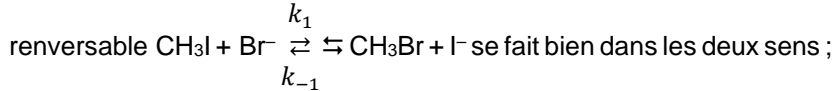


Partie 1 :

1. D'après le titre de cet exercice, il faut considérer que la réaction de substitution nucléophile



renversible  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{Br}$  étant des halogénoalcane nullaires, les deux réactions sont des  $\text{S}_\text{N}2$  et  $v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{I}][\text{Br}^-]$  et  $v_{-1} = k_{-1}[\text{CH}_3\text{Br}][\text{I}^-]$ ;  $\forall t$ , on a :  $[\text{Br}^-] = [\text{CH}_3\text{I}]$  et  $[\text{I}^-] = [\text{CH}_3\text{Br}]$ .

• En début de réaction, on peut considérer que  $v_{-1} \ll v_1$  d'où  $-d[\text{CH}_3\text{I}]/dt = v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{I}]^2$   
 $\Rightarrow 1/[\text{CH}_3\text{I}] = 1/[\text{CH}_3\text{I}]_0 + k_1 t$ ; on en déduit :  **$k_1 = 50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$** .

• En fin de réaction, l'équilibre est atteint :  $1/[\text{CH}_3\text{I}]_\infty = 1/[\text{CH}_3\text{I}]_\text{eq} = 950 \text{ L.mol}^{-1}$   
 soit  $[\text{CH}_3\text{I}]_\text{eq} = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{Br}]_\text{eq} = [\text{CH}_3\text{I}]_0 - [\text{CH}_3\text{I}]_\text{eq} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Comme  $v_1 = v_{-1}$ ,  $k_1[\text{CH}_3\text{I}]_\text{eq}^2 = k_{-1}[\text{CH}_3\text{Br}]_\text{eq}^2$  d'où  **$k_{-1} = 14,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$** .

La constante d'équilibre se déduit encore de l'égalité  $v_1 = v_{-1}$  :

**$K^\circ = [\text{CH}_3\text{Br}]_\text{eq}^2 / [\text{CH}_3\text{I}]_\text{eq}^2 = k_1 / k_{-1} = 50 / 14,5 = 3,4$** .

• Dans l'état transitoire, il faudrait résoudre l'équation différentielle :  
 $-d[\text{CH}_3\text{I}]/dt = v_1 - v_{-1} = k_1[\text{CH}_3\text{I}][\text{Br}^-] - k_{-1}[\text{CH}_3\text{Br}][\text{I}^-] = k_1[\text{CH}_3\text{I}]^2 - k_{-1}([\text{CH}_3\text{I}]_0 - [\text{CH}_3\text{I}])^2$ .  
 Mais cette étude n'apporte pas d'information complémentaire.

2.  $\text{N}_3^-$  :  $N_v = 5 \times 3 + 1 = 16 \Rightarrow 8$  doublets à placer :  **$|\underline{\text{N}} \cdot = \text{N}^+ = \underline{\text{N}}|$**  (cf. DS1 corr)

(a)  **$\text{RBr} + \text{N}_3^- \rightarrow \text{RN}_3 + \text{Br}^-$** .

3. L'ion azoture est en large excès et est donc dans des condition de dégénérescence de l'ordre et on peut écrire  **$v = k_\text{app}[\text{RBr}]^a$**  avec  **$k_\text{app} = k[\text{N}_3^-]^b$**  (ne pas oublier le 0 dans  $[\text{N}_3^-]_0$ )

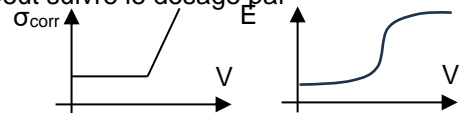
4. L'acide sulfurique transforme  $\text{N}_3^-$  en  $\text{HN}_3$  ce qui a pour effet de stopper la réaction.

5. On dose les  $\text{Br}^-$  formés selon  $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}(s)$  (b) ; on peut suivre le dosage par

• Conductimétrie :  $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}(s)$  |  $\text{NO}_3^-$  |  $\text{H}^+$  |  $\text{SO}_4^{2-}$

Avant équivalence  $\text{Br}^- \searrow$  et  $\text{NO}_3^- \nearrow \Rightarrow$  la conductivité n'évolue pas

Après équivalence  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NO}_3^- \nearrow \Rightarrow$  la conductivité augmente



• potentiométrie : électrode d'Ag (mesure) et ECS protégée par une allonge à  $\text{KNO}_3$  (référence).

Si on introduit  $\text{HCl}$  cad  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , **la réaction de titrage ne serait plus unique puisque  $\text{Cl}^-$  précipiterait en même temps que  $\text{Br}^-$**  ( $\Delta pK_s < 4$ ) :  $\text{AgCl}$  et  $\text{AgBr}$  sont des sels peu solubles.

A l'inverse  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est un sel beaucoup plus soluble, on peut donc penser que  $\text{SO}_4^{2-}$  ne précipiterait pas.

6.  **$\text{RBr} + \text{N}_3^- \rightarrow \text{RN}_3 + \text{Br}^-$** . (a)

EI	$n_0$	$CV_0$	0	0
EC	$n_0 - \xi$	$\approx CV_0$	$\xi$	$\xi$
EF	$\varepsilon$	$\approx CV_0$	$n_0$	$n_0$

Or à chaque instant on ne titre que  $V_1$  mL sur les  $V_0$ , donc  **$\xi = C_\text{ag} \times V \times V_0 / V_1$**

Rmq : on retrouve bien  $\xi_F = C_\text{ag} \times V_F \times V_0 / V_1 = n_0 = 1.00 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3} \times 100 / 10 = 2.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

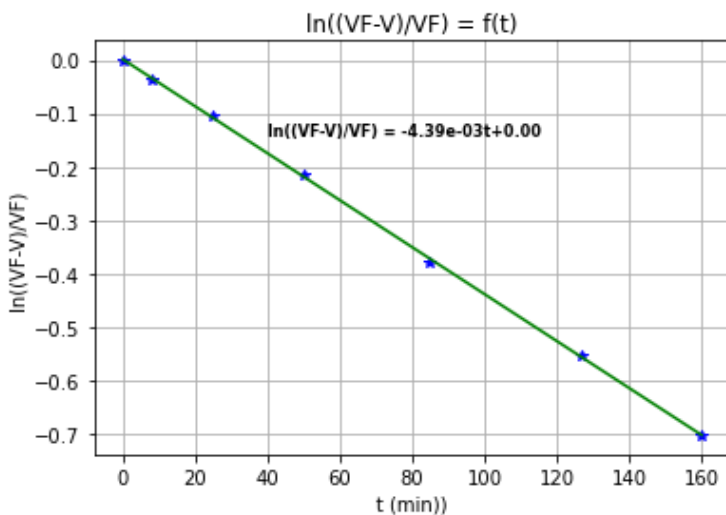
Donc  $[\text{RBr}] = (n_0 - \xi) / V_0 = n_0 / V_0 - C_\text{ag} \times V / V_1 = C_\text{ag} \times (V_F - V) / V_1 = [\text{RBr}]$

Les  $\text{S}_\text{N}$  sont habituellement d'ordre 1 par rapport au RX, on essaye donc  $a = 1$ .

Si  $a = 1$ , alors  $-\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = k_\text{app}[\text{RBr}] \Rightarrow \ln[\text{RBr}] = \ln[\text{RBr}]_0 - k_\text{app}t$

Soit  $\ln C_\text{Ag} \frac{V_F - V}{V_1} = \ln C_\text{Ag} \frac{V_F}{V_1} - k_\text{app}t$  ou encore  $\ln \frac{V_F - V}{V_F} = -k_\text{app}t$

On trace donc  $\ln \frac{V_F - V}{V_F} = f(t)$

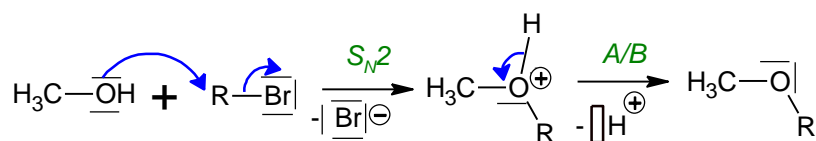


## DS3 correction

On en déduit que  $a=1$  car on a bien une droite et  $k_{app}=4.39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 7.32 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

7. RBr réagit même en l'absence de  $N_3^-$  car il y a un autre nucléophile dans le système, c'est le méthanol qui réagit selon l'équation :  $RBr + MeOH \rightarrow MeOR + Br^- + H^+$ .(c)

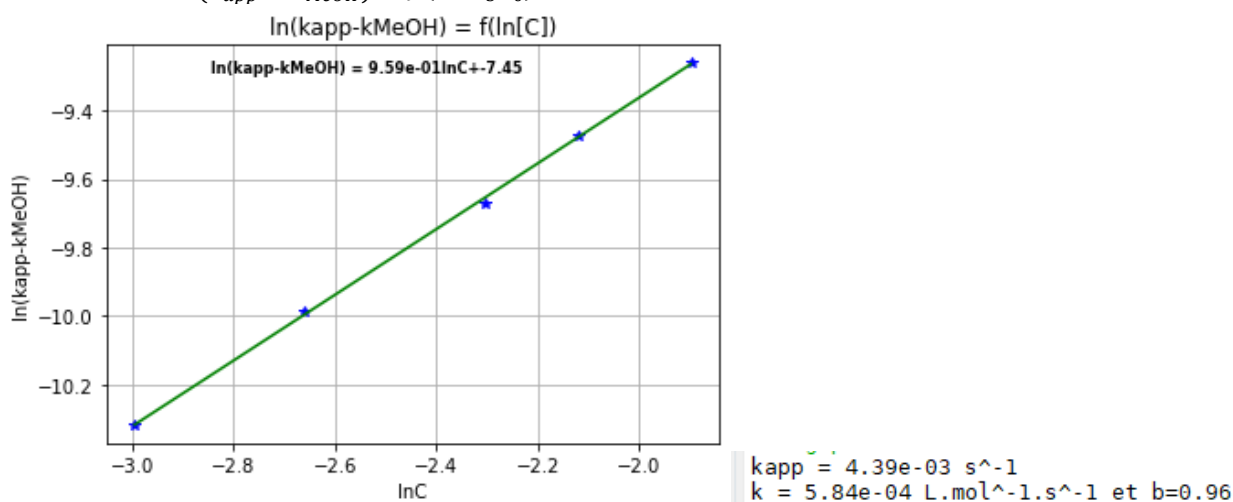
Méca :



8. On a alors  $k_{app} = k[N_3^-]_0^b + k_{MeOH}$  avec  $k_{MeOH} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

9. On utilise la variation de la constante :  $\Rightarrow \ln(k_{app} - k_{MeOH}) = \ln k + b \times \ln[N_3^-]_0$

On trace donc  $\ln(k_{app} - k_{MeOH}) = f(\ln[N_3^-]_0)$



En effet  $b=0.96 \approx 1$  et  $k=\exp(-07.45) = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

10. On a vu dans la réponse 6, que la totalité de RBr avait été consommé, mais il a été consommé par (a) et par (c), or seul le rendement de la réaction (a) nous intéresse puisque (c) est une réaction parasite.

Or la vitesse de formation de  $RN_3$  est :  $\frac{d[RN_3]}{dt} = k[N_3^-]_0[RBr] = (k_{app} - k_{MeOH})[RBr]$  (1)

et la vitesse globale est  $-\frac{d[RBr]}{dt} = (k_{app})[RBr]$  (2),

en intégrant (2), on trouve  $[RBr] = [RBr]_0 \exp(-(k_{app})t)$

En réinjectant dans (1), on trouve que  $\frac{d[RN_3]}{dt} = k_{app}[RBr]_0 \exp(-(k_{app})t)$  (3)

En intégrant (3)  $[RN_3] = \frac{(k_{app} - k_{MeOH})[RBr]_0}{(k_{app})} (1 - \exp(-(k_{app})t))$

Or  $\rho(t) = \frac{[RN_3]}{[RBr]_0} = \frac{(k_{app} - k_{MeOH})}{k_{app}} (1 - \exp(-(k_{app})t))$

Et le rendement à l'équilibre  $\rho_{eq} = \frac{[RN_3]_{eq}}{[RBr]_0} = \frac{k_{app} - k_{MeOH}}{k_{app}} = \frac{7.3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}}{7.3 \cdot 10^{-5}} = 0.86$

Soit un rendement de 86%

11. Pour déterminer  $E_a$  qui est liée à  $k$  et  $T$  par la relation d'Arrhénius :  $k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , ou encore  $\ln k = \ln A + \frac{1}{T} \times \left(-\frac{E_a}{R}\right)$ , on effectue la mesure de  $k$  pour plusieurs  $T$ . Ensuite on trace  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , qui correspondra à une droite d'ordonnée  $\ln A$  et de pente  $-\frac{E_a}{R}$ . On trouve alors  $E_a = -R \times \text{pente}$ .

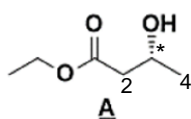
12. Le méthanol est un solvant protique qui solvate bien le nucléophile par liaison hydrogène, le nucléophile accompagné de son cortège de molécules de solvant devient encombré, ce qui diminue son caractère nucléophile. Le DMF est aprotique, le nucléophile est donc meilleur, or la  $S_N2$  est cinétiquement favorisée par la force du nucléophile.  $\Rightarrow E_a(\text{Méthanol}) > E_a(\text{DMF})$

### Partie 2 :

A : BCPST G2E 2023

### Partie 3 : Germicide

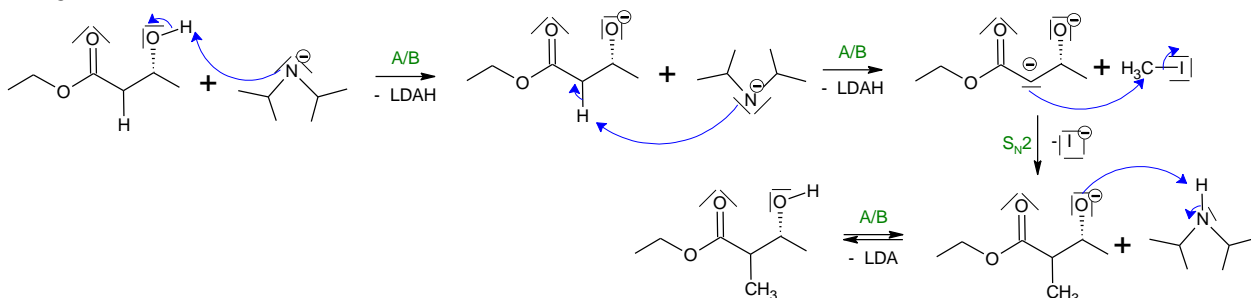
13.



D'après les règles CIP :  $-\text{OH} > -\text{C}_2(\text{C}_3\text{HH}) > -\text{C}_4(\text{HHH}) > -\text{H}$   
Le carbone asymétrique  $C^*$  est (R) (le d est à l'avant)

14. La LDA est un amidure de  $pK_a(NR_2H/NR_2^-) \approx 35$  donc une base très forte et mauvaise nucléophile car très encombrée : elle sert à déprotoner A en  $\alpha$  de C=O. Malheureusement le H de l'alcool est plus acide que celui de l'ester, il faut donc 2 équivalents de LDA, le 1<sup>er</sup> déprotonera l'alcool, le 2<sup>nd</sup> le H en  $\alpha$  du groupe électroattracteur.

15.



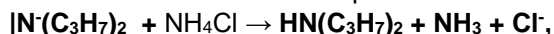
Rmq : Le carbanion formé est stabilisé par effet -M de C=O de l'ester.

L'iodométhane possède un carbone nulnaire (donc le carbocation serait peu stable), ce qui favorise une substitution nucléophile bimoléculaire : S<sub>N</sub>2.

Rmq : Les solvants sont aprotiques et peu polaires ce qui renforce le modèle d'une S<sub>N</sub>2.

16.

a- NH<sub>4</sub>Cl est un acide faible qui va **neutraliser la LDA et protoner le produit final**



Rmq : L'utilisation de HCl permettra de ioniser les amines selon :  $HN(C_3H_7)_2 + HCl \rightarrow H_2N^+(C_3H_7)_2 + Cl^-$ , l'ammonium formé passera en phase aqueuse.

b- L'extraction est de type liquide/liquide : on utilise une ampoule à décanter.

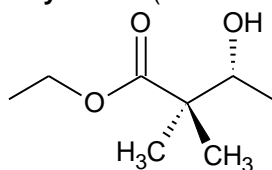
Il vaut mieux faire 3 extractions avec 50mL, plutôt qu'1 extraction avec 150 mL d'éther car cela **améliore le rendement**.

c- MgSO<sub>4</sub> est un agent desséchant, il permet d'éliminer les dernières trace d'eau solubilisées dans la phase organique (séchage de la phase organique)

d- Pour évaporer le solvant, on utilise **un évaporateur rotatif**. Il effectue **une distillation simple sous pression réduite**, en maintenant le ballon sous rotation, ce qui permet :

- De baisser les Teb\* et donc de moins chauffer les composés et d'être plus rapide
- De rendre le fuseau du diagramme binaire plus ventru, ce qui permet de diminuer le nombre de plateaux nécessaires
- D'homogénéiser rapidement l'équilibre thermique grâce à la rotation

e- en fin de synthèse il peut **rester des réactifs A et CH<sub>3</sub>I** (qui était en excès), **le sous-produit de dialkylation** : (car la LDA et CH<sub>3</sub>I sont en excès).



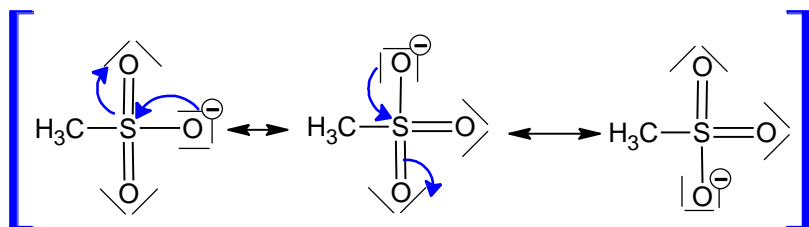
f- R<sub>f</sub> est le rapport frontal, qui correspond au rapport entre h : la longueur parcourue par le composé et H : la longueur parcourue par l'éluant à partir de la ligne des dépôts.

g-  $[\alpha]_D^{20}$  est le **pouvoir rotatoire spécifique** utilisé dans la loi de biot, il est en  $^{\circ}.dm^{-1}.L.mol^{-1}$ , si dans l'expression  $\alpha = [\alpha]_D^{20} \ell C$ ,  $\ell$  est en dm et C en mol.L<sup>-1</sup>.

D correspond à la longueur d'onde d'irradiation ici celle de la **raie D du sodium** et 20 correspond à la température de **20°C**.

17. L'enchaînement des deux étapes 2 et 3 permet **d'inverser la configuration du carbone 3** portant le groupe hydroxyle.

MsO<sup>-</sup> est un bon nucléofuge car très stable par les 2 effets -M des S=O :



L'étape 2 permet de former l'ester sulfonique  $-OMs$  afin d'**activer le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle  $-OH$** . (Rmq : La TEA,  $NEt_3$ , permet de capter le proton libéré et éviter la formation du gaz  $HCl$  toxique.)

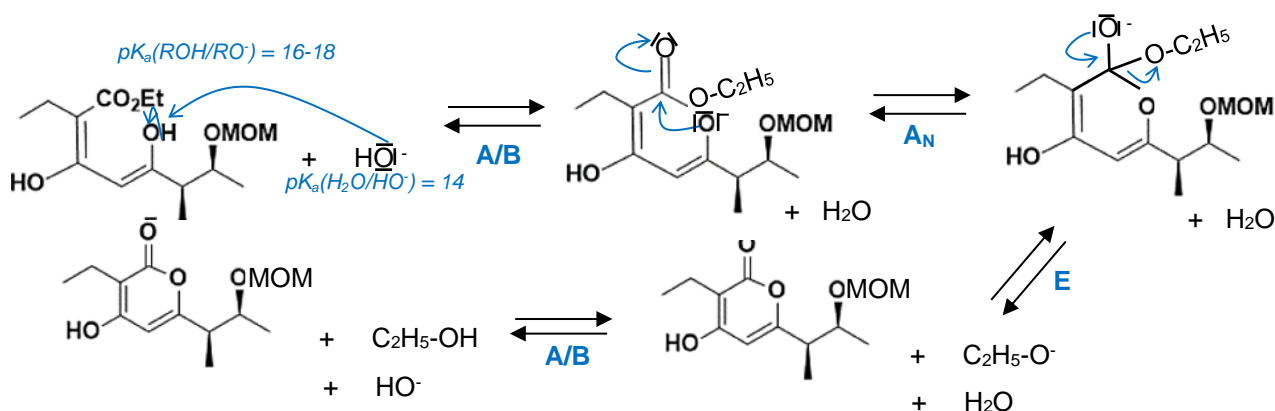
L'étape 3 permet la  $S_N2$  de  $-OMs$  par  $-OH$  :  $S_N2$  avec **inversion de la configuration du carbone**, inversion de Walden. Cette  $S_N2$  est favorisée par un carbocation 2ndaire et surtout le bon caractère nucléophile de l'ion hydroxyde  $HO^-$ .

18. En présence d'hydroxyde de sodium ( $Na^+, HO^-$ ), on peut observer l'hydrolyse basique de l'ester, une **saponification**, qui est une réaction totale. Pour éviter cet écueil, on utilise  $CaCO_3$ .

19. L'étape 5 est une condensation de Claisen :

- formation de l'énolate par déprotonation en  $\alpha$  de la fonction cétone ;
- addition de l'énolate puis élimination de  $C_2H_5O^-$  ( $A_N+E$ ) sur la fonction ester de E.

Rmq : le produit obtenu possède deux formes énol préférentiellement aux formes céto du fait de la stabilisation par conjugaison.

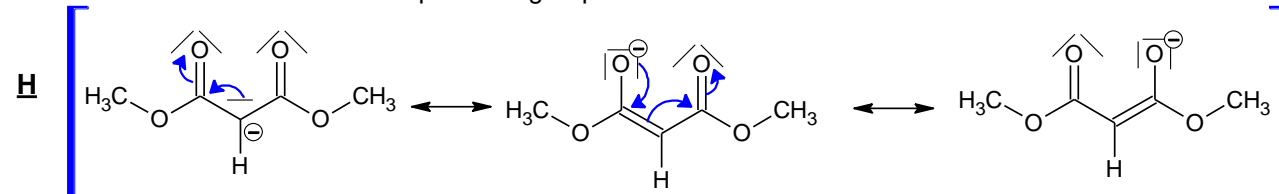


20. L'**étape 4** avec la formation de  $-OMOM$  permet de protéger la fonction alcool.

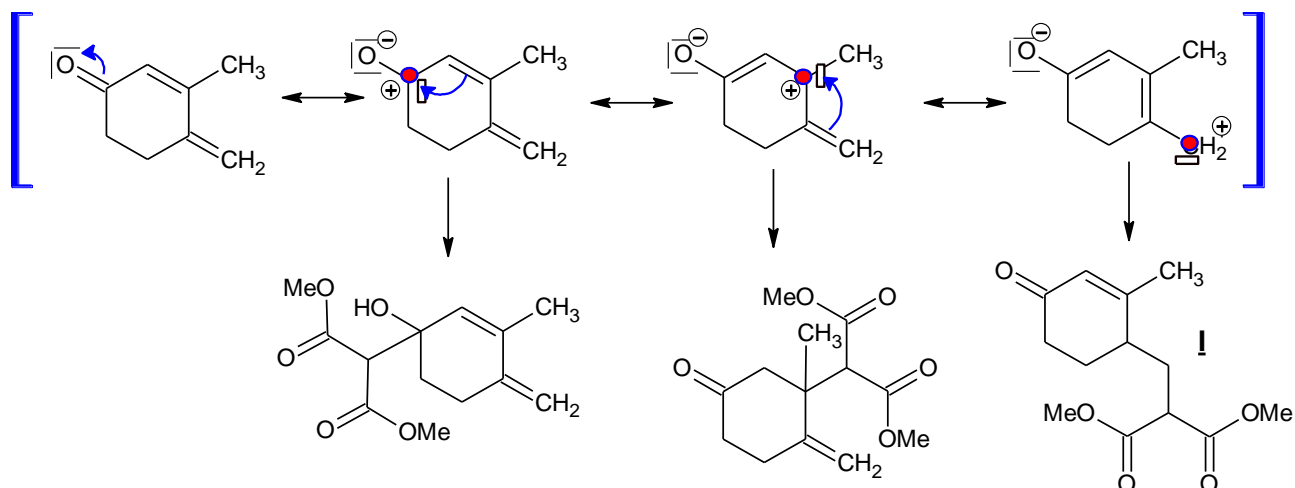
Cela permet **d'éviter une autre transestérification parasite** avec une déprotonation de ce groupe hydroxyle lors de l'action de la base dans l'étape 6.

### B- X PC 2000

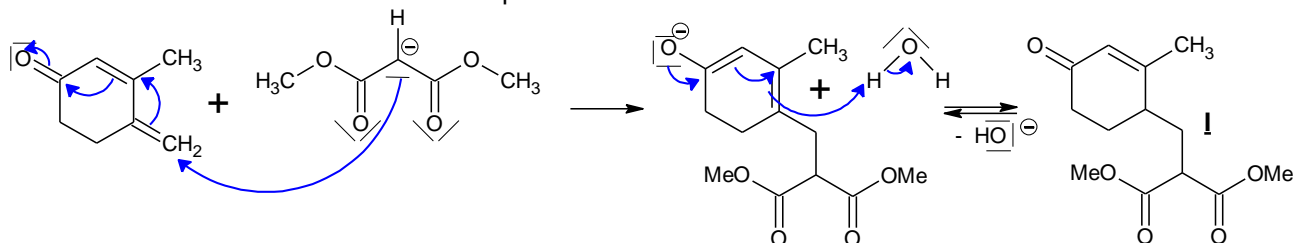
21. Le carbanion est stabilisé par les 2 groupes à effet  $-M$   $C=O$  :



22. On cherche les sites électrophiles de G, on peut les identifier entourés par les formes mésomères :

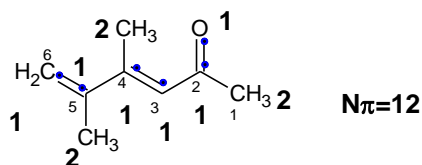


23. La réaction d'addition d'un nucléophile carboné sur une  $\alpha$ -énone est la réaction **de Michael** :



24. Nombre d'électrons  $\pi$  :  $2 \times 3$  (nombre de liaison  $\pi$  visible : 1 e-  $\pi$  par  $C_{\text{éthylénique}}$  et O) +  $2 \times 3$  (nombre de méthyl) = 12

La HO est la n°6 ; la BV est la n° 7.



25. Vis à vis d'un nucléophile, le composé se comporte comme un électrophile, d'après le th. de FUKUI, il faut donc **considérer sa BV**, qui est surtout développée en  $C_6$  (plus fort coefficient en valeur absolue). D'après le principe de recouvrement maximum, c'est **donc sur ce carbone ( $C_6$ )** que l'addition nucléophile a lieu.

26. I est bien le produit majoritaire attendu. La moindre gêne stérique sur cet atome de carbone peut aussi faciliter la formation de ce produit.

**Partie 3 : X PC 2000**

27.  $A = \log(I_0/I)$  loi de Beer – Lambert :  $A = \epsilon \ell c$  (cf.TP 3)

Cette loi n'est valable que si :

- La concentration de l'espèce absorbante est assez faible
- La solution est limpide (pas de particules en suspension qui diffracteraient la lumière)
- La lumière doit être parfaitement monochromatique (puisque  $\epsilon$  dépend de  $\lambda$ )

28.  $\epsilon = A/(\ell c) = 2,0 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$   $A \leq 2 \Rightarrow c \leq c_{\text{max}} = A_{\text{max}}/(\epsilon \ell) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c_{\text{max}}$

On ne peut étudier que des solutions diluées, sinon  $A=f(c)$  n'est plus linéaire.

29. L'absorbance étant une loi additive :  $A = \sum A_i = \ell (\sum \epsilon_i c_i)$

Dans le cas de deux composés :  $A = \ell (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2)$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = x_i \frac{n_{\text{tot}}}{V} = x_i c_0 \quad \mathbf{A = \ell c_0 [\epsilon_1 x_1 + \epsilon_2 (1-x_1)]}$$

30. L'absorption UV-visible correspond à une transition électronique d'un niveau occupé à un niveau vacant (la transition doit être permise), niveaux d'énergie tels que  $\Delta E = h\nu$ ,  $\nu$  fréquence de l'onde électromagnétique, située dans l'UV ou le visible ici. Les composés aromatiques possèdent de nombreux niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ , et absorbent généralement dans l'UV. **La multiplication du nombre d'électrons  $\pi$  conjugués** abaisse généralement l'écart d'énergie  $\Delta E$ , on parle d'effet bathochrome, l'absorption se fait alors dans le visible, ces composés sont colorés.

31. Deux raisons à la faible amplitude du saut de pH :

## DS3 correction

- le  $pK_a$  élevé (acide faible) : le pH à la demi-équivalence est de l'ordre de  $pK_a$ , donc autour de 7
- la faible concentration de l'acide : au double de l'équivalence (on a introduit  $2C_0V_0$  mol de  $HO^-$ , dont les  $C_0V_0$  mol ont été consommés par la réaction), la solution obtenue est sensiblement une solution de soude de concentration  $c_0=10^{-2}$  mol/L, de pH de l'ordre de  $14 + \log c_0 = 14 - 4 = 10$

**Le saut de pH est plus faible si  $pK_a$  est élevé et  $c_0$  plus faible.**

32.  $pH = pK_a$  à la demi-équivalence si  $[HA] = [A^-]$  (vérifié sur la simulation) ; cela suppose la réaction de dosage quantitative (les courbes de % sont ici quasiment des droites, la condition est remplie), et les réactions de HA et  $A^-$  avec l'eau ainsi que l'autoprotolyse de l'eau négligeables devant celle du dosage.

La détermination du  $pK_a$  par cette méthode nécessite une lecture de la valeur du pH à la demi-équivalence, donc **nécessite de repérer l'équivalence avec précision**, ce qui n'est pas le cas ici.

Pour  $0 \leq x \leq 1$ ,

	AH	+	$HO^-$	$\rightarrow$	$A^-$	+	$H_2O$
EI	$n_0$		$n_0 \times x$		0		Ex
EF( $x < 1$ )	$n_0 \times (1-x)$		$\epsilon$		$n_0 \times x$		Ex

Il reste en solution un mélange AH/ $A^-$  conjuguée de  $[A^-]/[AH] = \frac{x}{1-x}$

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x} = \frac{\ln \frac{x}{1-x}}{\ln(10)} \quad \frac{dpH}{dx} = \frac{1}{\ln(10) \cdot x \cdot (1-x)}$$

$$\left(\frac{dpH}{dx}\right)_{x=0,5} = 1,74 \quad \Delta x = 0,05 \Rightarrow \Delta pH = 0,087 \quad \text{d'où} \quad \Delta pK_a \approx 0,087$$

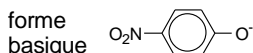
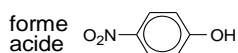
33.

```

8 # 1- importation des bibliothèques
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 import numpy.random as rd
12
13 # 2- conditions initiales et variables
14 x=0.5
15 u_x=0.1*x
16 N=100000
17
18 # 3- calcul des incertitudes pour le point particulier x=0.5
19 x_MC = rd.normal(x,u_x,N)
20 DpH_MC = np.log10(x_MC/(1-x_MC))
21 u_pKa=(np.std(DpH_MC, ddof=1))
22
23 # 4- on peut tracer les histogrammes pour vérifier qu'on a bien des gaussiennes
24 plt.hist(DpH_MC, bins='rice')
25 plt.show()
26
27 # 4- on affiche le résultat d'incertitude
28 print('incertitude = {:.1e}'.format(u_pKa))

```

34. À  $pH = 6$  ( $pK_a - 1$ ), l'absorption à 390 nm est faible, elle augmente avec le pH. C'est la forme basique qui absorbe à cette longueur d'onde. La forme **acide absorbe à 310 nm** (absorption d'autant plus importante que le pH est faible). **La forme basique** plus conjuguée absorbe à une longueur d'onde plus haute : **390 nm**.



35. Le point isobestique est le point d'intersection des courbes  $A = \ell c_0 [\epsilon_{BH}(1-\alpha) + \epsilon_B \alpha]$   $\alpha$  étant le coefficient de dissociation de l'acide (BH)

Pour  $\lambda = \lambda_{iso} \approx 330$  nm,  $\epsilon_{BH} = \epsilon_B$

d'où  $A = \epsilon_{BH} \ell c_0 = \text{constante} \quad \forall x_{BH} \quad \text{donc} \quad \forall pH.$

36. (a)  $A_1 = \ell c_0 [\epsilon_{1,BH}(1-\alpha) + \epsilon_{1,B} \alpha]$  (b)  $A_2 = \ell c_0 [\epsilon_{2,BH}(1-\alpha) + \epsilon_{2,B} \alpha]$  car à pH fixé  $\alpha_1 = \alpha_2$

$$(a) \times \epsilon_{2,BH} - (b) \times \epsilon_{1,BH} \rightarrow (a') \quad A_1 \cdot \epsilon_{2,BH} - A_2 \cdot \epsilon_{1,BH} = \ell c_0 \alpha (\epsilon_{1,B} \cdot \epsilon_{2,BH} - \epsilon_{2,B} \cdot \epsilon_{1,BH})$$

$$(a) \times \epsilon_{2,B} - (b) \times \epsilon_{1,B} \rightarrow (b') \quad A_1 \cdot \epsilon_{2,B} - A_2 \cdot \epsilon_{1,B} = \ell c_0 (1-\alpha) (\epsilon_{1,BH} \cdot \epsilon_{2,B} - \epsilon_{2,BH} \cdot \epsilon_{1,B})$$

$$(a') - (b') \rightarrow \mathbf{A_1(\epsilon_{2,B} - \epsilon_{2,BH}) = A_2(\epsilon_{1,B} - \epsilon_{1,BH}) - \ell c_0(\epsilon_{1,B} \cdot \epsilon_{2,BH} - \epsilon_{2,B} \cdot \epsilon_{1,BH})}$$

**La courbe  $A_1 = f(A_2)$  doit être une droite, ce qui est vérifié par les données expérimentales.**

37. d'après (a) :  $A_1 - \ell c_0 \epsilon_{1,BH} = \ell c_0 (\epsilon_{1,B} - \epsilon_{1,BH}) \alpha$  (a'')

$$A_1 - \ell c_0 \epsilon_{1,BH} = \ell c_0 (-\epsilon_{1,B} + \epsilon_{1,BH})(1-\alpha) \quad (b'')$$

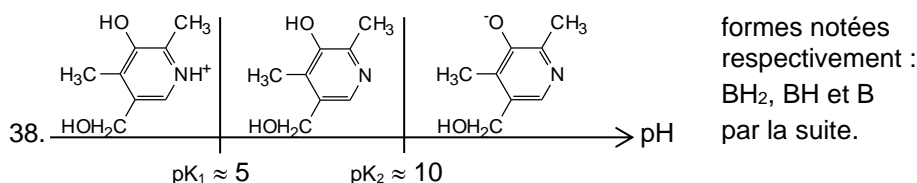
$$(a'')/(b'') \rightarrow \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{A_1 - \ell c_0 \epsilon_{1,BH}}{\ell c_0 \epsilon_{1,B} - A_1} = \frac{[B]}{[BH]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

$$\text{d'où} \quad \log \frac{A_1 - \ell c_0 \epsilon_{1,BH}}{\ell c_0 \epsilon_{1,B} - A_1} = pH - pK_a$$

**La courbe représentant f en fonction du pH est une droite, coupant l'axe des abscisses en  $pH = pK_a$ .**

La lecture graphique fournit  $pK_a \approx 7,05$ .

Cette méthode permet a priori d'espérer une bonne précision (intersection de deux droites de pentes nettement différentes



39. a. Au point de départ, la solution ne contient que deux espèces :

- environ 80% de la forme BH<sub>2</sub> (courbe - - - - - , décroissante entre 0 et 0,1 mL)
- environ 20% de la forme BH (courbe - - - - - , croissante de 0 à 0,1 mL, puis décroissante)

b. La première acidité n'est pas très faible ( $pK_1 \approx 5$ ), et les deux acidités assez nettement différentes  $\Delta pK_A \approx 5 > 4$ , l'amplitude du premier saut sera de l'ordre de 5 unités pH (pH de l'ordre de 5 à la première demi-équivalence, de l'ordre de 10 à la deuxième demi-équivalence). En revanche, la deuxième acidité est plus faible  $pK_A \geq 10$ , avec la même concentration en acide :  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , qu'à la question 31. L'étude précédente permet de conclure à l'absence d'un deuxième saut de pH.

c. Les courbes % BH<sub>2</sub> et % BH d'une part, % BH et % B d'autre part, ne se coupent pas aux points de demi-équivalence, d'où  $\text{pH} \neq \text{pK}_a$  aux demi-équivalences (0,05 et 0,15 mL)

En effet pour la 1<sup>ère</sup> acidité, le pKa est bon, mais comme  $c_1$  est très faible, BH<sub>2</sub> est déjà partiellement dissocié pour  $V=0\text{mL}$ , l'acidité n'est donc pas si faible, alors  $\text{pH}_{1/2\text{eq}1} \neq \text{pK}_{a1}$

Pour la 2<sup>ème</sup> acidité, la réaction n'est vraisemblablement pas totale, alors à la 1/2 2<sup>ème</sup> équivalence  $[\text{BH}] \neq [\text{B}]$ , alors  $\text{pH}_{1/2\text{eq}2} \neq \text{pK}_{a2}$

40. La détermination des  $\text{pK}_i$  par lecture du pH aux demi-équivalence est impossible ici !

41. L'existence d'un point isobestique suppose qu'il existe une longueur d'onde  $\lambda_{\text{iso}}$  pour laquelle on observe simultanément  $\epsilon_{\text{BH}_2} = \epsilon_{\text{BH}} = \epsilon_{\text{B}}$ , ce qui est a priori peu probable, et non réalisé ici.

42. La branche de gauche de la figure 6 correspond à des valeurs croissantes simultanément pour  $A_3$  et  $A_4$ . D'après le tableau I, ces mesures correspondent aux valeurs de pH les plus faibles ; les deux formes prépondérantes sont alors les formes BH<sub>2</sub> et BH.

La branche de droite ( $A_4$  décroissante et  $A_3$  croissante et supérieure ou égale à 0,35) correspond aux valeurs de pH les plus élevées, elle est imputable au couple BH/B.

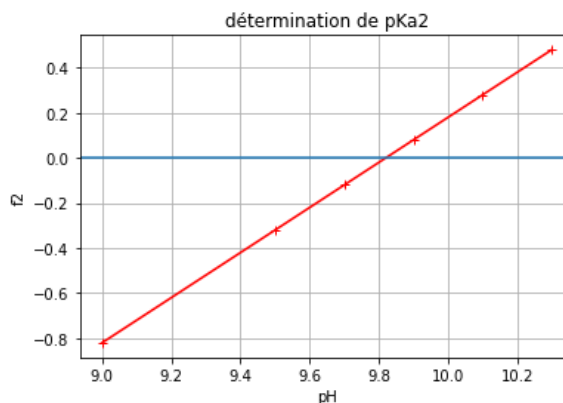
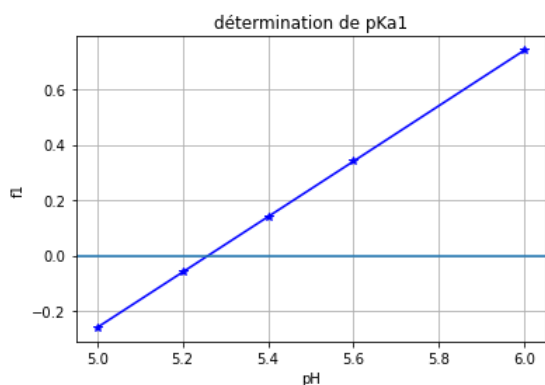
43. Les courbes de la figure 5 montrent que la première partie du dosage ne fait intervenir que le couple BH<sub>2</sub>/BH (% B = 0 pour  $V \leq 0,1 \text{ mL}$ ), et la seconde ( $V \geq 0,1 \text{ mL}$ ) uniquement le couple BH/B (% BH<sub>2</sub> = 0). Sur chaque partie du dosage, on est donc dans le même cas que celui étudié au 36. Des calculs analogues permettent d'établir les relations :

pour  $V \leq 0,1 \text{ mL}$ ,  $f_1 = \text{pH} - \text{pK}_1$

pour  $V \geq 0,1 \text{ mL}$ ,  $f_2 = \text{pH} - \text{pK}_2$

Le tracé des courbes correspondantes fournit les  $\text{pK}_{ai}$ , de même qu'au 37. :

$\text{pK}_1 \approx 5,25$       $\text{pK}_2 \approx 9,8$



Même discussion que plus haut pour la précision sur les  $\text{pK}_{ai}$ .

**PARTIE 4 :**

A-

44. Le mélange eau/isobutanol est **partiellement miscible**. On pouvait s'y attendre puisque l'eau est polaire protique comme l'isobutanol. Cependant l'isobutanol possède une chaîne carbonée de taille moyenne : assez petite pour que cet alcool soit partiellement soluble dans l'eau, mais assez grande pour qu'il y ait 2 phases.

45. Appelons A, l'isobutanol (comme dans l'énoncé) et B l'eau

Domaine	Nbre de phases	Composition
1	1 phase vapeur	V : (Eau + isobutanol) <sup>V</sup>
2	1 phase liquide	L <sub>B</sub> ' : A dans le solvant B
3	2 phases : liquide + Vapeur	L <sub>B</sub> ' saturée + V
4	1 phase liquide	L <sub>A</sub> ' : B dans le solvant A
5	2 phases : liquide + Vapeur	L <sub>A</sub> ' saturée + V
6	2 phases liquides	L <sub>A</sub> ' saturée + L <sub>B</sub> ' saturée

46.

courbe	De rosée	D'ébullition	De démixtion
	AGD	AB + BE + ED	BC + EF

47. G est un **hétéroazéotrope**.

Il correspond à un mélange hétérogène qui se comporte comme un corps pur puisqu'il bout à T constante. Sa composition dépend de la pression.

X : Nbre de Variables intensives = 8	Y : Nombre de contraintes : 8		
	Physiques : 3	Chimiques : 4	Supplémentaire : 1
T, P, x <sub>A</sub> <sup>LA'</sup> , x <sub>B</sub> <sup>LA'</sup> , x <sub>A</sub> <sup>LB'</sup> , x <sub>B</sub> <sup>LB'</sup> , P <sub>A</sub> , P <sub>B</sub>	$x_A^{LA'} + x_B^{LA'} = 1$ $x_A^{LB'} + x_B^{LB'} = 1$ $P_A + P_B = 1$	$A^{LA'} = A^{LB'}$ K <sub>1</sub> = x <sub>A</sub> <sup>LB'</sup> /x <sub>A</sub> <sup>LA'</sup> $A^{LA'} = A^V$ K <sub>2</sub> = P <sub>A</sub> /x <sub>A</sub> <sup>LA'</sup> P° $B^{LA'} = B^{LB'}$ K <sub>3</sub> = x <sub>B</sub> <sup>LB'</sup> /x <sub>B</sub> <sup>LA'</sup> $B^{LA'} = B^V$ K <sub>4</sub> = P <sub>B</sub> /x <sub>B</sub> <sup>LA'</sup> P°	P fixée

D'où  $v' = 8 - 3 - 4 - 1 = 0 \Rightarrow$  lorsque P est fixée, T est fixée : T est donc bien constante.

48. La solubilité en fraction molaire de A dans B se lit sur la courbe de démixtion BC : x<sub>A</sub><sup>BC</sup> = x<sub>A</sub><sup>LB'</sup> ≈ 0.04

La solution étant très riche en eau, on fait l'approximation que sa densité est proche de 1 : d ≈ 1

Alors x<sub>A</sub><sup>LB'</sup> = n<sub>A</sub><sup>LB'</sup> / (n<sub>A</sub><sup>LB'</sup> + n<sub>B</sub><sup>LB'</sup>)  $\Rightarrow$  n<sub>A</sub><sup>LB'</sup> =  $\frac{x_A}{1-x_A}$  n<sub>B</sub><sup>LB'</sup> et  $\rho = (n_A^{LB'} M_A + n_B^{LB'} M_B) / V$

$$\text{Et } s_A^{LB'} = n_A^{LB'} / V = \frac{\frac{x_A}{1-x_A} n_B^{LB'} \rho}{\frac{x_A}{1-x_A} n_B^{LB'} M_A + n_B^{LB'} M_B} = \frac{x_A \rho}{x_A M_A + (1-x_A) M_B} = 2.0 \text{ mol. L}^{-1} s_{1, \text{mol}}$$

49.

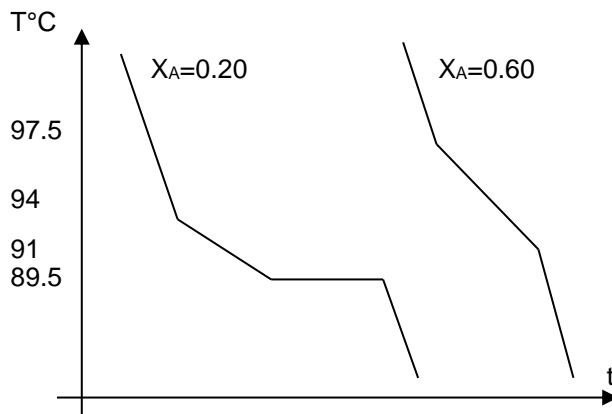
x<sub>A</sub> = 0.20

- Entre 110°C et 94°C : refroidissement rapide de la vapeur
- A 94°C = température de rosée, apparition de la 1<sup>ère</sup> goutte de liquide L<sub>B</sub>'
- Entre 94°C et 89.5°C : liquéfaction la vapeur s'enrichit en A, ce processus est exothermique : le refroidissement est plus lent
- A 89.5°C = température d'ébullition commençante : apparition de la 1<sup>ère</sup> goutte de L<sub>A</sub>', le système triphasique (L<sub>A</sub>', L<sub>B</sub>' et V de composition x<sub>A</sub><sup>G</sup>) reste en équilibre thermique T=constante (v'=0, palier de température), jusqu'à disparition de la dernière bulle de vapeur.
- Entre 89.5°C et 85°C : refroidissement rapide des 2 liquides L<sub>A</sub>' et L<sub>B</sub>'.

x<sub>A</sub> = 0.60

- Entre 110°C et 98°C : refroidissement rapide de la vapeur
- A 97.5°C = température de rosée, apparition de la 1<sup>ère</sup> goutte de liquide L<sub>A</sub>'
- Entre 97.5°C et 91°C : liquéfaction, la vapeur s'enrichit en eau, ce processus est exothermique : le refroidissement est plus lent
- A 91°C = température d'ébullition commençante : disparition de la dernière bulle de vapeur
- Entre 91°C et 85°C : refroidissement rapide du seul liquide L<sub>A</sub>'





50. On est dans la zone 6 :  $L_A'$  ( $x_A^{LA'} = 0.04$ ) et  $L_B'$  ( $x_A^{LB'} = 0.40$ )

On applique le th des moments :  $n^{LA'}_{tot} M^{LA'} = n^{LB'}_{tot} M^{LB'}$  et  $n^{LA'}_{tot} + n^{LB'}_{tot} = n$

Soit  $n^{LA'}_{tot} (0.20 - 0.04) = n^{LB'}_{tot} (0.40 - 0.20)$  et  $n^{LA'}_{tot} + n^{LB'}_{tot} = n = 1 \text{ mol}$

Ou encore  $n^{LA'}_{tot} = 1.25 n^{LB'}_{tot}$  et  $n^{LA'}_{tot} + n^{LB'}_{tot} = n = 1 \text{ mol}$

On en déduit que  $n^{LA'}_{tot} = 0.56 \text{ mol}$  et  $n^{LB'}_{tot} = 0.44 \text{ mol}$

Soit  $n_A^{LA'} = x_A^{LA'} \times n^{LA'}_{tot} = 0.04 \times 0.56 = 0.022 \text{ mol}$  et  $n_A^{LB'} = x_A^{LB'} \times n^{LB'}_{tot} = 0.18 \text{ mol}$

Et  $n_B^{LA'} = n^{LA'}_{tot} - n_A^{LA'} = 0.54 \text{ mol}$  et  $n_B^{LB'} = n^{LB'}_{tot} - n_A^{LB'} = 0.26 \text{ mol}$

B-

51.  $T_1^* = 110^\circ\text{C}$  et  $T_2^* = 100^\circ\text{C}$ , on lit  $t(^\circ\text{C})$  pour  $P_i^* = 1 \text{ bar}$

52. Le système est considéré comme NON miscible : on a ici un équilibre triphasique  $L_1, L_2, V (B_1 + B_2)^V$

X : Nbre de Variables intensives = 6	Y : Nombre de contraintes : 6		
	Physiques : 3	Chimiques : 2	Supplémentaire : 1
T, P, $x_1^{L1}$ , $x_2^{L2}$ , $P_1$ , $P_2$	$x_1^{L1} = 1$ $x_2^{L2} = 1$ $P_1 + P_2 = 1$	$B_1^{L1} = B_1^V$ $K_1 = P_1/P^\circ$ $B_2^{L1} = B_2^V$ $K_2 = P_2/P^\circ$	P fixée

$\Rightarrow$  D'où  $\nu' = 6 - 3 - 2 - 1 = 0 \Rightarrow$  lorsque P est fixée, T est fixée : T est donc bien constante.

53. Le système est à pression constante  $P_{tot} = 1 \text{ bar}$ . Or  $B_1$  et  $B_2$  purs dans leur phase bouillent  $\Rightarrow P_1 = P_1^*$  et  $P_2 = P_2^*$  et  $P_1^* + P_2^* = P_{tot} = 1 \text{ bar}$

D'après le graphe, on en déduit que  $T_{eb}(\text{mélange}) = 84^\circ\text{C}$ .

54. Le système est triphasique sur l'horizontale qui passe par l'hétéroazéotrope H :  $T_H = 84^\circ\text{C}$ .

De plus à  $T_H$   $P_1^*(T_H) = 0.45 \text{ bar}$  et  $P_2^*(T_H) = 0.55 \text{ bar}$

Or  $x_1^V = P_1/P_{tot} = 0.45$  et  $x_2^V = P_2/P_{tot} = 0.55$

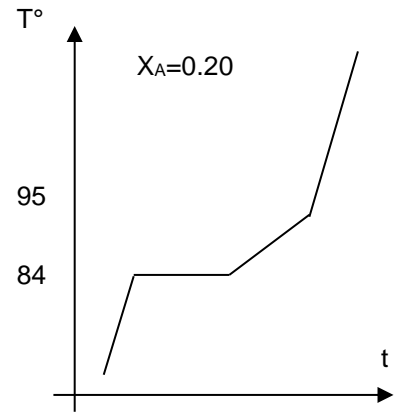
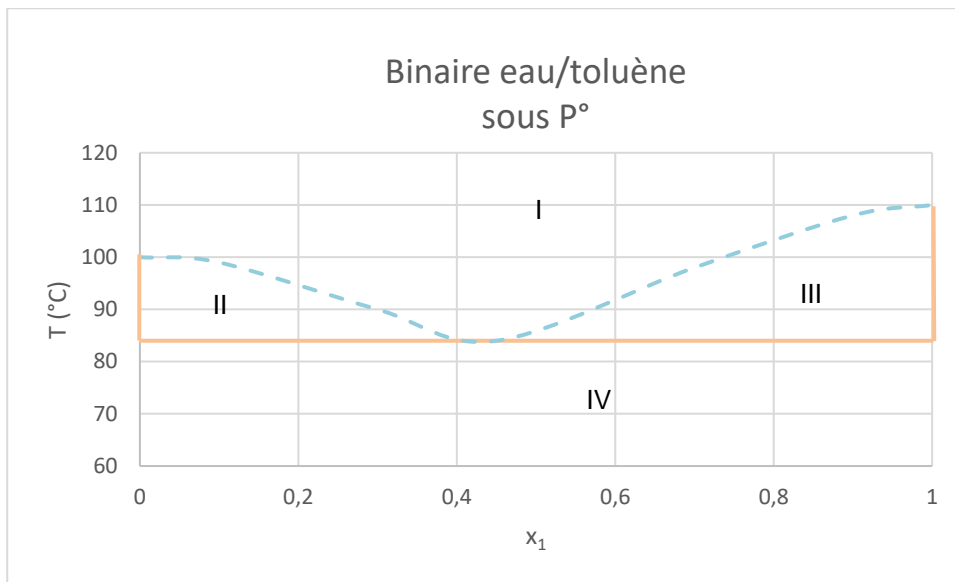
D'où les coordonnées de H :  $(T_H = 84^\circ\text{C} ; X_1^H = 0.45)$

55. Système biphasique :  $B_2^L + V (B_1 + B_2)^V$

X : Nbre de Variables intensives = 5	Y : Nombre de contraintes : 4		
	Physiques : 2	Chimiques : 1	Supplémentaire : 1
T, P, $x_2^{L2}$ , $P_1$ , $P_2$	$x_2^{L2} = 1$ $P_1 + P_2 = 1$	$B_2^{L1} = B_2^V$ $K_2 = P_2/P^\circ$	P fixée

$\Rightarrow$  D'où  $\nu' = 5 - 2 - 1 - 1 = 1 \Rightarrow$  lorsque P est fixée, le système reste monovariant : T peut varier et n'est donc pas constante.

56.



Domaine	Nbre de phases	Composition
I	1 phase vapeur	V : (Eau + toluène) <sup>V</sup>
II	2 phases : liquide + Vapeur	L <sub>2</sub> + V
III	2 phases : liquide + Vapeur	L <sub>1</sub> + V
IV	2 phases liquides	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>

57.  $X_1 = 0.2$

- Entre 25°C et  $T_H = 84^\circ\text{C}$  : échauffement rapide des 2 phases liquides
- A  $T_H$  : apparition de la 1<sup>ère</sup> bulle de vapeur de composition  $x_1^V = 0.55$ , le système est triphasique, la variance est donc nulle : le système reste à T constante jusqu'à disparition de la dernière goutte de toluène ( $L_1$ )
- Entre  $T_H$  et 95°C, échauffement plus lent car il y a une vaporisation de l'eau ( $L_2$ ) processus endothermique
- A 95°C disparition de la dernière goutte d'eau
- Pour  $T > 95^\circ\text{C}$  échauffement rapide de la phase vapeur.

58. Il faut un montage Dean-Stark, qui permet d'éliminer l'eau produite au fur et à mesure par distillation hétéroazéotropique. La vapeur a donc comme composition  $x_1^V = 0.45 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

On cherche à éliminer  $n_2 = 0.10$  mol d'eau, il faut donc au moins  $n_{1,\min} = \frac{n_2 x_1^V}{(1 - x_1^V)} = \frac{0.10 \times 0.45}{(1 - 0.45)} = 0.082 \text{ mol}$

Soit  $m_{1,\min} = 0.082 \times 92 = 7.5 \text{ g}$  de toluène

