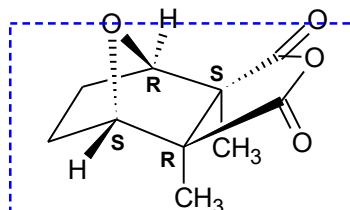
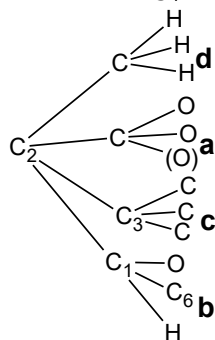
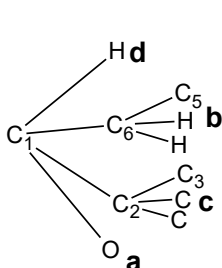


Partie I :

1. La cantharidine possède 1 plan de symétrie : elle est achirale bien qu'elle ait 4 C* : c'est un composé méso. Donc les substituants de C₁ et C₄ sont identiques, de même pour C₂ et C₃.

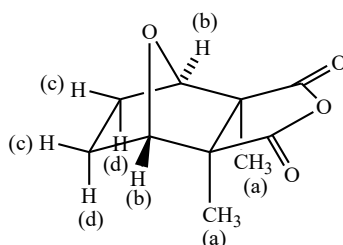


C*	1	2	3	4
Configuration	R	S	R	S

2. Grâce à la symétrie on a que 4 types de H différents

(c) les deux protons aux positions 5 et 6 dirigés vers le côté exo du cycle à 6 (donc du côté de l'oxygène pontant),

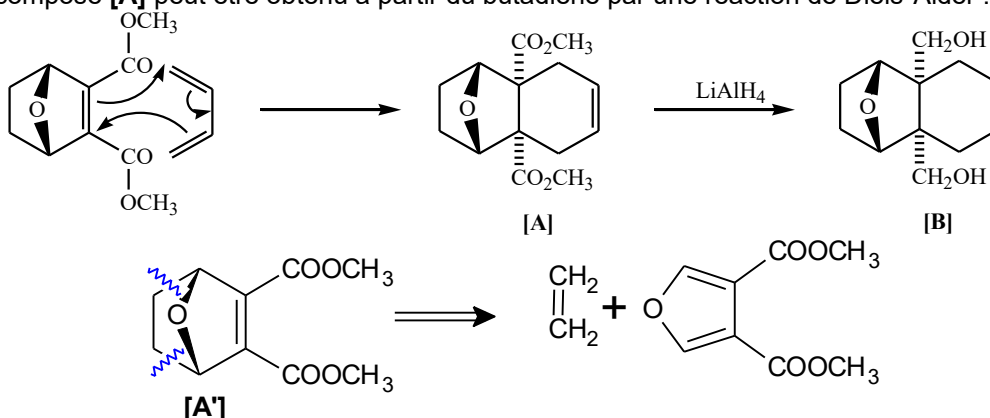
(d) les deux protons aux positions 5 et 6 dirigés vers le côté endo du cycle à 6 (donc du côté des groupes méthyle pendants).



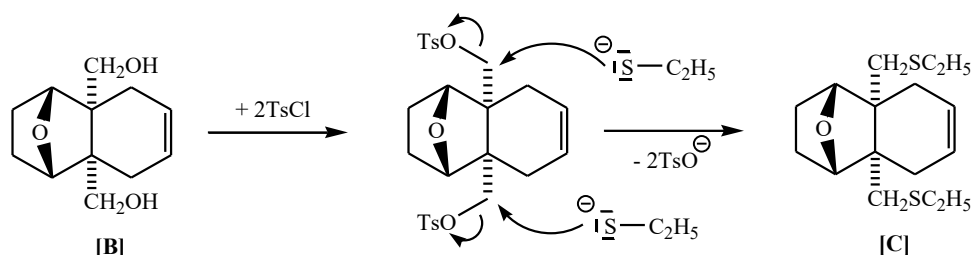
	Intégration	H voisins	Multiplicité	
H _b	2	1 H _c + 1 H _d	Doulet de doublet ou triplet	3.4 à 4.0
H _c	2	1 H _b + 1 H _d	Doulet de doublet (car $^2J < ^3J$)	1.9 à 2.2
H _d	2	1 H _b + 1 H _c	Doulet de doublet	1.9 à 2.2
H _a	6	0	singulet	0.6 à 1.5

Rmq : On peut supposer que les protons (c) et (d) résonnent à des déplacements chimiques proches, auquel cas tous les doublets de doublets apparaissent sous forme de multiplets indistincts.

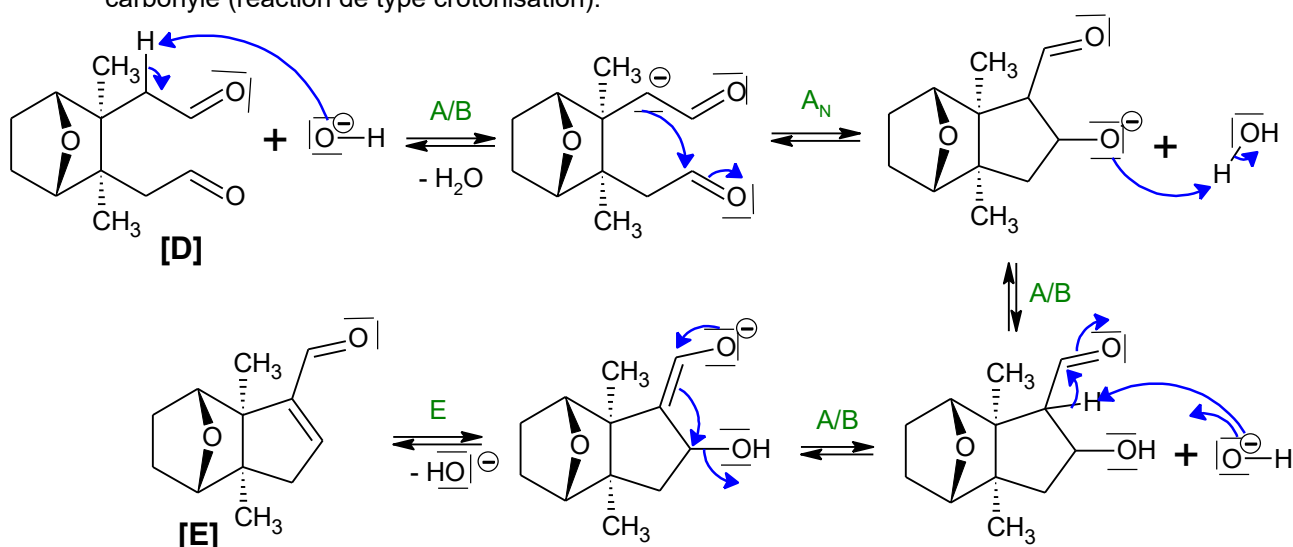
3. Le composé [A] peut être obtenu à partir du butadiène par une réaction de Diels-Alder :



4. D'après le tableau sur les réducteurs, sous l'action de LiAlH₄, les groupes ester sont réduits en alcools, responsable de la bande vers 3600 cm⁻¹ en IR.
5. L'action du chlorure de méthane sulfonyle (ou chlorure de tosylo TsCl) introduit un groupe tosylo dans la molécule. Or, ce groupe est un excellent nucléofuge, sous la forme de l'ion tosylate TsO⁻ on a donc fait une **activation d'un nucléofuge ou une activation du C électrophile**. La substitution nucléophile est une **S_N2** car le carbocation serait primaire sans stabilité particulière.



6. Soumis à l'action d'une base forte encombrée (LDA par exemple), on forme un ion énolate, qui par une réaction d'addition nucléophile intramoléculaire (aldolisation) entraîne la formation du cycle à 5. Une élimination en milieu acide ou basique à chaud conduit à un alcène conjugué à la fonction carbonyle (réaction de type crotonisation).

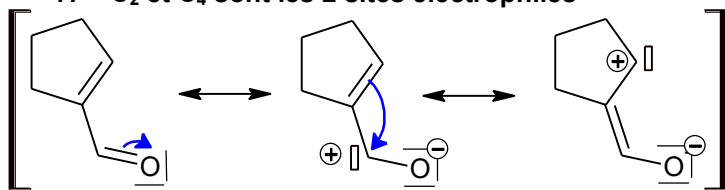


la célèbre CB !!!

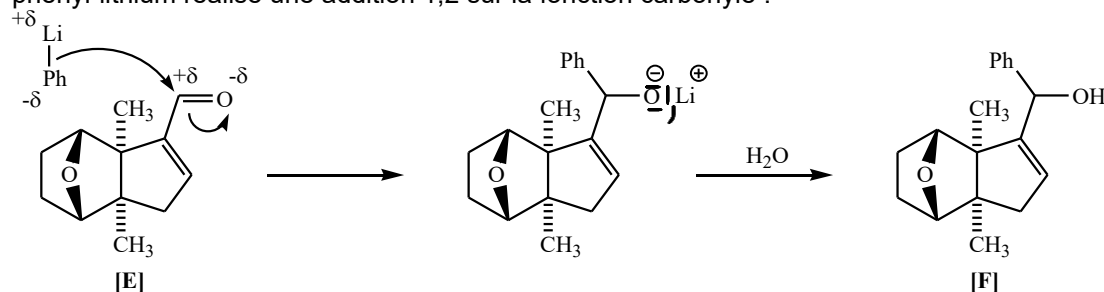
du méca E1CB !!!

Rmq : On peut noter que le composé [E] est obtenu sous forme de deux énantiomères, celui-ci-dessus et celui proposé dans le sujet, provenant de l'énolisation de l'une ou l'autre fonction aldéhyde. Comme la molécule finale est achirale, ces étapes n'ont pas besoin d'être énantiosélectives, les deux énantiomères menant au même produit final.

7. C₂ et C₄ sont les 2 sites électrophiles

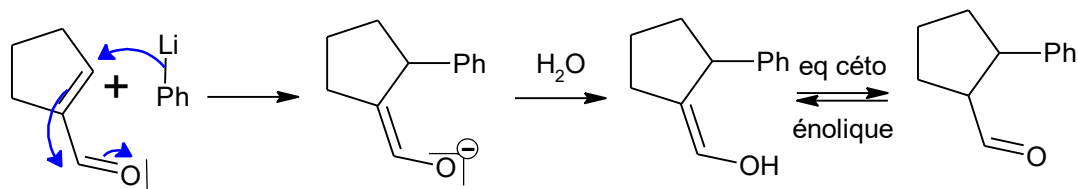


8. Sous contrôle de charge, le site le plus électrophile est celui de plus grande charge δ^+ , cad C₂. Le phényl-lithium réalise une addition 1,2 sur la fonction carbonyle :

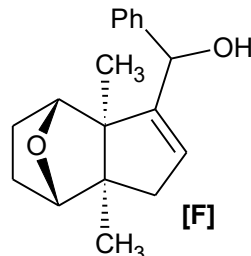


9. Sous contrôle orbitalaire, d'après le th de Fukui, l'interaction prépondérante est $\text{HO}_{\text{Nu}}/\text{BV}_{\text{E}}$. Donc le site le plus électrophile est celui le plus développé (cad plus gros lobe, ou plus gros coefficient en valeur absolue) sur la BV, cad C₄ (un peu comme une réaction de Michael).

On obtiendrait alors

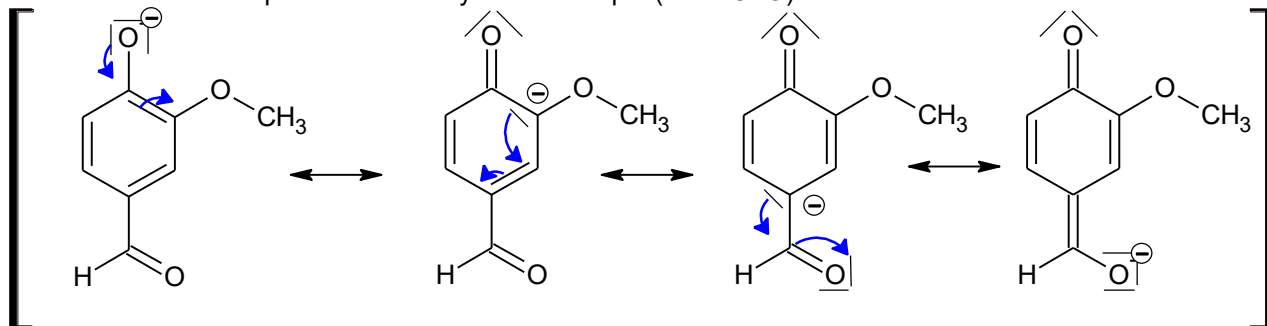


10.



Partie II : La vanilline

11. $pK_a(\text{Alcool/alcoolate}) \approx 16-18$, le pK_a de la vanilline est beaucoup plus faible car sa base conjuguée est stabilisée par effet -M du cycle aromatique (et du $C=O$).



Rmq : la forme 2 est déstabilisée par effet +M de $-OCH_3$.

12. $AH + HO^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$ $K=10^{6.6} \Rightarrow$ réaction quantitative

EI n_0 n_1 0 Ex

EF $n_0 - \xi$ $n_1 - \xi$ ξ Ex

EFF ε $n_1 - n_0$ n_0 Ex car la soude est en excès et la réaction quantitative

La solution à titrer contient donc HO^- et A^- .

13. Tous les $pK_a > 4 \Rightarrow$ toutes les bases sont dosables

$\Delta pK_a > 4$: le dosage des 2 bases est successif, ce qui est cohérent avec les 2 sauts.

Entre 0 et Ve_1 : On dose les restes ($n_1 - n_0$) de HO^-

$HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$ $n_1 - n_0 = C Ve_1$

Entre Ve_1 et Ve_2 : On dose A^- formé :

$A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$ $n_0 = C(Ve_1 - Ve_2)$

AN : $n_0 = 4.1 \cdot 10^{-3} \times (12.6 - 2.25) \times 10^{-3} = 4.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

14. Pour les 0.31g de produit, $n_{\text{vanilline}/0.31g} = \frac{100 \times 4.25 \cdot 10^{-5}}{50} = 8.49 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

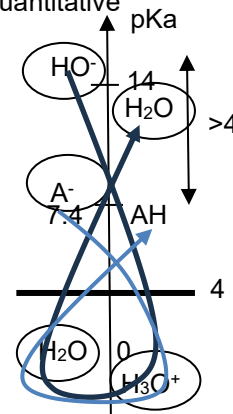
Donc pour 1kg de produit $n_{\text{vanilline}/1kg} = \frac{1000 \times 8.49 \cdot 10^{-5}}{0.31} = 0.273 \text{ mol}$

Soit pour 1kg $m_{\text{vanilline}/1kg} = 41.6 \text{ g}$

L'appellation "extrait de vanille" peut être attribuée à l'extrait étudié.

15. La vanilline bien que protique est très peu soluble dans l'eau à cause de sa grande chaîne carbonée.

Il est alors difficile de la titrer par de la soude aqueuse. Par contre l'ion vanillinate est soluble dans l'eau et donc facilement dosable par une solution d'HCl aqueuse.



Partie III

16. $v = k[N_2O_5]^1 = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$ (V est considéré comme constant)

$\Rightarrow$ en intégrant entre 0 et t : $[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \exp(-2kt)$ (1)

EN considérant les gaz comme parfaits, $p(N_2O_5) = n(N_2O_5)RT/V = [N_2O_5] RT$

A l'état initial il n'y a que N_2O_5 alors $p(N_2O_5)_0 = p_0 = [N_2O_5]_0 RT$

Alors (1) devient $p(N_2O_5) = p_0 \exp(-2kt)$ (2)

17. Il faut faire un tableau d'avancement

DM 3 correction

	2 N ₂ O ₅ (g)	=	4 NO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	n _{tot} ^{gaz}
EI	n ₀		0		0	n ₀
EF	n ₀ - 2ξ		4 ξ		ξ	n ₀ + 3ξ

$p_0 = n_0 RT/V$ (a) ; $p(\text{N}_2\text{O}_5) = (n_0 - 2\xi)RT/V = p_0(1 - 2\xi/n_0)$ (b) ; et $p = (n_0 + 3\xi)RT/V = p_0(1 + 3\xi/n_0)$ (c)

Alors d'après (b) $\xi/n_0 = (p_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5))/(2p_0)$

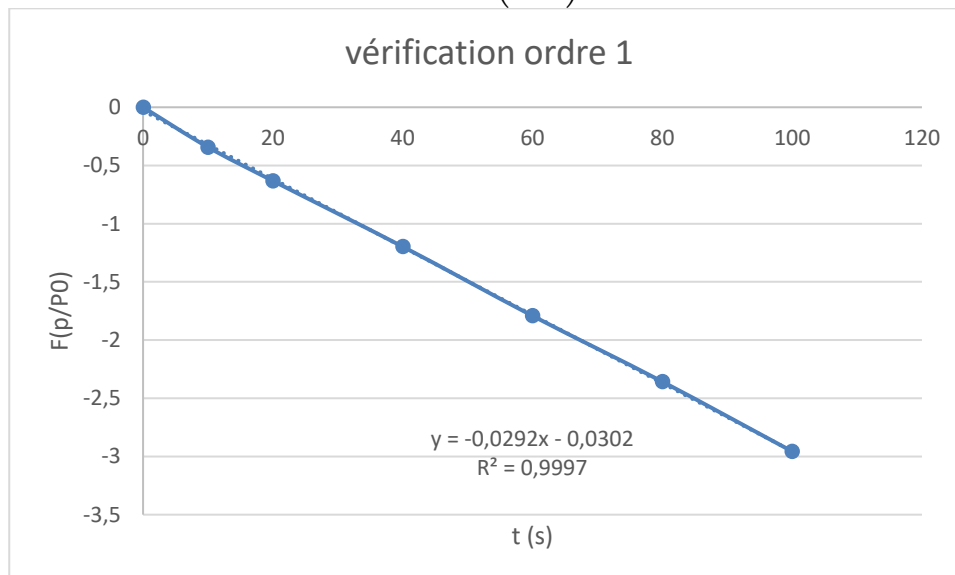
EN réinjectant dans (c) $p = p_0(1 + 3 \times (p_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5))/(2p_0)) = p_0(5/2 - 3 p(\text{N}_2\text{O}_5)/(2p_0)) = p_0 \frac{1}{2} (5 - 3p(\text{N}_2\text{O}_5)/(p_0))$

Soit $p/p_0 = \frac{1}{2} (5 - 3\exp(-2kt))$

18. Il faut tracer une droite or $p/p_0 = f(t)$ n'est pas une droite !!!

Là il faut faire un peu de tambouille mathématique...

$(5 - 2 p/p_0)/3 = \exp(-2kt)$ soit on trace $\ln\left(\frac{5-2\frac{p}{p_0}}{3}\right) = F\left(\frac{p}{p_0}\right) = -2k \times t$



On trouve bien une droite :

- L'ordre 1 est confirmé
- de pente $-2k$: $k = -\text{pente}/2 = \mathbf{0.0146 \text{ s}^{-1} = k}$

19. NO₂ est un réactif, dans l'étape (2) il est à la fois 1 réactif et 1 produit : il joue le rôle de partenaire de choc (apportant l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de NO₃)

20. IR : espèce stable (minimum local sur la SEP) mais assez haute en énergie donc réactive,. C'est une espèce intermédiaire dans un mécanisme : il sera formé puis consommé, il n'apparaît donc pas dans le bilan de la réaction. Ici NO₃ et NO sont les IR.

molécule	N _v	Structure de Lewis
NO ₃	23 ⇒ 11 doublets + 1 e- célib	
NO	11 ⇒ 5 doublets + 1 e- célib	

21. Durée de vie courte ⇔ pas d'accumulation ⇒ on peut appliquer l'AEQS.

22. On choisit de prendre $v = + \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ car O₂ n'apparaît que dans une seule étape

Alors $v = v_2 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$, expression non satisfaisante puisqu'elle fait apparaître la concentration d'un IR.

AEQS à NO₃ : $v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$ (1) et à NO : $v_2 - v_3 = 0$

Alors (1) devient $[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + k_2}$ alors $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$

On retrouve bien un ordre 1, compatible avec les résultats expérimentaux

23. $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}$

Partie IV : Centrale

24 I : phase gazeuse (g) ($\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$)

III : phase liquide (l) ($\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{l})$)

II : phase liquide (l) + phase gazeuse (g)

a : courbe de rosée

b : courbe d'ébullition

25. Calculons le nombre de degrés de liberté du système à l'équilibre entre 95°C et 24°C :

- Paramètres intensifs de description : 6
($P, T, x_{\text{H}_2\text{O}}^1, x_{\text{NH}_3}^1, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{NH}_3}$)

- Relations entre ces paramètres : 4

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O}}^1 + x_{\text{NH}_3}^1 &= 1 & P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3} &= P \\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) & K_1 &= P_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}}^1 \\ \text{NH}_3(\text{l}) &\rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) & K_2 &= P_{\text{NH}_3}/x_{\text{NH}_3}^1 \end{aligned}$$

- Variance : $v = 6 - 4 = 2$

- Nombre de degrés de liberté : $L = v - 1 = 1$ car la pression est fixée à $P^\circ = 1 \text{ bar}$, de sorte que la température peut encore varier pendant cette phase de refroidissement isobare.

26. On se place sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à $T = 20^\circ\text{C}$, à l'équilibre liquide/vapeur. D'après le théorème de l'horizontale, la fraction massique de l'eau en phase liquide est : $w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}}}{m_{\text{NH}_3}^{\text{l, sat}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}}} \approx 0,68$ (courbe

d'ébullition). $\Rightarrow m_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} \times \frac{1 - w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}}}{w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}}} = 4,7 \times 10^2 \text{ g}$

On dissout environ 470 g d'ammoniac dans 1 000 g d'eau à 20 °C sous 1 bar.

27. On vient de montrer que la saturation était atteinte pour : $w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}} \approx 0,68$. Or la solution est à : $w_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = 0,13 < w_{\text{NH}_3}^{\text{l, sat}} = 1 - w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l, sat}} = 0,32$: **n'est donc pas saturée** (Rmq : on a dissout moins de NH_3 que ce qu'on pouvait au maximum : $m(\text{NH}_3) = 130 \text{ g}$ pour 1000g de solution soit pour 870g d'eau ou encore 149g de NH_3 pour 1000g d'eau et 149 < 470).

La solution serait **saturée à $T^{\text{sat}} \approx 60^\circ\text{C}$**

Elle sera **complètement vaporisée** à la température de rosée : $T^r \approx 99^\circ\text{C}$

28. On applique le th des moments : $m^{\text{l}} + m^{\text{v}} = 100 \text{ g}$ et $m^{\text{v}} M^{\text{v}} M = m^{\text{l}} M^{\text{l}} M^{\text{l}}$ soit $m^{\text{v}}(0,87 - 0,38) = m^{\text{l}}(0,93 - 0,87)$

Soit $m^{\text{l}} + m^{\text{v}} = 100 \text{ g}$ et $8,2 \times m^{\text{v}} = m^{\text{l}} \Rightarrow m^{\text{l}} = \text{et } m^{\text{v}} = 11 \text{ g et } m^{\text{l}} = 89 \text{ g}$

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} \times m^{\text{l}} = 0,93 \times 89 = 83 \text{ g}$ et $m_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = m^{\text{l}} - m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} = 6,3 \text{ g}$

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} \times m^{\text{v}} = 0,38 \times 11 = 4,2 \text{ g}$ et $m_{\text{NH}_3}^{\text{v}} = m^{\text{v}} - m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} = 6,8 \text{ g}$

(Rmq : on peut vérifier la cohérence des résultats : $m_{\text{NH}_3}^{\text{tot}} = 6,3 + 6,8 = 13,1 \text{ g} \Rightarrow w_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = 0,13$: OK)

29. Il faut calculer $[\text{NH}_3]_0$ et ensuite appliquer la méthode de la RP.

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{sol}}} = \frac{n(\text{NH}_3) \rho_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}}} = \frac{m(\text{NH}_3) \rho_{\text{sol}}}{M(\text{NH}_3) \times m_{\text{sol}}} = \frac{w_{\text{NH}_3}^{\text{l}} \rho_{\text{sol}}}{M(\text{NH}_3)} = \frac{w_{\text{NH}_3}^{\text{l}} d_{\text{sol}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M(\text{NH}_3)} = \frac{0,13 \times 0,97 \times 1000 \text{ (g/L)}}{17} = 5,7 \text{ mol/L}$$

Méthode de la RP :

RP1 : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ $K = 10^{-4,8} < 1 \Rightarrow \text{RPE}$

EI $\begin{matrix} C_0 & \text{Ex} & 0 & 0 \end{matrix}$

EF $\begin{matrix} C_0 - \xi & \text{Ex} & \xi & \xi \end{matrix}$

EF_H $\begin{matrix} \approx C_0 & \text{Ex} & \varepsilon & \varepsilon \end{matrix}$

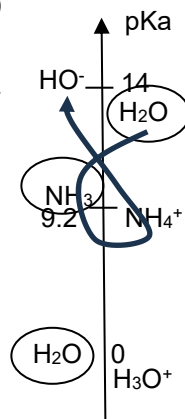
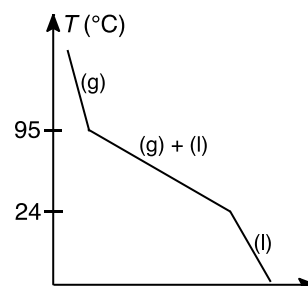
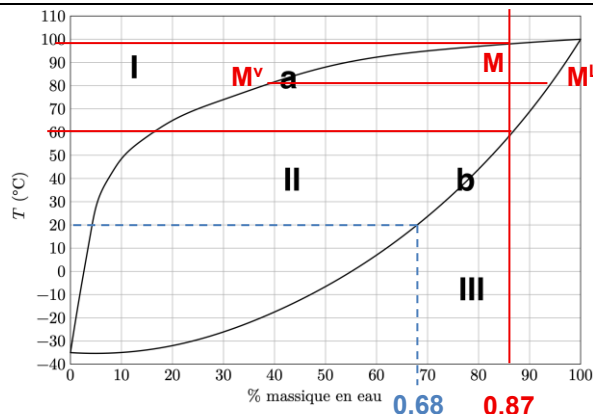
A l'équilibre : $K = \frac{\varepsilon^2}{C_0} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K C_0} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \ll C_0 \Rightarrow \text{H vérifiée}$

Alors $\text{pH} = \text{pK}_e + \log w = \text{pK}_e + \log \varepsilon = 12,0 = \text{pH}$

Vérification des H :

- Equilibre peu avancé : $\varepsilon \ll C_0$
- APE $\ll$ RPE car $\text{pH} > 7,5$

$\Rightarrow \text{pH} = 12,0$



30. D'après l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur, l'eau et l'eugénol sont **totalelement non miscibles à l'état liquide**.

Domaine	Nombre de phases	Nature des phases	Composition des phases
I	2	Liquide Liquide	$E_{(\ell)}^*$ $H_2O_{(\ell)}^*$
II	2	Liquide Vapeur	$H_2O_{(\ell)}^*$ $E_{(g)}, H_2O_{(g)}$
III	2	Liquide Vapeur	$E_{(\ell)}^*$ $E_{(g)}, H_2O_{(g)}$
IV	1	Vapeur	$E_{(g)}, H_2O_{(g)}$

31. Le distillat contient **deux phases liquides** : de l'eau liquide pure $H_2O_{(\ell)}^*$ et de l'eugénol liquide pur $E_{(\ell)}^*$. L'eugénol est **dispersé dans l'eau** : la formation de cette **émulsion** explique l'**aspect laiteux** du distillat.

32. Soit n_E la quantité d'eugénol à extraire :
$$n_E = \frac{w_E^{clou} m_{clou}}{M_E} (= 0.0110 \text{ mol})$$

Soit $n_{H_2O}^{distillat}$ la quantité d'eau dans le distillat :
$$x_H = \frac{n_E}{n_E + n_{H_2O}^{distillat}}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O}^{distillat} = \frac{1-x_H}{x_H} n_E = \frac{1-x_H}{x_H} \frac{w_E^{clou} m_{clou}}{M_E} (= 5.5 \text{ mol})$$

Soit n_{H_2O} la quantité d'eau à utiliser :
$$n_{H_2O} = 2 n_{H_2O}^{distillat} = 2 \frac{1-x_H}{x_H} \frac{w_E^{clou} m_{clou}}{M_E} (= 11 \text{ mol})$$

Soit V_{H_2O} le volume d'eau à utiliser :
$$V_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = 2 \frac{1-x_H}{x_H} \frac{M_{H_2O}}{M_E} \frac{w_E^{clou} m_{clou}}{\rho_{H_2O}}$$

$$V_{H_2O} = 2.0 \cdot 10^2 \text{ mL}$$