

DS3 chimie

4h Calculatrice autorisée

PARTIE 1 : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE D'UNE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE

A- Réaction renversible

- On introduit à 25 °C, dans le DMF, de l'iodure de méthyle et du bromure de lithium à la même concentration de $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; on trace la courbe $1/[\text{CH}_3\text{I}]$ en fonction du temps ; on observe 3 parties : une première partie linéaire pour $t < 10 \text{ min}$, de pente $50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, une partie intermédiaire et, pour t tendant vers l'infini, une asymptote horizontale d'équation $y = 950 \text{ L.mol}^{-1}$. Déduire de ces observations les valeurs des constantes de vitesse et de la constante d'équilibre. Interpréter ces valeurs.

B- Réaction en compétition avec une solvolysse

On étudie la réaction de substitution nucléophile des ions azoture (N_3^-) sur un dérivé bromé RBr. La réaction se déroule dans le méthanol.

- Proposer un schéma de Lewis de N_3^- et écrire l'équation de la réaction (a).

A $t = 0$, dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution de NaN_3 de concentration C comprise entre $0,02$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout $n_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ mole de RBr. A l'instant t , on prélève $10,0 \text{ mL}$ de solution que l'on verse rapidement dans $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; On dose alors par du nitrate d'argent $C_{\text{Ag}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et on note V le volume équivalent.

Données :

HN_3	Ag_2SO_4	AgBr	AgCl
$\text{p}K_a = 4,7$	$\text{p}K_s = 4,8$	$\text{p}K_s' = 12,3$	$\text{p}K_s'' = 9,7$

On rappelle que $\text{p}K_s = -\log(K_s)$ où K_s est le produit de solubilité et correspond à la constante de l'équilibre de dissolution d'1 mole de solide ($\nu_{\text{solide}} = -1$) dans un solvant ici aqueux.

- On note a et b les ordres respectifs de la réaction par rapport à RBr et N_3^- ; établir une expression de la vitesse en fonction d'une constante notée k_{app} .
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Ecrire l'équation de la réaction de dosage (b). Comment peut-on déceler l'équivalence ? Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'acide chlorhydrique à la place de H_2SO_4 ?
- Pour $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et à $T = 273 \text{ K}$, on obtient les résultats suivants :

$t \text{ (min)}$	0	8	25	50	85	127	160	1200	1500
$V \text{ (mL)}$	0	0,7	2,0	3,9	6,3	8,5	10,1	20	20

Déterminer la valeur de a et celle de k_{app} .

La même étude pour différentes concentrations en N_3^- a donné les résultats suivants :

$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15
$10^5 \times k_{\text{app}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,0	4,3	5,6	?	8,7	10,5

- Comment interpréter la valeur non nulle de k_{app} pour $C = 0$? Ecrire l'équation de la réaction (c) correspondante. Donner son mécanisme plausible.
- Proposer une nouvelle expression pour k_{app} .
- Déterminer la valeur de b , puis celle de k , constante de vitesse de la réaction étudiée à 273 K.
- Déterminer le rendement de la synthèse de RN_3 à la fin de l'expérience menée pour $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne les caractéristiques de deux solvants (le DMF est le diméthylformamide) :

Solvant	moment dipolaire (Debye)	constante diélectrique ϵ_r	
Méthanol	1,7	4,8	Protique
DMF : $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	3,8	37	Aprotique

Lorsque la réaction est effectuée dans le méthanol, on trouve que l'énergie d'activation est d'environ 10 kJ.mol^{-1} alors que, dans le DMF (N,N-diméthylméthanamide ou N,N-diméthylformamide), l'énergie d'activation vaut environ 7 kJ.mol^{-1} .

- Quelles mesures expérimentales doit-on effectuer pour déterminer expérimentalement l'énergie d'activation ?
- Commenter et justifier la variation d'énergie d'activation lorsque l'on passe du méthanol au DMF.

PARTIE 2 : CHIMIE ORGANIQUE

A : Germicidine

Des germicidines existent naturellement dans le miel. Les germicidines sont un groupe de produits naturels issus des espèces de *Streptomyces* qui agissent comme inhibiteur autorégulateur de la germination des spores. Les germicidines présentent une utilisation potentielle en tant que produits pharmaceutiques en qualité d'antibiotique ou antifongique. On se propose d'étudier la synthèse de la germicidine N présentée par Douchi et al., *Synthetic Communications*, avril 2020 et représentée sur la figure 6.

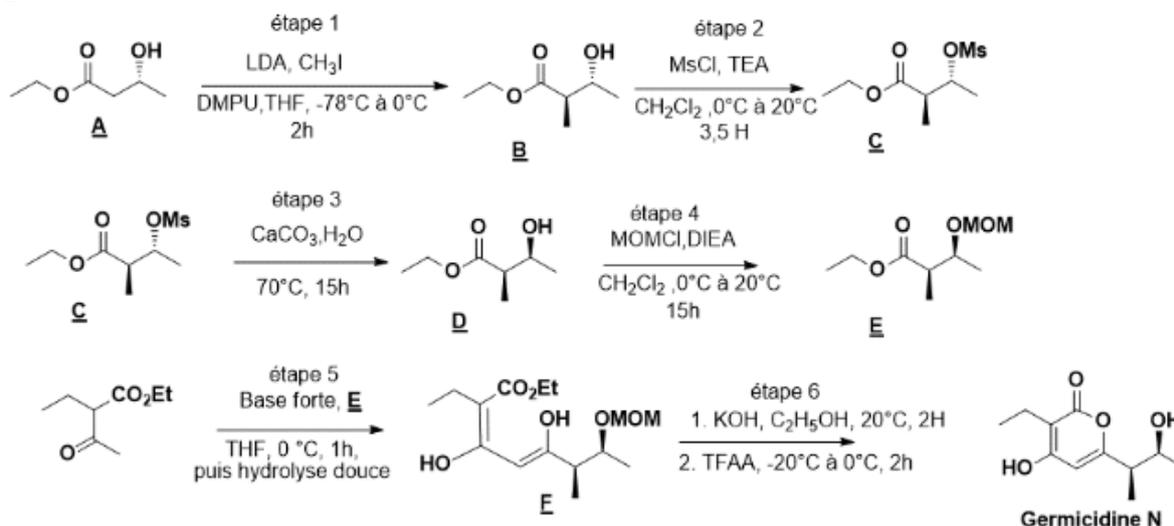


Figure 6 : schéma de la synthèse de la germicidine N.

13. Donner le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique du composé **A**.

Le document suivant indique le protocole de synthèse de l'étape 1

Document : synthesis of Ethyl-3-hydroxy-2-methylbutanoate **B.**

Ethyl-3-hydroxybutanoate (**A**) (5.0 g, 37.8 mmol) was added dropwise* to a solution of LDA (1.5 M in hexane, 52.9 mL, 79.4 mmol) in THF (40 mL) at 0 °C. The resulting yellow solution was stirred* at this temperature for 15 min before a solution of DMPU (20 mL, 113.4 mmol) and iodomethane (1.27 g, 2.9 mL, 47.2 mmol) was introduced. The mixture was stirred* at 0 °C for 2 h before the reaction was quenched* with sat. aq. NH₄Cl. HCl (1 M) was then added until pH ≈ 7 and the product was extracted with Et₂O (3 x 50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and evaporated, and the residue was purified by flash chromatography (hexanes/EtOAc, 9/1 → 4/1) to give compound **B** as a pale yellow liquid (3.0 g, 57 %). R_f = 0.58 (hexane : AcOEt = 1 : 1); [α]_D²⁰ = +23.0 (c 1.0, CHCl₃) [lit. [1] [α]_D²⁰ = +24 (c 1.05, CHCl₃)] ;

Vocabulaire* : dropwise : goutte à goutte ; stirred : agité ; quenched : stoppé

14. Sachant que la DMPU et le THF sont des solvants lors de la synthèse, identifier le rôle du LDA dans l'étape 1. Discuter les quantités de réactifs introduites.

15. Donner le mécanisme de l'étape 1 sans chercher à justifier la stéréochimie.

16. Analyse du protocole :

a- Quel est le rôle de NH₄Cl. Donner la réaction associée.

b- Avec quel matériel procède-t-on à l'extraction ? Pourquoi faut-il faire 3 extractions avec 50mL ?

c- A quoi sert le MgSO₄ ?

d- Quel matériel utilise-t-on pour l'évaporation ? Quels sont ses avantages ?

e- Quelles impuretés peuvent rester présentes en fin d'évaporation ?

f- Que signifie le terme R_f, quelle est son unité et comment le mesure-t-on ?

g- Que signifie le terme [α]_D²⁰, quelle est son unité, à quoi correspond D et 20 et comment le mesure-t-on ?

17. Dans l'étape 3, CaCO₃ joue le rôle de donneur d'ions hydroxyde. Identifier l'intérêt de l'enchaînement des deux étapes 2 et 3 en expliquant :

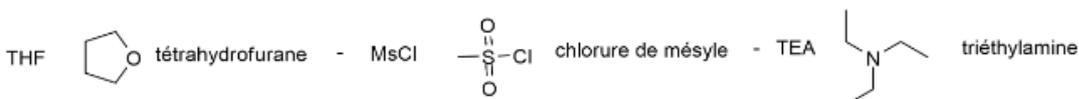
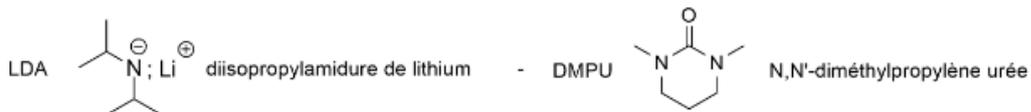
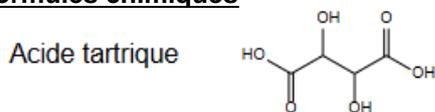
- l'intérêt global de la séquence,

- le caractère bon nucléofuge de MsO⁻

- le rôle de chacune de ces étapes pour transformer le composé **B** en composé **D**.

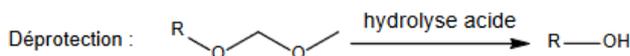
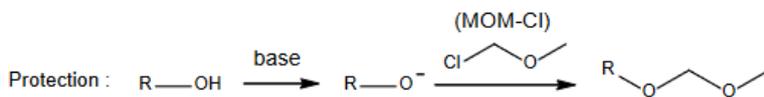
- le mécanisme de l'étape 3.
- 18. Expliquer pourquoi l'hydroxyde de sodium n'a pas été utilisé à la place de CaCO_3 pour l'étape 3.
- 19. Expliquer la formation du composé **F**.
- 20. Identifier une étape de protection d'un groupe caractéristique dans cette synthèse en expliquant son intérêt (c'est-à-dire pourquoi sa présence est nécessaire).

Formules chimiques

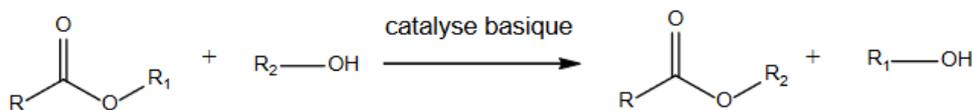


Banque de réactions

Protection des alcools par le MOM (chlorométhoxyméthane)



Réaction de transestérification

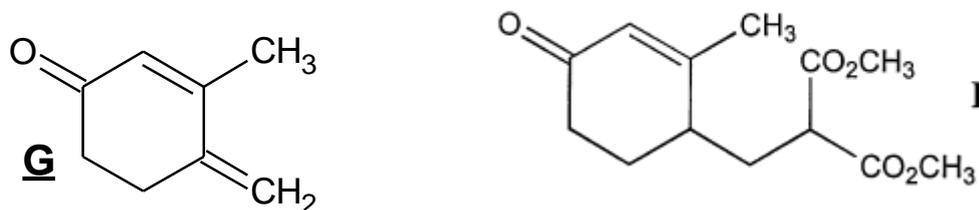


pKa à 298K de couples acide/base :

Acide	RCOOH	R-NH_3^+	ROH	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{iPr}_2\text{NH} : \text{LDAH}$	H_2	RCH_3
Base	RCOO^-	RNH_2	RO^-	CH_2COCH_3	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	$(\text{iPr})_2\text{N}^- : \text{LDA}$	H^-	RCH_2^-
pKa	4-5	9-10	16-17	19-20	26	35	40	45-55

B- une étape de la synthèse d'un précurseur de la progestérone

L'action d'une quantité équimoléculaire de méthanolate de sodium sur le malonate de diméthyle $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ dans le méthanol donne un réactif **H**, que l'on fait réagir mole à mole avec **G** pour obtenir après neutralisation le composé **I** ci-contre.



21. Justifier le fait que le malonate de diméthyle possède des hydrogènes à caractère acide. Quel est le réactif **H** formé ?
22. Indiquer les autres sites possibles d'addition nucléophile du réactif **H** sur la molécule **G**, et donner les structures des produits qui seraient alors obtenus.
23. Rappeler le nom de la réaction d'addition d'un nucléophile carboné sur une α -énone. Par analogie avec cette réaction, proposer un mécanisme expliquant la formation de **I**.

On donne les orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel sur **G** modélisé par la 4,5-diméthylhexan-3,5-dièn-2-one, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$. Le modèle de Hückel permet de déterminer l'énergie à partir de 2 paramètres negatifs α et β et l'allure des OM du système π . Chaque substituant méthyle est décrit dans cette modélisation comme un hétéroatome à deux électrons π . Seuls les coefficients sur l'oxygène et les carbones éthyléniques ont été tabulés ; la numérotation des carbones est celle de la nomenclature.

orbitale	1	2	3	4	5	6	7	8
n°	1	2	3	4	5	6	7	8
E	$\alpha + 2,52\beta$	$\alpha + 2,36\beta$	$\alpha + 2,18\beta$	$\alpha + 1,56\beta$	$\alpha + 1,18\beta$	$\alpha + 0,64\beta$	$\alpha - 0,35\beta$	$\alpha - 1,23\beta$
O	0,188	0,259	0,036	-0,617	-0,410	0,404	0,319	0,259
C ₂	0,285	0,353	0,042	-0,347	-0,073	-0,147	-0,429	-0,577
C ₃	0,258	0,094	-0,061	-0,314	0,280	-0,550	-0,260	0,362
C ₄	0,364	-0,130	-0,174	-0,143	0,403	-0,202	0,519	0,132
C ₅	0,312	-0,225	0,165	-0,070	0,435	0,349	0,189	-0,504
C ₆	0,124	-0,095	0,076	-0,045	0,370	0,549	-0,545	0,411

- Énergies et coefficients des orbitales moléculaires π de la 4,5-diméthylhexan-3,5-dièn-2-one
24. Après avoir précisé la formule semi-développée de la 4,5-diméthylhexan-3,5-dièn-2-one, identifier ses orbitales frontalières.
25. Quelle est l'orbitale à considérer pour étudier la réactivité de cette molécule avec un nucléophile comme l'anion du malonate de diméthyle ? Sur quel carbone se fera préférentiellement l'addition d'un tel nucléophile ? Justifier.
26. D'après cette analyse, **I** est-il le produit majoritaire attendu ? Quel autre facteur peut orienter la réaction vers la formation de ce produit ?

PARTIE 3 : DOSAGES ACIDO-BASIQUES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

Dans l'écriture symbolique des différentes formes acido-basiques, les charges éventuelles sont omises pour simplifier l'écriture.

Les indicateurs colorés acido-basiques, appelés aussi molécules sondes de pH, sont des molécules dont les propriétés spectroscopiques, en général l'absorption dans l'UV-visible, dépendent du pH de la solution. Elles présentent l'avantage d'être efficaces à des concentrations très faibles. Cette technique est l'une des rares permettant une mesure de pH dans des volumes inférieurs aux mm^3 et allant jusqu'au μm^3 . Le problème montrera comment de telles sondes sont étudiées, puis comment elles peuvent être utilisées pour une étude cinétique.

Dans tout le problème, la longueur de la cuve l est prise égale à 1 cm, et le solvant est l'eau.

A- généralités

Une solution de colorant de concentration c , absorbant à une longueur d'onde λ , avec un coefficient d'absorption molaire ε , est placée dans une cuve de longueur ℓ à l'intérieur d'un spectromètre UV-visible. A partir du rapport de l'intensité mesurée I sur l'intensité initiale I_0 , on peut définir l'absorbance A , ou densité optique.

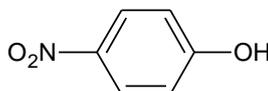
27. Quelle relation existe-t-il entre I , I_0 et A ? Rappeler la loi de Beer-Lambert, en donner 2 limites
28. Une solution de concentration $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ présente une absorbance de 0,020 dans une cuve de trajet optique 1 cm. Quel est le coefficient d'absorption molaire ε de la molécule, exprimé en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$? Sachant qu'il n'est pas possible de mesurer des absorbances supérieures à 2, quelle est la concentration maximale que l'on puisse mesurer ? Commenter cette valeur.
29. Donner la loi de Beer-Lambert pour une solution contenant n espèces X_i , de concentrations respectives c_i , et de coefficients d'absorption molaire respectifs ε_i .

En déduire l'absorbance A pour une solution de deux composés en fonction de ℓ , ε_1 , ε_2 , la concentration totale c_0 et de x_1 , la fraction molaire en X_1 .

30. Les dérivés des phénols sont utilisés comme sondes de pH grâce à leurs propriétés spectroscopiques et acido-basiques. Quelle caractéristique possèdent les molécules qui présentent une bande d'absorption dans l'UV-visible ? Quel est le phénomène à l'origine de cette absorption ? Les composés aromatiques font-ils partie de cette famille ? Pourquoi ?

B- dosage d'un acide faible

Le *p*-nitrophénol est un acide faible.



p-nitrophénol

Son pK_a , voisin de 7, peut être déterminé par dosage pHmétrique et par dosage spectrophotométrique. La figure 1 montre la courbe de titrage de 10 mL d'une solution de *p*-nitrophénol de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ par de la soude $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les courbes de répartition des deux formes acide-base conjuguées, obtenues par simulation, sont également représentées (pourcentages rapportés à l'échelle de droite).

31. Comment expliquez-vous la très faible amplitude du saut de pH autour du point d'équivalence ?

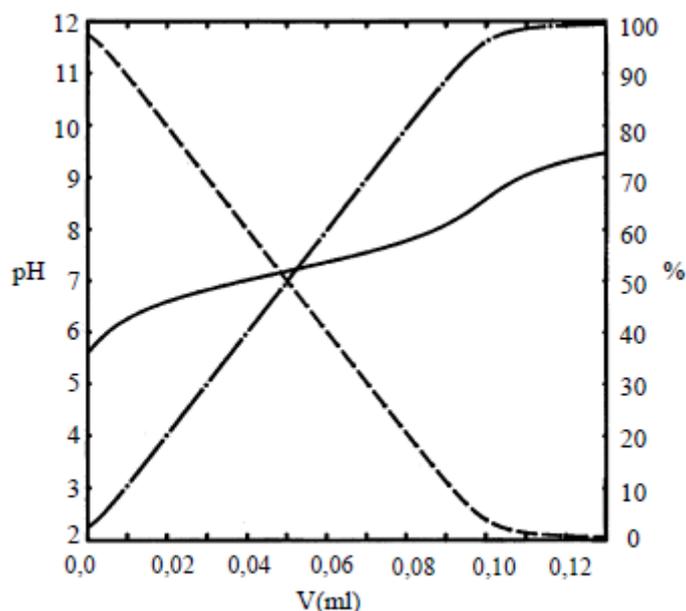


Figure 1

32. Quelles sont les conditions, satisfaites ici, faisant que l'on ait $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi-équivalence ? Quelle difficulté expérimentale voyez-vous néanmoins à l'utilisation de cette méthode pour la détermination du $\text{p}K_a$, dans le cas où la concentration du *p*-nitrophénol ne serait pas connue avec une grande précision ?

On désigne par x le rapport du nombre de moles de soude ajouté au nombre de moles de *p*-nitrophénol initial. Donner l'expression avant l'équivalence de $\text{pH} = f(x)$. Que vaut $\frac{d\text{pH}}{dx}$ pour $x = 0,5$?

Si l'on admet que x ne peut être déterminé qu'à 10% près, quelle sera l'incertitude résultante sur la détermination de pK_a ?

33. On peut aussi calculer l'incertitude par la méthode Monte-Carlo. Écrire, en langage python™, la série d'instructions permettant de compléter la partie « simulation Monte-Carlo » du programme dont le début et la fin sont détaillées ci-dessous.

```

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
20 *** Partie à compléter par le candidat **
21
22 u_pKa=(np.std(DpH_MC,ddof=1))
23
24 # 4- on peut tracer les histogrammes pour vérifier qu'on a bien des gaussiennes
25 plt.hist(DpH_MC,bins='rice')
26 plt.show()
27
28 # 4- on affiche le résultat d'incertitude
29 print('incertitude = {:.1e} '.format(u_pKa))

```

Le titrage précédent est suivi par spectrophotométrie UV-visible. On obtient les courbes de la figure 2.

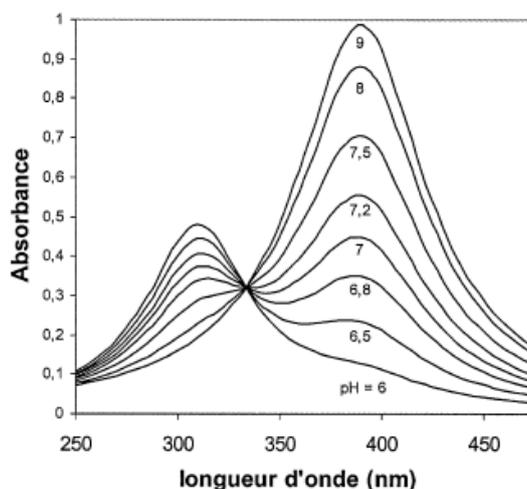


Figure 2

34. Les longueurs d'onde des deux maximums observés sur la figure 2 sont respectivement 310 et 390 nm. Identifier les deux formes du *p*-nitrophénol correspondantes.
35. Lorsque, à une longueur d'onde λ_{iso} , les deux espèces ont le même coefficient d'absorption molaire ϵ_{iso} , on observe sur les différents spectres un point particulier appelé point isobestique. Identifier ce point sur la figure 2. Justifier votre réponse.
36. La figure 3 donne les points représentant la variation de l'absorbance A_1 à 310 nm en fonction de l'absorbance A_2 à 390 nm. Soit $\epsilon_{i,BH}$ et $\epsilon_{i,B}$ les coefficients d'absorption molaire du *p*-nitrophénol (BH) et du phénate (B) à une longueur d'onde λ_i , calculer A_i , l'absorbance à cette longueur d'onde. En déduire que la relation suivante est vraie quel que soit le pH :
- $$A_1(\epsilon_{2,B} - \epsilon_{2,BH}) = A_2(\epsilon_{1,B} - \epsilon_{1,BH}) - l C_0(\epsilon_{1,B} \epsilon_{2,BH} - \epsilon_{1,BH} \epsilon_{2,B})$$
- Comparer avec les données expérimentales.

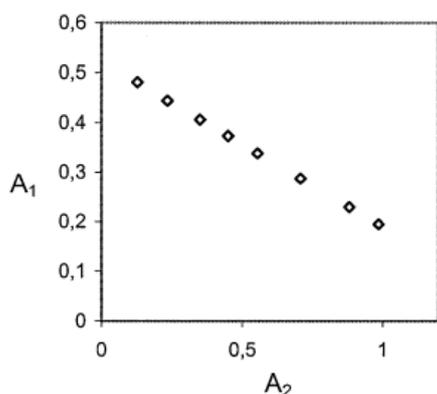


Figure 3

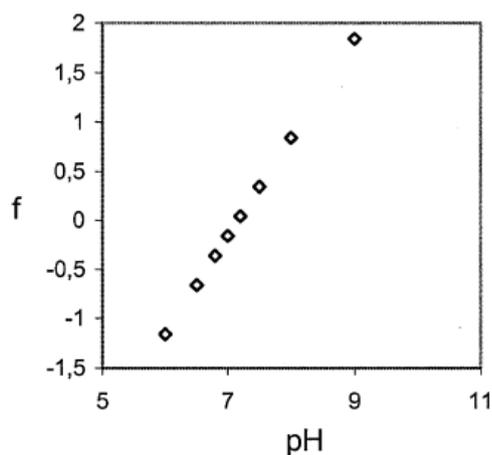


Figure 4

37. Montrer qu'il existe une relation linéaire entre la fonction

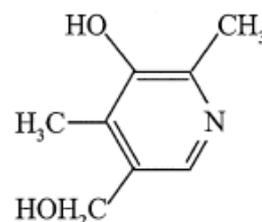
$$f = \log \frac{A_1 - \epsilon c_0 \epsilon_{1,BH}}{\epsilon c_0 \epsilon_{1,B} - A_1}$$

et le pH. On donne sur la figure 4 les variations de f en fonction du pH. En déduire le pK_A du p -nitrophénol. Comparer la précision de cette méthode avec celle résultant d'un dosage simple pHmétrique.

C- application au dosage d'un diacide faible

Sous sa forme neutre de formule ci-contre symbolisée ensuite par HA, la 4-deoxyribose est un ampholyte (composé amphotère).

On considère le titrage de 10mL d'une solution de la forme acide de la 4-deoxyribose ($c_1 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), isolée sous forme de son chlorhydrate, par de la soude $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe de titrage est représentée sur la figure 5, de même que les courbes de répartition des différentes formes acido-basiques.



38. Sachant que le pK_A du couple pyridinium/pyridine RNH^+/RN est voisin de 5 et le pK_A du phénol/phénolate est voisin de 10, établir un diagramme de prédominance des différentes formes en fonction du pH, en faisant figurer les formules semi-développées.

39. En considérant la figure 5, interpréter :

- la composition réelle de la solution au point de départ ;
- la présence d'un seul saut de pH visible, lequel permet néanmoins de déterminer la concentration c si elle n'est pas connue avec précision ;
- le non-passage de la courbe de titrage par les points $pH = pK_{ai}$ aux deux points de demi-équivalence.

40. Que peut-on conclure de la détermination des pK_{ai} par cette méthode ?

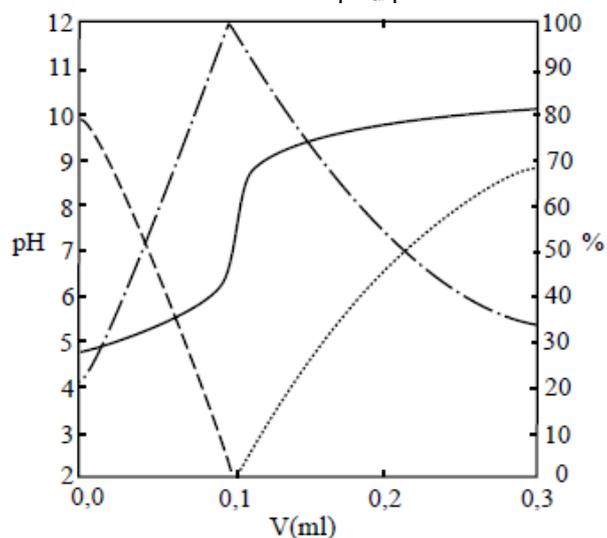


Figure 5

41. Ce dosage est suivi en même temps par spectrophotométrie UV-visible. On observe expérimentalement que toutes les courbes d'absorption ne passent pas par un point répondant à la définition précédente d'un point isobestique. Proposer une interprétation.
42. La figure 6 montre la variation de l'absorbance A_4 à 316 nm en fonction de l'absorbance A_3 à 247 nm.

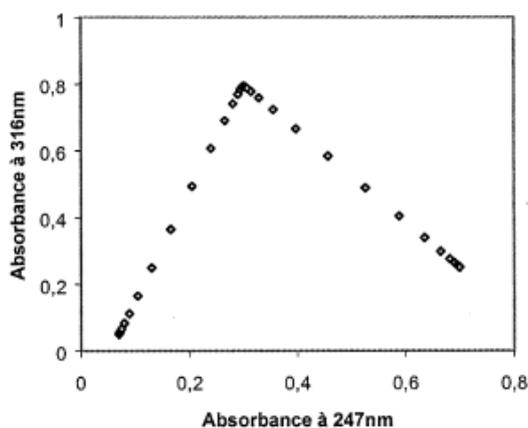


Figure 6

Quelques valeurs sont regroupées dans le tableau I. Chaque branche de la figure 6 est imputable à la présence de deux formes acido-basiques conjuguées. Préciser lesquelles en justifiant votre réponse.

pH	A_3	A_4	f_1	f_2
5	0.152	0.316	-0.260	
5.2	0.177	0.399	-0.060	
5.4	0.203	0.485	0.140	
5.6	0.228	0.565	0.340	
6	0.265	0.684	0.741	
9	0.353	0.728		-0.820
9.5	0.429	0.622		-0.320
9.7	0.473	0.563		-0.120
9.9	0.518	0.500		0.080
10.1	0.562	0.439		0.280
10.3	0.600	0.387		0.480

Tableau I

43. On peut définir deux fonctions

$$f_1 = \log \frac{A_3 - \ell C_1 \varepsilon_{3,AH_2}}{\ell C_1 \varepsilon_{3,AH} - A_3}$$

et

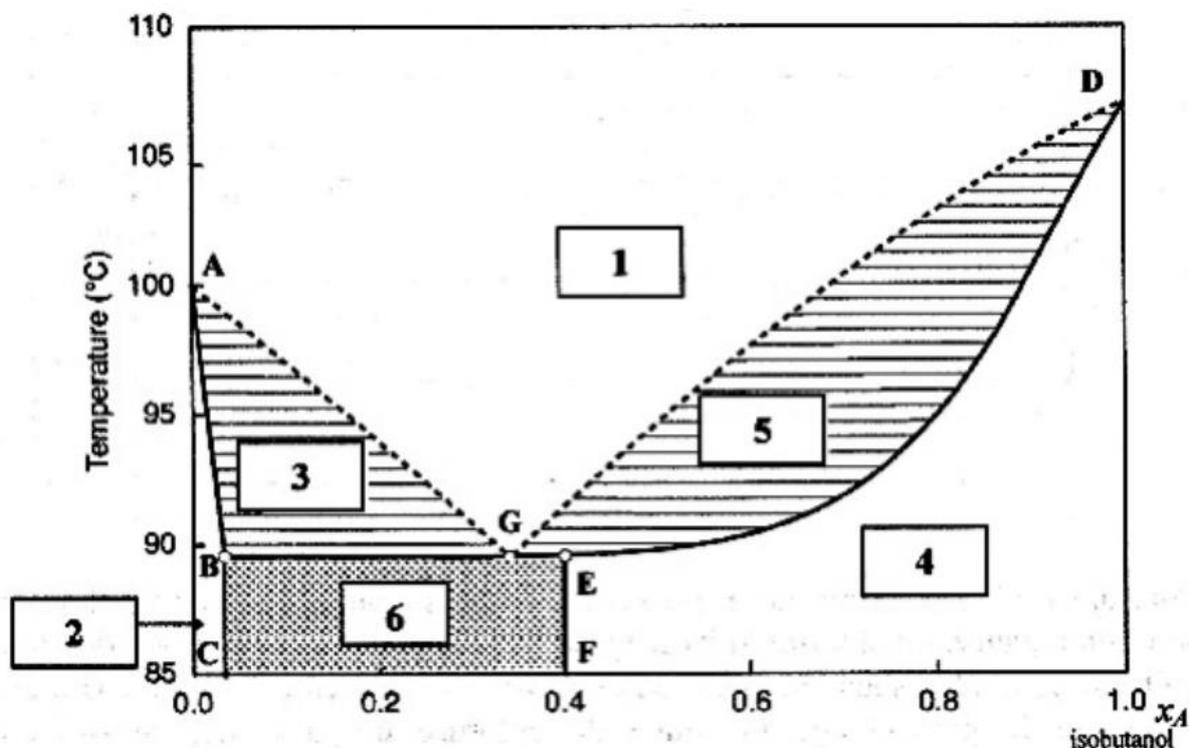
$$f_2 = \log \frac{A_3 - \ell C_1 \varepsilon_{3,AH}}{\ell C_1 \varepsilon_{3,A} - A_3}$$

où ε_{3,AH_2} , $\varepsilon_{3,AH}$ et $\varepsilon_{3,A}$ désignent respectivement les coefficients d'absorption molaire de la forme acide, amphotère et basique à 247nm. Expliquer pourquoi f_1 est nulle pour $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$ et f_2 est nulle pour $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$. En déduire les pK_a de la 4-deoxypyridoxine. Quelle est la précision de cette méthode ?

PARTIE 4 : DIAGRAMME BINAIRE

A- Mélange eau-isobutanol

Le diagramme binaire isobare (sous P°) liquide-vapeur du mélange eau-isobutanol ou 2-méthylpropan-1-ol est reproduit ci-dessous (x_A est la fraction molaire globale en isobutanol)



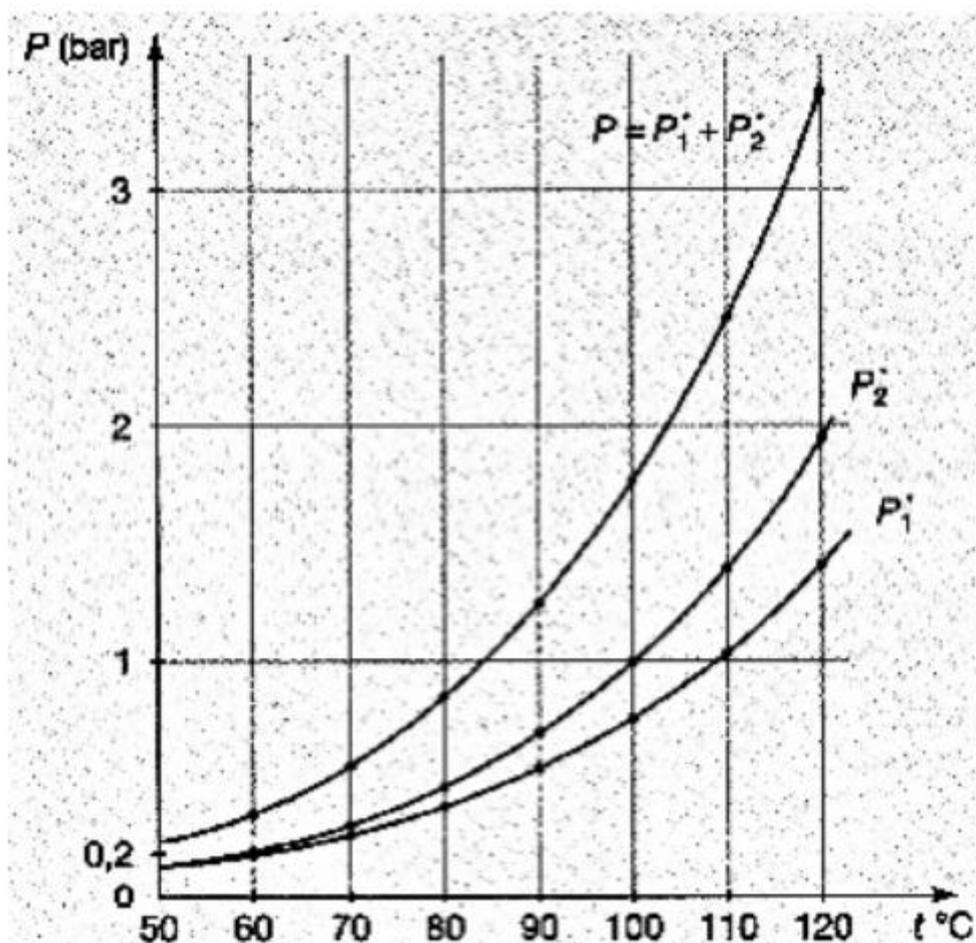
44. Commenter ce diagramme. Était-ce prévisible ?
45. Déterminer la composition qualitative des six domaines numérotés.
46. Nommer les courbes AGD ; AB ; BC, BE, DE ; et EF
47. Comment appelle-t-on le point G ? Donner ses caractéristiques en calculant notamment sa variance.
48. Calculer la solubilité (en mol.L⁻¹) de l'isobutanol dans l'eau en faisant des approximations si nécessaire ?
49. Décrire qualitativement, mais précisément, les phénomènes observés lorsqu'on refroidit $n = 1,0$ mol d'un mélange gazeux de composition $x_A = 0,20$ à pression constante de 110 °C à 85 °C. Même question pour $x_A = 0,60$. Représenter les courbes d'analyse thermique correspondantes.
50. Quelle est la quantité de matière des divers constituants dans chacune des phases lorsque la température finale est atteinte, pour le mélange de composition globale $x_A = 0,20$?

Données : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{isobutanol}) = 74 \text{ g.mol}^{-1}$

B- Entraînement hétéroazéotropique

Le toluène (composé B1) et l'eau (composé B2) peuvent être considérés comme non miscibles à l'état liquide.

Pour chacun de ces deux composés, on donne la variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température entre 50 et 120 °C :



51. Quelles sont les températures d'ébullition respectives du toluène et de l'eau, T_1^* et T_2^* , sous 1 bar.
52. On considère un mélange de toluène et d'eau porté à ébullition. Quelle est la variance réduite d'un tel système ? En déduire qu'il bout à température constante.
53. A la température d'ébullition, quelle est la pression en phase gazeuse ? En déduire à quelle température un tel système bout sous 1 bar de pression ?
54. Déterminer les pressions partielles de toluène et d'eau, et la composition de la phase vapeur, pour le système en ébullition. Préciser les coordonnées de l'hétéroazéotrope.
55. Si l'on considère un système formé d'eau liquide, de vapeur d'eau et de vapeur de toluène, calculer sa variance réduite. La température de ce système est-elle fixée sous 1 bar ?
56. A l'aide des points précédents, tracer l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur du mélange toluène-eau, sous la pression totale de 1 bar. Attribuer les divers domaines du diagramme.
57. On réalise l'échauffement isobare régulier d'un mélange liquide de 8,0 mol d'eau et 2,0 mol de toluène, initialement à 25 °C. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique correspondante. Indiquer les phases en présence.
58. On considère une réaction d'acétalisation réalisée dans le toluène, et qui produit 1,8 g d'eau. On réalise une distillation hétéroazéotropique régulière du milieu réactionnel. De quel montage doit-on disposer, le représenter ? Quelle est la masse minimale de toluène nécessaire ?

Données : Masse molaire : $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$; toluène = 92 g mol^{-1}