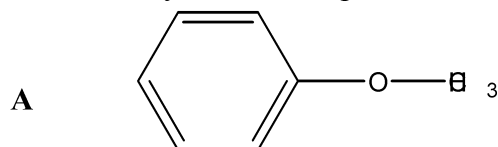
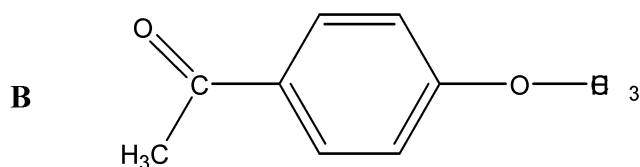


Banque Agro 2001

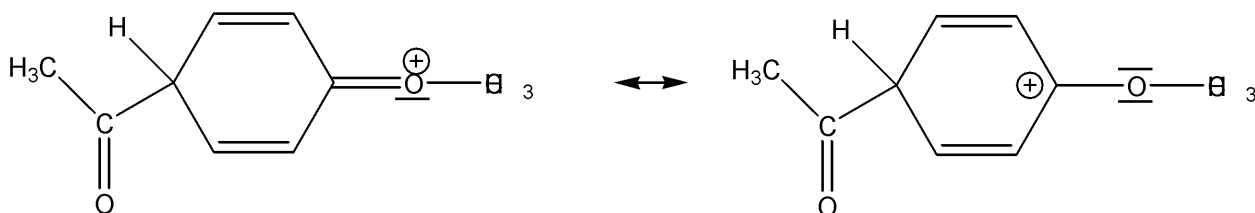
I.1.1 méthoxybenzène ou, plus couramment, anisole



I.1.2.a.



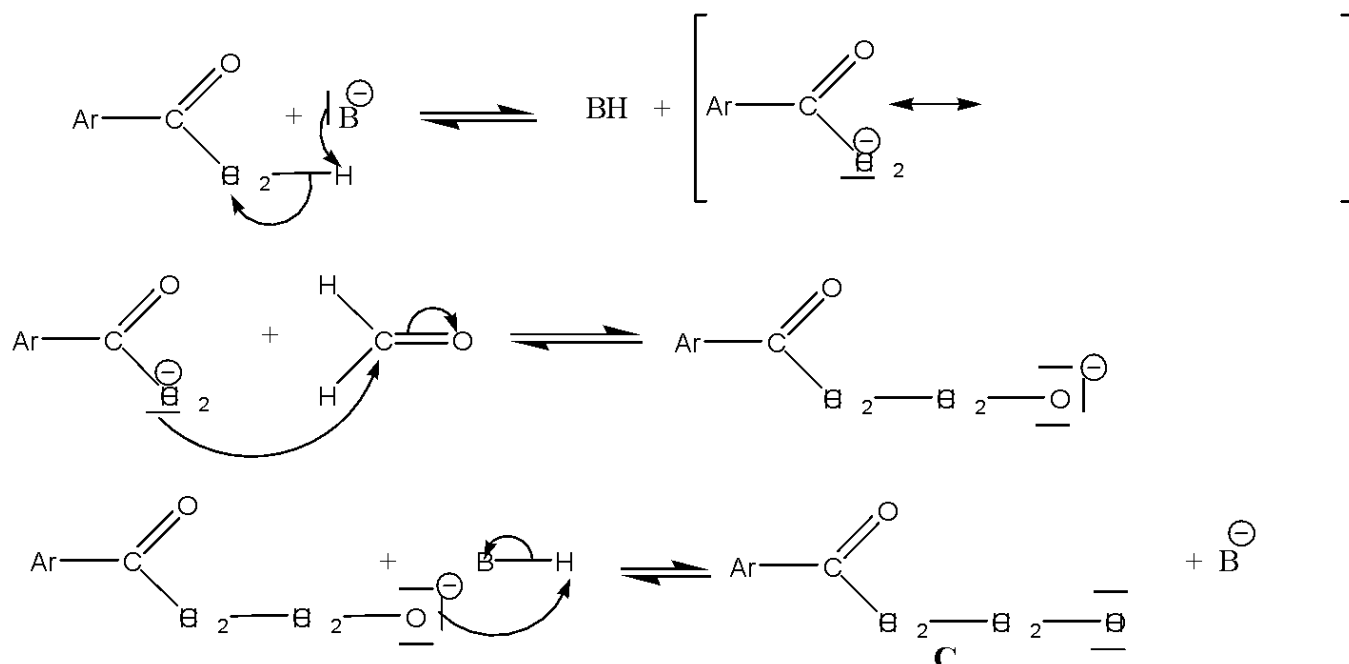
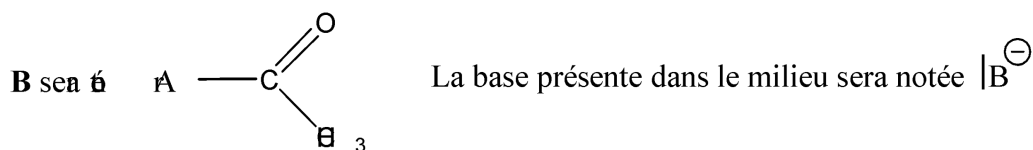
I.1.2.b.



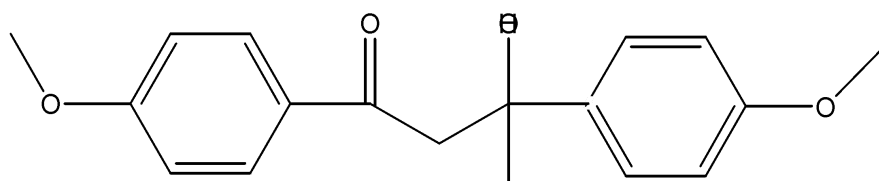
L'effet mésomère donneur du groupe méthoxy stabilise particulièrement le cation arénium lorsque la substitution se déroule en ortho ou en para.

I.1.2.c. Il s'agit d'une protection de la fonction phénol qui serait susceptible de réagir avec le chlorure d'acétyl pour conduire à un ester.

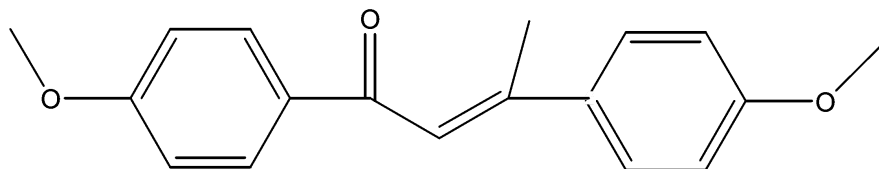
I.1.3.a.



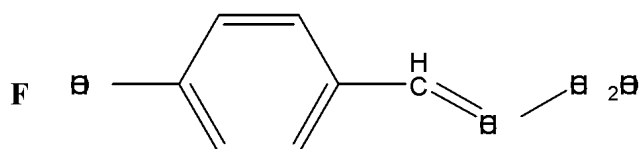
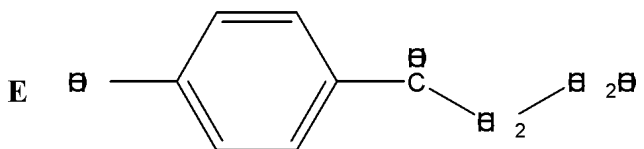
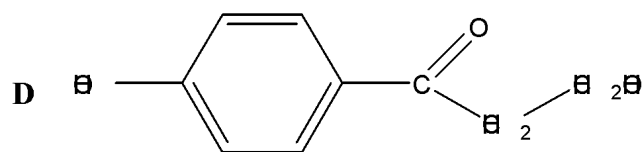
I.1.3.b La cétone aromatique peut se condenser sur elle-même pour donner :



Rq. Il est possible que cet aldol commence à subir une crotonisation dans le milieu réactionnel pour conduire à

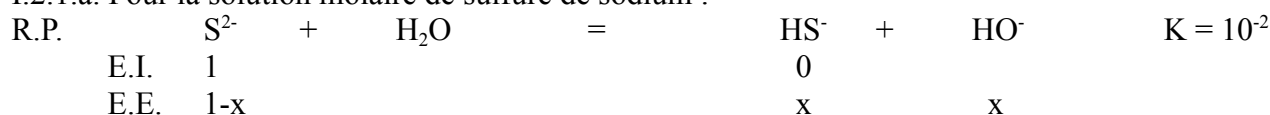


I.1.4.a



I.1.4.b. La régiosélectivité du passage de **E** à **F** peut s'interpréter par la plus grande stabilité de l'alcène formé, car la double liaison exocyclique est conjuguée avec la partie aromatique de la molécule **F**. Dans une moindre mesure, on peut aussi penser à la plus facile déshydratation d'un alcool secondaire qu'un primaire.

I.2.1.a. Pour la solution molaire de sulfure de sodium :



En négligeant

- les HO^- produits par l'autoprotolyse de l'eau devant ceux produits par la R.P.

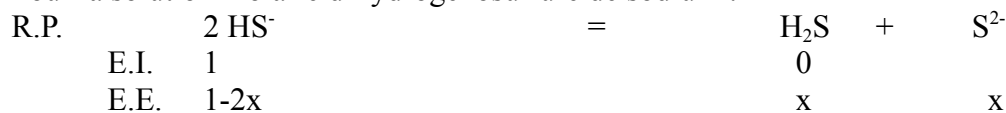
- x devant 1,

on obtient : $10^{-2} = x$

pH = 13

Les approximations précédentes sont donc vérifiées : $13 > 6,5$ et $0,1 \ll 1$

Pour la solution molaire d'hydrogénosulfure de sodium :



d'où $[H_2S] = [S^{2-}]$ donc $K_{a1} \cdot K_{a2} = h^2$

pH = 9,5

On peut vérifier $[HO^-] = 10^{-4}, \ll 10^{-2,5} = [H_2S]$

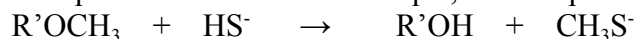
I.2.1.b Au sens de Bronstéd, HS^- est une base faible (en solution aqueuse) puisqu'elle intervient dans un couple dont le pK_a est compris entre 0 et 14, alors que HO^- est la base la plus forte qui puisse exister (en quantité notable) en solution aqueuse.

La nucléophilie de l'anion hydrogénosulfure est essentiellement due à la présence d'un atome de soufre porteur de doublets non liants et d'une charge négative, celle de l'anion hydroxyde est due à l'atome d'oxygène. Un atome de soufre est plus volumineux donc plus polarisable qu'un atome d'hydrogène, d'où la plus grande nucléophilie de l'anion hydrogénosulfure.

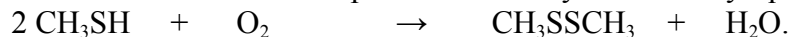
I.2.1.c. Le pK_a du couple (RSH/RS⁻) est voisin de 11 donc inférieur à 14, le thiol est un acide faible dans l'eau, par contre, le pK_a du couple (ROH/RO⁻) est supérieur à 14, donc un alcool aliphatique est un acide infiniment faible (ou spectateur) en solution aqueuse.



Puisque l'on est en milieu basique, il serait préférable d'écrire :

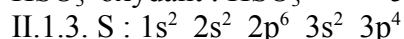
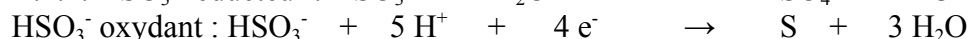


I.2.2.b. Parmi les diverses possibilités d'oxydation catalytique d'un thiol, on peut choisir :

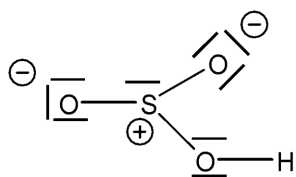


Rq. Il peut se former d'autres composés comme CH₃SO₃H

II.1.1 Dans HSO₃⁻ et SO₂ le nombre d'oxydation du soufre est de IV.



II.1.4.



De type AX₃E dans la théorie VSEPR, donc S est au sommet d'une pyramide de base triangulaire

II.2.1. On définit la variance comme le nombre minimal de facteurs d'équilibre nécessaires à la description du système siège de l'équilibre. On remarque que la pression n'est pas facteur d'équilibre dans le cas étudié. $v = 3 - 1 + 1 - 2 = 1$

Le nombre de moles en phase gazeuse étant le même dans les deux membres de l'équation, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

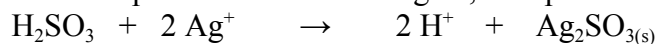
$\Delta_r H^\circ = -297 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$, la réaction étant exothermique, une diminution de température favorise la synthèse du dioxyde de soufre.

II.2.2.a. On opère avec une électrode de verre qui joue le rôle d'électrode mesure. Usuellement on utilise une électrode au calomel saturée comme électrode de référence.

II.2.2.b. Aux voisinages de la demi-équivalence, le pH est proche (parfois égal) du pK_a du couple mis en jeu lors du dosage. On peut évaluer les deux pK_a à 2 (H₂SO₃/HSO₃⁻) et à 7,6 (HSO₃⁻/SO₃²⁻). La deuxième partie de la courbe a l'allure typique des courbes de dosage pHmétrique d'un acide faible par une base forte (deux points d'inflexion, l'un à la demi-équivalence, l'autre à l'équivalence) donc la valeur de 7,6 est assez précise. Ce n'est pas le cas pour la première partie de la courbe.

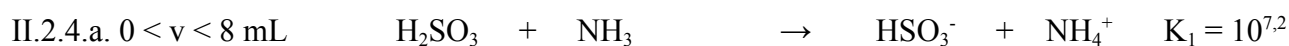
II.2.2.c La première acidité de H₂SO₃ est plutôt marquée donc l'allure de la courbe rappelle celle du dosage d'un acide fort par une base forte (absence de point d'inflexion à la première demi-équivalence). Ce phénomène est accentué par la concentration assez importante de l'acide sulfureux.

II.2.3. En présence de cations argent, il se produit :

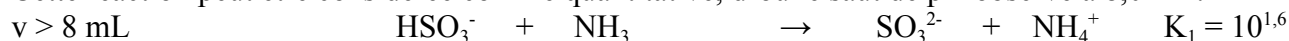


Tout se passe comme si H₂SO₃ diacide faible se comportait comme un diacide fort (une mole de H₂SO₃ donne 2 moles de H⁺). On observe un seul saut de pH à 20 mL.

cf. page suivante



Cette réaction peut être considérée comme quantitative, d'où le saut de pH observé à 8,0 mL.



Cette réaction possède une constante d'équilibre assez faible, d'où l'absence d'un deuxième saut de pH.

II.2.4.b. Pour $v = 8,0 \text{ mL}$ Les quantités introduites d'ammoniac et d'acide sulfureux sont identiques.

$10 \times 0,1 = 8 \times c$ la concentration cherchée est $c = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$

III.1.1 A l'équilibre, le potentiel de chacun des constituants est le même dans les deux phases :

$$\mu_{i,l}^\circ(T) + RT \ln(x_{i,l}) = \mu_{i,g} + RT \ln(P_i)$$

De plus, lorsque le composé i est pur en équilibre diphasique : $\mu_{i,l}^\circ(T) = \mu_{i,g} + RT \ln(P_{i \text{ sat}})$

De ces deux équations, il vient : $P_i = x_{i,l} \cdot P_{i \text{ sat}}$

Par conséquent : $P = P_1 + P_2 = (1-x_{2l}) P_{1 \text{ sat}} + x_{2l} P_{2 \text{ sat}} = P_{1 \text{ sat}} + x_{2l} (P_{2 \text{ sat}} - P_{1 \text{ sat}}) = 0,40 - 0,08 x_{2l} = f(x_{2l})$

On a $P_2 = x_{2g} P = x_{2,l} \cdot P_{2 \text{ sat}}$ soit $x_{2l} = x_{2g} P / P_{2 \text{ sat}}$

en remplaçant dans l'équation précédente, il vient : $P = P_{1 \text{ sat}} \cdot P_{2 \text{ sat}} / (P_{2 \text{ sat}} + x_{2g} (P_{1 \text{ sat}} - P_{2 \text{ sat}}))$

soit numériquement : $P = \frac{1,6}{4 + x_{2g}} = g(x_{2g})$



III.2.1. Pour $P = 0,35$ bar, on lit les températures d'ébullition des pinènes sur l'annexe 2

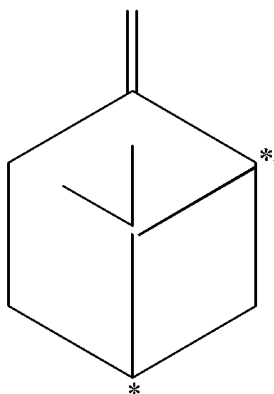
$t_{1\text{ eb}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t_{2\text{ eb}} = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$



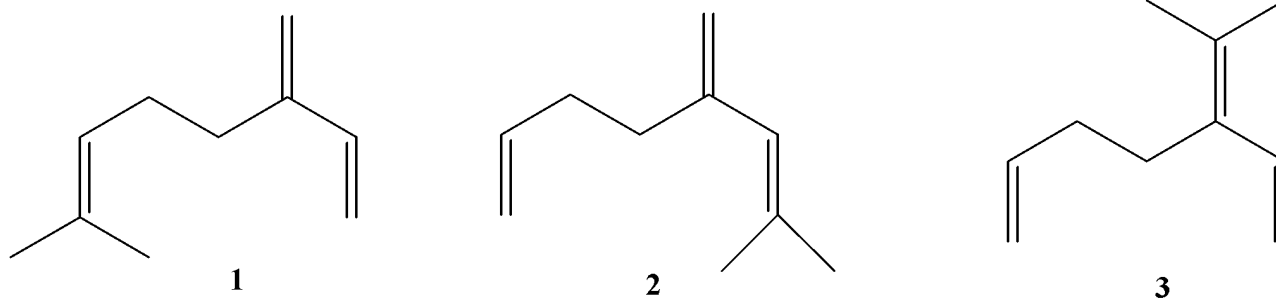
III.2.3. L'écart des températures d'ébullition entre les α et β -pinènes est sensiblement le même à 0,35 et 0,50 bar, donc la séparation demandera un nombre voisin de plateaux à ces deux pressions. Sous 0,35 bar les températures de travail seront plus faibles que sous 0,50 bar, les risques de dégradation thermique des produits seront aussi moindres, il est donc préférable d'opérer à 0,35 bar.

IV.1.



Il y a deux atomes de carbone asymétriques notés par C*. Le -pinène présente donc 4 stéréoisomères de configuration.

IV.2.1.



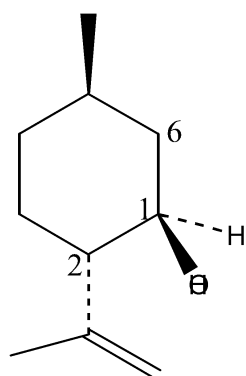
Le composé **3** possède deux doubles liaisons monosubstituées, donc demande 2 moles de dihydrogène pour un mole, ce qui l'exclut des possibilités. Il reste donc les possibilités **1** et **3**.

IV.2.2. L'hydrogénation de **2** conduit à un diène conjugué. La seule possibilité restante est donc **1**.

IV.3.1.a. Le symbole(+) indique que la substance est dextrogyre, la lumière se dirigeant vers l'observateur, ce dernier constate un déviation dans le sens horaire du plan de polarisation après traversée de la substance.

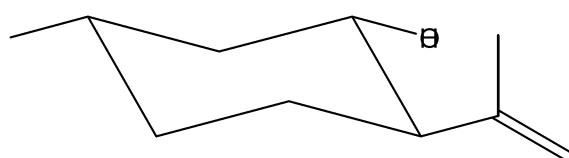
IV.3.1.b. Pour vérifier expérimentalement la correspondance, on peut utiliser un polarimètre (de Laurent ,le plus souvent) cf. T.P.

IV.3.2.a.



Selon les règles de priorité, on classe : $\text{OH} > \text{C}_2 > \text{C}_6 > \text{H}$. Le carbone asymétrique C_1 est donc R.

IV.3.2.b.



On constate que tous les substituants sont en position équatoriale.