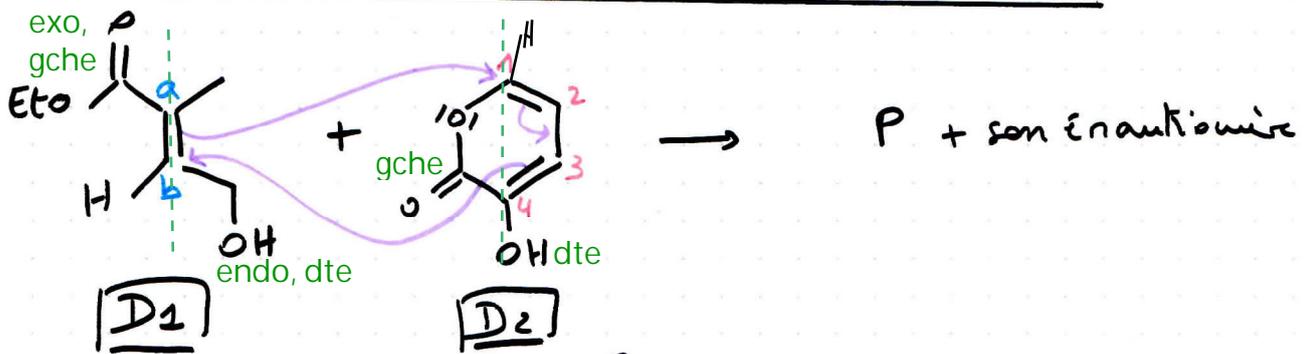


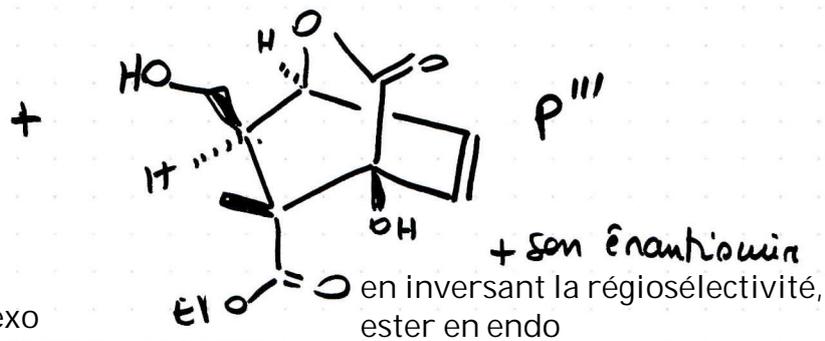
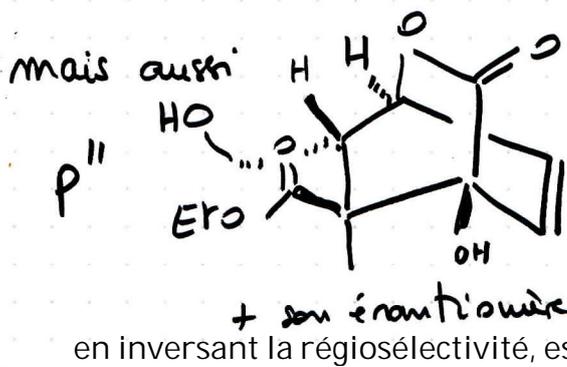
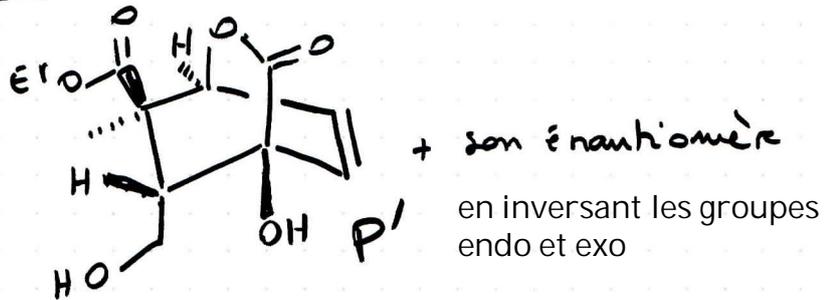
I Autour de la synthèse du Taxol et analogues

1



de configuration E

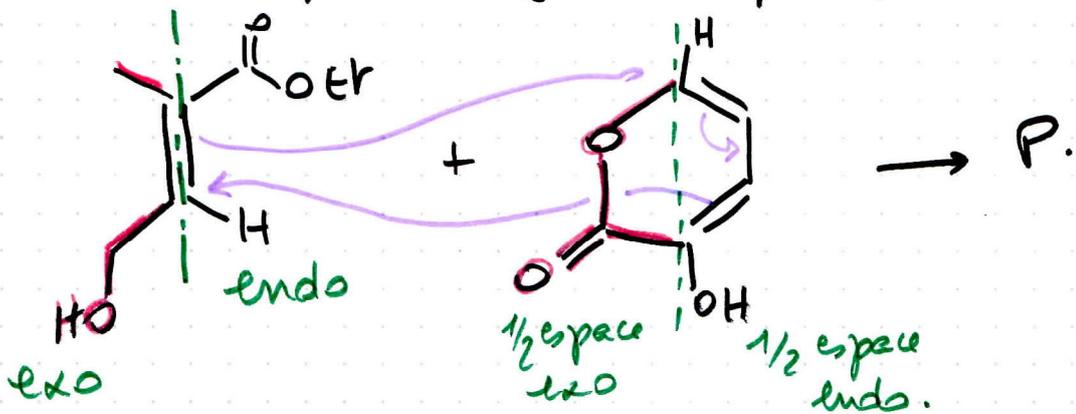
On peut obtenir aussi



2

Dans le produit P, le pont  et  sont

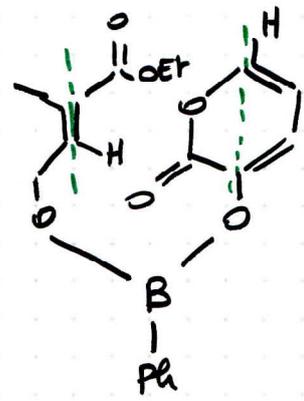
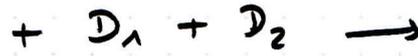
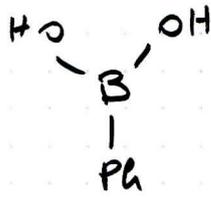
du même côté du plan moyen du cycle qui a été formé
donc



d'être donc attaché en endo

et les groupes $-CH_3$ et $-CH_2-OH$ en exo

3



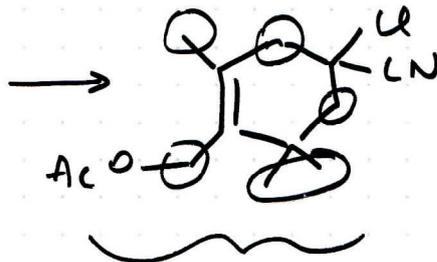
la présence du dérivé boré empêche a priori la formation de P^{II} et P^{III}.

de réaction de Diels Alder intramoléculaire a lieu

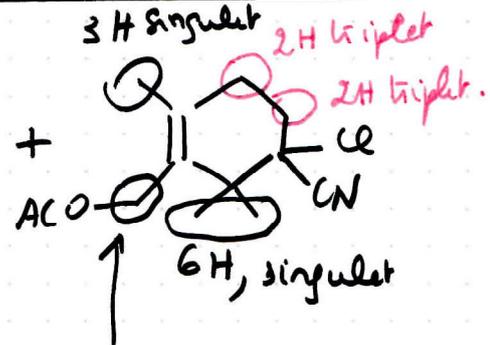
Puis l'hydrolyse des liaisons B-O a lieu, restituant

$\text{Ph}-\text{B}(\text{OH})_2$ (équilibre inverse) de sorte que ce réactif boré est un catalyseur de régiosélectivité.

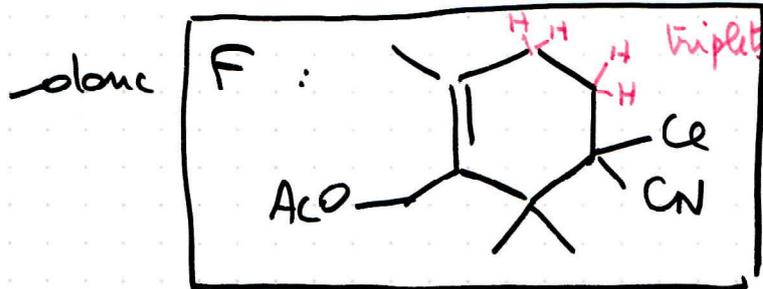
4



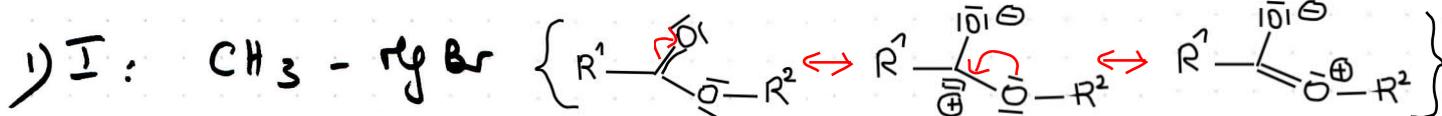
ne donnerait QUE des singulets



2H, singulet



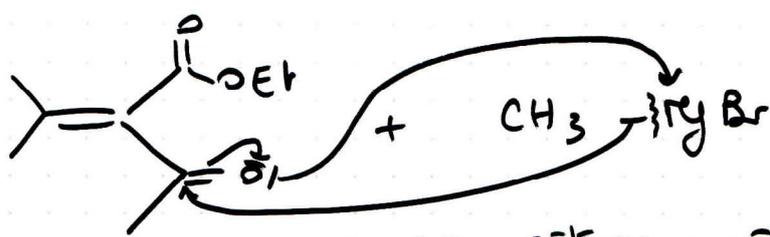
5



ce 2° mouvement de résonance => un ester est moins électrophile qu'une cétone.

Il faudra verser l'organomagnésien, goutte à goutte au G pour éviter la réaction de I avec les fonctions ester. + conditions habituelles (ether anhydre, reflux).

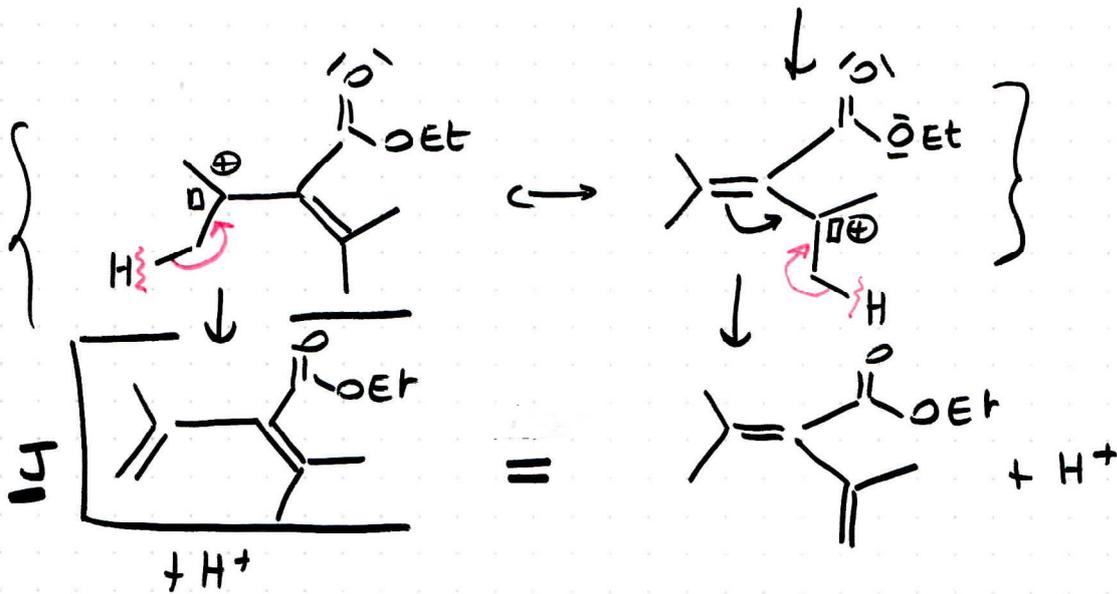
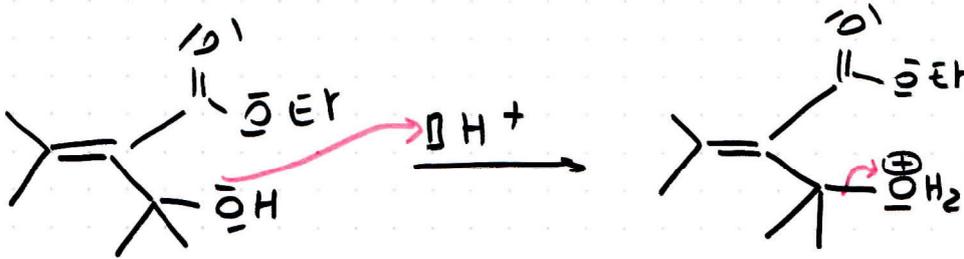
Réactions :



↓ car cétone + réactive que l'estér.

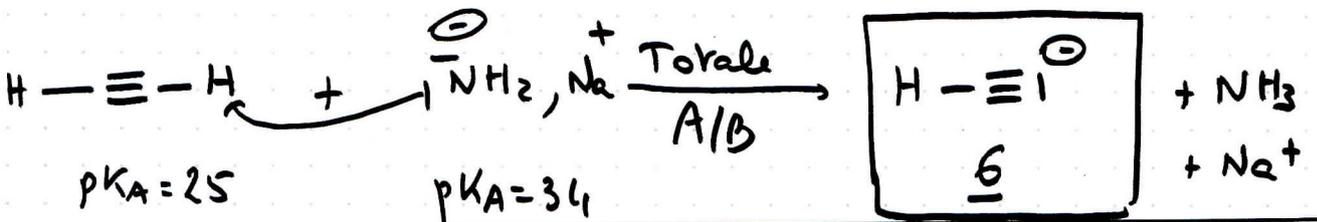


6

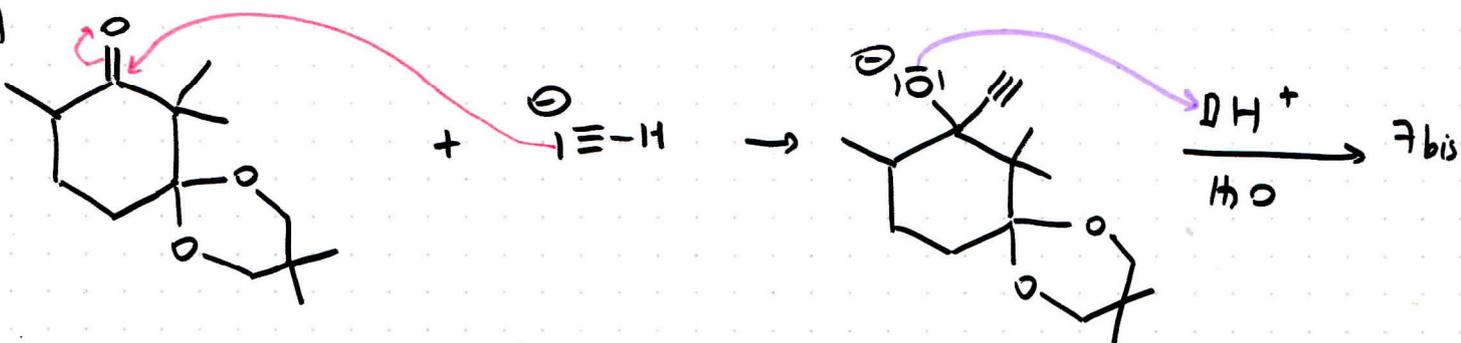


le diène J est obtenu, unique

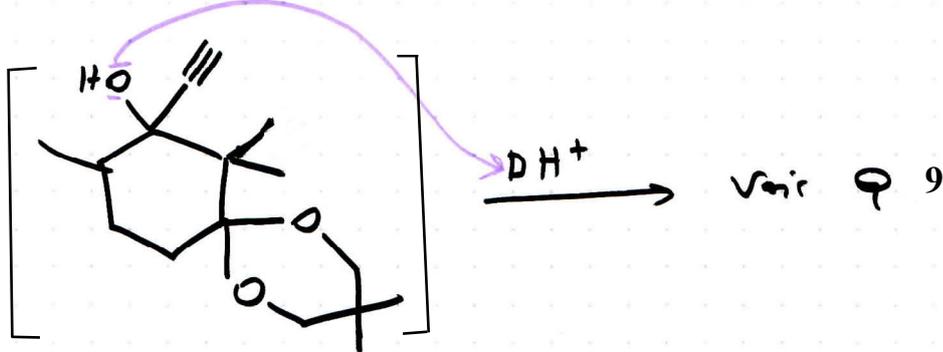
7



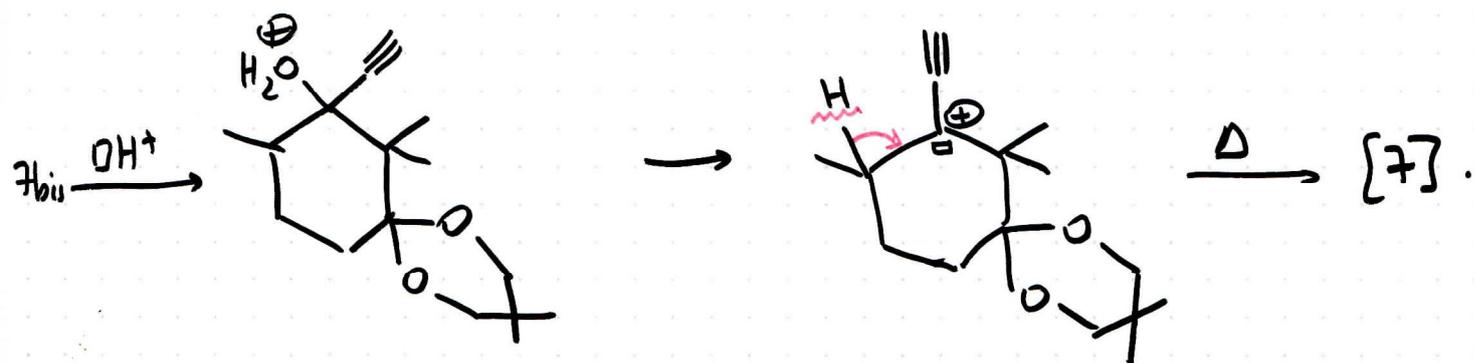
8



[7 bis] :

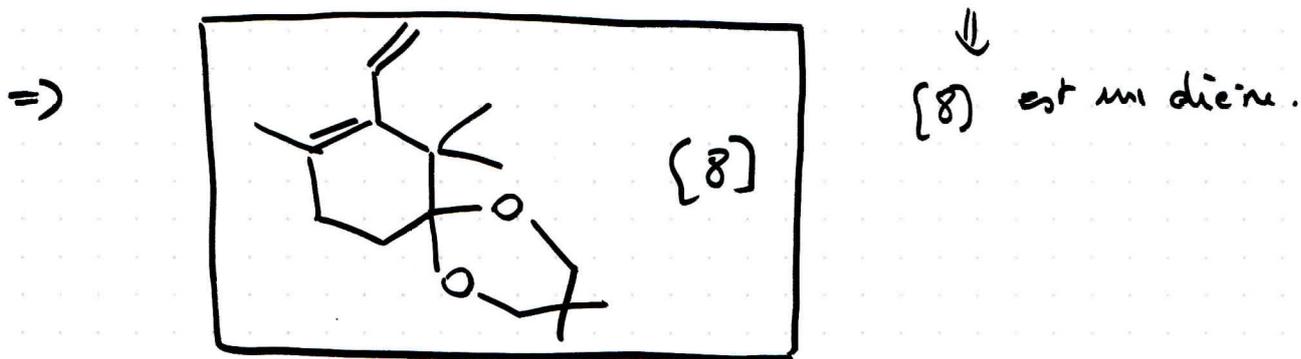


9 En milieu acide 7.bis se déshydrate rapidement:



Le produit obtenu est conjugué (\Rightarrow) très stable : la déshydratation est, pour cette raison très facile, et même difficile à empêcher (une déshydratation et sous contrôle thermodynamique).

10 Catalyseur de Lindlar : permet d'hydrogéner d'un alcyne sans hydrogène ni alcène



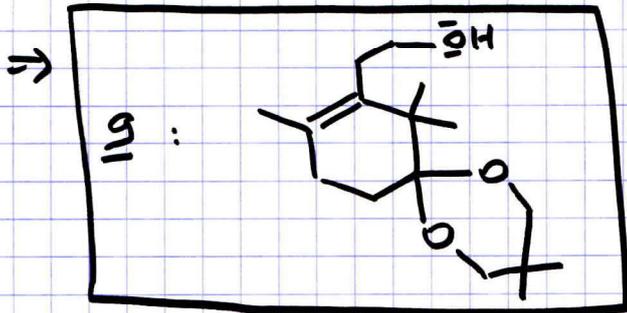
11 2 alcènes conjugués $\Rightarrow \nu \approx 1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$

$\equiv C-H$: $\nu = 2100 \text{ cm}^{-1}$: présent dans 7 bis
a disparu après hydrogénation.

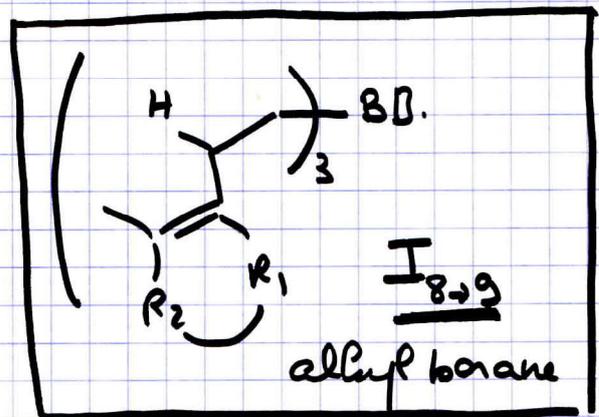
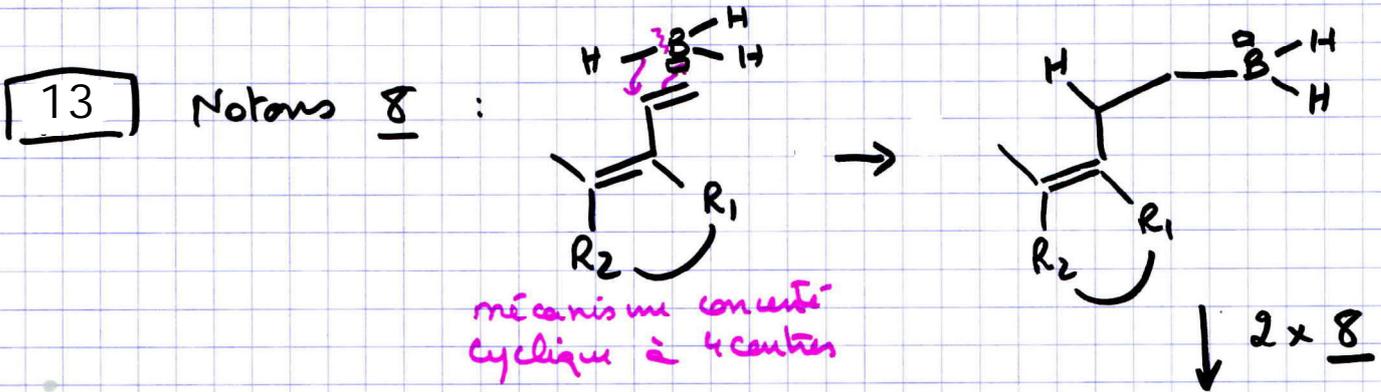
Protocole 1

12 $\xrightarrow[2) H_2O_2, OH^-]{1) BH_3}$ sont les conditions d'une hydroboration qui

conduit à hydrater l'alcène le - encombré, sur le C le - encombré.



$\nu_{C=C}$ → car la double liaison n'est plus conjuguée ⇒ 1610 → 1643 cm^{-1}
Apparition de $\nu_{O-H} = 3450 \text{ cm}^{-1}$

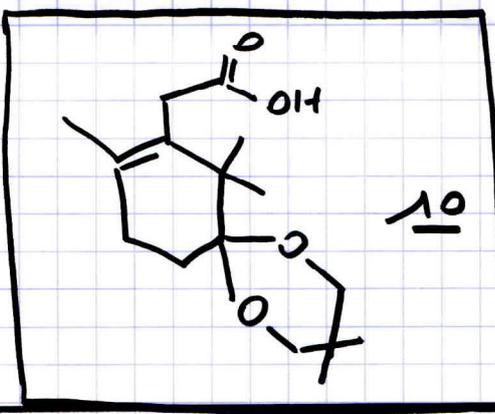


Il faut 3x plus d'alcène que de BH_3 , soit 15 mmol de BH_3 pour 45 mmol d'alcène δ

En présence d'un excès de BH_3 pourrait provoquer l'hydratation de l'autre double liaison + encombrée -

14

10

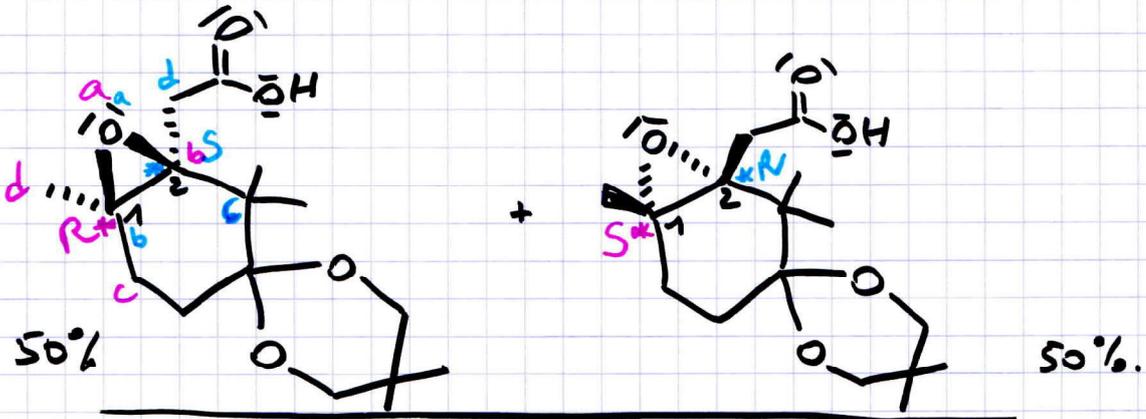


En milieu basique $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$

Or un ion est soluble en phase aqueuse $\Rightarrow 10^-$ est extrait, seul, en phase aqueuse. Les autres espèces neutres restent en phase organique.

Par acidification de la phase aqueuse, $-\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$: 10 neutre, devient insoluble en phase aqueuse: il précipite.

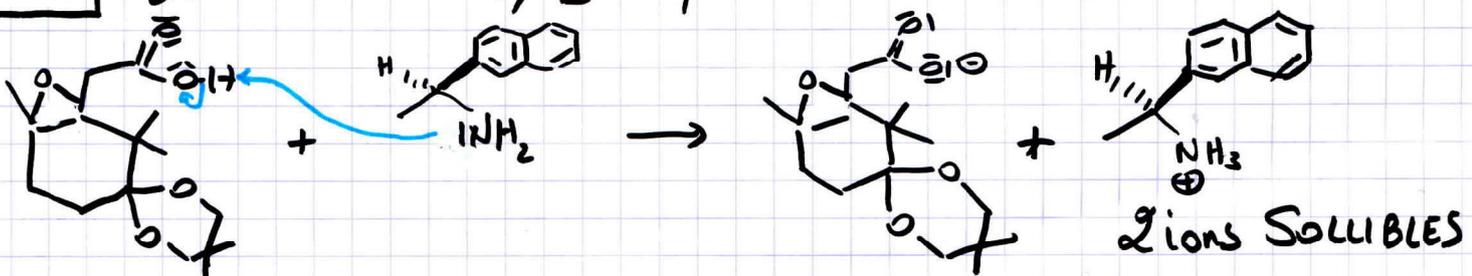
15



11: mélange RACÉMIQUE optiquement inactif.

16

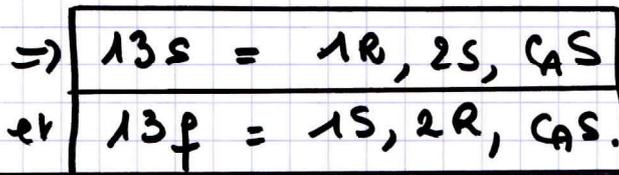
de réaction A/B qui a lieu via 2 ions:



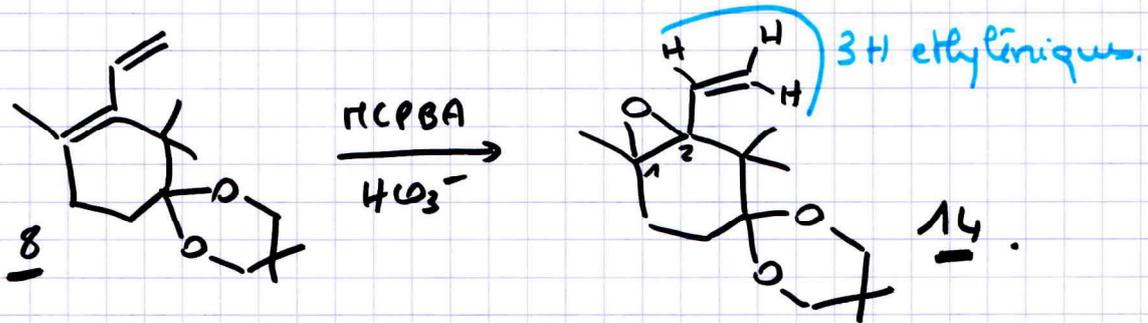
20

En reforme la fonction acide de 11 NEUTRE en milieu acide \Rightarrow devient insoluble dans l'eau et précipite. Si le solide surgéant donne 11 1R, 2S

Voir sa structure Q 15



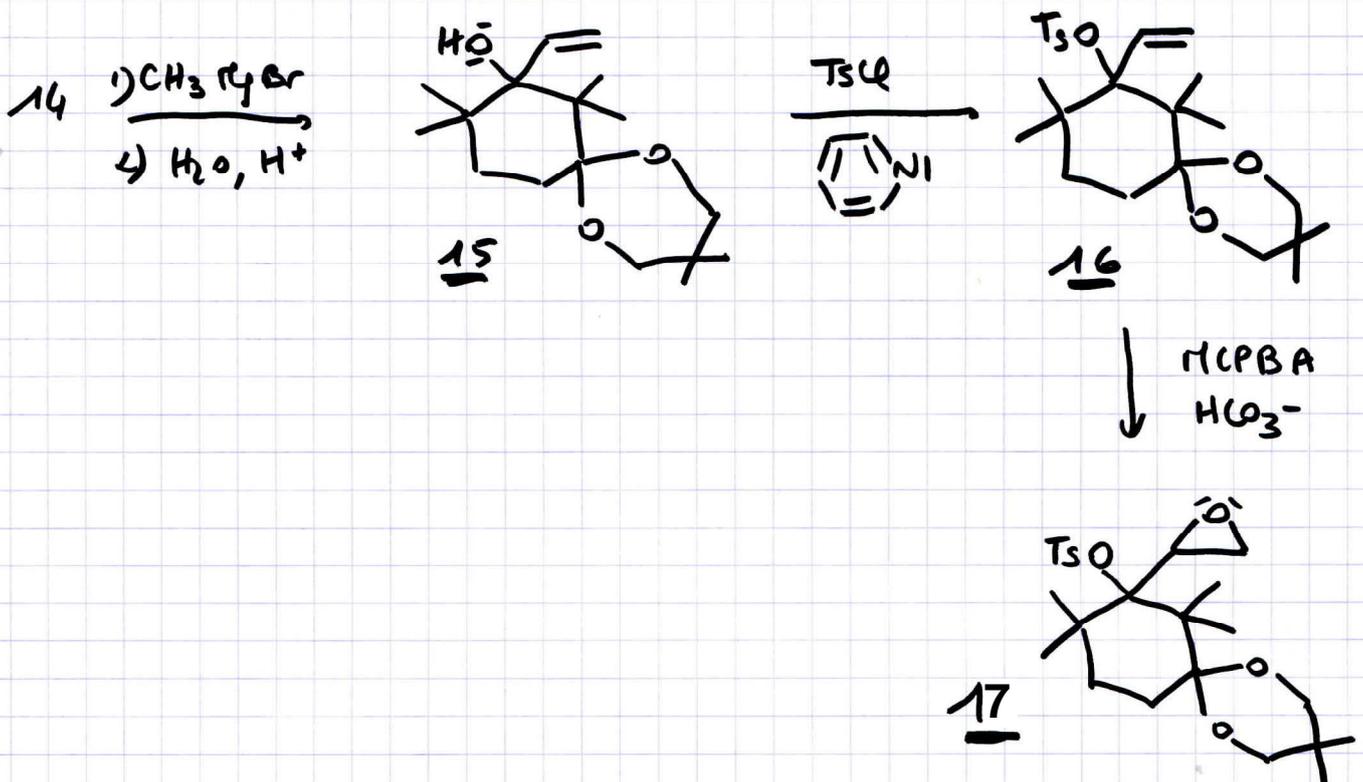
21



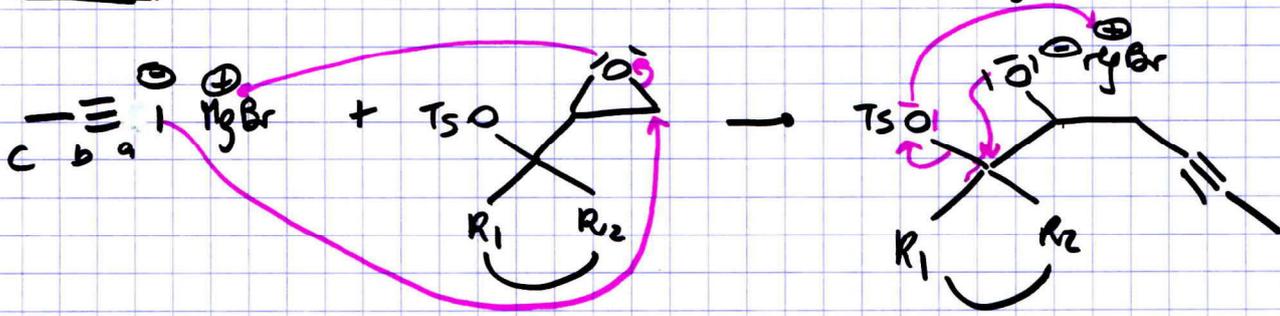
d'étape lente de l'action de la MCPBA sur un alcène est une attaque électrophile sur l'alcène. d'alcène le + riche en e^- , et donc le plus substitué est le + rapidement attaqué.

22

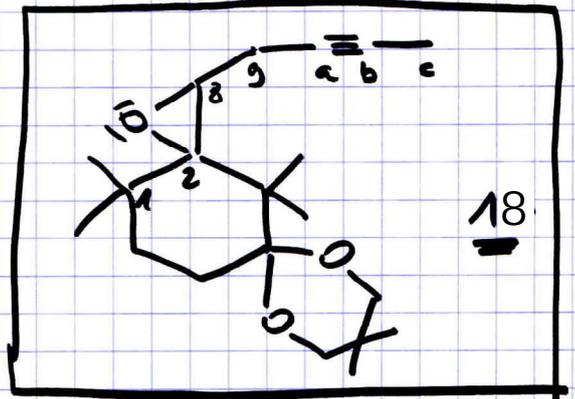
C_1 est - encombré que $C_2 \Rightarrow$ attaque de CH_3 $CPBr$ sur C_1 , le - encombré :



23



$\text{TsO}^{\ominus}\text{I}^{\oplus}\text{Mg}^{\oplus}\text{Br}^{\oplus}$
Bon Groupe Partant.



II Nitruire de Fer

24) À l'état initial, Fe contient, dans une maille, 4 atomes de Fe + 4 lacunes V

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{0\text{Fe}} + x_{0\text{V}} = 1 \\ x_{0\text{Fe}} = \frac{4}{8} = 0,5 = x_{0\text{V}} \end{cases}$$

Après insertion, un certain nombre de lacunes sont occupées, le solide contient donc (dans 1 maille) $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ atomes de Fe} \\ 4 - y \text{ lacunes V} \\ y \text{ atomes N insérés} \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{\text{Fe}} + x_{\text{V}} + y = 1 \\ x_{\text{Fe}} = \frac{4}{4 + 4 - y + y} = 0,5 = x_{0\text{Fe}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{\text{V}} + y = 1 - 0,5 \\ \Downarrow \\ x_{\text{V}} = 0,5 - y \end{cases} \quad \text{CQFD}$$

25) $\mu_{\text{Nd}}^{(T)} = \mu_{\text{Nd}}^{\circ(T)} + RT \ln y$

$\mu_{\text{V}} = \mu_{\text{V}}^{\circ(T)} + RT \ln x_{\text{V}} = \mu_{\text{V}}^{\circ(T)} + RT \ln(0,5 - y)$

26) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{V} = \text{Nd}$ est la réaction de nituration
 À l'équilibre $\Delta_r G = 0$

$$\Rightarrow \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i = 0 \Rightarrow \text{nituration} \quad \mu_{\text{Nd}}^{(T)} - \mu_{\text{V}}^{(T)} - \frac{1}{2} \mu_{\text{N}_2(\text{g})}^{(T,P)} = 0$$

En développant : $\mu_{\text{N}_2(\text{g})} = 2 \left(\mu_{\text{Nd}}^{\circ(T)} + RT \ln y - \mu_{\text{V}}^{\circ(T)} - RT \ln(0,5 - y) \right)$

$$\Rightarrow \mu_{\text{N}_2(\text{g})}^{(T,P)} = 2 \left(\mu_{\text{Nd}}^{\circ(T)} - \mu_{\text{V}}^{\circ(T)} + RT \ln \frac{y}{0,5 - y} \right) \quad (1)$$

$$\boxed{24} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_m$$

On pour un gaz parfait, le loi des gaz parfaits $PV = nRT$

Or pour $n = 1$, $V = V_m$

$$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{P}$$

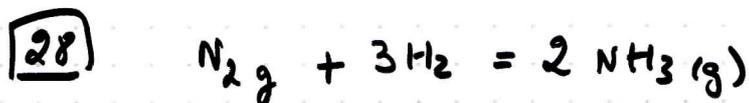
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial M^g}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{RT}{P} \quad \text{ou, à } T \text{ et } n_i \text{ cts, } \frac{dM^g}{dP} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow dM^g = RT \cdot \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \int_{P^0}^P dM^g = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow M^g(P) = \underbrace{M(P^0)}_{\text{potentiel standard à } T \text{ choisi}} + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\Rightarrow \boxed{M^g(T, P) = M^{\circ g}(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}}$$



À l'équilibre $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i = 0$

$$\Rightarrow 2\mu_{NH_3(g)} - 3\mu_{H_2(g)} - \mu_{N_2(g)} = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{N_2(g)}(T, P) = 2\left(\mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{NH_3}}{P^0}\right) - 3\left(\mu_{H_2(g)}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^0}\right)$$

$$\Rightarrow \mu_{N_2(g)}(T, P) = 2\mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) - 3\mu_{H_2(g)}^{\circ}(T) + \underbrace{2RT \ln \frac{P_{NH_3}}{P^0}}_{RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P^0 2}} - \underbrace{3RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^0}}_{RT \ln \frac{P^0 3}{P_{H_2}^3}}$$

$$\Rightarrow \mu_{N_2(g)}(T, P) = 2\mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) - 3\mu_{H_2(g)}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2 \cdot P^0}{P_{H_2}^3} = RT \ln \chi_N$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{N_2(g)}(T, P) = 2\mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) - 3\mu_{H_2(g)}^{\circ}(T) + RT \ln \chi_N} \quad (2)$$

29 En combinant (1) et (2), on obtient donc que :

$$2(\mu_{N_2}^{\circ}(T) - \mu_{V}^{\circ}(T) + RT \ln(\frac{y}{0,5-y})) = 2\mu_{NH_3g}^{\circ}(T) - 3\mu_{H_2g}^{\circ}(T) + RT \ln \chi_N$$

$$\Rightarrow \cancel{2} RT \ln \frac{y}{0,5-y} = \cancel{2} \mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) + \cancel{2} \mu_{V}^{\circ}(T) - \cancel{2} \mu_{N_2}^{\circ}(T) - \frac{3}{2} \mu_{H_2g}^{\circ}(T) + \frac{RT}{2} \ln \chi_N$$

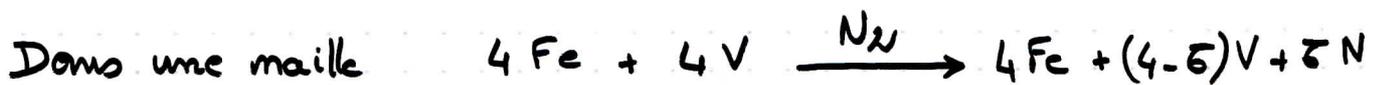
$$\Rightarrow \ln \frac{y}{0,5-y} = \left(\frac{\mu_{NH_3(g)}^{\circ}(T) + \mu_{V}^{\circ}(T) - \mu_{N_2}^{\circ}(T) - \frac{3}{2} \mu_{H_2}^{\circ}(T)}{RT} \right) + \ln \sqrt{\chi_N}$$

ou

$$\ln \frac{0,5-y}{y} = \left(\frac{\mu_{N_2}^{\circ}(T) + \frac{3}{2} \mu_{H_2}^{\circ}(T) - \mu_{NH_3}^{\circ} - \mu_{V}^{\circ}(T)}{RT} \right) - \ln \sqrt{\chi_N}$$

CQFD.

30 Fe_3N :



$$Fe_3N \Rightarrow \frac{\delta}{4} = \frac{1}{3} \Rightarrow \delta = \frac{4}{3}$$

$$\Rightarrow x_{Fe} = 0,5$$

$$\Rightarrow x_V = \frac{4 - 4/3}{8}$$

$$\Rightarrow \boxed{y = \frac{4/3}{8} = 0,167}$$

31 $Fe_2N \Rightarrow \frac{\delta}{4} = \frac{1}{2} \Rightarrow \delta = 2$

$$\Rightarrow x_{Fe} = 0,5$$

$$x_V = \frac{2}{8}$$

$$\boxed{y = \frac{2}{8} = \frac{1}{4} = 0,25}$$

Pour un potentiel de nitruration de 3,67, on a obtenu $y = 0,167$

$$\Rightarrow \ln \frac{0,5 - 0,167}{0,167} = f(\mu, \tau) - \ln \sqrt{3,67}$$

$$\Rightarrow f(\mu, 570) = \ln \frac{0,5 - 0,167}{0,167} + \ln \sqrt{3,67}$$

$$\Rightarrow f(\mu, 570) = 1,34 \text{ J. mol}^{-1}$$

Donc pour obtenir $y = 0,25$, en travaillant à 570°C , 2h.

$$\Rightarrow \ln \frac{0,5 - 0,25}{0,25} = 1,34 - \ln \sqrt{\chi_N}$$

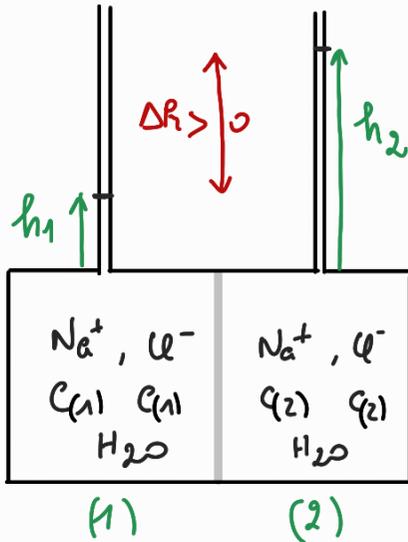
$$\Rightarrow \ln \chi_N = 2 \left(1,34 - \ln \frac{0,25}{0,25} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \chi_N = 2,68 \quad \Rightarrow \boxed{\chi = 10,8}$$

III ASPECT THERMODYNAMIQUE de l'OSMOSE

Pression osmotique : cas de l'eau salée

Q32



Q33

$$\mu_i^{\text{eau}}(T, P_i) = \mu_i^{\circ \text{eau}}(T) + V_m^{\text{eau}}(P_i - P^{\circ}) + RT \ln x_i^{\text{eau}}$$

Q34

l'eau est en équilibre de part et d'autre de la membrane

$$\Rightarrow \mu_1^{\text{eau}}(T, P_1) = \mu_2^{\text{eau}}(T, P_2)$$

$$\Rightarrow \cancel{\mu_i^{\circ \text{eau}}(T)} + \overbrace{V_m^{\text{eau}}(P_1 - P^{\circ}) + RT \ln x_1^{\text{H}_2\text{O}}} = \overbrace{\cancel{\mu_i^{\circ \text{eau}}(T)} + V_m^{\text{eau}}(P_2 - P^{\circ})} + \underbrace{RT \ln x_2^{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$V_m^{\text{eau}}(P_2 - P_1) = RT \ln x_1^{\text{H}_2\text{O}} - RT \ln x_2^{\text{H}_2\text{O}} = RT \ln \frac{x_1^{\text{H}_2\text{O}}}{x_2^{\text{H}_2\text{O}}}$$

Or la différence de pression entre les 2 compartiments est due à la différence de hauteur d'eau au-dessus d'eux

$$\Rightarrow P_2 - P_1 = \rho_{\text{eau}} \cdot g \cdot \Delta h \quad (\text{avec } \Delta h = h_2 - h_1)$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{eau}} \cdot V_m^{\text{eau}} \cdot g \cdot \Delta h = RT \ln \frac{x_1^{\text{H}_2\text{O}}}{x_2^{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Q.F.D.}$$

Q35

la hauteur la + élevée est du côté du compartiment 2

\Rightarrow l'eau a migré de (1) \rightarrow (2)

\Rightarrow le compartiment (1) est moins concentré que (2)

Mathématiquement : $\rho_{\text{eau}} \cdot V_m^{\text{eau}} \cdot g \cdot \Delta h > 0$

$$\Rightarrow \ln \frac{x_1^{\text{eau}}}{x_2^{\text{eau}}} > \Rightarrow x_1^{\text{eau}} > x_2^{\text{eau}}$$

$$\Leftrightarrow C_2 > C_1$$

On retrouve bien le même résultat.

Q36

$$x_i^{\text{Na}^+} = \frac{m_i^{\text{Na}^+}}{m_i^{\text{Na}^+} + m_i^{\text{Cl}^-} + m_i^{\text{eau}}} = \frac{m_i^{\text{Na}^+}}{2m_i^{\text{Na}^+} + m_i^{\text{eau}}}$$

On $m_i^{\text{eau}} = \frac{m_i^{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_i^{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}$

$$\Rightarrow x_i^{\text{Na}^+} = \frac{m_i^{\text{Na}^+}}{2m_i^{\text{Na}^+} + \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_i^{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} \quad (1)$$

Hypothèse : Comme les propriétés des solutions sont proches de celle de l'eau pure \Rightarrow les solutions sont peu concentrées

$$\Rightarrow \text{Hyp } m_i^{\text{Na}^+} \ll m_i^{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow m_i^{\text{Na}^+} \ll \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_i^{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}$$

(1) \Rightarrow $x_i^{\text{Na}^+} = \frac{m_i^{\text{Na}^+}}{\cancel{2m_i^{\text{Na}^+}} + \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_i^{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} \approx \frac{m_i^{\text{Na}^+} \cdot M_{\text{eau}}}{V_i^{\text{eau}} \cdot \rho_{\text{eau}}}$

\uparrow
peu concentré

$= C_{(i)}$

$$\Rightarrow x_i^{\text{Na}^+} = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \cdot C_{(i)} \quad \text{Q.F.D.}$$

Q37

Reprenons l'équation trouvée en Q34 :

$$\rho_{\text{eau}} \cdot V_m^{\text{eau}} \cdot g \cdot \Delta h = RT \ln \frac{x_1^{\text{H}_2\text{O}}}{x_2^{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{avec (1) contenant de l'eau pure}$$

$$\Rightarrow x_1^{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{eau}} \cdot g \cdot \Delta h \cdot V_m^{\text{eau}} = -RT \ln x_2^{\text{H}_2\text{O}}$$

On définit le pression osmotique comme la suppression s'exerçant à l'équilibre, entre un compartiment contenant une solution aqueuse (ici, (2)) et un compartiment contenant de l'eau pure (ici (1))

Ainsi $\Pi = \rho_{\text{eau}} \times g \times \Delta h$

$\Rightarrow \Pi \cdot V_m^{\text{eau}} = -RT \ln x_2^{\text{H}_2\text{O}}$ or $x_2^{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_2^{\text{Na}^+} - x_2^{\text{Cl}^-}$

$\Rightarrow \Pi \cdot V_m^{\text{eau}} = -RT \ln (1 - 2x_2^{\text{Na}^+})$ $\Rightarrow x_2^{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 2x_2^{\text{Na}^+}$

Hyp La solution du compartiment 2 est peu concentrée $\Rightarrow x_2^{\text{Na}^+} \ll 1$

Développement limite $\ln (1 - 2x_2^{\text{Na}^+}) \approx -2x_2^{\text{Na}^+}$

$\Rightarrow \Pi \cdot V_m^{\text{eau}} = -RT \times (-2x_2^{\text{Na}^+}) = 2RT \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \cdot C_2$

$\Rightarrow \Pi = 2RT \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot V_m^{\text{eau}}} \cdot C_2$

Or $\rho_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{éch}}^{\text{eau}}}{V_{\text{éch}}^{\text{eau}}}$ \uparrow $\frac{M_{\text{eau}}}{V_m^{\text{eau}}}$ $\Rightarrow \Pi = 2RT \cdot \frac{M_{\text{eau}}}{\cancel{\rho_{\text{eau}}} \cdot \cancel{V_m^{\text{eau}}}} \cdot C_2$

éch = 1 mol

$\Rightarrow \Pi = 2RT \cdot C_2$

CAFD

Q38 AN : $C_m(\text{NaCl}) = 6 \text{ g.l}^{-1} = 6 \cdot 10^3 \text{ g.m}^{-3}$

Or $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow C_2 = \frac{6}{58,5} \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

$\Rightarrow C_2 = 103 \text{ mol.m}^{-3}$

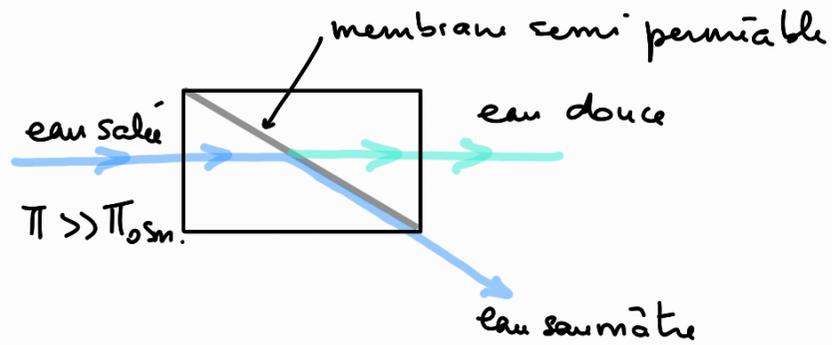
$\Rightarrow \Pi = 2 \times 8,314 \times 298 \times 103 \text{ Pa}$

$\Rightarrow \Pi = 510\,400 \text{ Pa} = 5,104 \text{ Bar}$

Or $\Pi = \rho \cdot g \cdot \Delta h \Rightarrow \Delta h = \frac{510\,400}{9,8 \cdot 1000} \text{ m} = 52 \text{ m}$
difficilement réalisable !

d'osmose inverse

Q 39

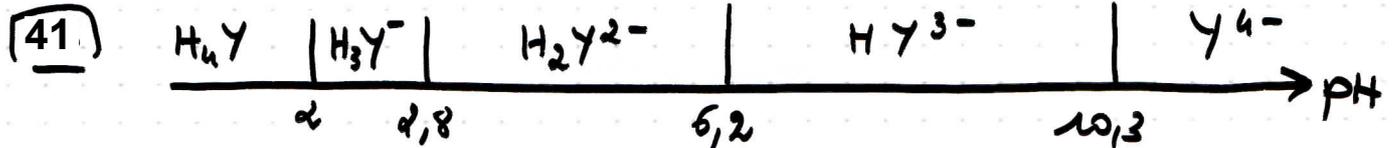


Q 40

- 1°) consommation de l'énergie (beaucoup).
- 2°) rejette des quantités importantes d'eau saumâtre.
- 3°) douce obtenu doit être reminéralisé.

IV Dosages Acide / Base

d' EDTA



(42) En utilise une électrode de verre Combinée

↓

ddp variable selon le pH de part et d'autre de la membrane de verre

↓

contient une électrode de référence de potentiel fixe.

⇒ le pH. mètre mesure une ddp aux bornes de l'électrode combinée, liée au pH (et traduite en pH après étalonnage).

(43) des espèces dosables sont :

H_4Y	$pK_A = 2$) $\Delta = 0,8 \Rightarrow$ simultané
H_3Y^-	$pK_A = 2,8$	
H_2Y^{2-}	$pK_A = 6,2$) $\Delta = 3,4 \Rightarrow$ visible, presque parfait
HY^{3-}	$pK_A = 10,3$) $\Delta = 4,1 \Rightarrow$ beau saut
excès de soude	$pH = 12,5$) $\Delta = 2,2 \Rightarrow$ saut non décelable

donc de 0 à 14,4 mL, H_4Y et H_3Y^- sont dosés
 de 14,4 mL à 21,6 mL, H_2Y^{2-} est dosé
 de 21,6 mL à 40 mL, HY^{3-} est dosé, mais le fin de son dosage est illisible, confondu dans le plateau de pH lié à l'excès de soude.

(44) En exploitant V_{ep_1} : $n_{OH^-}^{0 \rightarrow 14,4} = n_{H_4Y} + n_{H_3Y^-} = 2 n_{H_4Y}$

⇒ $C_{OH} \times 14,4 = 2 \times C_Y \times 10$ (en mmol).

$$\Rightarrow \boxed{C_Y = \frac{10^{-2} \times 14,4}{20} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}}$$

On peut aussi exploiter le dosage de H_2Y^- :

$$\begin{matrix} 14,4 \rightarrow 21,6 \\ n_{\text{OH}^-} \end{matrix} = n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = n_{\text{H}_4\text{Y}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{OH}^-} (21,6 - 14,4) = C_Y \cdot 10 \quad (\text{en mmol}).$$

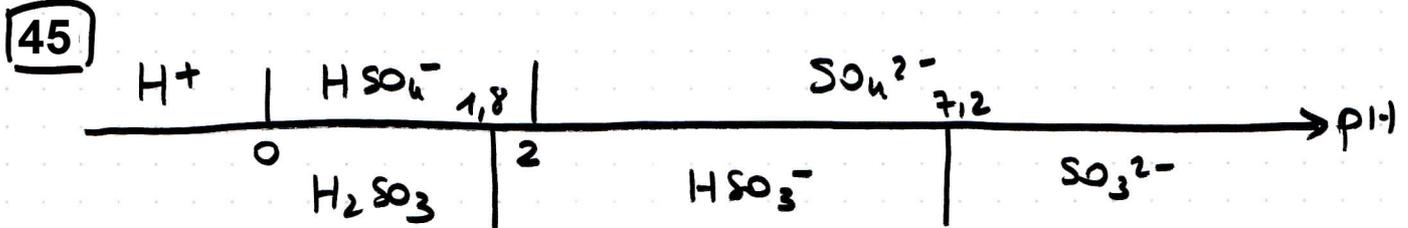
$$\Rightarrow \boxed{C_Y = \frac{10^{-2} \times 7,2}{10} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}}$$

CoutiSE lors de la synthèse de l'acide sulfurique.

Solution contenant a priori H_2SO_4 et H_2SO_3

$pK_A(H_2SO_4) < 0 \Rightarrow$ la solution contient $H^+ + HSO_4^-$ de H_2SO_4

\Rightarrow H^+ HSO_4^- H_2SO_3 sont initialement présents
 C_1 C_1 C_2



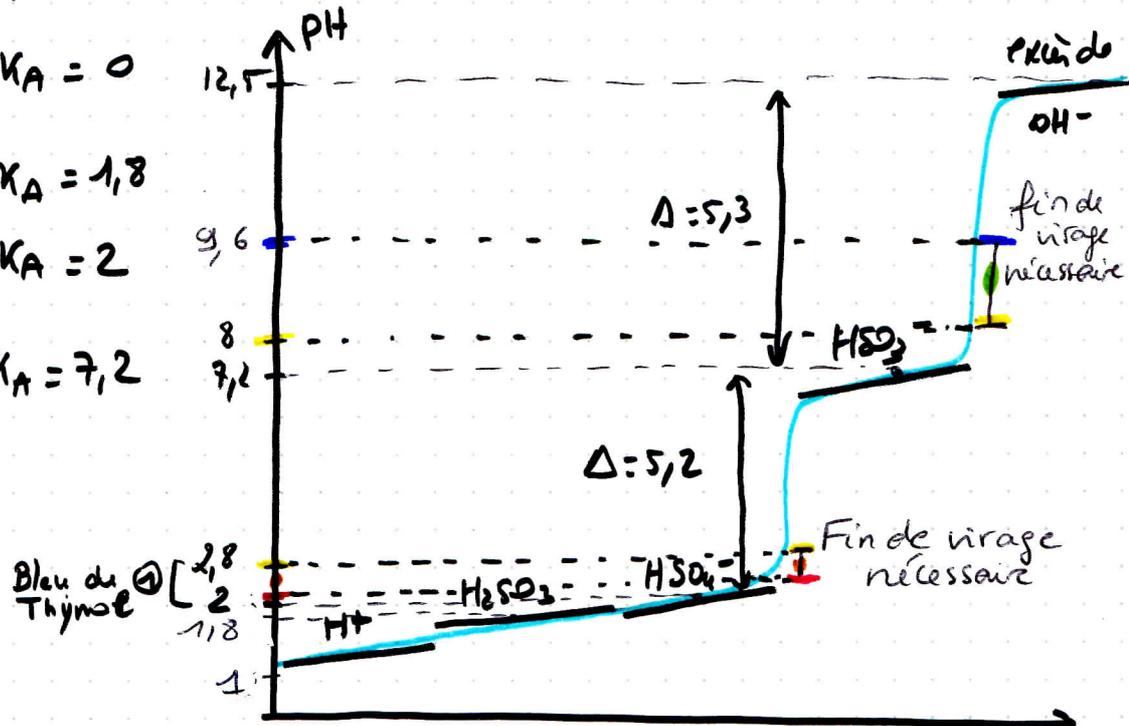
46 Espèces susceptibles d'être dosées :

H^+ $pK_A = 0$

HSO_3^- $pK_A = 1,8$

HSO_4^- $pK_A = 2$

HSO_3^- $pK_A = 7,2$



Pour tituler les 2 volumes équivalents, le jaune pur (fin de virage de l'IC) sera absolument nécessaire pour le 1^{er} équivalent. Le bleu pur sera aussi nécessaire, plus proche de l'équivalence.

Les 2 équivalents risquent d'être mesurés par défaut (+ le 1^{er} que le second).

47) Entre 0 et V_{eq1} , on a dosé simultanément H^+ , H_2SO_3 , HSO_3^-

$$\Rightarrow n_{OH^-}^{0 \rightarrow V_{eq1}} = n_{H^+} + n_{H_2SO_3} + n_{HSO_3^-} = 2n_{H_2SO_3} + n_{H_2SO_3}$$

$$\Rightarrow C_B \cdot V_{eq1} = (2C_1 + C_2) \cdot V_0$$

48) Entre V_{eq1} et V_{eq2} , HSO_3^- a été dosé.

$$\Rightarrow n_{OH^-}^{V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}} = n_{HSO_3^-} = n_{H_2SO_3}$$

$$\Rightarrow C_B \cdot (V_{eq2} - V_{eq1}) = C_2 \cdot V_0$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{C_B (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0} = \frac{0,5 (32,1 - 28,5)}{40} = 0,045 \text{ mol. L}^{-1}$$

ainsi on peut déterminer C_1 grâce à la relation de la Q47:

$$C_B V_{eq1} = (2C_1 + C_2) \cdot V_0 \Rightarrow C_1 = \frac{C_B V_{eq1} - C_2 V_0}{2V_0}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{0,5 \times 28,5 - 0,045 \times 40}{2 \times 40}$$

$$\Rightarrow C_1 = 0,156 \text{ mol. L}^{-1}$$

49

$$[H_2SO_4] = 0,156 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_0}$$

$$[H_2SO_3] = 0,045 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{m_{H_2SO_3}}{V_0}$$

$$\Rightarrow \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_3}} = \frac{0,156}{0,045}$$

$$\Rightarrow m_{H_2SO_4} = \frac{0,156}{0,045} m_{H_2SO_3}$$

On cherche un % : posons $m_{H_2SO_4} + m_{H_2SO_3} = 100$

$$\Rightarrow \frac{0,156}{0,045} \times m_{H_2SO_3} + m_{H_2SO_3} = 100$$

$$\Rightarrow m_{H_2SO_3} = \frac{100}{1 + 0,156/0,045} = \% SO_2$$

$$\Rightarrow \% SO_2 = 22,4\%$$

$$\Rightarrow \% SO_3 = 77,6\%$$

50) Si le gaz sortant ne contient que SO_3 , on n'aura qu'un saut à l'équivalence, H^+ et HSO_4^- seront dosés simultanément, et le Bleu de Thymol passe du rouge au Bleu.

51) On aurait 2 saut de dosage $0 \rightarrow V_{eq1} \rightarrow HSO_3^-$ dosé
 $dep_2 \rightarrow V_{eq2} \rightarrow HSO_3^-$ dosé

On obtiendrait $V_{eq2} = 2 V_{eq1}$, relation qui ne peut pas être vérifiée si la solution contient à la fois H_2SO_3 et H_2SO_4 .