

Devoir surveillé n°4

Correction

Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

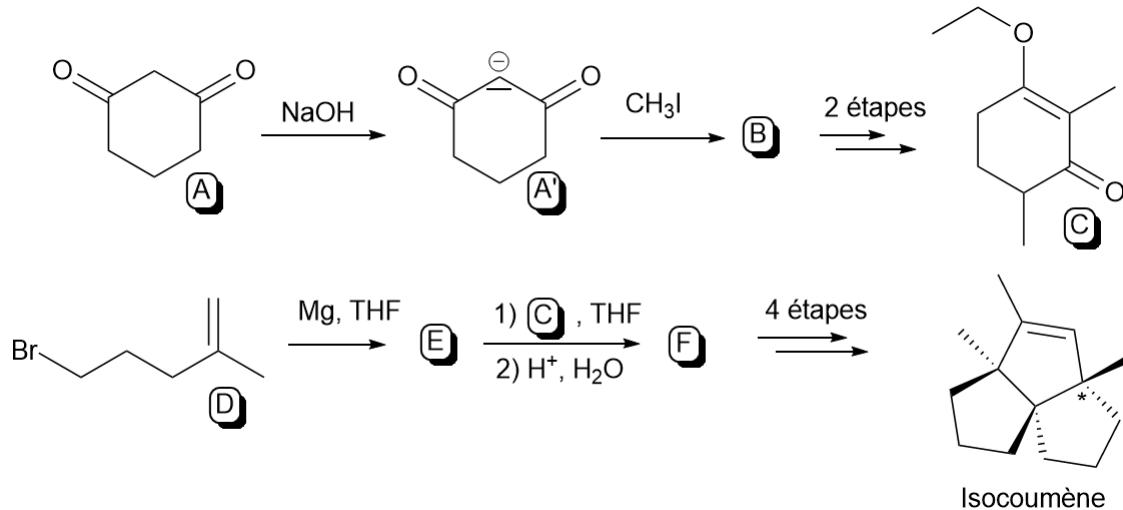
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du diiode : $M_{\text{I}_2} = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I Synthèse de l'isocoumène

L'isocoumène, est un sesquiterpène isolé par Zalkow en 1977 à partir d'une plante présente dans le sud des Etats-Unis et qui, ingéré par le bétail, provoque la mort des animaux. Une synthèse totale de cette molécule a été proposée par Pirrung en 1979. On étudie dans cet exercice la synthèse proposée ci-dessous :

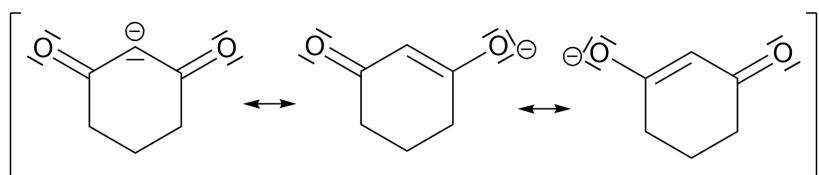


I.1 Donner le nom dans la nomenclature officielle du composé D.

D est le 1-bromo-4-méthylpent-4-ène.

I.2 Justifier la stabilité de l'anion A' obtenu par action de la soude sur A.

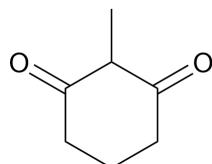
On peut dessiner les formes mésomères suivantes :



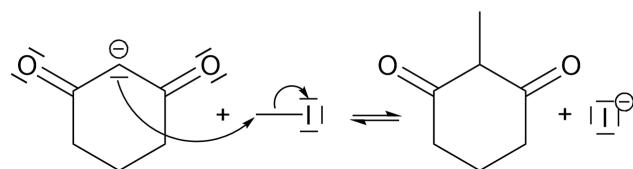
On constate donc que la charge est répartie entre l'atome de carbone et les deux atomes d'oxygène, elle est donc stabilisée.

I.3 Proposer une structure pour B et un mécanisme pour la transformation de A en B.

La structure de B est :

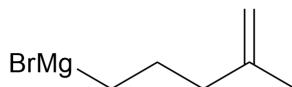


On propose le mécanisme :



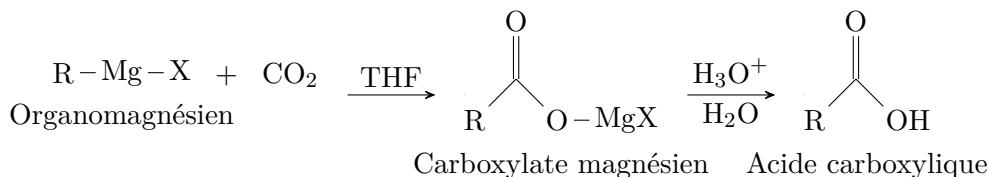
I.4 Donner la structure de E. Préciser et justifier à l'aide d'arguments précis les précautions lors de sa formation.

Il s'agit de former l'organomagnésien :

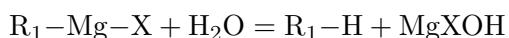


Les précautions sont les suivantes :

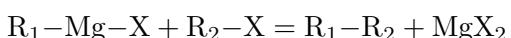
- Il faut se placer à l'abri du CO₂ pour éviter de faire réagir le dioxyde de carbone selon le bilan ci-dessous. On place alors quand c'est possible le montage sous atmosphère inerte (N₂).



- Verrerie sèche et anhydre pour éviter la réaction acido-basique avec de l'eau.

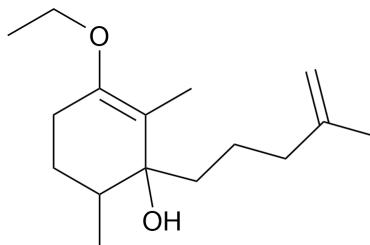


- Ajout goutte à goutte lent de l'halogénoalcane pour éviter le couplage de Würtz. En effet, cela permet à l'halogénoalcane d'être toujours en forte dilution. C'est également pour cela qu'on ne le verse jamais pur lors de l'addition.



I.5 Donner la structure du produit F et le mécanisme associé à sa formation depuis C et E.

Il s'agit d'effectuer l'addition de l'organomagnésien E sur la cétone C. On obtient :



Le mécanisme est dans le cours.

- I.6 Préciser et détailler une technique d'analyse simple pour vérifier la formation de F. Préciser les attendus pour chaque technique.

On peut proposer une analyse par CCM. On fait un dépôt du produit F et un dépôt des réactifs C et E. On observera à la hauteur des taches s'il y a bien eu transformation et si le produit obtenu F est pur ou non.

- I.7 Sachant que le produit F obtenu est solide, proposer une méthode de purification. Expliquer le fonctionnement de cette méthode.

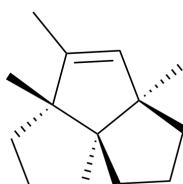
On peut proposer de recristalliser le produit F. Pour cela, on le dissout dans un minimum de solvant à chaud avant de le laisser refroidir lentement. Le produit va alors recristalliser lentement sous forme pure.

- I.8 Préciser le nombre maximal de stéréoisomère de configuration de l'isocoumène. Justifier que l'isocoumène ne possède en fait qu'un seul et le représenter. Préciser sa relation d'isomérie avec l'isocoumène.

L'isocoumène possède 3 carbones asymétriques et 1 double liaison. Il a donc en théorie une combinaison de $2^4 = 16$ possibilités, donc 16 stéréoisomères au maximum. Cependant :

- La double liaison, du fait de la contrainte du cycle, ne pourrait pas être E. Il ne reste alors que 8 stéréoisomères possibles.
- Les deux carbones assymétriques adjacents dans un cycle doivent être du même côté pour des raisons géométriques. Ainsi seules deux isomères sont associés à ces deux carbones, et non quatre. Cela vaut pour les deux paires de carbone adjacent. Il ne reste alors que 2 stéréoisomères possibles.
- Les deux cycles du bas ne peuvent pas être du même côté du plan pour des raisons géométriques. Cela enlève encore un isomère.

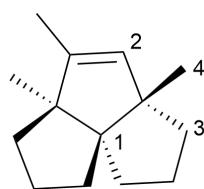
On a donc :



L'isocoumène et l'isomère représentés sont énantiomères.

- I.9 Déterminer la stéréochimie du carbone noté * sur l'isocoumène.

On applique les règles CIP pour classer les substituants dans l'ordre suivant :

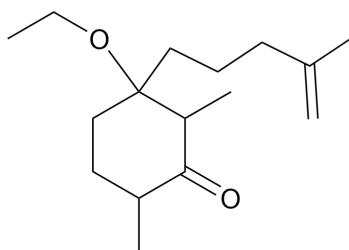


Le substituant le moins prioritaire est vers l'avant et le sens de rotation est le sens horaire donc la configuration est (S).

I.10 Déterminer la configuration absolue de la double liaison.

D'après les règles CIP, les groupes prioritaires sont du même côté donc la double liaison est (Z).

I.11 Lors de l'addition d'un organomagnésien sur α -ènone, c'est-à-dire une cétone conjuguée à un alcène, on peut observer la formation de différents produits. C'est une problématique qui aurait pu se poser lors de la transformation de C en F. On donne par ailleurs le composé H, qui aurait pu être obtenu à la place de F, après l'hydrolyse acide :

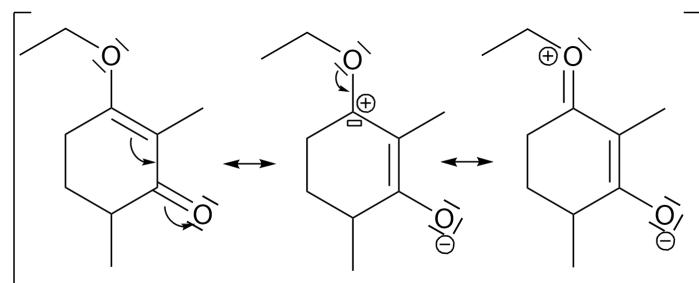


a) Rappeler la réactivité d'un organomagnésien.

Un organomagnésien est basique et nucléophile.

b) Justifier que C possède deux sites pouvant conduire à une addition par l'organomagnésien et les préciser.

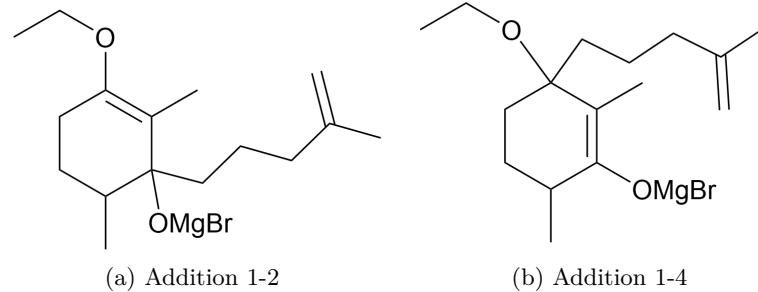
Comme mentionné dans l'énoncé, la cétone est conjuguée à un alcène. On peut donc dessiner les formes mésomères :



L'oxygène, même chargé positivement ne sera jamais électrophile. Ces formes mésomères font donc apparaître un électrophile sur le carbone possédant partiellement un caractère de carbocation. De plus, le carbone fonctionnel d'un carbonyle est électrophile.

c) En déduire les deux produits possibles lors de l'addition de E sur C, sans considérer d'hydrolyse acide.

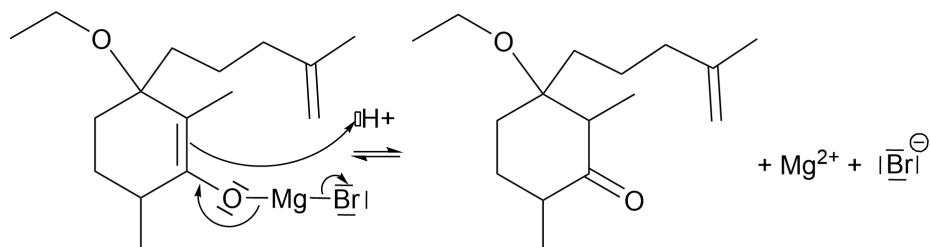
On peut obtenir les deux produits :



- d) Préciser la sélectivité observée dans la séquence proposée.

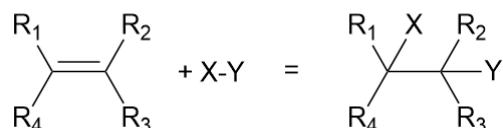
Dans un cas on fait l'addition sur la cétone, dans un autre on fait l'addition sur l'alcène. Il s'agit donc de chimiosélectivité.

- e) Un des deux produits F ou G peut se transformer en H lors de l'hydrolyse acide. Déterminer lequel et préciser le mécanisme.



II Détermination de l'indice en iodé d'une huile

Une huile est composée de triglycéride, c'est à dire une molécule contenant une triple fonction ester à partir d'un noyau glycerol. Les différentes chaînes carbonées fixées sur ces esters sont généralement longues (16 à 18 carbones pour les plus courantes). Ces chaînes peuvent comporter des fonctions alcènes. On parle alors de matière grasse insaturée par opposition aux matières grasses saturées. Il a été reconnu que ces dernières, également qualifiées de matière grasse hydrogénée, entraînent plus facilement des dépôts de cholestérol. Les fonctions alcènes réagissent facilement avec des dihalogènes, mixtes ou non, selon le bilan-modèle suivant :



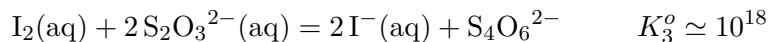
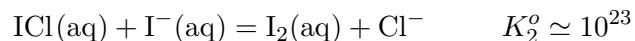
X et Y sont deux halogènes, identiques ou non. On admet que cette réaction est quantitative quels que soient l'alcène et les halogènes. De plus, on définit l'indice d'iodé comme la masse de dihalogène, exprimée en grammes de diiode, qui pourrait se fixer sur 100 grammes de l'huile étudiée, quels que soient les dihalogènes réellement impliqués. Pour déterminer l'indice d'iodé d'une huile d'olive, on réalise le protocole suivant :

Echantillon 1 : Mélanger 0,30 g d'huile d'olive, 25 mL de cyclohexane, 10,0 mL de réactif de Wijs (chlorure d'iodé). Boucher, agiter, placer à l'obscurité pendant 45 minutes avant traitement.

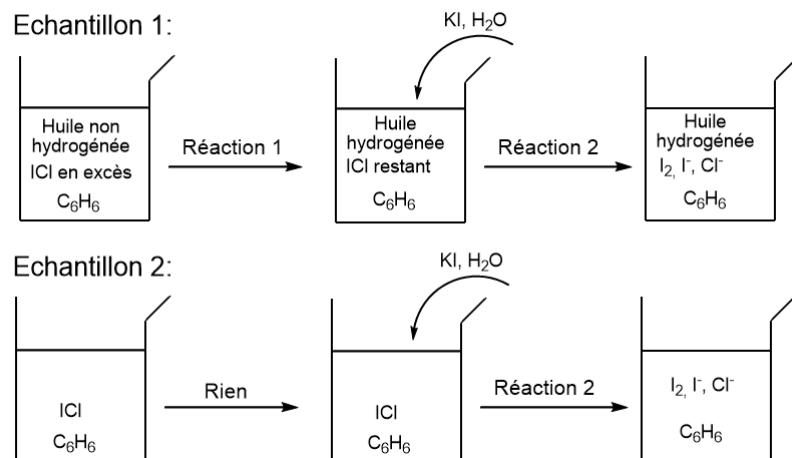
Echantillon 2 : Mélanger 25 mL de cyclohexane, 10,0 mL de réactif de Wijs (chlorure d'iodé). Boucher, agiter, placer à l'obscurité pendant 45 minutes avant traitement.

Pour les deux échantillons : Ajouter 100 mL d'eau distillée, 15,0 mL de solution d'iodure de potassium (considéré en excès). Agiter, attendre quelques minutes à l'obscurité. Titrer chaque échantillon par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On admettra que le réactif de Wijs est en excès par rapport aux fonctions alcène de l'huile utilisée. Les titrages respectifs des deux échantillons ont permis de mesurer les volumes équivalents respectifs de 11,9 mL et 22,9 mL. On indique les réactions suivantes :



II.1 Dans le cas de chaque échantillon, identifier par un schéma et sans calcul la composition de la solution analysée aux différents stades de l'expérience avant le titrage.



II.2 Proposer deux méthodes de suivi pour les titrages réalisés.

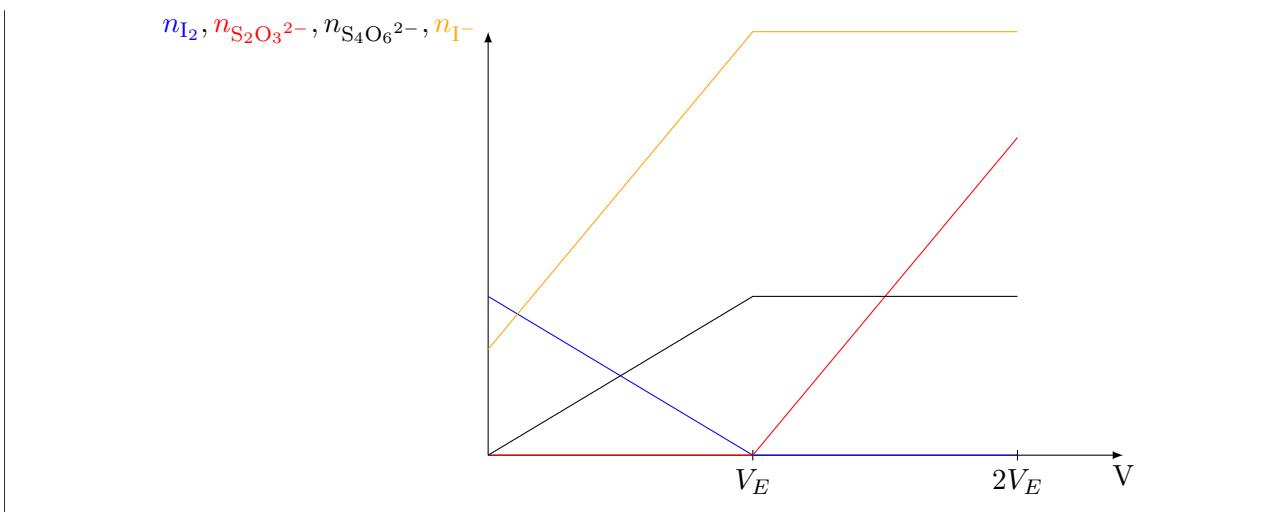
On peut utiliser un suivi colorimétrique avec de l'empois d'amidon ou un suivi conductimétrique.

II.3 Etablir les expressions de $n_{\text{I}_2} = f(V)$, $n_{\text{I}^-} = f(V)$, $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = f(V)$ et $n_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} = f(V)$. Représenter ces courbes sur le même graphique où V est le volume versé au cours du titrage.

Notons n_f la quantité finale de I_2 issue de la réaction 2. On note n'_o la quantité d'ion iodure en excès. On peut dresser le tableau d'avancement :

	ξ_{max}	I_2	$+ 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$= \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
EI ($\forall V$)		n_o	$C_T V$	0
EF ($\forall V$)		$n_o - \xi_{max}$	$C_T V - 2\xi_{max}$	ξ_{max}
EF ($V=0 \text{ mL}$)	0	n_o	0	0
EF ($V < V_E$)	$\frac{C_T V}{2}$	$n_o - \frac{C_T V}{2}$	0	$\frac{C_T V}{2}$
EF ($V < V_E$)	$\frac{C_T V_E}{2} = n_o$	0	0	$n'_o + C_T V_E$
EF ($V > V_E$)	$\frac{C_T V_E}{2} = n_o$	0	$C_T (V - V_E)$	$\frac{C_T V_E}{2}$
				$n'_o + C_T V_E$

On a donc la figure :



II.4 En déduire la quantité de matière de fonction alcène présente dans l'huile d'olive.

Notons n_A la quantité de matière de fonction alcène dans l'huile. Comme ces fonctions sont en défaut, on a d'après la réaction 1 :

$$n_{\text{ICl},f} = n_{\text{ICl},o} - n_A$$

On a de plus par la réaction 2 (I^- est en excès) :

$$n_f = n_{\text{ICl},f}$$

Et la relation à l'équivalence du titrage indique :

$$n_f = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_T V_E}{2}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} n_A &= n_{\text{ICl},o} - n_{\text{ICl},f} \\ &= n_{\text{ICl},o} - \frac{C_T V_{E,1}}{2} \end{aligned}$$

Pour déterminer $n_{\text{ICl},o}$, on peut utiliser l'échantillon sans huile. Dans ce cas, la formule est toujours valide mais on a $n_A = 0$ mol. Et donc :

$$n_{\text{ICl},o} = \frac{C_T V_{E,2}}{2}$$

On a donc finalement :

$$n_A = \frac{C_T V_{E,2}}{2} - \frac{C_T V_{E,1}}{2} = \frac{C_T (V_{E,2} - V_{E,1})}{2} = 1,10 \text{ mmol}$$

II.5 En déduire l'indice d'iode de cette huile.

La masse de diiode que cela représente est :

$$m_{\text{I}_2} = n_A M_{\text{I}_2} = 280 \text{ mg}$$

L'indice d'iode, rapporté à 100 g, vaut donc :

$$I = 93$$

II.6 Déterminer l'indice d'iode maximal mesurable par cette méthode.

Cette méthode ne peut fonctionner que si le réactif de Wijs est en excès. La limite est donc quand il ne reste plus de chlorure d'iode après la réaction avec l'huile. Cela implique alors que la réaction 2 ne peut se passer et donc que $V_{E,1} = 0$ mL. On a alors :

$$n_A = \frac{C_T V_{E,2}}{2} = 4,58 \text{ mmol}$$

Et donc :

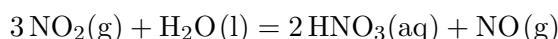
$$m_{I_2} = n_A M_{I_2} = 1162 \text{ mg}$$

L'indice d'iode, rapporté à 100 g, vaut donc :

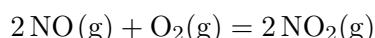
$$I = 387$$

III Synthèse de l'acide nitrique

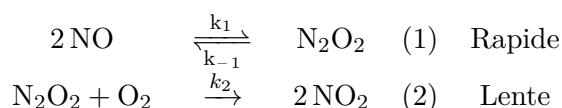
On étudie la synthèse de l'acide nitrique à partir de dioxyde d'azote selon la réaction :



Le dioxyde d'azote lui-même est obtenu à partir de monoxyde d'azote selon le bilan :



Le mécanisme envisagé pour cette transformation est le suivant :



Afin d'étudier précisément la validité de ce mécanisme, on réalise deux expériences en laboratoire, à 25°C :

Expérience 1 : $P_{\text{NO},o} = 24,8 \text{ Pa}$; $P_{\text{O}_2,o} = 1,24 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

Temps (min)	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	20,0	30,0
P_{NO} (Pa)	23,8	22,8	21,1	18,1	16,1	13,1	10,7

Expérience 2 : $P_{\text{NO},o} = 1,24 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; $P_{\text{O}_2,o} = 24,8 \text{ Pa}$

Temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
P_{O_2} (Pa)	23,1	21,3	19,8	15,9	10,2	4,2	1,7

III.1 Proposer une structure de Lewis pour le monoxyde d'azote. Justifier alors la formation facile de N_2O_2 et proposer une structure de Lewis pour ce dernier.

On peut proposer les représentations de Lewis :



N_2O_2 se forme facilement car il permet d'apparier les électrons célibataires sur chaque NO. Cela entraîne davantage de respect de la règle de l'octet et donc une plus grande stabilité.

III.2 Déterminer la loi de vitesse théorique associée au mécanisme proposé. On précisera les éventuelles approximations effectuées.

La première étape est renversable et rapide. On suppose donc que l'on peut appliquer l'approximation du quasi-équilibre :

$$v_1 \simeq v_{-1}$$

On en déduit avec la loi de Van't Hoff :

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

On peut déterminer la vitesse globale de la réaction par :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

On a donc finalement :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

III.3 Vérifier la validité de la question précédente à l'aide de résultats expérimentaux.

- On considère l'expérience 1. Le dioxygène est clairement en large excès. On a donc :

$$[\text{O}_2]_t \simeq [\text{O}_2]_o$$

La loi de vitesse théorique peut alors se simplifier en :

$$v \simeq k'[\text{NO}]^2 \text{ avec } k' = \frac{k_1 k_2}{k_1} [\text{O}_2]_o$$

On a de plus :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

On obtient donc l'équation différentielle :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k'[\text{NO}]^2$$

On sépare les variables puis on intègre en l'instant initial et un instant quelconque t :

$$\int_{[\text{NO}]_o}^{[\text{NO}]_t} \frac{d[\text{NO}]}{[\text{NO}]^2} = - \int_0^t \frac{1}{2} k' dt$$

On obtient donc :

$$\frac{1}{[\text{NO}]} = \frac{1}{[\text{NO}]_o} + k' t$$

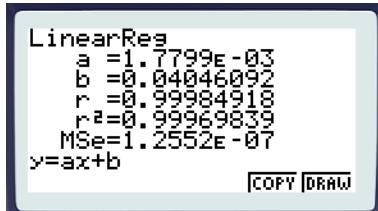
De plus, en supposant NO comme un gaz parfait, on a :

$$[\text{NO}] = \frac{n_{\text{NO}}}{V} = \frac{P_{\text{NO}}}{RT}$$

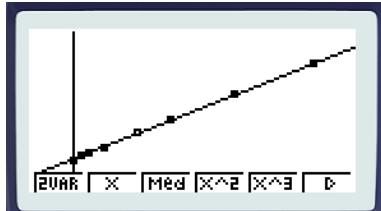
On a finalement :

$$\frac{1}{P_{\text{NO}}} = \frac{1}{P_{\text{NO},o}} + RT k' t$$

On trace donc la régression linéaire $\frac{1}{P_{\text{NO}}} = f(t)$. On obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé surperposé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points, on peut valider l'ordre 2 pour NO.

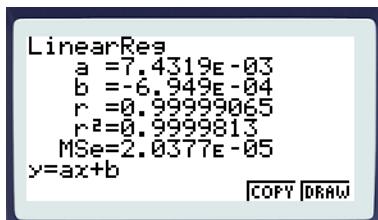
- On considère maintenant l'expérience 2. Cette fois-ci, c'est NO qui est en large excès. On a donc une loi de vitesse du type :

$$v = k''[O_2]$$

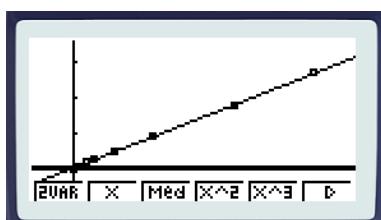
Une résolution analogue à la précédente aboutit à la relation :

$$\ln \left(\frac{P_{O_2,o}}{P_{O_2,t}} \right) = k''t$$

On propose donc la régression linéaire $\ln \left(\frac{P_{O_2,o}}{P_{O_2,t}} \right) = f(t)$. On obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé surperposé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points, on peut valider l'ordre 1 pour O₂. Le modèle proposé à la question précédente est donc validé.

FIN DE L'ÉNONCÉ