

- Les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.
- Les données sont fournies à la fin de l'énoncé.
- Les résultats doivent être mis en valeur (soulignés ou encadrés)

Ex 1 : ETUDE D'UNE DISTILLATION

Etude d'un diagramme binaire

Soit un mélange binaire de deux constituants A et B, totalement miscibles à l'état liquide. On pose :

x_A : fraction molaire de A dans la phase liquide ; x_B : fraction molaire de B dans la phase liquide.

y_A : fraction molaire de A dans la phase vapeur ; y_B : fraction molaire de B dans la phase vapeur.

P_A^* : pression de vapeur saturante de A ; P_B^* : pression de vapeur saturante de B (à T donnée)

T_A^* : température d'ébullition de A ; T_B^* : température d'ébullition de B (à P donnée)

Le diagramme binaire isobare ($P = 1,0$ bar) est fourni en annexe I.

1. Nommer les courbes $T = f(x_A)$ et $T = f(y_A)$, donner la signification des différents domaines.
2. Quel est le composé le plus volatil ? En déduire une comparaison des pressions de vapeur saturante de A et B à une température T donnée.
3. Définir les caractéristiques d'un mélange idéal. Au vu du diagramme, le mélange peut-il être considéré comme idéal ?
4. On considère d'un mélange de 16.00 mol de A et 4.00 mol B que l'on porte à 88°C. Donner la composition molaire de chaque phase.

On réalise au laboratoire la distillation du mélange de A et B de composition initiale $x_A = 0,8$ initialement à température ambiante :

5. On suppose que la colonne a un pouvoir séparateur suffisant : que récupère-t-on dans le distillat ?
6. Comment évolue la température en tête de colonne ? Pour cela on tracera *l'allure* de la courbe $T = f(\text{nombre de moles distillées})$ en supposant que l'on distille le mélange jusqu'au bout. Parallèlement, comment évolue la température dans le bouilleur ?
7. Sachant que, à partir d'un mélange initial $x_A = 0,8$, on récupère un distillat de composition $y_A = 0,10$, déterminer à partir du diagramme fourni en annexe I (à rendre avec la copie) le nombre de plateaux théoriques de la colonne. Combien de plateaux aurait-il fallu pour avoir la séparation complète ?²

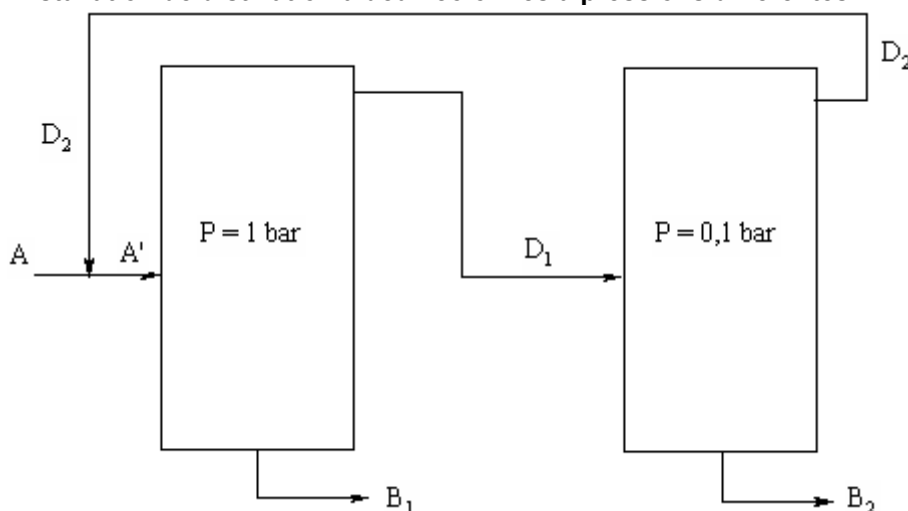
Application au mélange méthanol-butanone

On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé 1) et de **butanone** (composé 2). L'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes II et III.

8. Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?
9. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.
10. Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit **A**. Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit **D₁** et une fraction molaire **x_{D1}** en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit **B₁** et une fraction molaire **x_{B1}** en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit **D₂** et une composition **x_{D2}** en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes

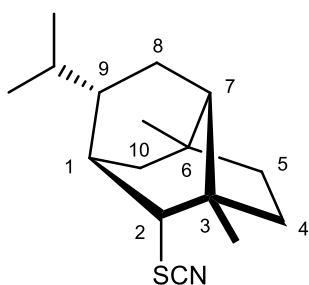


- En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe II et III, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A' a une fraction molaire proche de 0,5 ?
- De même, quelles seront les compositions du résidu B_2 et du distillat D_2 ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?
- Le débit D_2 est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie B_2 ainsi que sa composition en méthanol x_{B2} .
- L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit A égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $z_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

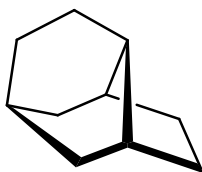
EXERCICE 2 : SYNTHESE DU (±)-2-THIOCYANATONEOPUPUKEANANE

Le (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et le (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane sont des composés qui ont été isolés en 1991 à partir d'éponges de la région d'Okinawa (Japon) et de Pohnpei (Micronésie).

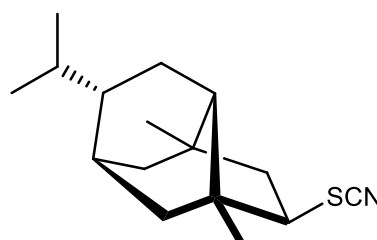
Les thiocyanatoneopupukeananes sont intéressants à plus d'un titre. D'une part, certains de ces composés ont montré une activité sélective contre des tumeurs solides. D'autre part, les composés naturels comportant le groupe thiocyanato $-\text{SCN}$ sont extrêmement rares. Enfin, de par leur motif isotwistane remarquable, ces molécules sont des cibles synthétiques intéressantes.



(-)-2-thiocyanatoneopupukeanane



isotwistane

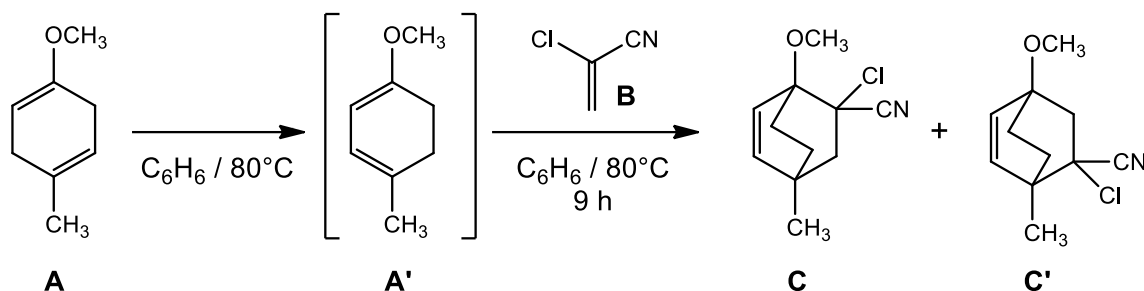


(-)-4-thiocyanatoneopupukeanane

Ce problème est adapté des publications T. Uyera et al., *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 699-702 et A. Srikrishna et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 3191-3193.

- Quelle est la relation d'isomérisie entre les molécules de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et de (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane ? Justifier.
- Que signifie le symbole (-) dans (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane ?
- Quels sont les atomes de carbones asymétriques de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane ?
- Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique R ou S de l'atome de carbone 2 de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane.

Dans du benzène, on introduit du 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,4-diène **A** et du 2-chloroacrylonitrile **B**, puis le milieu est porté au reflux pendant 9h. Dans le milieu réactionnel, **A** s'isomérise facilement en 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,3-diène **A'** qui réagit ensuite avec **B** pour donner **C** et **C'** avec un rendement global de 72%.



19. Comment s'appelle la réaction qui se produit entre **A'** et **B** ?

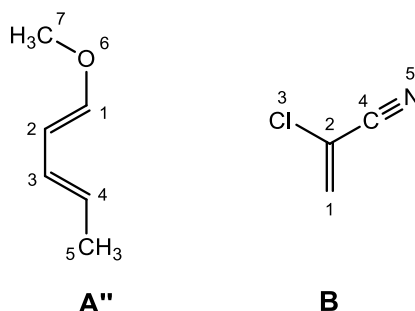
20. Pourquoi l'isomérisation de **A** en **A'** est-elle qualifiée de "facile" ?

Expérimentalement, on observe que la réaction précédente est très fortement régiosélective puisque dans le mélange final, on a plus de 99,9% de **C** et moins de 0,1% de **C'**.

21. A l'aide du Document 1 ci-dessous, proposer une explication au fait qu'on obtient plus de **C** que de **C'**.

On détaillera soigneusement la démarche suivie.

Document 1 : On suppose que la réaction entre **A'** et **B** est analogue à la réaction « modèle » entre **A''**, de structure voisine de **A'**, et **B** (**A''** et **B** sont représentés ci-dessous). On suppose également que ces deux réactions (entre **A'** et **B** d'une part, et entre **A''** et **B** d'autre part) sont sous contrôle orbitalaire donc sous contrôle cinétique.



Les orbitales moléculaires Ψ_i des systèmes π de **A''** et **B**, obtenues par la méthode « Hückel simple », sont détaillées dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques ($2p_z$) des atomes de chaque molécule, notées Φ_j . L'axe z est perpendiculaire au plan des molécules.

Dans une molécule de **A''**, chaque groupe méthyle est considéré comme un hétéro-atome apportant deux électrons au système π , engagés dans la structure électronique par une seule « orbitale atomique ». L'atome d'oxygène intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π .

Dans une molécule de **B**, l'atome de chlore intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π . De plus, les atomes de carbone et d'azote du groupe $-C\equiv N$ apportent chacun un électron au système π .

α représente l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone, β l'intégrale de résonance pour une liaison carbone-carbone (on précise que $\alpha < 0$ et $\beta < 0$). Le coefficient a_{ij} représente le coefficient de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome numéroté j dans l'orbitale moléculaire Ψ_i .

Tableau 1 – Orbitales moléculaires de **A''**

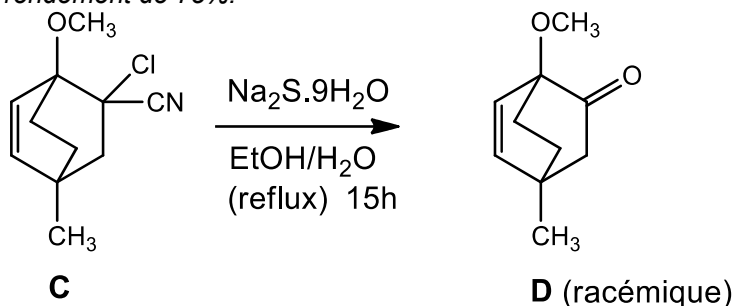
		Coefficient a_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i						
	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
HO''	$\alpha + 0,36\beta$	-0,51	-0,41	0,36	0,54	-0,23	0,28	-0,12
BV''	$\alpha - 0,77\beta$	0,60	-0,32	-0,35	0,59	-0,15	-0,18	0,05

Tableau 2 – Orbitales moléculaires de **B**

		Coefficient a_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i				
	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5
HO	$\alpha + 0,80\beta$	-0,62	-0,50	0,17	0,15	0,57
BV	$\alpha - 0,51\beta$	-0,63	0,32	-0,05	0,48	-0,52

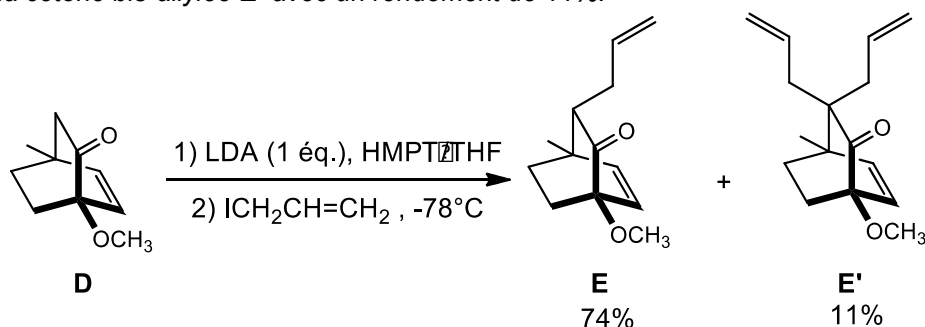
22. Les produits **C** et **C'** comprennent en fait chacun 4 stéréoisomères: représenter les 4 stéréoisomères obtenus pour **C** en expliquant leur formation.
23. Le mélange correspondant à **C** est-il optiquement actif ? Justifier.

Lors de l'hydrolyse basique de **C**, on observe que le motif chloronitrile est converti en groupe carbonyle (le détail de cette réaction n'est pas étudié ici): on obtient ainsi **D** sous forme d'un mélange racémique avec un rendement de 75%.



Dans la suite de la synthèse, par commodité de lecture, on ne représentera qu'un seul énantiomère pour les composés suivants (**E**, **E'**, **F**, etc.) qui sont tous racémiques.

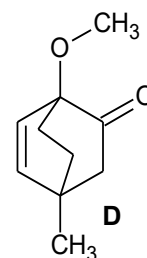
On ajoute un équivalent de diisopropylamidure de lithium (LDA) à la cétone **D** en solution dans un mélange tétrahydrofurane (THF) / hexaméthylphosphoramide (HMPT) puis un équivalent de 3-iodopropène à -78°C suivi du réchauffement jusqu'à température ambiante. On obtient la cétone allylée **E** avec un rendement de 74% ainsi que la cétone bis-allylée **E'** avec un rendement de 11%.

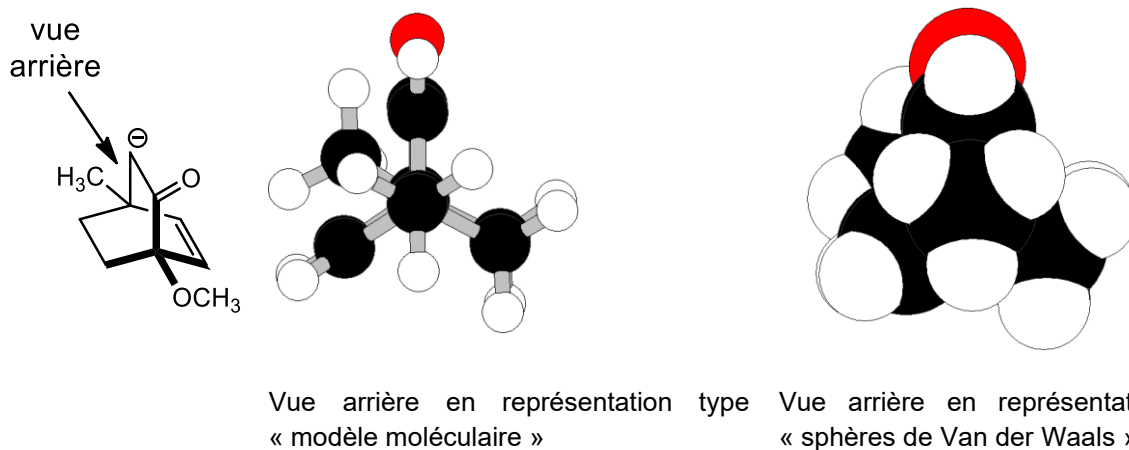


Solvant	Structure	$T_{\text{fus}}/^{\circ}\text{C}$ sous 1 bar	$T_{\text{vap}}/^{\circ}\text{C}$ sous 1 bar	Moment dipolaire μ/D à 25°C
HMPT		7,20	235	5,54
THF		-108,4	66,0	1,75

Définition du Debye : $1\text{D}=3,336\times 10^{30}\text{ C.m}$

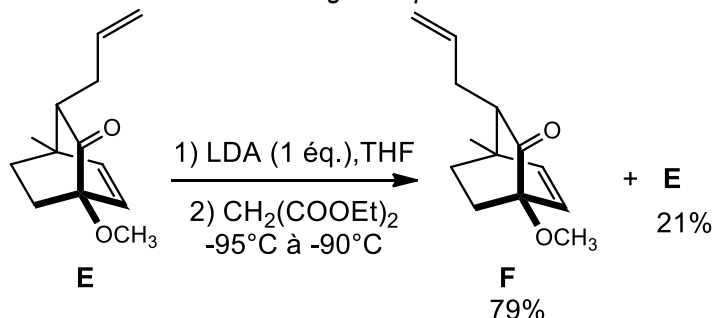
24. À quelle catégorie de solvants le THF et le HMPT appartiennent-ils ?
25. Pourquoi n'est-il pas possible de faire la réaction ci-dessus **D** $\rightarrow$ **E** + **E'** en utilisant le HMPT comme seul solvant ?
26. Le moment dipolaire du HMPT est particulièrement grand ($\mu= 5,54\text{ D}$). Proposer une explication.
27. Proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation des composés **E** et **E'**. On pourra utiliser une représentation plane telle que celle donnée ci-après pour **D**.
28. À l'aide des représentations de l'anion issu de **D** ci-après, proposer une explication au fait que **E** est le composé majoritaire par rapport à son stéréoisomère **F** dont il est question par la suite.





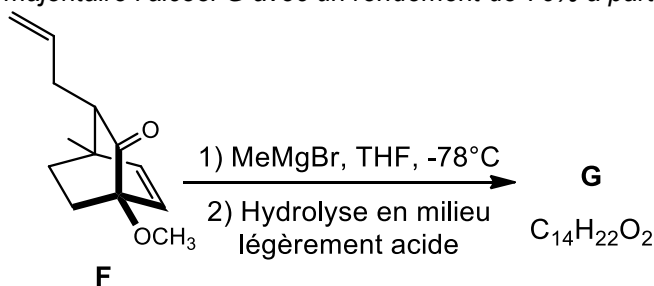
Légende : sphères blanches = atomes d'hydrogène, sphères noires = atomes de carbone, sphères grises = atomes d'oxygène

Pour préparer la cétone allylée **F**, stéréoisomère de **E**, on forme l'énolate de lithium à partir de **E**, avec un équivalent de LDA, puis on le fait réagir avec du malonate de diéthyle $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$ dans le THF entre -95 et -90°C . On obtient un mélange composé de 79% de **F** et 21% de **E**.



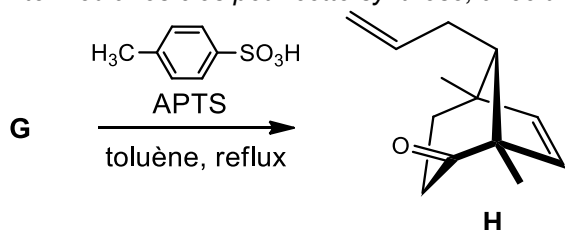
29. Cette réaction est-elle sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique ? Justifier.
 30. **E** est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a = 20$ et le malonate de diéthyle est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a = 13$. Comment peut-on expliquer une telle différence de pK_a ?
 31. Comment expliquer que dans ces conditions **F** est le produit majoritaire ?

La cétone **F** réagit avec du bromure de méthylmagnésium dans le THF à -78°C et on obtient comme produit majoritaire l'alcool **G** avec un rendement de 76% à partir de **E**.



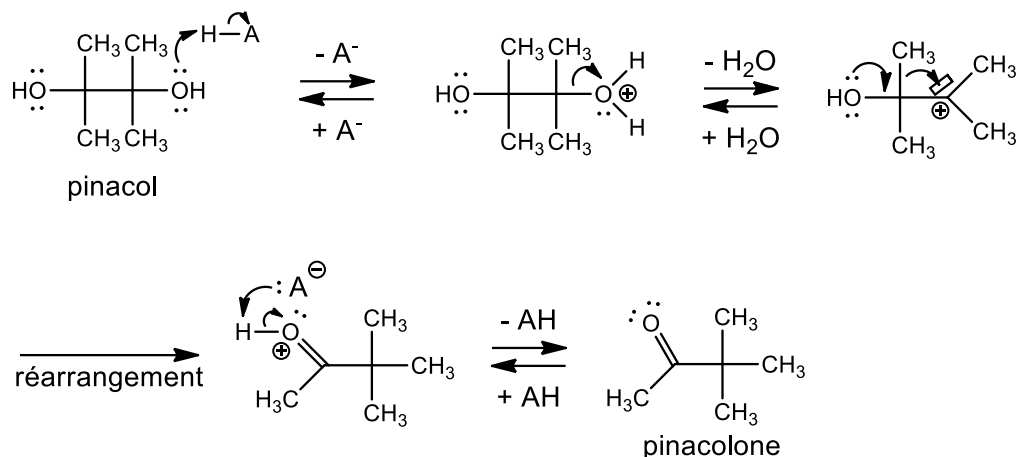
32. Donner la structure de l'alcool **G**.

Le composé **G** est dissous dans du toluène et mis au reflux pendant 1,5h avec une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique ou APTS (0,3 éq.). Un réarrangement de type « pinacolique » de **G** donne **H**, un des intermédiaires clés pour cette synthèse, avec un rendement de 96%.

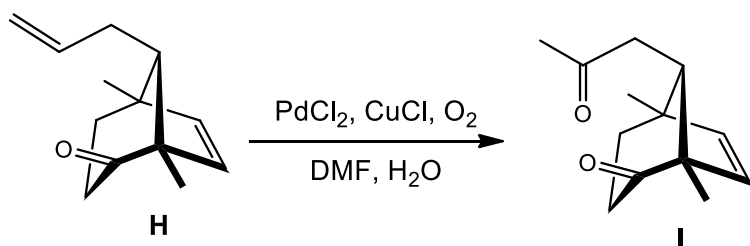


33. En vous aidant du document 2 suivant, proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **G** à **H**.

Document 2 : Mécanisme du réarrangement appelé « pinacolique » en milieu acide dans le cas du pinacol (ou 2,3-diméthyl-2,3-diol). A-H désigne ici un acide de Brønsted.

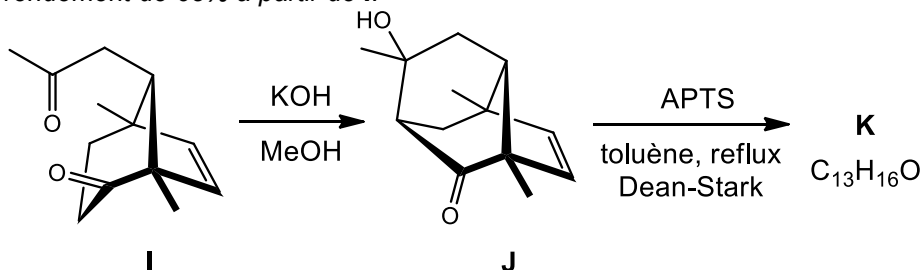


L'oléfine terminale de **H** est transformée en la cétone méthylée de **I** avec un rendement de 93% par une oxydation catalytique de Wacker-Tsuji (traitement avec du chlorure de palladium (II) en quantité catalytique, du chlorure de cuivre (I) et du dioxygène dans le DMF aqueux).



34. Proposer une synthèse alternative de **I** à partir d'un seul composé organique à identifier. Comment s'appelle cette réaction. Donner les conditions opératoires associées. On ne tiendra pas compte de la stéréochimie des composés.

I est ensuite traité par KOH (4 équivalents) dans le méthanol à température ambiante pendant 1h. Le composé **J** formé est mis ensuite à réagir dans le toluène à reflux avec de l'acide paratoluènesulfonique ou APTS (0,5 équivalent) dans un montage contenant l'appareil de Dean-Stark. On obtient la diénone tricyclique **K** avec un rendement de 68% à partir de **I**.



35. Proposer un mécanisme pour expliquer la transformation de **I** en **J**.

36. Donner la structure du composé **K**. Proposer un mécanisme pour la transformation de **J** en **K** en précisant l'intérêt de l'utilisation d'un montage contenant un appareil de Dean-Stark.

Partie III : Dédoublément de l'ibuprofène racémique

L'ibuprofène® est commercialisé sous forme d'un mélange racémique. Néanmoins, seul le (S)-ibuprofène est responsable de l'effet clinique (160 fois plus efficace que le (R)-ibuprofène *in vitro*). De plus, pris seul, le (S)-ibuprofène agit plus rapidement et diminue les effets secondaires par rapport à la prise du mélange racémique. Il est donc opportun d'effectuer le dédoublément. Le principe est d'estérifier l'ibuprofène par le méthanol en présence d'une enzyme, la *Candida Rugosa Lipase*, notée CRL7. Dans ces conditions l'énantiomère (S) réagit plus vite que l'énantiomère (R). Le protocole de séparation des énantiomères de l'ibuprofène est indiqué ci-dessous :

- on laisse réagir pendant 5h et sous agitation un mélange réactionnel contenant 5,0 mL d'isooctane ; 0,10 mmole d'ibuprofène® ; 1,00 mmol de méthanol et 0,100 g de CRL7 introduit à l'instant $t = 0$;
- au bout de 5h, les esters formés à partir de chaque énantiomère sont séparés par chromatographie sur colonne chirale ;
- les esters sont totalement hydrolysés ce qui permet de récupérer 0,040 mmol de (S)-ibuprofène et 0,010 mmol de (R)-ibuprofène.

On modélise la cinétique réactionnelle de la manière simplifiée suivante :

transformation	constante de vitesse apparente
Énantiomère R $\rightarrow$ ester ER	k_R
Énantiomère S $\rightarrow$ ester ES	k_S

Les réactions sont supposées d'ordre apparent 1 par rapport au substrat (R) ou (S). Les constantes de vitesse apparentes tiennent compte de la présence du méthanol et de l'enzyme. On note C_0 la concentration initiale totale en ibuprofène racémique. La caractérisation du système nécessite l'introduction des trois grandeurs suivantes :

Facteur de sélectivité	Excès énantiomérique	Taux de conversion
$s = k_S/k_R \geq 1$	$ee = \frac{ (S)-(R) }{ (S)+(R) }$	$\tau = 1 - \frac{(S)+(R)}{C_0}$

On se propose d'étudier le facteur de sélectivité de la réaction d'estérification de l'ibuprofène dans ces conditions.

37. Déduire des quantités d'ibuprofène récupérées après hydrolyse des esters, les quantités d'ibuprofène (R et S) non transformées lors de la réaction d'estérification.
38. Calculer la valeur de l'excès énantiomérique d'ibuprofène restant lors de la réaction d'estérification et le taux de transformation d'ibuprofène lors de la réaction d'estérification.
39. Démontrer la relation suivante : $s = \frac{\ln[(1-\tau)(1-ee)]}{\ln[(1-\tau)(1+ee)]}$ puis calculer le facteur de sélectivité de la réaction d'estérification de l'ibuprofène.

PARTIE IV : ÉTUDE MECANISTIQUE D'UNE REACTION D'ALKYLATION

Cette partie s'intéresse à une réaction de chimie organique qui permet l'alkylation, c'est-à-dire la substitution d'un hydrogène par une chaîne alkyle, sur des composés aromatiques. Le mécanisme usuellement enseigné, dont aucune connaissance préalable n'est nécessaire pour la résolution du problème, est présenté en figure 6. Nous allons ici chercher à exprimer la loi de vitesse correspondant à ce mécanisme pour pouvoir le comparer à un ensemble de données expérimentales.

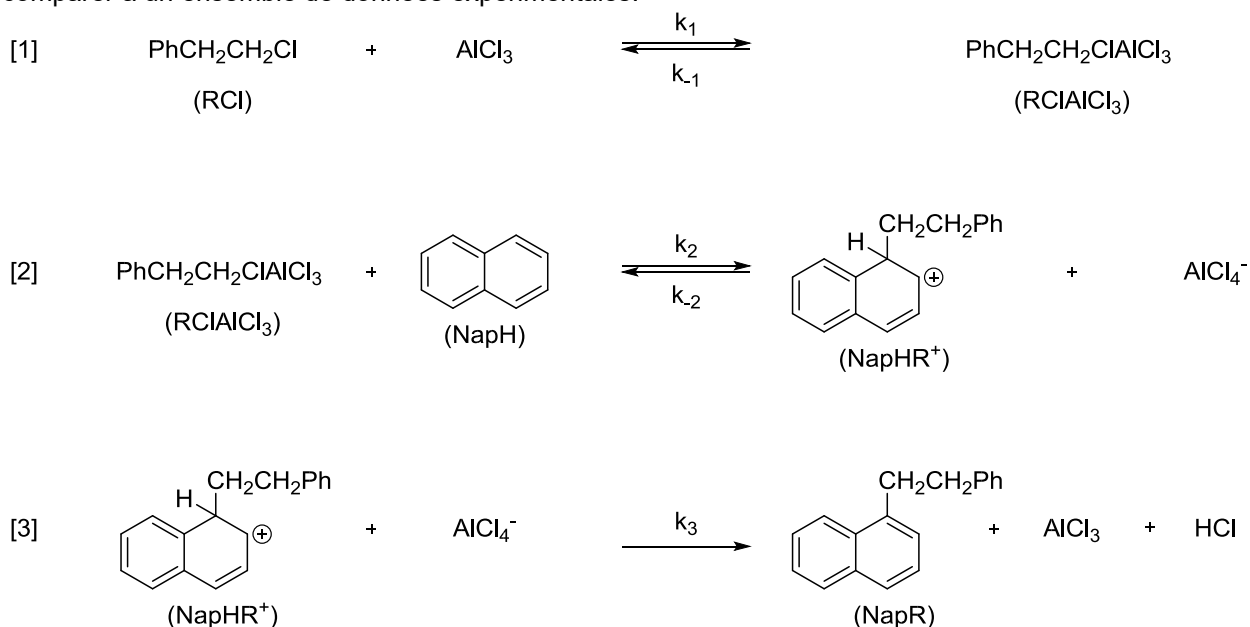


Figure 6 – Mécanisme d'alkylation proposé pour le naphtalène NapH.

On privilégiera les notations condensées proposées ci-dessus entre parenthèses afin d'alléger les développements calculatoires.

On fera les hypothèses suivantes :

- les actes [1] et [-1] sont en prééquilibre rapide ;
- l'acte [3] est irréversible ;
- l'acte [3] est rapide par rapport à l'acte [-2] ;
- la concentration en espèce AlCl_3 est constante au cours d'une expérience.

- Écrire le bilan de la réaction à partir du mécanisme. Déterminer le rôle de l'élément aluminium ici, en justifiant de la réponse.
- Exprimer les lois de vitesse des actes [1], [-1], [2], [-2] et [3] en fonction des variables et paramètres du problème. Définir la vitesse de la réaction d'alkylation.
- Choisir une espèce chimique sur laquelle appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires, en argumentant ce choix. En déduire, en utilisant l'hypothèse simplificatrice iii., l'expression littérale de la concentration de cette espèce chimique en fonction des concentrations des autres espèces chimiques du mécanisme proposé.
- Traduire l'hypothèse simplificatrice i. en une relation mathématique entre les concentrations d'espèces chimiques du mécanisme proposé.
- Montrer que la loi cinétique de cette transformation d'alkylation peut s'écrire comme suit, où Cst est une constante à expliciter. Commenter quant aux ordres.

$$v = Cst \times [\text{AlCl}_3][\text{RCl}][\text{NapH}]$$

Une première série de deux expériences, effectuées à 50 °C, a fourni un suivi temporel de la quantité de réactif limitant, exprimé en pourcentage de sa quantité initiale :

	Conditions initiales mol.L ⁻¹			durée de l'expérience (min)						
	NapH	RCI	AlCl ₃	0	30	60	90	120	150	180
Exp. 1	1,0	0,010	1,0	100 %	57 %	32 %	18 %	10 %	5,9 %	3,3 %
Exp. 2	0,010	1,0	1,0	100 %	56 %	32 %	19 %	10 %	6,2 %	3,2 %

Six autres expériences, aussi effectuées à 50 °C, ont permis de mesurer des temps de demi-réaction :

	Conditions initiales mol.L ⁻¹			Temps de demi-réaction
	NapH	RCI	AlCl ₃	
Exp. 3	2,0	2,0	2,0	6 min
Exp. 4	2,0	2,0	1,5	12 min
Exp. 5	2,0	2,0	1,0	26 min
Exp. 6	2,0	2,0	0,5	100 min
Exp. 7	2,0	2,0	0,2	12 h = 720 min
Exp. 8	2,0	2,0	0,1	45 h = 2700 min

45. Nommer les techniques expérimentales d'étude cinétique employées ici pour la vérification de la loi cinétique.
46. Utiliser les données expérimentales pour déterminer toutes les données cinétiques et conclure quant à la validité du mécanisme proposé.
47. On souhaite faire la régression linéaire qui exploite les expériences 1 et 2 à l'aide d'un programme python. Compléter les lignes 17, 18 et 21.

```

8  #1- importation des bibliothèques
9  import matplotlib.pyplot as plt
10 import numpy as np
11
12 #2- données de l'énoncé
13 pourcent=[100,57,32,18,10,5.9,3.3]
14 t=[0,30,60,90,120,150,180]
15
16 # 3- calcul
17 y=.....
18 reglin=.....
19
20 #4- tracé des courbes et affichage des résultats
21 plt.plot(.....) #trace les points exp
22 plt.plot(t, np.polyval(reglin,t),':r',label='reglin') # trace la droite de régression
23 plt.legend()
24 plt.xlabel('t en min')
25 plt.ylabel('y')
26 plt.title('vérification des ordres partiels q=r=1')
27 plt.text(75,-1,"y={:.2e}*t+{:.2e}".format(reglin[0],reglin[1]))
28 plt.grid() #parce que c'est plus joli
29 plt.show()

```

Données : commandes python :

Fonctions	Actions réalisées
<code>p = np.polyfit(x,y,n)</code>	Modéliser le nuage de points par un polynôme de degré n. p est un array dont le développement est le suivant $P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1}...+p[deg]$ (pour une régression linéaire n=1, p[0] correspond à la pente et p[1]= oo)
<code>np.polyval(p,x)</code>	Calculer les ordonnées de la droite de régression linéaire

PARTIE V : ÇA SENT LE SOUFRE

1. Acides sulfureux et sulfurique en solution aqueuse

Par dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre conduit à l'acide sulfureux H_2SO_3 et le trioxyde de soufre à l'acide sulfurique H_2SO_4 .

On donne les pK_A des diacides, à 298 K :

H_2SO_3 : $\text{pK}_{\text{A}1} (\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-) = 1,8$ $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

H_2SO_4 : première acidité forte et $\text{pK}_\text{a} (\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2,0$.

a. Dosage de l'acide sulfureux

On dose $V_0 = 100,0$ mL d'une solution à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ d'acide sulfureux par de la soude de concentration $C = 0,100$ mol.L $^{-1}$. On note V le volume de soude introduit.

48. Quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser pour suivre ce dosage par pH-métrie ? Justifier en donnant le rôle de cette (ces) électrode(s), sans préciser leur mode de fonctionnement.
49. Écrire les équations-bilan des réactions ayant successivement lieu lors de ce dosage. Quels sont les volumes équivalents attendus ?
50. Tracer l'allure de la courbe donnant le pH de la solution en fonction de V , volume de soude ajouté, pour cela calculer le pH pour $V=0$, et $V=2V_{\text{eq}1}$. On donne la valeur à $V_{\text{eq}1}$, $\text{pH}=4,7$. Les effets de dilution seront négligés.

b. Dosage d'un mélange d'acides sulfureux et sulfurique

Par dissolution d'un gaz contenant à la fois du dioxyde et du trioxyde de soufre, on obtient une solution aqueuse contenant un mélange d'acides sulfureux (de concentration C_1) et sulfurique (de concentration C_2). Les courbes de dosage de $V_0 = 100$ mL de cette solution par de la soude de concentration $C = 0,100$ mol.L $^{-1}$ sont données ci-contre. On note V le volume de soude introduit.

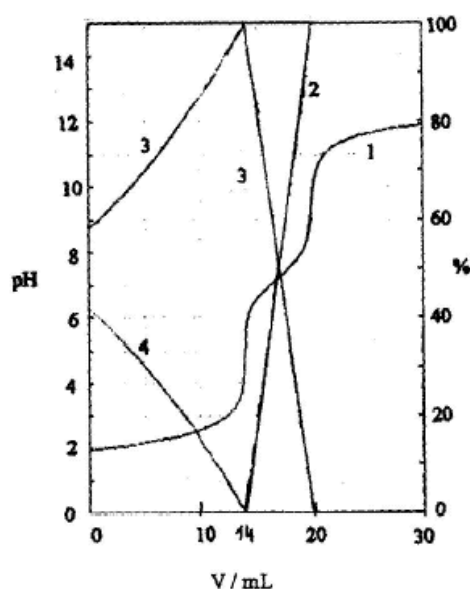
Courbe 1 : pH

Courbe 2 : proportion d'ions SO_3^{2-} en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

Courbe 3 : proportion d'ions HSO_3^- en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

Courbe 4 : proportion de H_2SO_3 en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

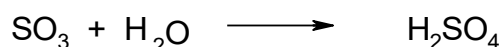
51. Déduire des courbes les réactions ayant successivement lieu lors de ce dosage.
52. Calculer alors C_1 et C_2 .



2. Oléum

Le trioxyde de soufre se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 en formant des oléums de formule : $(\text{SO}_3)_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$.

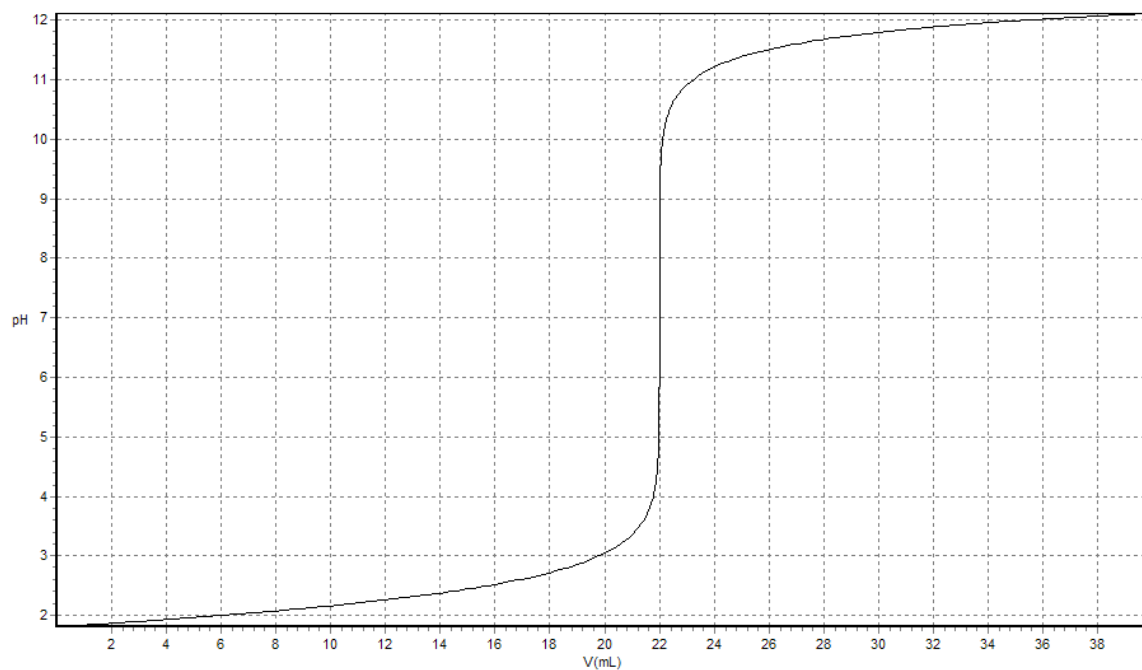
Afin de déterminer la composition d'un oléum, on en prélève $m_0=1,0$ g que l'on dissout dans $V_{\text{tot}} = 1$ L d'eau. Le trioxyde de soufre réagit avec l'eau suivant la réaction :



On réalise ainsi une solution d'acide sulfurique de concentration C .

On dose $V_0=100$ mL de cette solution par de la soude de concentration égale à $C_b=0,10$ mol.L $^{-1}$, en suivant le dosage par pH-métrie. On obtient la courbe page ci-après.

53. Écrire une représentation de Lewis de l'acide sulfurique puis du trioxyde soufre. Quelle géométrie peut-on prévoir pour le trioxyde soufre ?
54. Quel est le volume V_e de soude versé à l'équivalence ?
55. Écrire les équations des réactions de dosage.
56. Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?
57. Calculer la concentration C .
58. En déduire les valeurs de x et y caractérisant la composition de l'oléum, sachant que l'on opte pour le couple de plus petites valeurs possibles.



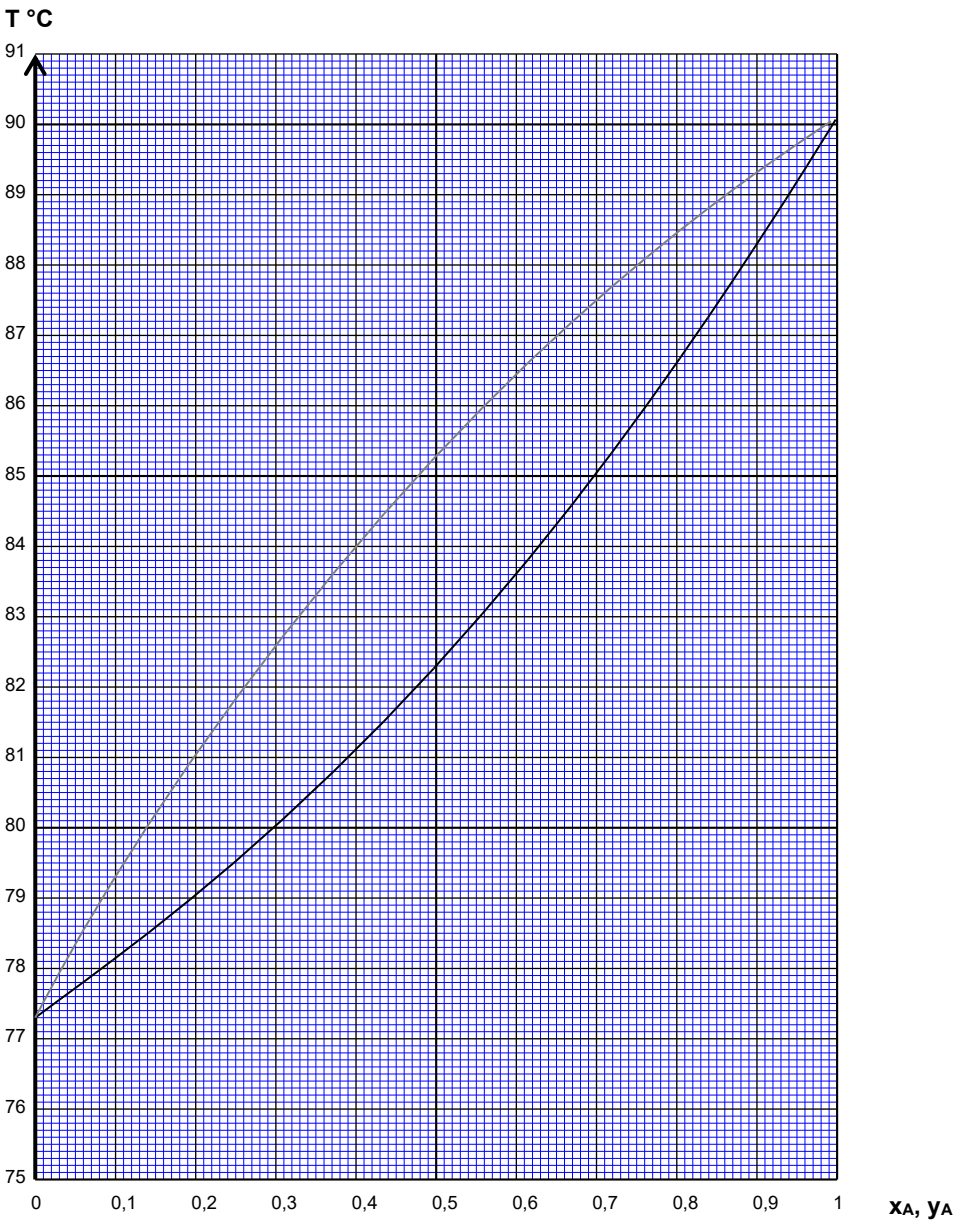
Données : H_2SO_4 : première acidité forte et $\text{p}K_a (\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2,0$

Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14$

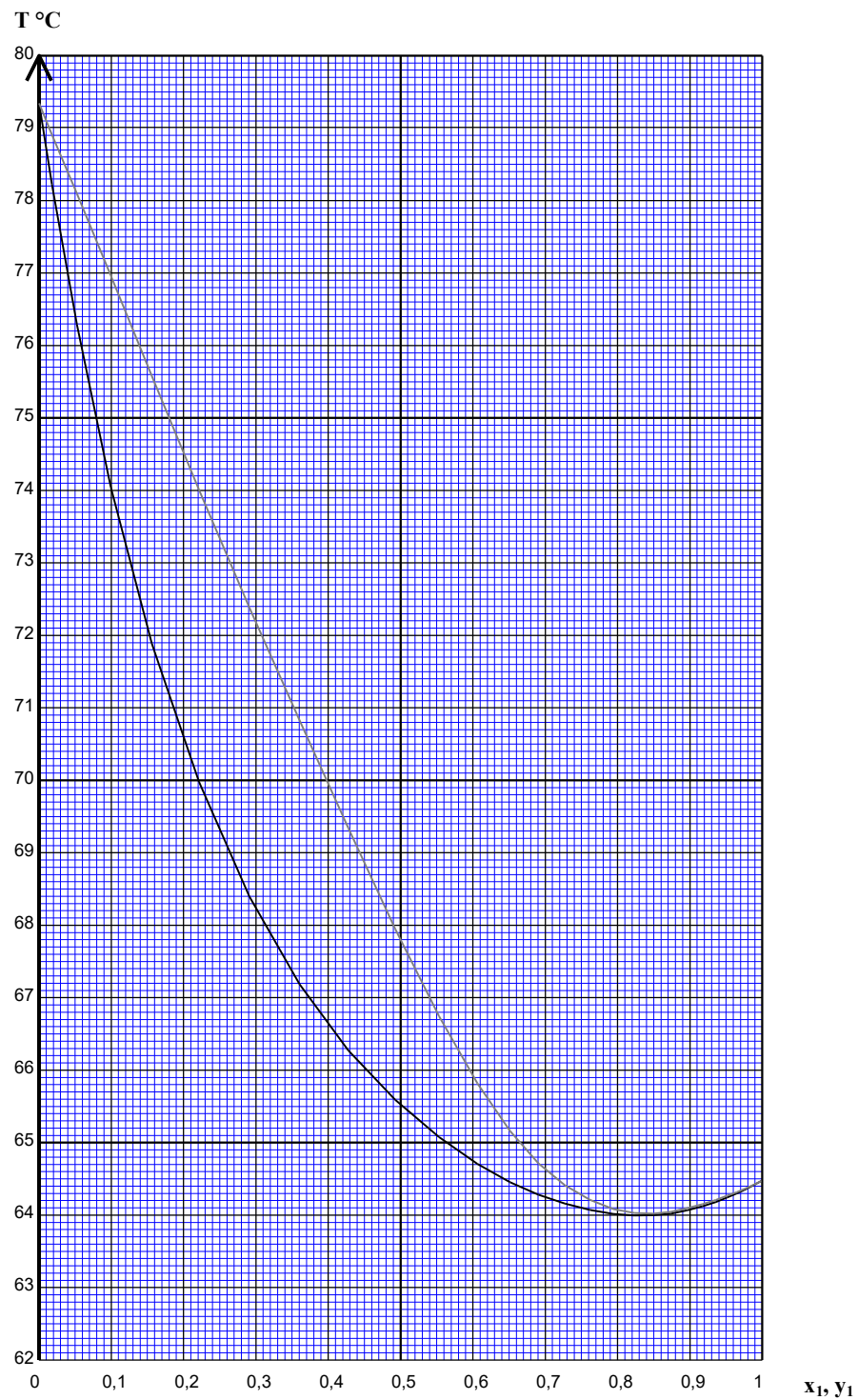
Masses molaires des éléments (g. mol^{-1}) :

Elément	H	O	S
<i>M</i>	1	16	32

Annexe I
Diagramme binaire isobare A-B (P = 1 bar)



Annexe II

Diagramme isobare méthanol-butanone ($P = 1,0$ bar)

x_1 : fraction molaire de méthanol dans la phase liquide

y_1 : fraction molaire de méthanol dans la phase gazeuse

Annexe III

Diagramme isobare méthanol-butanone (P = 0,1 bar)

