**Données numériques :**

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) :

| H | C | O | Cl |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 12,0 | 16,0 | 35,5 |

Températures d'ébullition (en °C sous 1 bar) :

| Méthane | Ethane | Propane | n-butane |
|---|---|---|---|
| -161,7 | -88,6 | -42,1 | -0,5 |
| Méthanol | Ethanol | Propan-1-ol | Butan-1-ol |
| 65 | 78,5 | 97,4 | 117,3 |
| Acide méthanoïque | Acide éthanoïque | Acide propanoïque | Acide butanoïque |
| 101 | 118 | 141 | 164 |

L'énergie de liaison A-B est l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction :

$$A\text{-}B_g \rightarrow A_g + B_g$$

Energies de liaison à 298 K :

| Liaison | C-C | C-H | C-O | O-H | C=O | H-H | O=O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Energie de liaison ($kJ.mol^{-1}$) | 345 | 414 | 356 | 458 | 799 | 436 | 498 |

Enthalpie standard de vaporisation de l'acide éthanoïque à 298 K : 23,7 $kJ.mol^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation du graphite à 298 K : 716 $kJ.mol^{-1}$

Enthalpies standard de formation et entropie standard à 298 K :

| composé | $CH_3OH_g$ | $CO_g$ | $CH_3CO_2H_g$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_rH°_f$($kJ.mol^{-1}$) | - 201,5 | - 110,5 | -460,8 |
| S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) | 239,8 | 197,7 | 282,4 |

Conductivités molaires équivalentes limites à 25°C (en $S.cm^2.mol^{-1}$) :

| $H_3O^+$ | $HO^-$ | $CH_3COO^-$ |
|---|---|---|
| 350 | 199 | 40,9 |

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction :

$E°_1$ ($CH_3CO_2H$ / $CH_3CHO$ ) = - 0,13 V  $E°_2$ ($CH_3CHO$ / $CH_3CH_2OH$ ) = 0,19 V

RT/*F* ln x = 0,06 log x à 298 K

R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Enthalpies standard de formation et enthalpies libres standard de formation à 298 K :

| Composé | $CH_3COOH_{(l)}$ | $CH_3CH_2OH_{(l)}$ | $CH_3COOCH_2CH_{3(l)}$ | $H_2O_{(l)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_rH°_f$ ($kJ.mol^{-1}$) | - 484,5 | - 277,7 | - 473,3 | - 285,8 |
| $\Delta_rG°_f$ ($kJ.mol^{-1}$) | -391,2 | -174,9 | -332,5 | -237,1 |

***Les différentes parties du sujet sont largement indépendantes les unes des autres.***

# Autour des acides carboxyliques

## A - Première partie : l'acide éthanoïque(acétique)

### A-I Généralités

A-I.1 La molécule :

*Questions préliminaires :*

*- Donner le modèle de Lewis de la liaison covalente ; préciser ses limites.*

*- Qu'est ce que la représentation de Lewis d'une molécule ?*

A-I.1.1 Donner le schéma de la représentation de Lewis de la molécule d'acide éthanoïque.

A-I.1.2 Préciser les différentes formes mésomères de cette molécule. Quelle est la conséquence de cette mésomérie ?

A-I.2 Propriétés physiques :

A-I.2.1 On dispose des températures d'ébullition des alcanes linéaires, des alcools primaires et des acides carboxyliques pour un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à quatre. Quel alcane et quel alcool primaire doit-on choisir si on souhaite comparer leurs températures d'ébullition respectives à celle de l'acide éthanoïque ? Pourquoi ?

A-I.2.2 Classer les températures d'ébullition de l'acide éthanoïque, de l'alcane et de l'alcool préalablement choisis. Interpréter ce classement.

A-I.3 Propriétés énergétiques :

A-I.3.1 Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'acide éthanoïque liquide.

A-I.3.2 Calculer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide éthanoïque liquide à 298 K en utilisant les données relatives aux énergies de liaison.

A-I.3.3 Comparer cette valeur à celle trouvée dans les tables. En déduire, après l'avoir définie, la valeur de l'énergie de résonance de l'acide éthanoïque.

A-I.3.4 La valeur de l'énergie de résonance de l'ion éthanoate est: 78 $kJ.mol^{-1}$. Comparer cette valeur à celle obtenue pour l'acide éthanoïque et justifier la différence observée.

A-I.4 Obtention industrielle par carbonylation de méthanol (procédé Monsanto) :

*Le procédé industriel Monsanto de synthèse de l'acide éthanoïque a été mis au point en 1971. Il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Il permet la fabrication de plus d'un million de tonnes d'acide éthanoïque par an.*

A-I.4.1 L'équation de la réaction de synthèse industrielle de l'acide éthanoïque par le procédé Monsanto est la suivante :

$$CH_3OH_g + CO_g \underset{}{\overset{[RhCl_3]\ [HI]}{\rightleftharpoons}} CH_3CO_2H_g$$

Calculer l'enthalpie standard ainsi que l'entropie standard de la réaction de synthèse à 298 K. Justifier le signe de l'entropie standard de réaction.

A-I.4.2 Etudier l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre. Dans l'industrie, on effectue cette réaction à 180°C sous une pression totale de 35 bars. Justifier ces choix industriels.

A-1.5 L'acide acétique (éthanoïque) dans le vinaigre

L'acide acétique est un constituant important des divers vinaigres alimentaires ; expliquer succinctement sa formation à partir des matières premières utilisées : vin, cidre… Que signifie le degré ° qui figure sur certaines étiquettes de bouteilles de vinaigre ?

## A-II Propriétés acides en solution aqueuse

*Questions préliminaires :*

- *définir une solution acide, une solution basique (en se référant aux programmes du collège).*
- *définir un couple acide-base (en se référant aux programmes des lycées d'enseignement général).*
- *dans ce contexte, qu'évoquent pour vous les noms de ces grands chimistes : Arrhenius, Brönsted, Lewis ?*

A-II.1 Constante d'acidité :

A-II.1.1 On mesure la conductance d'une solution $S_1$ d'acide éthanoïque à $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol.L$^{-1}$ dans un conductimètre de constante de cellule $K_{cell} = 1{,}04 \times 10^{2}$ m$^{-1}$ à la température de 25 °C.

A-II.1.1.1 Comment a-t-on procédé préalablement pour déterminer la valeur de cette constante de cellule ?

A-II.1.1.2 La conductance de la solution vaut G = 0,146 mS. En déduire la composition quantitative de la solution. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. Calculer le $pK_A$. du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

A-II.1.2 Le $pK_A$ du couple faisant intervenir l'acide monochloroéthanoïque vaut 2,9. Comparer avec celui du couple acide éthanoïque./ion éthanoate. Interpréter.

A-II.2 Etude du dosage pH-métrique d'une solution d'acide éthanoïque :

On souhaite préparer au laboratoire un volume de 1,00 L d'une solution d'acide éthanoïque à 0,100 mol.L$^{-1}$ à partir d'acide éthanoïque commercial.

A-II.2.1 L'étiquette de l'acide éthanoïque « cristallisable » utilisé pour préparer cette solution comporte un pictogramme de sécurité ainsi que les indications suivantes : d = 1,05 ; R : 10-35 ; S : 2–23–26-45.

A-II.2.1.1 Quel est le risque symbolisé par le pictogramme de l'étiquette ? Quelle est la signification des lettres R et S ? Quelles précautions doit-on respecter au cours de la manipulation de l'acide éthanoïque « cristallisable » ?

A-II.2.1.2 Décrire précisément le protocole opératoire à mettre en œuvre pour préparer cette solution.

A-II.2.2 On souhaite doser 10,0 mL de cette solution par pH-métrie en utilisant une solution décimolaire de soude (hydroxyde de sodium). Décrire le dispositif à mettre en place, en précisant en particulier les électrodes à utiliser.

A-II.2.3 Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Définir l'équivalence acido-basique.

A-II.2.4 Soit v le volume de la solution titrante versée et $v_e$ le volume équivalent. Prévoir les valeurs du pH de la solution pour $v = 0$ ; $v_e/2$ ; $v_e$ ; $3v_e/2$.

A-II.2.5 Tracer la courbe pH = f(v). Echelles : 1 cm pour 1 mL ; 1 cm pour une unité de pH.

A-II.2.6 Le pH réellement mesuré en fin de dosage pour $v = 3v_e/2$ vaut 12,2 . Comment peut-on expliquer l'écart entre cette valeur mesurée et la valeur prévue par calcul ?

A-II.2.7 On souhaite étudier l'influence de la dilution des deux solutions sur l'allure de la courbe pH-métrique.

A-II.2.7.1 On dilue tout d'abord les 2 solutions au dixième et on dose à nouveau un volume de 10,0 mL de solution d'acide éthanoïque. Déterminer les nouvelles valeurs du pH pour $v = 0$ ; $v_e/2$ ; $v_e$ ; $3v_e/2$. Superposer sur le graphique précédent la courbe pH-métrique correspondant à cette nouvelle situation. Comparer les deux courbes.

A-II.2.7.2 On dilue maintenant au centième les 2 solutions, de telle manière qu'on dispose de solutions de concentrations égales à $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol.L$^{-1}$. On s'intéresse au mélange obtenu à la demi-équivalence. Calculer le pH de ce mélange. Conclure.

A-II.2.8 Solutions tampons :

A-II.2.8.1 Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Définir le pouvoir tampon d'une telle solution.

A-II.2.8.2 On veut préparer 1,0 L de solution tampon de pH = 4,8. On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 1,0 mol.L$^{-1}$ et d'une solution d'éthanoate de sodium également à 1,0 mol.L$^{-1}$. Indiquer comment préparer cette solution tampon et calculer son pouvoir tampon.

A-II.2.8.3 A 1,0 L de la solution tampon précédente, on rajoute 1,0 mL de solution de soude de même concentration 1,0 mol.L$^{-1}$ . Quelle est la variation de pH correspondante ?
Comparer à la variation de pH obtenue en ajoutant la même quantité d'ions hydroxyde à 1,0 L d'eau. Conclure..

A-II.2.8.4 Citer un autre tampon usuel présent au laboratoire du lycée et préciser une de ses utilisations.

A-II.3 <u>Indicateur coloré et dosage colorimétrique :</u>

A-II.3.1 Qu'est-ce qu'un indicateur coloré acido-basique ? Citer trois indicateurs usuels.

A-II.3.2 Sur quel(s) critère(s) choisit-on un indicateur coloré pour un dosage acido-basique ?

A-II.3.3 <u>Détermination du pKa du bleu de bromothymol par spectrophotométrie :</u>

A-II.3.3.1 Enoncer la loi de Beer – Lambert, en précisant la signification des symboles utilisés. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

A-II.3.3.2 A partir du spectre d'absorption de la forme acide Hin du BBT, on détermine la longueur d'onde $\lambda_1$ correspondant à son maximum d'absorption : $\lambda_1 = 430$ nm.
Quelle est la couleur qui peut être associée aux radiations absorbées ? Quelle est la teinte de la solution ?
On détermine de même la longueur d'onde $\lambda_2$ correspondant au maximum d'absorption de la forme basique : $\lambda_2 = 620$ nm. Quelle est la couleur associée ? Quelle est la teinte de la solution ?

A-II.3.3.3 On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde $\lambda_1$ de trois solutions de même concentration en BBT :
- la première en milieu fortement acide : $A_1 = 0{,}196$ ;
- la seconde en milieu fortement basique : $a_1 = 0{,}076$ ;
- la troisième à pH = 7,10 : $A'_1 = 0{,}140$ .

Montrer que le rapport des concentrations en forme basique et acide peut s'écrire :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A_1 - A_1'}{A_1' - a_1}$$

A-II.3.4 En déduire, en justifiant, le $pK_i$ du couple $Hin/In^-$. Le bleu de bromothymol convient-t-il pour le dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude ? Justifier votre réponse.

## A-III Propriétés oxydo-réductrices de l'acide éthanoïque

On se place à la température constante de 298 K.
On prendra dans cette partie $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$.

A-III.1 L'éthanal peut être oxydé en acide éthanoïque et réduit en éthanol.

A-III.1.1 Ecrire les demi-équations rédox relatives aux deux couples auxquels appartient l'éthanal.

A-III.1.2 On souhaite tout d'abord déterminer l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux espèces $CH_3CO_2H$, $CH_3CH_2OH$, $CH_3CHO$ et $CH_3CO_2^-$. On prendra, pour établir les frontières, la concentration de chaque espèce dissoute égale à 0,1 $mol.L^{-1}$.

A-III.1.2.1 Déterminer le potentiel standard du couple $CH_3CO_2^-$ / $CH_3CHO$ qui sera noté $E'°_1$.

A-III.1.2.2 Etablir les expressions du potentiel en fonction du pH pour les différents couples de l'éthanal.

A-III.1.2.3 En déduire l'allure du diagramme potentiel-pH. Quelle conséquence peut-on en tirer quant à la stabilité des solutions aqueuses d'éthanal ?

A-III.2 L'éthanol peut être oxydé directement en acide éthanoïque.

A-III.2.1 Ecrire la demi-équation rédox relative à ce couple.

A-III.2.2 On souhaite maintenant tracer avec précision le diagramme potentiel-pH relatif aux espèces $CH_3CO_2H$, $CH_3CH_2OH$ et $CH_3CO_2^-$ . On prendra, pour établir les frontières, la concentration de chaque espèce dissoute égale à 0,1 $mol.L^{-1}$.

A-III.2.2.1 Déterminer le potentiel standard du couple $CH_3CO_2H$ / $CH_3CH_2OH$ qui sera noté $E°_3$.

A-III.2.2.2 Etablir pour chaque couple considéré l'expression du potentiel en fonction du pH.

A-III.2.2.3 Tracer (échelle : en abscisses 1 cm par unité de pH ; en ordonnées 1 cm pour 0,1 unité de potentiel), le diagramme potentiel pH correspondant.

# B- Deuxième partie : les esters

## B-I Etude thermodynamique de l'équilibre d'estérification-hydrolyse

*Dans cette partie, la température sera prise égale à T = 298 K.*

*B-I.1 Questions préliminaires :*

B-I.1.1 *Décrire sommairement une expérience d'estérification que l'on peut mettre en œuvre lors d'une séance de travaux pratiques en collège ou en lycée.*

B-I.1.2 *Citer quelques utilisations importantes des esters, en donnant au moins un exemple précis*.

B-I.2 On considère l'équilibre homogène en phase liquide :

$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$ (**1**)

On considèrera que le mélange liquide est idéal.

B-I.2.1 Donner le nom, en nomenclature officielle, de l'ester formé.

B-I.2.2 Donner l'expression de la constante thermodynamique $K_1$ de la réaction (**1**).

B-I.2.3 A l'aide des données thermodynamiques, calculer la valeur de cette constante thermodynamique à 298 K.

B-I.2.4 On fait réagir 1 mole d'acide éthanoïque et 1 mole d'éthanol. Quelle que soit la température à laquelle on effectue la réaction, on obtient à l'équilibre la même quantité d'ester.

B-I.2.4.1 Déterminer la composition, en quantité de matière, du système à l'équilibre.

B-I.2.4.2 Calculer le rendement de la réaction. Ce rendement aurait-il été similaire, si on avait utilisé au lieu de l'éthanol du 2-méthylpropan-2-ol ? Justifier votre réponse.

B-I.2.4.3 Que peut-on dire de l'influence de la température sur cet équilibre. Que peut-on en déduire concernant la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (**1**) ?

B-I.2.4.4 A l'aide des données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de la réaction (**1**). Comparer à la valeur calculée à la question précédente. Conclure.

B-I.2.5 On fait réagir maintenant 1 mole d'acide éthanoïque et 10 moles d'éthanol.
Quel est l'intérêt de travailler avec un excès d'un des réactifs. Proposer une autre méthode permettant de faire évoluer le rendement dans le même sens, sans utiliser un excès d'un des réactifs.

B-I.2.6 On mélange enfin 3 moles d'acide éthanoïque, 1 mole d'éthanol et 2 moles de méthanol. En plus de l'équilibre (**1**), s'établit simultanément un autre équilibre homogène en phase liquide d'estérification entre le méthanol et l'acide éthanoïque noté (**2**).

B-I.2.6.1 Ecrire les équations des deux équilibres.

B-I.2.6.2 On appelle $\xi_1$ l'avancement de la réaction (**1**), $\xi_2$ l'avancement de la réaction (**2**), $\alpha$ le taux de conversion de l'éthanol et $\beta$ le taux de conversion du méthanol. En présentant le résultat sous forme d'un tableau :

| Espèce chimique | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quantité de matière à l'équilibre | | | | | | |

faire le bilan de matière des espèces présentes à l'équilibre d'une part en fonction des avancements de réaction, d'autre part en fonction des taux de conversion.

B-I.2.6.3 Sachant que l'on obtient 2,095 moles d'eau, en déduire les quantités de matière de chaque constituant à l'équilibre.

B-I.2.6.4 Calculer la constante thermodynamique $K_2$ de l'équilibre avec le méthanol. Commenter.

## B-II **Etude cinétique de l'équilibre d'estérification-hydrolyse**

*Questions préliminaires :* -

*définir la vitesse d'une réaction chimique.*

*- qu'appelle-t'-on ordre partiel d'une réaction par rapport à un constituant ?*

*- qu'appelle-t'-on ordre global ?*

B-II.1 On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification :
$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$
Dans chaque sens, les ordres partiels sont égaux à 1. On note $k_1$ la constante de vitesse dans le sens de formation de l'ester et $k_{-1}$ la constante de vitesse dans le sens de disparition de l'ester. Dans toute cette partie , on supposera que la constante thermodynamique de cet équilibre vaut K = 4 à toute température.

B-II.1.1 Quelle relation peut-on écrire entre $k_1$ et $k_{-1}$ ?

B-II.1.2 On considère, à 298 K, un litre de solvant organique, dans lequel on place une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol. On suppose que le mélange reste homogène durant toute la réaction. Au bout de 6 heures, 70 % de l'acide sont encore présents.

B-II.1.2.1 On appelle x la quantité d'ester formée à l'instant t. Exprimer dx/dt, puis établir la relation : $\ln\left(\frac{2-x}{2-3x}\right) = 4.k_{-1}.t$

B-II.1.2.2 Calculer les deux constantes de vitesse $k_1$ et $k_{-1}$.

B-II.2 Cette réaction d'estérification est le plus souvent réalisée à chaud en présence d'un catalyseur: l'acide sulfurique.

B-II.2.1 Donner le mécanisme de cette réaction en catalyse acide .

B-II.2.2 Dans le cas de l'estérification en catalyse acide d'un alcool tertiaire, le mécanisme est-il le même ? Sinon, proposer un mécanisme.

## B-III Saponification de l'éthanoate d'éthyle .

B-III.1 <u>Equation et mécanisme</u>

B-III.1.1 Ecrire l'équation de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle.

B-III.1.2 Quel est le mécanisme de cette réaction ? Quelle est la différence essentielle avec l'hydrolyse acide ?

B-III.2 <u>Les savons et les détergents</u>

B-III.2.1 <u>Les savons :</u>

B-III.2.1.1 Ecrire l'équation de la réaction de saponification d'un triester d'acide gras par la soude. Nommer les produits obtenus. Quelle autre base utilise-t-on parfois, dans quel but ?

B-III.2.1.2 Que signifie l'expression « les savons ont des propriétés tensioactives » ?

B-III.2.1.3 Quel est le principal inconvénient des savons ?

B-III.2.2 <u>Les détergents :</u>

B-III.2.2.1 Les détergents ménagers liquides sont constitués à 85-90 % de para-alkylbenzène sulfonate de sodium. Quelle est la formule générale d'un para-alkylbenzène sulfonate de sodium ? Justifier l'appellation de « tensioactif anionique » .

B-III.2.2.2 On utilise également des tensioactifs cationiques et non ioniques. Citer un exemple de chaque type.

B-III.2.2.3 Certaines lessives contiennent du TPP (tripolyphosphate de sodium : $Na_5P_3O_{10}$). Ce tripolyphosphate de sodium est obtenu à partir de

monohydrogénophosphate de sodium et de dihydrogénophosphate de sodium à 300 - 500 °C. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

B-III.2.2.4 Sachant que les ions $Ca^{2+}$ présents en quantité importante dans les eaux dures ont tendance à redéposer les graisses sur les tissus, quel est le rôle du TPP dans les lessives ?

B-III.2.2.5 L'utilisation du TPP est interdite en Suisse depuis 1986, limitée à 4% en Italie. En France, depuis le 1er juillet 1991, la teneur des lessives en TPP est limitée à 20%. Pourquoi dans les pays industrialisés limite-t-on par réglementation l'utilisation du TPP ? Citer un produit de substitution utilisé dans les « lessives sans phosphate ».

## B-IV Synthèse organique faisant intervenir le malonate de diéthyle

On considère le malonate de diéthyle ou propanedioate de diéthyle qui est un important réactif en synthèse organique. Nous allons étudier différentes synthèses faisant intervenir ce composé.

B-IV.1 Préparation et propriété du malonate de diéthyle

B-IV.1.1 Synthèse de l'acide malonique

B-IV.1.1.1 On fait agir le 2-chloroéthanoate de sodium avec le cyanure de potassium. On obtient un composé A. Ecrire l'équation de la réaction donnant A. A quel type de réaction a-t-on affaire ?

B-IV.1.1.2 On effectue ensuite l'hydrolyse en milieu basique et à chaud du composé A. Après acidification du milieu, on obtient l'acide malonique (ou acide propanedioïque). Préciser le mécanisme de l'hydrolyse en milieu basique du composé A.

B-IV.1.1.3 Chauffé en milieu acide avec de l'éthanol en excès, l'acide malonique donne le malonate de diéthyle. Ecrire la formule semi-développée du malonate de diéthyle.

B-IV.1.2 Propriétés acides du malonate de diéthyle

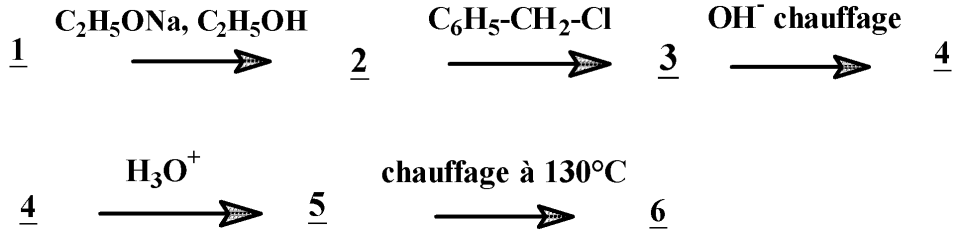
B-IV.1.2.1 Le malonate de diéthyle est un acide faible dont le pKa est de l'ordre de 13 alors que le pKa de l'éthanoate d'éthyle est de l'ordre de 25. Ecrire la base conjuguée du malonate de diéthyle et celle de l'éthanoate d'éthyle ; proposer une interprétation de la différence de pKa observée entre les deux esters.

B-IV.1.2.2 Pour préparer la base conjuguée du malonate de diéthyle, on chauffe celui-ci en présence d'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol anhydre. Ecrire l'équation de cette réaction.

B-IV.1.2.3 Pourquoi ne peut-on utiliser une solution de soude, ni une solution de méthanolate de sodium dans l'éthanol pour effectuer cette préparation?

B-IV.2 Synthèse malonique

On envisage, à partir du malonate de diéthyle **1**, la suite de réactions :




B-IV.2.1 Ecrire les formules semi-développées des composés de **2** à **6**.

B-IV.2.2

B-IV.2.2.1 Ecrire l'équation de la réaction **2** → **3**. Préciser le type de réaction mis en jeu.

B-IV.2.2.2 Lors de l'étape **2** → **3**, le mélange réactionnel est chauffé à reflux. Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ? Faire le schéma précis et annoté de ce montage.

B-IV.2.3

B-IV.2.3.1 Ecrire l'équation de la réaction **3** → **4**.

B-IV.2.3.2 L'éthanol formé lors de cette étape est éliminé par distillation. La figure de **l'annexe 1** représente le diagramme isobare (P = 1 bar) du mélange binaire eau - éthanol.

B.IV.2.3.2.1 Préciser la signification et le nom de la courbe 1 ( courbe inférieure) et de la courbe 2 ( courbe supérieure ) du diagramme ainsi que la signification des trois domaines du plan qu'elles délimitent.

B.IV.2.3.2.2 Les courbes 1 et 2 de la figure 1 passent par un minimum pour la fraction molaire $x_{ol,m}$ = 0,89 et à la température $\theta_m$ = 78,1 °C. Au-delà les deux courbes sont quasiment confondues.

B.IV.2.3.2.2.1 Comment s'appelle le point minimum commun aux deux courbes ?

B.IV.2.3.2.2.2 Quelle(s) est (sont) sa(ses) propriété(s) ?

B.IV.2.3.2.2.3 On chauffe progressivement un mélange eau-éthanol de fraction molaire xol,m initialement à la température de 25°C. Représenter qualitativement la courbe donnant l'évolution de la température en fonction du temps. On indiquera sur la courbe la nature du système présent ainsi que sa variance.

B.IV.2.3.2.2.4 Faire le schéma précis et annoté d'un montage de distillation. Que peut-on obtenir par distillation du binaire eau-éthanol ?

B-IV.2.4 Après hydrolyse acide et formation du produit **5**, on extrait celui-ci à l'éther (éthoxyéthane)

B-IV.2.4.1 Est-il préférable d'extraire celui-ci avec 100 mL d'éther ou de faire deux extractions successives avec 50 mL d'éther à chaque fois ? Pour préciser la réponse, on supposera que le coefficient de partage du composé X, défini par le rapport de la concentration (en $mol.L^{-1}$) en X dans l'éther par la concentration (en $mol.L^{-1}$) de X dans l'eau vaut 2,5 , que la concentration initiale de X dans l'eau vaut 1 $mol.L^{-1}$, que le volume de la solution aqueuse vaut 100 mL et on calculera la concentration de X restant en solution aqueuse après extraction dans chacun des deux cas.

B-IV.2.4.2 Lors d'extraction liquide-liquide, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer un relargage. Expliquer en quoi consiste cette opération et quel est son intérêt.

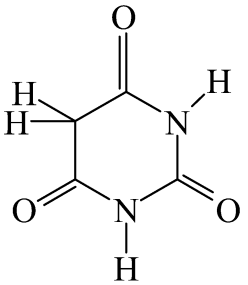
B-IV.2.5 Proposer un mécanisme pour la décarboxylation observée lors de l'étape **5** → **6**.

B-IV.3 Synthèse de barbituriques

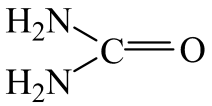
B-IV.3.1 L'acide barbiturique est préparé par action du malonate de diéthyle sur l'urée en milieu basique.

B-IV.3.1.1 Rappeler le bilan de la réaction d'un ester avec une amine primaire. Quelle est la fonction du produit formé ?

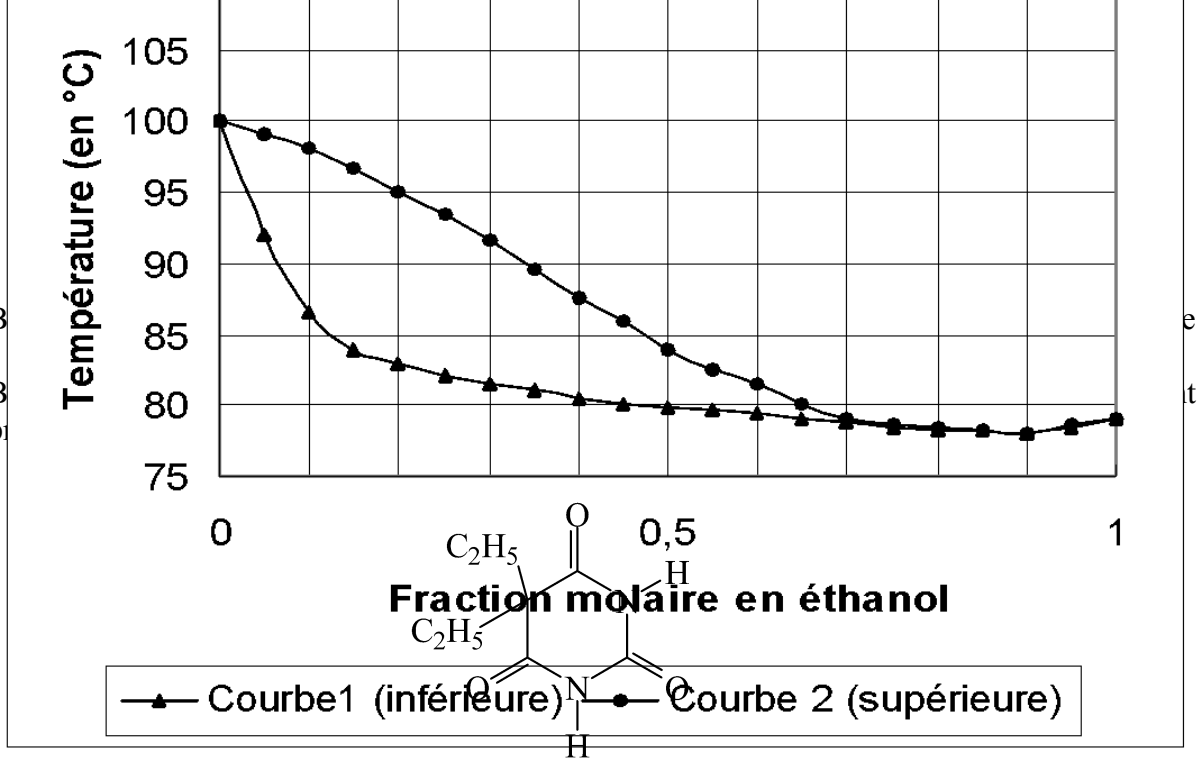
B-IV.3.1.2 Proposer un mécanisme pour la réaction entre le malonate de diéthyle et l'urée.



**acide barbiturique**



**urée**




B e

B t
p

véronal

**Annexe 1**