

Devoir surveillé n°4

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

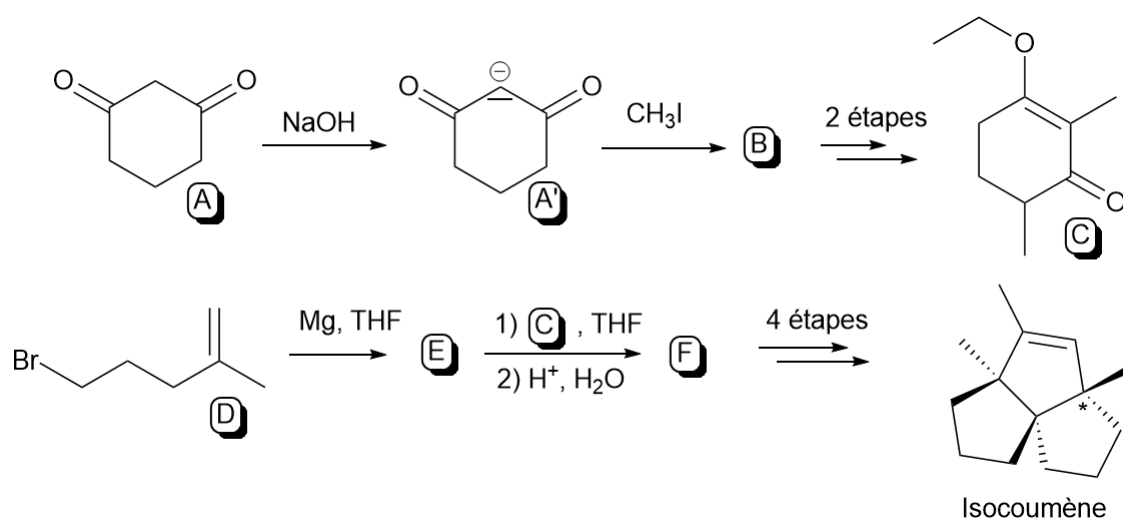
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la 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 : $M_{\text{I}_2} = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

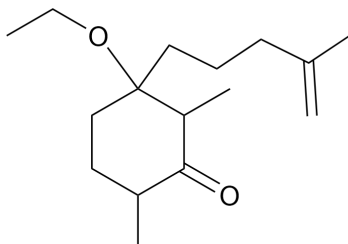
I Synthèse de l'isocoumène

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.
- I.2 Justifier la stabilité de l'anion A' obtenu par action de la soude sur A.
- I.3 Proposer une structure pour B et un mécanisme pour la transformation de A en B.
- I.4 Donner la structure de E. Préciser et justifier à l'aide d'arguments précis les précautions lors de sa formation.
- I.5 Donner la structure du produit F et le mécanisme associé à sa formation depuis C et E.
- I.6 Préciser et détailler une technique d'analyse simple pour vérifier la formation de F. Préciser les attendus pour chaque technique.
- I.7 Sachant que le produit F obtenu est solide, proposer une méthode de purification. Expliquer le fonctionnement de cette méthode.

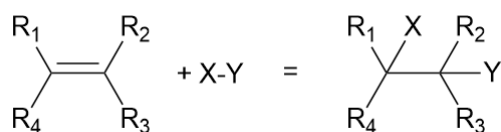
- I.8 Préciser le nombre maximal de stéréoisomère de configuration de l'isocoumène. Justifier que l'isocoumène ne possède en fait qu'un seul et le représenter. Préciser sa relation d'isomérisation avec l'isocoumène.
- I.9 Déterminer la stéréochimie du carbone noté * sur l'isocoumène.
- I.10 Déterminer la configuration absolue de la double liaison.
- I.11 Lors de l'addition d'un organomagnésien sur α -énone, 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 :



- Rappeler la réactivité d'un organomagnésien.
- Justifier que C possède deux sites pouvant conduire à une addition par l'organomagnésien et les préciser.
- En déduire les deux produits possibles lors de l'addition de E sur C, sans considérer d'hydrolyse acide.
- Préciser la sélectivité observée dans la séquence proposée.
- 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 iode 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 :



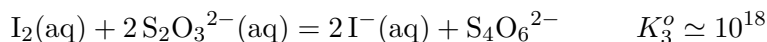
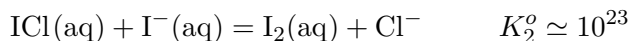
X et Y sont deux halogènes, identiques ou non. On admet que cette réaction est quantitative quels que soient l'alcène et les halogènes. De plus, on définit l'indice d'iode comme la masse de dihalogène, exprimée en grammes de diiode, qui pourrait se fixer sur 100 grammes de l'huile étudiée, quels que soient les dihalogènes réellement impliqués. Pour déterminer l'indice d'iode 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'iode). 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'iode). 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 ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) à $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

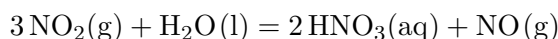
On admettra que le réactif de Wijs est en excès par rapport aux fonctions alcène de l'huile utilisée. Les titrages respectifs des deux échantillons ont permis de mesurer les volumes équivalents respectifs de 11,9 mL et 22,9 mL. On indique les réactions suivantes :



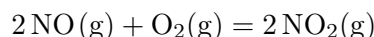
- II.1 Dans le cas de chaque échantillon, identifier par un schéma et sans calcul la composition de la solution analysée aux différents stades de l'expérience avant le titrage.
- II.2 Proposer deux méthodes de suivi pour les titrages réalisés.
- II.3 Etablir les expressions de $n_{\text{I}_2} = f(V)$, $n_{\text{I}^{-}} = f(V)$, $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = f(V)$ 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.
- II.4 En déduire la quantité de matière de fonction alcène présente dans l'huile d'olive.
- II.5 En déduire l'indice d'iode de cette huile.
- II.6 Déterminer l'indice d'iode maximal mesurable par cette méthode.

III Synthèse de l'acide nitrique

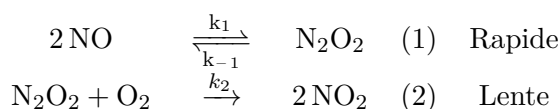
On étudie la synthèse de l'acide nitrique à partir de dioxyde d'azote selon la réaction :



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.
- III.2 Déterminer la loi de vitesse théorique associée au mécanisme proposé. On précisera les éventuelles approximations effectuées.
- III.3 Vérifier la validité de la question précédente à l'aide de résultats expérimentaux.

FIN DE L'ÉNONCÉ