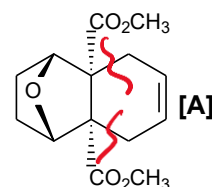
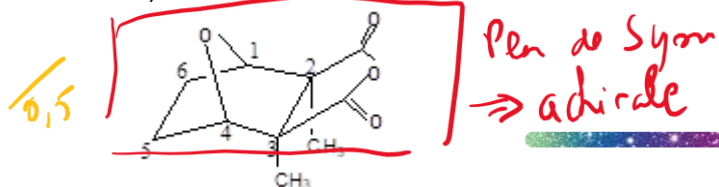


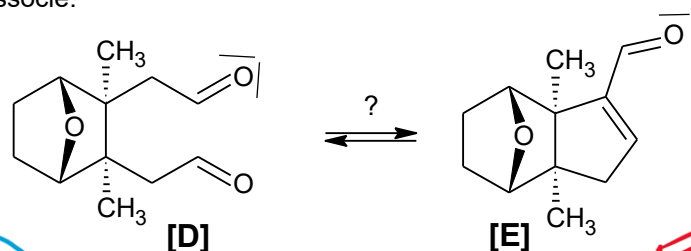
1) La cantharidine est-elle chirale ?



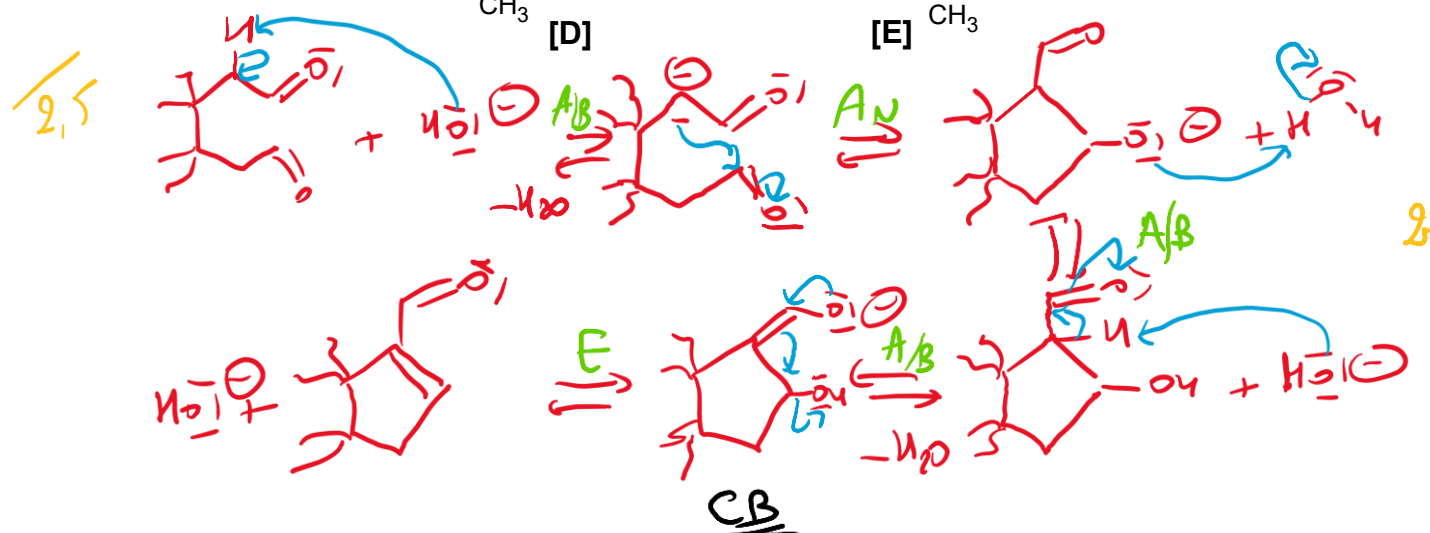
2) Identifier le diène et le diénophile qui permettent d'obtenir **[A]**



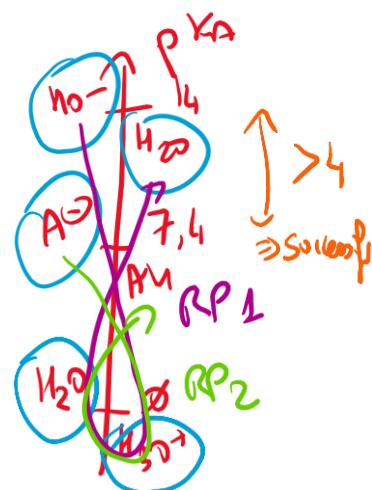
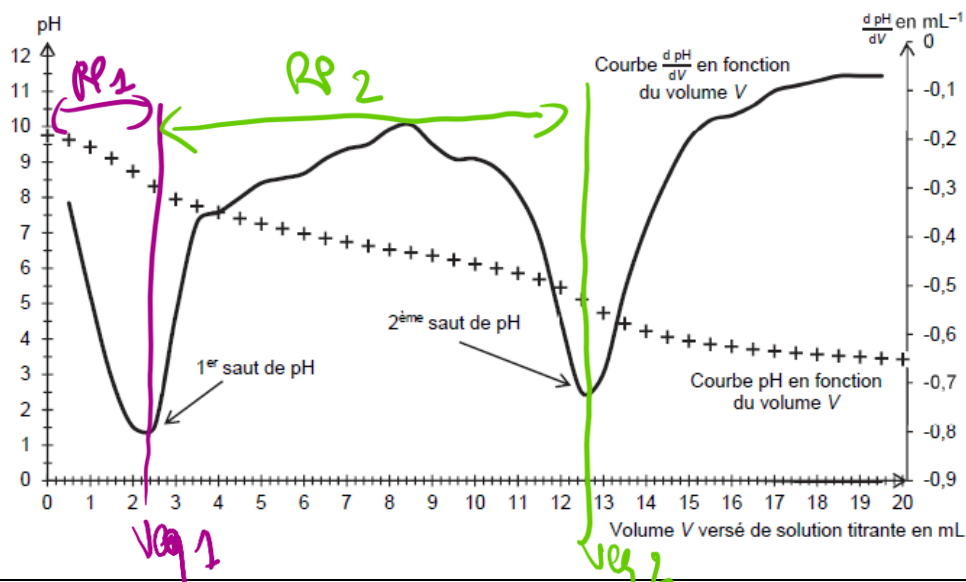
3) Par quelle(s) réaction(s) **[E]** peut-il être obtenu à partir de **[D]** ? Donner les conditions opératoires puis le mécanisme associé.



Condensation aldehyde



On dose V_0 mL d'une solution mélange de soude et d'ion vanillinate par de l'acide chlorhydrique à la concentration C . La courbe obtenue est fournie ci-après.

Donnée : vanilline / ion vanillinate noté AH / A⁻ à 25 °C : pK_A = 7,4

4) Indiquer sur la courbes les équations de titrage qui ont lieu aux différents volumes V.
EN déduire les relations aux équivalences qui permettront de déterminer $C_{\text{NaOH},0}$ et $C_{A-,0}$.



On étudie la réaction d'ordre global 1 suivante $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) = 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

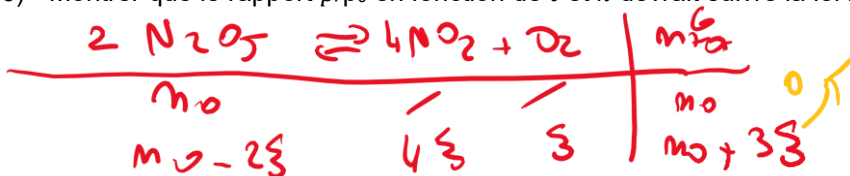
5) Exprimer la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction de t , k et $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$, puis la pression partielle $p(\text{N}_2\text{O}_5)$ en fonction de t , k et p_0 .

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \int_{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}^{[\text{N}_2\text{O}_5]} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = -2kt$$

$$\ln [\text{N}_2\text{O}_5] = \ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0 - 2kt \quad \text{ou} \quad [\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-2kt)$$

$$\text{ou} \quad p_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_5)}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}_5] RT \Rightarrow p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 \exp(-2kt)$$

6) Montrer que le rapport p/p_0 en fonction de t et k devrait suivre la loi modèle : $p/p_0 = \frac{1}{2}(5 - 3 \exp(-2kt))$



$$p_0 = n_0 \frac{RT}{V}$$

$$p = (n_0 + 3\xi) \frac{RT}{V}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_5) = (n_0 - 2\xi) \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{1}{2} (n_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5) \frac{V}{RT})$$

$$\Rightarrow p = \left(n_0 + \frac{3}{2} (n_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5) \frac{V}{RT}) \right) \frac{RT}{V} = \left(\frac{5n_0}{2} \frac{RT}{V} - \frac{3}{2} p(\text{N}_2\text{O}_5) \right)$$

$$\Rightarrow p = \left(\frac{5}{2} p_0 - \frac{3}{2} p_0 \exp(-2kt) \right)$$

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

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

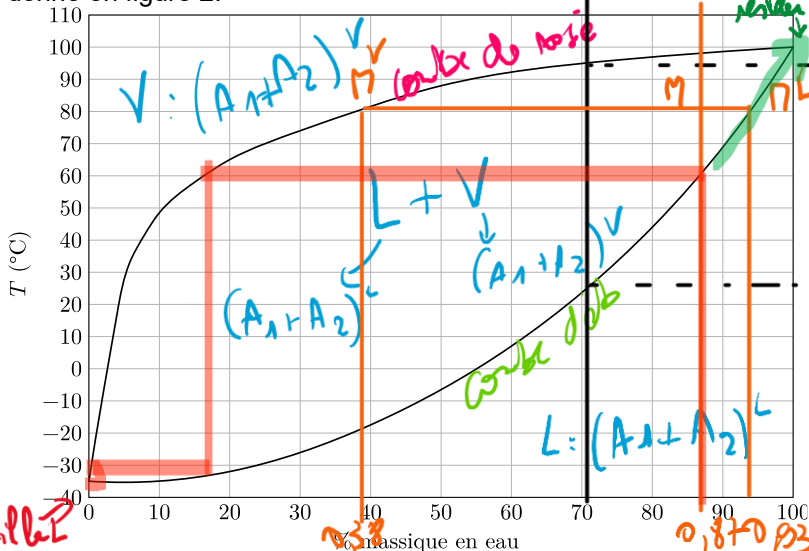
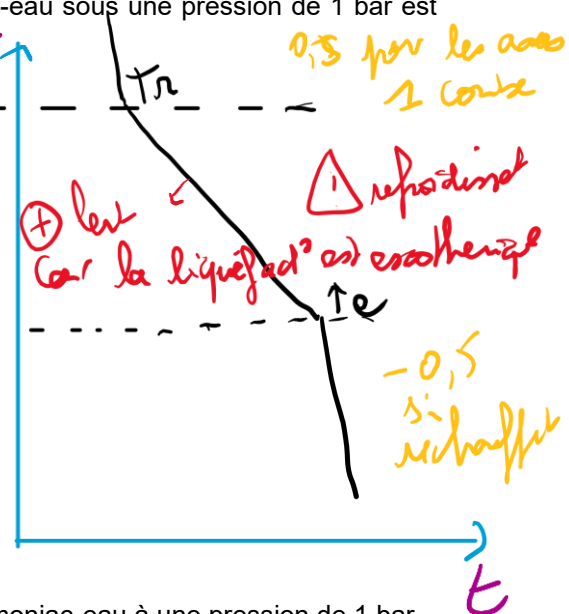


Figure 2

Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar



RMq: ça n'est pas.

- 7) Quel est le type de mélange : homogène idéal, homogène non idéal, hétérogène idéal, hétérogène non idéal, partiellement miscible. Était-ce prévisible ?

1 phase large $\Rightarrow$ homogène non idéal

1 NH_3 : polarité forte

CO_2 polarité forte

ne pas 284 par mole d'eau et 1 seule par mole de NH_3

- 8) Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir. Annoter la fig 2.

1. Axes des axes

- 9) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.

$L+V$: $A_1^L, A_2^L, A_1^V, A_2^V$

6 inconnues: T, P, x_1, x_2, P_1, P_2

2 contraintes φ $x_1 + x_2 = 1$ et $P_1 + P_2 = P$

2 contraintes χ $A_i^L \approx A_i^V \forall i \in \{1, 2\}$

$\Rightarrow K_1(T) = P_1/(x_1 P)$ et $K_2(T) = P_2/(x_2 P)$

$$\nu = 6 - 2 - 2 = 2$$

$\nu' = 1$ car P est fixée

$\Rightarrow T$ & P lors du refroidissement.

- 10) On dispose d'une bouteille « d'ammoniaque » achetée dans le commerce dont l'étiquette précise : « Ammoniaque concentration 13% ». « 13% » correspond au titre massique de la solution commerciale en ammoniac NH_3 . On porte 100g de cette solution à 80°C . On veut déterminer la masse de chacune des espèces dans chacune des phases. Pour cela, donner tous les calculs sans faire les AN finales fastidieuses, vous pourrez placer des points particuliers sur la figure 2.

$$\begin{cases} m^L + m^V = 100 \text{ g} \\ m^L \overline{M}^L = m^V \overline{M}^V \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m^L + m^V = 100 \text{ g} \\ m^L (0,87 \cdot 0,38) = m^V (0,93 \cdot 0,87) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m^L = \frac{0,06}{0,49} m^V \\ m^L + m^V = 100 \text{ g} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m^V = \frac{100}{1 + \frac{0,06}{0,49}} \\ m^L = \frac{100}{1 + \frac{0,49}{0,06}} \end{cases}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^L = 0,93 \times m^L$$

$$\text{et } m_{\text{NH}_3}^L = m^L (1 - 0,93) = 0,07 \times m^L$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^V = 0,38 \times m^V$$

$$\text{et } m_{\text{NH}_3}^V = m^V (1 - 0,38) = 0,62 \times m^V$$

- 11) Quelle serait la composition du distillat et du résidu, lors d'une distillation fractionnée de la solution d'ammoniaque commerciale ?

Distillat : NH_3 pur (on descend les escaliers)

Résidu : eau pur. (on monte sur la courbe d'ébullition)

Combien de plateaux seraient nécessaire pour une séparation totale ?

$\underline{= 3}$

Le diagramme binaire isobare à pression atmosphérique du système eugénol-eau est donné sur la figure 18.

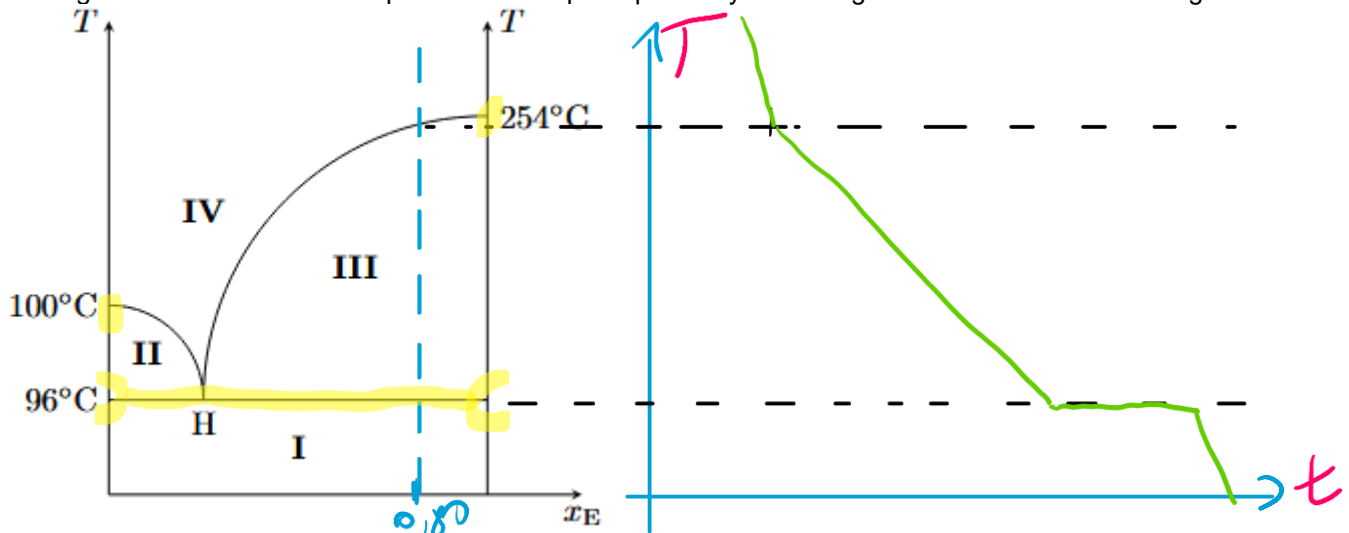


Figure 18 – Diagramme binaire isobare du système eugénol-eau (courbe de refroidissement 14)

12) Attribuer les espèces physico-chimiques aux domaines I à IV du diagramme binaire. Préciser, pour chaque domaine, le nombre de phases.

- I: 2 phases: $L_E + L_{eau}$
 II: 2 phases: $L_{eau} + V(E + eau)$
 III: 2 phases: $L_E + V(E + eau)$
 IV: 2 phases: $V(E + Eau)$

13) Indiquer sur le diagramme tous les points de variance réduite nulle.

14) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition molaire égale à 80 % en E, initialement à l'état gazeux.