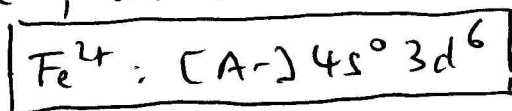
* Cependant, cette structure présente 3 familles de protons (H_A , H_B et H_C) et le spectre de RMN devrait présenter 3 signaux distincts, ce qui n'est pas cohérent avec l'expérience.



Q31) $Z_{Fe} = 26 \Rightarrow$ d'après les règles de Klechkovski, Pauli et Hund:



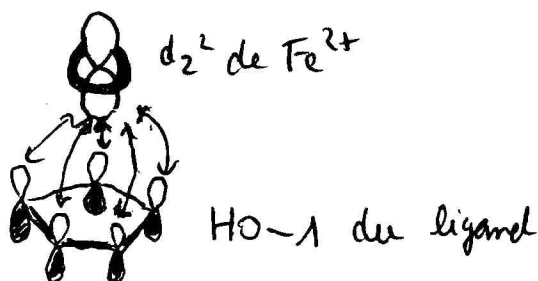
• Pour Fe^{2+} , on a enlevé les 2e 4s (les plus externes):



Q32) * La combinaison la \oplus évidente est celle impliquant l'OA d_{z^2} de Fe^{2+} et la $HO-1$ du ligand $(\eta^5 C_5H_5^-)$. Le ligand

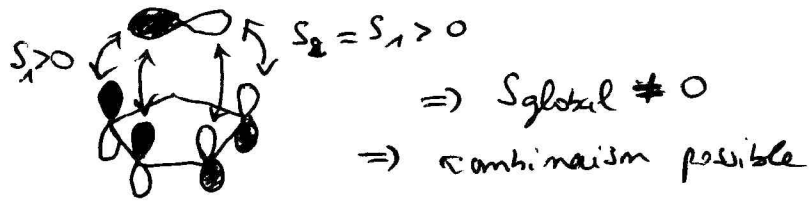
$(\eta^5 C_5H_5^-)$ est bien σ -donneur car sa $HO-1$ est occupée par 2e qui seront mis en commun avec Fe^{2+} et la combinaison est de symétrie axiale σ :

$S_{global} > 0$ ici




* il existe évidemment d'autres combinaisons possibles...

Q33) * la HO E1a du ligand peut se combiner avec l'OA 4py de Fe²⁺:



* la HO E1b peut se combiner à l'OA 4px de Fe²⁺ de manière analogue.

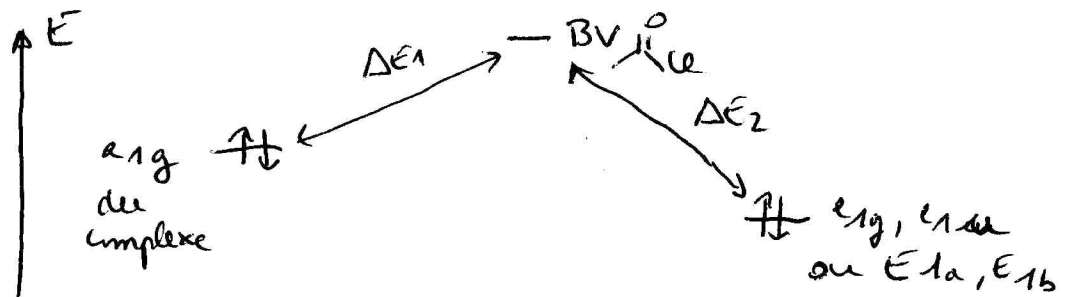
Q34) * Fe²⁺ apporte 6 e⁻ de valence
 apporte 6 e⁻ de valence } $\Rightarrow 6 + 2 \times 6 = 18$ e⁻ de valence pour le complexe.



\Rightarrow configuration du complexe:

2	2	4	4	4	2
a _{1g}	a _{2u}	e _{1g}	e _{2u}	e _g	a _{1g}

* Sous contrôle orbitalaire, le ferrocène se combine avec sa HO a_{1g} car il s'agit du nucléophile.

D'autre part, si l'acylation avait lieu uniquement sur le cycle C₆H₅[⊖] (ligand libre, non complexé), le cycle aromatique C₆H₅[⊖] se combinerait avec sa HO E1a ou E1b. Or, les énergies des HO du ligand C₆H₅[⊖] sont analogues à celles des HO e_{1g} et e_{2u} du fragment (C₆H₅[⊖])₂.
 Ce qui conduit à la situation suivante:



$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} < 1 \Rightarrow a_{1g}$ se combine mieux avec le BV de  \Rightarrow état de transition ⊕ stabilisé \Rightarrow la réaction entre le complexe Fe(C₆H₅)₂ et  est ⊕ rapide.

\Rightarrow le modèle quantique permet d'interpréter la réactivité!

Q35) * On peut appliquer l'A.E.Q.S à l'intermédiaire réactionnel ES car il possède une durée de vie très courte (intermédiaire réactionnel haut en énergie, forme lentement et réagissant rapidement): $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \Rightarrow v_1 \approx v_{-1} + v_2$

$$\Rightarrow k_1 [S] [E] \approx k_{-1} [ES] + k_2 [ES]$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]}} \quad \text{C.Q.F.D}$$

* De même pour l'intermédiaire ET:

$$\frac{d[ET]}{dt} \approx 0 = v_3 - v_{-3} - v_4 \Rightarrow \boxed{\frac{[E]}{[ET]} = \frac{k_{-3} + k_4}{k_3 [T]}}$$

Q36) Conservation du récepteur à oestrogène E:

$$\boxed{[E]_0 = [E] + [ES] + [ET]}$$

$$Q37) * v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2 [ES]$$

$$* \text{ or } Q35) \Rightarrow \boxed{[E] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]} [ES]} \quad (*)$$

$$\text{et } \boxed{[ET] = \frac{k_3 [T]}{k_{-3} + k_4} [E] = \frac{k_3 [T]}{k_{-3} + k_4} \times \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]} [ES]} \quad (**)$$

* on injecte les expressions (*) et (**) dans la conservation

$$\text{du récepteur } \Rightarrow [E]_0 = [ES] \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]} + 1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]} \times \frac{k_3 [T]}{k_{-3} + k_4} \right)$$

$$\Rightarrow [E]_0 = [ES] \left(\frac{(k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_4 + k_3 [T]) + k_1 [S] \cdot (k_{-3} + k_4)}{k_1 [S] (k_{-3} + k_4)} \right)$$

$$\text{d'où : } v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0 k_1 [S] (k_{-3} + k_4)}{k_1 [S] (k_{-3} + k_4) + (k_{-1} + k_2)(k_{-3} + k_4 + k_3 [T])}$$

ou encore :

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 (k_{-3} + k_4)} (k_{-3} + k_4 + k_3 [T])}$$

Q38) L'expression montre que si $[T]$ augmente, la vitesse de formation de P diminue \Rightarrow le tamoxifène a bien une action inhibitrice.

Q39) * on étudie ici le modèle (i) sans inhibiteur. On a alors :

$$\begin{cases} \frac{d[S]}{dt} = -v_1 + v_{-1} & (1) \\ \frac{d[E]}{dt} = -v_1 + v_{-1} + v_2 & (2) \\ \frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 & (3) \\ \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2 [ES] & (4) \end{cases}$$

* remarque : l'énigme suppose qu'une ligne de code (utilisant les équations (1), (2) et (3)) permet de mettre à jour la liste ES des concentrations $[ES]$ nécessaires pour appliquer la récurrence d'Euler à P.

* proposition de code :

$n = \text{int}(\text{duree} / h)$ # nbre d'itérations.

$t = [0]$

$S = [s_0]$; $E = [e_0]$; $ES = [0]$; $P = [0]$

for k in range(n):

... # ligne qui met à jour ES

$P_{\text{-suivant}} = P[k] + h * k_2 * ES[k]$ # Euler

$P.$ append($P_{\text{-suivant}}$) # ajout de $[P]$ à t_{k+1}

$t.$ append($t[k] + h$) # ajout de t_{k+1}

* ou avec une boucle while :

while $t[-1] < \text{duree}$:

... # ligne mettant à jour ES

$P_{\text{-suivant}} = P[-1] + h * k_2 * \underline{\underline{ES[-2]}}$ # Euler

$P.$ append($P_{\text{-suivant}}$)

$t.$ append($t[-1] + h$)

Q40)

domaine	nbre de phases	espèces physico-chimiques
(I)	2	• $H_2O(liq1)$ • $E(liq2)$
(II)	2	• $H_2O(liq1)$ • $H_2O(g) + E(g)$
(III)	2	• $E(liq2)$ • $H_2O(g) + E(g)$
(IV)	1	$H_2O(g) + E(g)$

Q41) Le distillat correspond à l'hétéroazéotrope H, constitué de deux phases liquides $H_2O(liq1)$ et $E(liq2)$. L'aspect laiteux est dû à une émulsion des 2 phases liquides.

Q42) * on cherche d'abord la quantité d'eau présente dans le distillat (hétéroazéotrope H) en supposant que tout l'eugénol a été distillé : $\frac{m_{eau\ distillat}}{m_{E\ distillat}} = \frac{1-x_H}{x_H}$

$$\Rightarrow m_{eau\ distillat} = \frac{1-x_H}{x_H} \times \frac{m_{E\ tot}}{M_E} = \frac{1-x_H}{x_H} \times \frac{0,15\ mol}{M_E}$$

$$A.N : m_{eau\ distillat} = \frac{1-0,002}{0,002} \times \frac{0,15 \times 12}{162} = 5,54\ mol$$

* d'où : $m_{eau\ mini} = 2 m_{eau\ distillat} = 2 m_{eau, dist} \cdot M_{H_2O}$
en considérant que l'on ne veut pas distiller plus de la moitié de l'eau initialement introduite :

$$m_{eau\ mini} = 199,6\ g$$

$$\Rightarrow V_{eau, mini} = \frac{m_{eau, mini}}{\rho_{eau(l)}} = 199,6\ mL$$

Q43) * On trace la courbe d'étalonnage $\frac{A_E}{A_B} = f(m_{eugénol})$ pour les 5 échantillons. On trouve, par régression linéaire :

$$\frac{A_E}{A_B} = 0,00961 m_{eugénol} - 0,103 \quad (r = 0,9994)$$

