

Données

Constantes :

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$RT \ln 10 / F = 0,060 \text{ V}$ à 298 K

$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Numéros et masses atomiques :

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Mn | Zr | O | Ca | C | Si | Al |
| Z | 25 | 40 | 8 | 20 | 6 | 14 | 13 |
| M (g.mol ⁻¹) | 54,9 | 91,2 | 16,0 | 40,1 | 12,0 | 28,1 | 27,0 |

Potentiel standard à pH = 0 et 298 K :

| | | | | | | |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|---------|--------------------------------|
| | Mn ³⁺ /Mn ²⁺ | I _{2(aq)} /I ⁻ | S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ | O ₂ /H ₂ O | AgCl/Ag | H ⁺ /H ₂ |
| E ⁰ (volt) | 1,51 | 0,62 | 0,08 | 1,23 | 0,20 | 0 |

Données cristallographiques :

| | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | Zr ⁴⁺ | O ²⁻ | Ca ²⁺ |
| Rayon ionique (pm) | 84 | 138 | 100 |

Arête de la maille cubique de ZrO₂ : $a = 509 \text{ pm}$

Constantes d'équilibre :

$\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^- \quad pK_{A1} = 6,2 \quad \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} \quad pK_{A2} = 10,2$

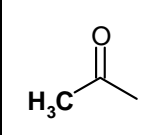
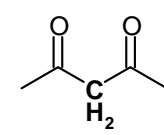
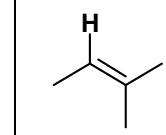
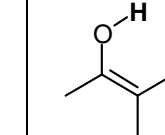
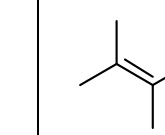
$(\text{CaCO}_3)_s \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \quad pK_s = 8,3$

$\text{CO}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{aq}} \quad K^0 = 3,2 \times 10^{-2}$

Energies de liaison :

| | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | C-C | C-H | C-O | C=O | O-H | C=C |
| D ⁰ (kJ.mol ⁻¹) | 347 | 413 | 351 | 719 | 464 | 614 |

Données RMN :

| | | | | | |
|---------|---|---|---|--|---|
| |  |  |  |  |  |
| δ (ppm) | 2,0-2,5 | 3,5-4 | 5-7 | 14,5-16,5 | 1,5-2 |

Le sujet comporte deux parties indépendantes :

- **1^{ère} partie : l'élément oxygène**
 - **2^{ème} partie : Chimie générale et synthèse d'une phéromone d'insecte**
- À l'intérieur de chaque partie, les exercices sont largement indépendants**

L'élément oxygène

Cet élément, qui est le plus abondant de notre planète, joue un rôle essentiel sous forme de dioxygène et se combine à la plupart des éléments pour former des oxydes dont les plus abondants, dans le règne minéral, sont les silicates et les carbonates.

Le texte présente d'abord différentes méthodes de dosage du dioxygène avant de s'intéresser à quelques aspects de la chimie des carbonates et des silicates.

Les différentes parties (I à V) sont indépendantes

A Méthodes de dosage du dioxygène

I. Dosage de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler

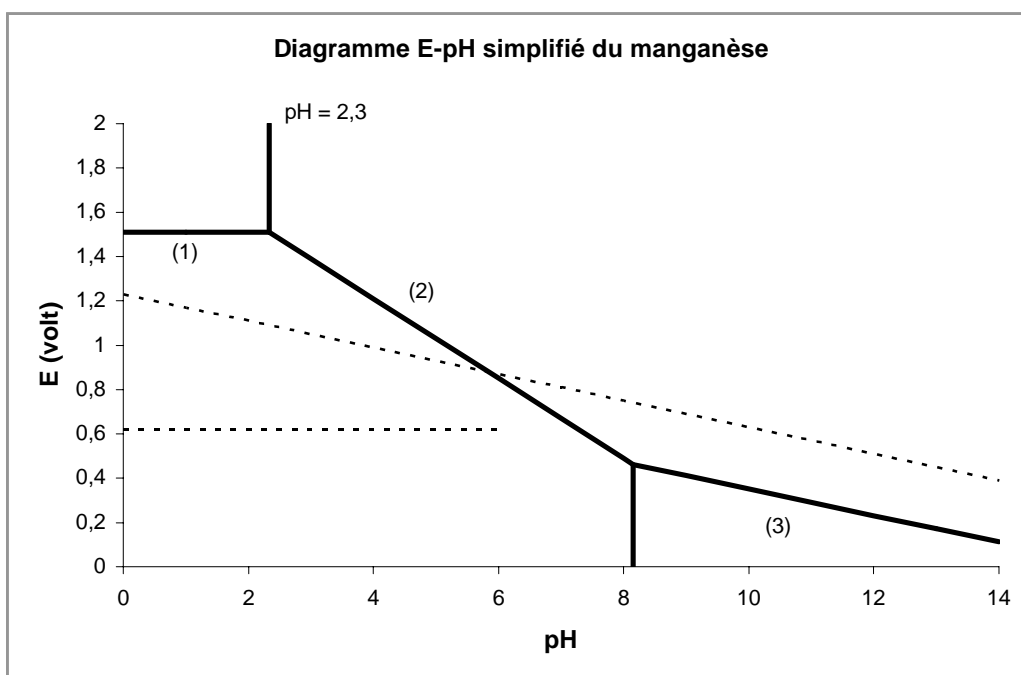
Cette méthode, mise au point par Winkler en 1888, est aujourd'hui encore très utilisée pour l'analyse des eaux ou l'étalonnage des sondes oxymétriques.

Protocole adapté des Olympiades de chimie : remplir à ras bord d'eau distillée un erlenmeyer de 250 mL contenant 7 pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II). Boucher rapidement l'erlenmeyer en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur. Agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs et attendre environ 30 minutes. On observe un précipité brun. Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher contenant de l'acide sulfurique concentré et 3 g d'iodure de potassium. Homogénéiser, agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide, le précipité brun disparaissant totalement. Prélever 100 mL de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium à $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

I.1. Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

Ce diagramme (donné en page 4) est établi pour les formes suivantes, intervenant dans la méthode de Winkler : Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 hydraté que l'on notera $\text{Mn}(\text{OH})_3$. La convention de tracé utilisée est la suivante : les espèces dissoutes contenant le manganèse ont une concentration totale de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et, sur une frontière, seules les deux formes du couple sont considérées. Sur le graphe sont tracées en pointillés les frontières correspondant aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .

- I.1.1. Donner la configuration électronique du manganèse. Quel est le degré d'oxydation maximal possible pour l'élément manganèse ?
- I.1.2. Attribuer, en le justifiant, les différents domaines du diagramme aux espèces concernées en précisant s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.
- I.1.3. Calculer la pente de la frontière (2).
- I.1.4. Déterminer le produit de solubilité K_s de $\text{Mn}(\text{OH})_3$.
- I.1.5. Quelles frontières seraient modifiées si l'on changeait la concentration totale ?



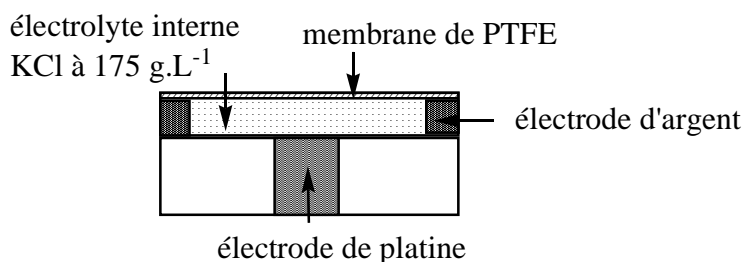
I.2. Analyse du protocole

- I.2.1. Pourquoi faut-il se placer initialement en milieu basique ? Quelle est la nature du précipité brun formé ?
- I.2.2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se déroule. Pourquoi doit-on attendre 30 minutes ?
- I.2.3. Écrire les équations des réactions qui se produisent lors du passage en milieu acide et de l'ajout d'iodure de potassium.
- I.2.4. Pourquoi l'iodure de potassium est-il ajouté en large excès ?
- I.2.5. Écrire l'équation de la réaction de titrage. Déterminer la concentration du dioxygène en mg.L^{-1} sachant que le volume de thiosulfate de sodium versé, pour une eau saturée en O_2 à 25°C , est $V = 8,2 \text{ mL}$.
- I.2.6. Le tableau suivant donne l'évolution de la concentration de O_2 dans l'eau, à saturation, en fonction de la température. En déduire, moyennant une approximation que l'on précisera, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ de dissolution du dioxygène dans l'eau. On considèrera que la pression partielle de dioxygène vaut $0,20 \text{ bar}$.

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[\text{O}_2]$ en mmol.L^{-1} | 0,442 | 0,341 | 0,305 | 0,276 | 0,230 | 0,219 |
| $T(^\circ\text{C})$ | 0 | 10 | 15 | 20 | 30 | 35 |

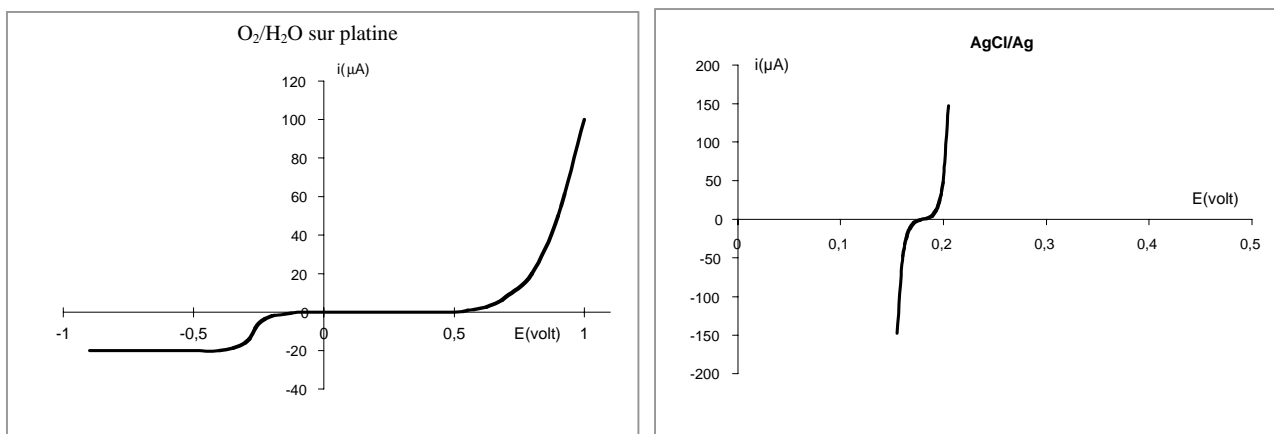
II. L'électrode de Clark

Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. Sa miniaturisation permet même son emploi *in-vivo*.



La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse.

Les courbes intensité-potential relatives aux deux systèmes étudiés sont données ci-dessous :



- II.1.** Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le pH à l'intérieur de la cellule ?
- II.2.** Définir le terme «surtension». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?
- II.3.** Tension d'électrolyse.
- II.3.1. Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse à l'aide des courbes intensité-potential fournies.
- II.3.2. Pourquoi la tension d'électrolyse doit elle rester notablement inférieure à 1 volt ?
- II.4.** On considère une réaction électrochimique écrite : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$
Définir la vitesse de réaction pour une réaction d'avancement ξ se déroulant sur une électrode de surface S .
Donner la relation entre l'intensité i et la vitesse de réaction.

- II.5.** Le courant de réduction tend vers une limite. Quelle est l'origine de ce phénomène ? Pourquoi ne l'observe-t-on pas pour les autres branches des deux courbes ?

L'intensité du courant limite de réduction a pour expression :

$$i = \frac{4FSD_{m_{O_2}} K_m [O_2]}{\delta_m}$$

(S est la surface de la cathode, $D_{m_{O_2}}$ et K_m sont respectivement le coefficient de diffusion de O_2 à travers la membrane et la constante de solubilité de O_2 dans la membrane, δ_m l'épaisseur de la membrane, et $[O_2]$ la concentration de la solution extérieure en dioxygène.)

- II.6.** En déduire la nature de l'étape limitant ici l'intensité du courant. Que peut-on dire alors de la concentration en dioxygène dans la cellule, en régime stationnaire ?

- II.7.** En utilisant la première loi de Fick, $\vec{J} = -D_{m_{O_2}} \vec{\text{grad}}[O_2]$, proposer une démonstration de l'expression de l'intensité du courant limite.

III. La sonde « zircon »

Il est souvent nécessaire de mesurer la concentration en dioxygène de milieux portés à hautes températures (gaz d'échappement, métaux fondus, etc...). On utilise pour cela la conductivité ionique de la zircon stabilisée.

III.1. La zircon stabilisée

La zircon ZrO_2 cristallise à très haute température ($T \geq 2370^\circ C$) dans une structure de type fluorine CaF_2 . Dans cette structure, les ions Zr^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés par les ions O^{2-} .

III.1.1 Étude de la maille

- III.1.1.1. Faire un schéma en perspective de la maille de la zircon et préciser par des représentations en coupe les positions des différents ions dans la maille.

- III.1.1.2. Déterminer les coordinences anion/cation et cation/anion.

- III.1.1.3. Identifier les sites laissés vacants dans le cristal.

III.1.2. Calculer la masse volumique attendue pour ce solide.

III.1.3. Rappeler les hypothèses sur lesquelles repose le modèle du cristal ionique parfait.

Déterminer la valeur minimale que doit prendre, dans ce modèle, le rapport des rayons ioniques pour que cette structure existe. Commenter le résultat.

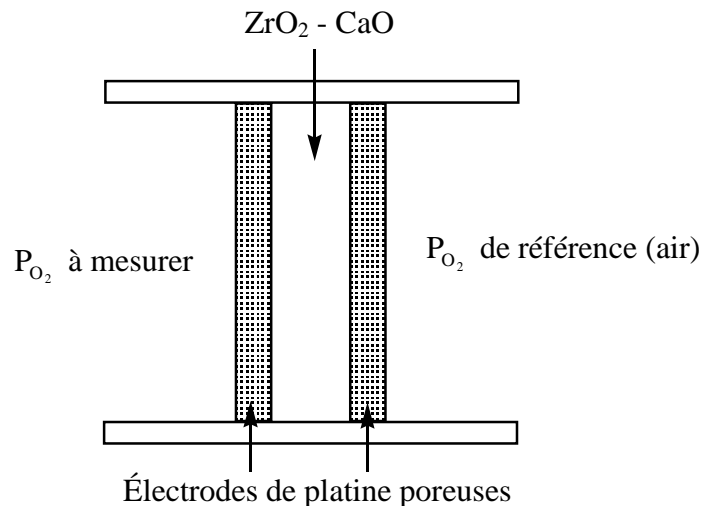
Il est possible de stabiliser cette structure à basse température en y incorporant de 15 à 28% d'oxyde de calcium CaO , l'ion Ca^{2+} venant occuper dans le cristal la même position que l'ion Zr^{4+} . On constate alors que le cristal obtenu devient un conducteur ionique.

III.1.4. Montrer que l'introduction de Ca^{2+} et O^{2-} dans le cristal entraîne la création de lacunes. Proposer une équation traduisant l'incorporation de CaO au cristal.

III.1.5. Donner une interprétation de la conduction dans ce cristal.

III.2. Étude de la sonde

L'électrolyte solide sépare deux milieux contenant du dioxygène à différentes pressions. Les électrodes de platine permettent l'adsorption du dioxygène et les échanges électroniques avec l'électrolyte. La concentration en dioxygène est déduite de la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes



III.2.1. Écrire les équations d'échange électronique à l'anode puis à la cathode.

III.2.2. Exprimer la différence de potentiel qui apparaît en fonction de T , P_{O_2} , $P_{\text{O}_2 \text{ réf}}$

B Carbonates et silicates

IV. Solubilité du carbonate de calcium

La solubilité de CaCO_3 dans les eaux naturelles est régie par les échanges de matière aux interfaces eau-atmosphère et eau-roche. L'atmosphère, l'humus ou les remontées de gaz magmatiques fournissent du dioxyde de carbone CO_2 , la calcite CaCO_3 apporte des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} .

La teneur en CO_2 de l'atmosphère qui était de 2×10^{-4} (0,02 % en volume) à la fin des années 1970 est aujourd'hui de $3,4 \times 10^{-4}$. Dans l'humus, la pression de CO_2 est d'environ 0,1 bar et elle peut atteindre plusieurs dizaines de bars dans les roches profondes des régions volcaniques (Massif Central).

IV.1. Calculer la concentration du dioxyde de carbone CO_2 dans une eau en équilibre avec l'atmosphère ainsi que le pH de cette eau.

IV.2. Écrire la réaction de dissolution de la calcite dans une eau en équilibre avec l'atmosphère. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

IV.3. Calculer la solubilité de la calcite dans cette eau ainsi que le pH de la solution saturée.

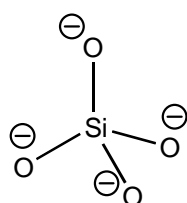
Une eau minérale gazeuse est prélevée par forage à environ 90 mètres. Lorsque l'eau atteint la pression de 5,5 bar, appelée « point de bulle », elle dégaze et il faut maintenir une pression d'au moins 3,5 bar pour éviter l'obturation du forage.


IV.4. Interpréter le comportement de l'eau minérale lors de sa remontée en surface. Quel phénomène est à l'origine de l'obturation ?

IV.5. Déterminer la composition de l'eau de la nappe (en supposant qu'elle ne contienne pas d'autre minéral dissous que CaCO_3).

V. Silicates et aluminosilicates

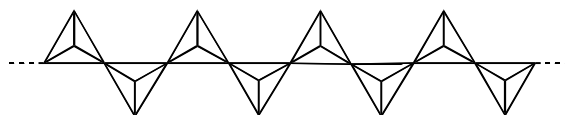
Les structures de ces composés peuvent se décrire à partir du tétraèdre SiO_4^{4-}



schématisé par , dont les enchaînements, finis ou infinis, donnent lieu à une grande variété de composés. Les tétraèdres peuvent en effet se lier par deux, trois ou quatre sommets, l'atome d'oxygène d'un sommet étant alors commun aux tétraèdres liés. Ils donnent ainsi naissance à des cycles, des chaînes, des plans ou des structures tridimensionnelles.

V.1. Donner la formule brute du composé tridimensionnel. Dans quel minéral est-il présent ?

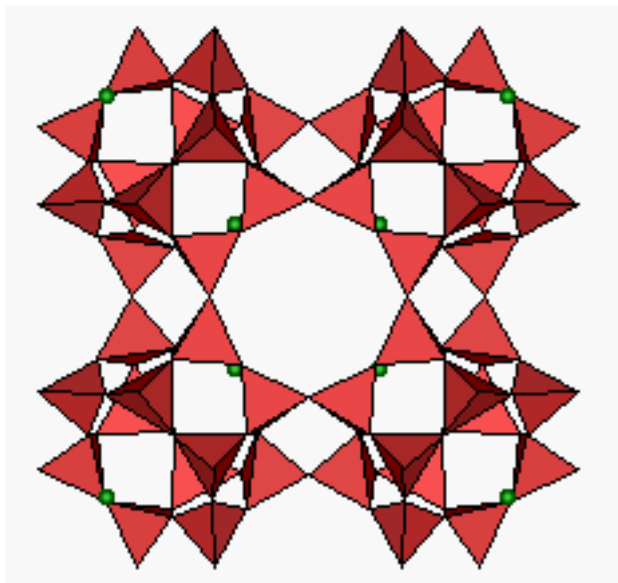
V.2. L'enstatite est un silicate de magnésium formé de très longues chaînes de tétraèdres associées à des ions magnésium :



Écrire la formule semi-développée. En déduire que la formule brute est MgSiO_3 .

V.3. Dans les aluminosilicates, une partie des atomes de silicium est remplacée par des atomes d'aluminium. Montrer que la structure contient alors nécessairement des cations supplémentaires.

Parmi ces aluminosilicates, les zéolithes (étymologiquement : « pierre qui bout ») jouent un rôle grandissant dans l'industrie et au laboratoire. Le schéma suivant est celui de la zéolithe ZK5. On voit que l'enchaînement des tétraèdres détermine des cages et des canaux dont les dimensions sont variables et peuvent, en grande partie, être fixées au cours de la synthèse. Par ailleurs ces cavités sont plus ou moins encombrées par des cations (ici, des ions Na^+) suivant la proportion d'aluminium dans la structure.



V.4. Pourquoi observe-t-on un dégagement de vapeur d'eau lors du chauffage de ces zéolithes ?

Les cations sont facilement échangés et remplacés par des protons. Les zéolithes ainsi échangées deviennent des catalyseurs acides extrêmement efficaces dont l'activité tient à la fois à la présence des sites acides et à la sélectivité apportée par la taille des canaux empruntés par les réactifs ou produits et par la taille des cavités sièges des réactions.

Ces zéolithes acides sont utilisées dans la valorisation des hydrocarbures tirés du pétrole. En phase gazeuse, l'alkylation du toluène $C_6H_5CH_3$ par le méthanol, en présence d'acide, conduit à un mélange de xylènes $CH_3C_6H_4CH_3$ qui s'isomérisent en un mélange en équilibre thermodynamique contenant 26% d'ortho-xylène, 24% de para-xylène et 50% de méta-xylène alors que l'utilisation d'une zéolithe (ZSM-5) permet d'obtenir sélectivement le para-xylène, réactif de base de nombreuses synthèses.

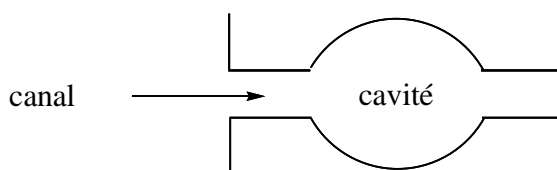
V.5. Les zéolithes utilisées dans l'industrie pétrolière sont en général pauvres en aluminium. Proposer une explication.

V.6. Quels sont, d'après les règles de Hollemann, les produits majoritaires attendus lors de l'alkylation du toluène par le méthanol, en présence d'un catalyseur acide. Donner le mécanisme réactionnel.

V.7. Pourquoi obtient-on un résultat différent lors de la réaction en phase gazeuse ?

V.8. Si l'on effectue la réaction à travers une zéolithe acide, on constate qu'on peut atteindre une sélectivité allant jusqu'à 87% de para-xylène pour une zéolithe convenablement choisie.

On pourra schématiser la zéolithe par :



Proposer une interprétation. Comment doit-on choisir la zéolithe utilisée ?

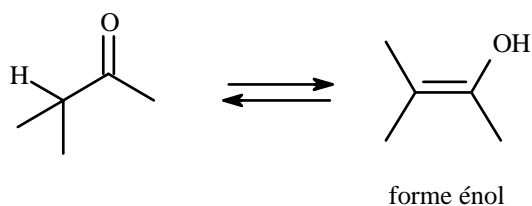
Synthèse d'une phéromone d'insecte

Cette partie aborde d'abord quelques propriétés générales liées à la présence d'un groupe carbonyle dans une molécule avant de l'appliquer à la synthèse de la frontaline, phéromone d'agrégation d'une espèce de scarabée.

Les parties I, II, III et IV sont largement indépendantes.

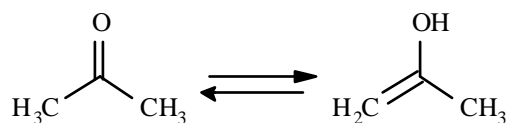
I. L'équilibre céto-énolique

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



I.1. Quel nom général porte ce type d'équilibre ?

Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est $\Delta_r G^0 = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C

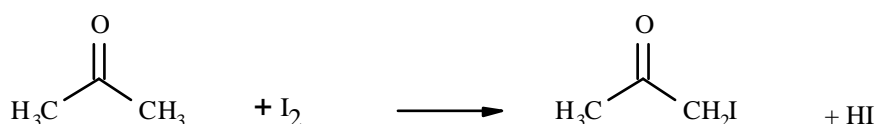


I.2. Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énol présente à l'équilibre, à 25°C .

I.3. Comment définit-on une énergie de liaison ? Calculer l'enthalpie standard de la réaction en phase gazeuse à partir des données fournies.

II. Étude cinétique de l'iodation de la propanone

En milieu acide, il est possible de limiter l'halogénéation d'une cétone à la monohalogénéation. Ainsi, en présence de diiode, la propanone réagit selon le bilan :

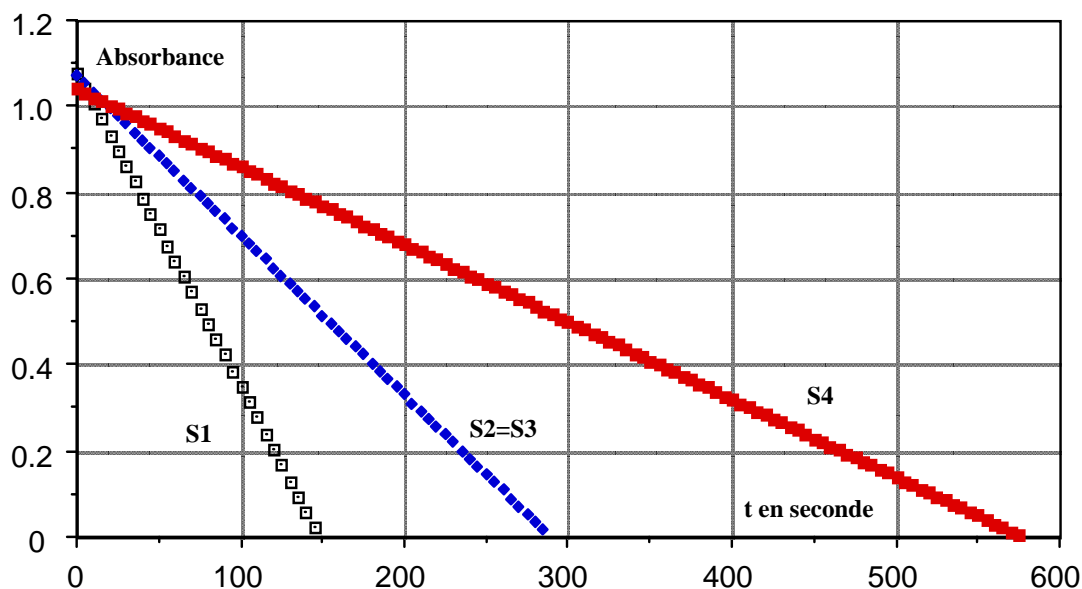


On se propose d'analyser les données cinétiques obtenues par un suivi spectrophotométrique dans le visible de cette réaction.

On réalise quatre expériences différentes à partir des conditions initiales suivantes :

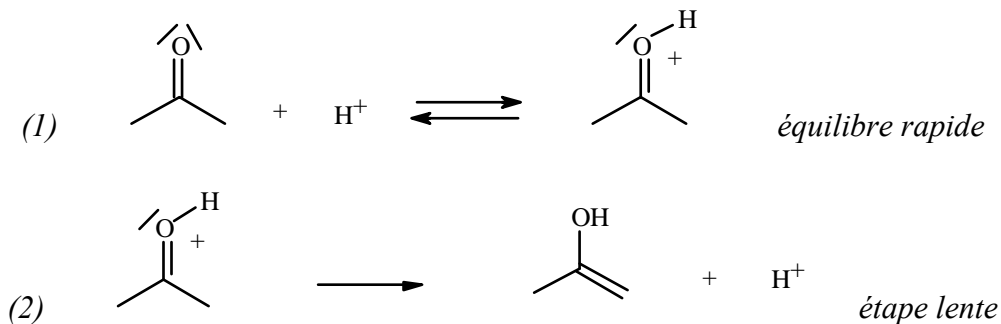
| Solution | CH ₃ COCH ₃ | H ⁺ | I ₂ |
|----------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| S1 | 20 mL à 2 mol.L ⁻¹ | 10 mL à 0,10 mol.L ⁻¹ | 20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |
| S2 | 20 mL à 2 mol.L ⁻¹ | 10 mL à 0,05 mol.L ⁻¹ | 20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |
| S3 | 20 mL à 1 mol.L ⁻¹ | 10 mL à 0,10 mol.L ⁻¹ | 20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |
| S4 | 20 mL à 1 mol.L ⁻¹ | 10 mL à 0,05 mol.L ⁻¹ | 20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |

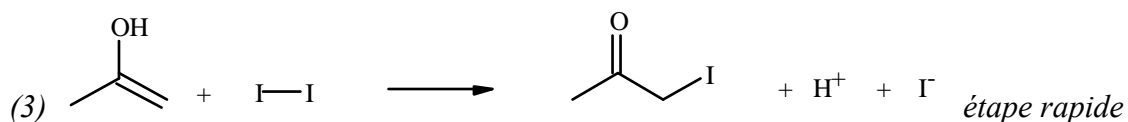
L'absorbance des différents mélanges est suivie en fonction du temps :



- II.1. Comment définit-on l'absorbance ? Donner, dans le cas de cette expérience, l'expression de la loi de Beer-Lambert.
- II.2. Pourquoi limite-t-on en général les mesures à des valeurs d'absorbance inférieures à 1 ?
- II.3. Quelle hypothèse simplificatrice peut-on faire compte tenu des compositions initiales des solutions ?
- II.4. Déterminer l'ordre partiel de réaction par rapport à I₂.
- II.5. Déterminer les vitesses de réaction relatives aux différentes expériences. En déduire les ordres partiels relatifs à H⁺, à la propanone ainsi que la constante de vitesse.

On peut proposer, en milieu acide, le mécanisme suivant :





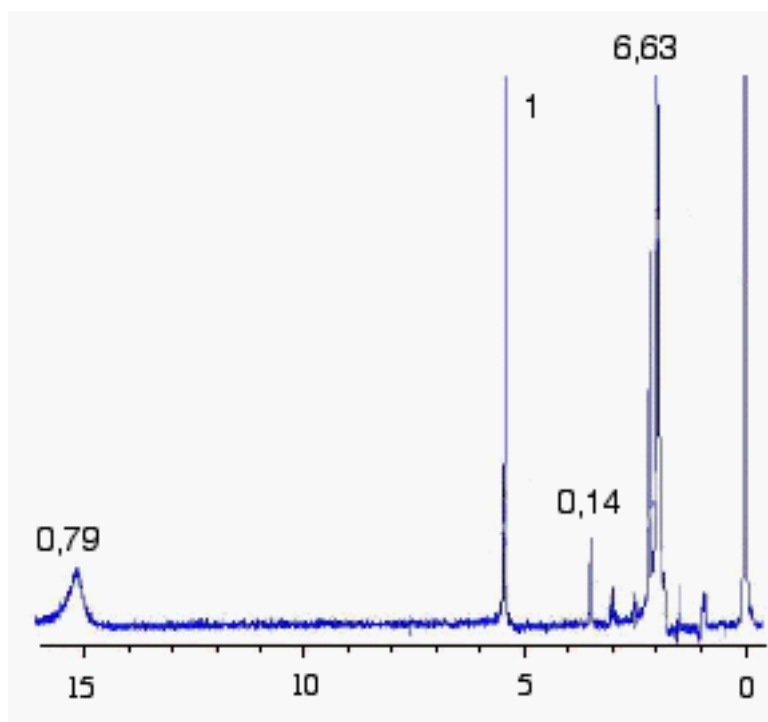
II.6. Quelles hypothèses cinétiques peut-on faire ? Quelles approximations peut-on en déduire ?

II.7. Montrer alors que le mécanisme proposé est en accord avec la loi cinétique expérimentale (on pourra noter k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 les constantes de vitesses des diverses réactions).

III. Composés β -dicarboxylés

Les composés ayant un groupement CH_2 voisin de deux carbonyles $C=O$ ont un comportement particulier. La forme énol est présente dans des proportions importantes et l'acidité de ces composés est remarquable.

III.1. Le spectre RMN de l'acétylacétone CC(=O)CC(=O)C, en solution dans CCl_4 , est donné ci-dessous :



L'indication portée à côté de chaque pic représente sa surface, déterminée expérimentalement par intégration, le pic à $\delta = 5,5$ étant pris pour référence.

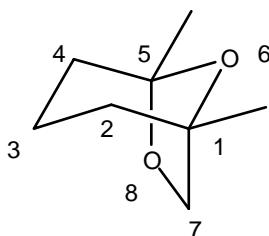
III.1.1. Quel nom donne-t-on à l'abscisse δ du spectre ? À quoi correspond le pic situé à $\delta = 0$?
Rappeler la définition de la grandeur δ .

III.1.2. Quel est l'intérêt de la mesure de la surface de chacun des pics (ou groupe de pics) ?

- III.2.** Ce spectre fait apparaître la présence des deux formes énol et cétone. Écrire la formule semi-développée de la forme énol de l'acétylacétone. Attribuer les différents pics à chacune des deux formes.
- III.3.** En prenant, le cas échéant, une valeur moyenne pour les pics concernant la même forme, évaluer le pourcentage de chacune des deux formes. Interpréter la grande stabilité de la forme énol.
- III.4.** Le pK_A attribué à l'acétylacétone est de 9. Interpréter l'acidité assez forte de ce composé.
- III.5.** La base conjuguée de l'acétylacétone est un ligand bidentate. Justifier cette propriété.

IV. Synthèse de la frontaline

La (-)-frontaline, forme biologiquement active, est représentée ci-dessous :

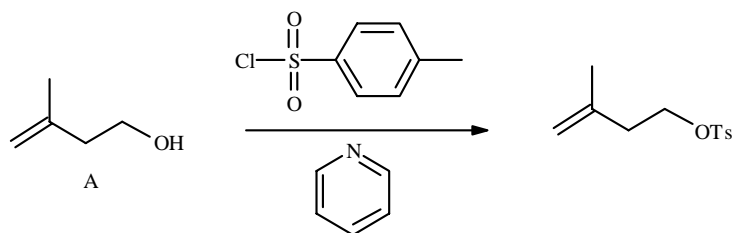


- IV.1.** Quelles sont les configurations absolues des centres asymétriques ? Combien existe-t-il de stéréoisomères de cette molécule ? Quelle est la signification du symbole (-) ?

Le schéma de la synthèse comporte d'abord la construction de la chaîne carbonée qui n'est cyclisée que dans la dernière étape :

IV.2. 1^{ère} étape

On fait réagir l'alcool A sur le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique (noté TsCl dans la suite) en présence de pyridine :



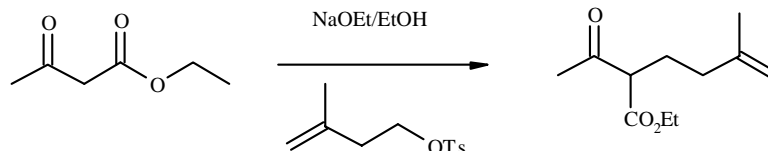
IV.2.1. Donner le nom de l'alcool A en nomenclature officielle.

IV.2.2. Écrire l'équation de la réaction. À quelle réaction importante des alcools s'apparente la transformation réalisée ?

IV.2.3. Quel rôle joue la pyridine dans cette réaction ?

IV.2.4. Le but de cette étape est de former un excellent nucléofuge, l'ion paratoluène-sulfonate TsO^- . Justifier cette propriété de l'ion paratoluènesulfonate. Quel autre groupe aurait-on également pu substituer à $-\text{OH}$?

IV.3. 2^{ème} étape



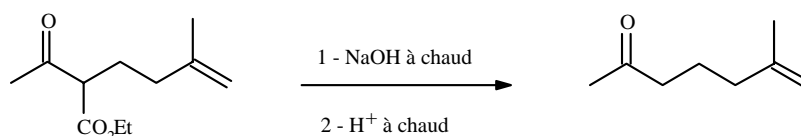
IV.3.1. Comment peut-on préparer simplement l'éthanolate de sodium NaOEt ?

IV.3.2. Quel intérêt présente ici l'utilisation de cette base ?

IV.3.3. Donner le mécanisme de la réaction en commentant notamment la molécularité de sa seconde étape.

IV.4. 3^{ème} étape

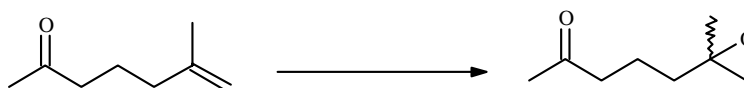
Cette étape se déroule en deux parties : on traite d'abord le produit formé dans l'étape précédente par la soude à chaud puis on revient en milieu acide avant de chauffer à nouveau :



IV.4.1. Donner le mécanisme de la réaction avec la soude. Quel intérêt présente l'utilisation d'un milieu basique par rapport à une hydrolyse en milieu acide ?

IV.4.2. Lors de la réaction en milieu acide, on observe un dégagement de dioxyde de carbone. Écrire le mécanisme de la réaction qui se déroule.

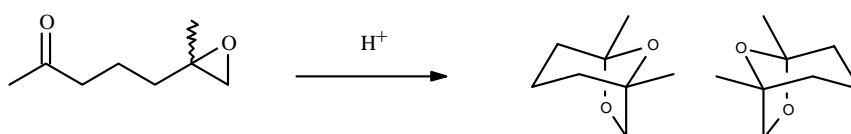
IV.5. 4^{ème} étape

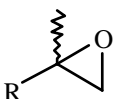


IV.5.1. Comment s'appelle le groupe fonctionnel formé au cours de la réaction ?

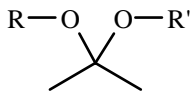
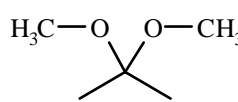
IV.5.2. Proposer un réactif permettant d'effectuer cette transformation.

IV.6. 5^{ème} étape



IV.6.1. Un milieu acide catalyse l'ouverture du cycle  par un nucléophile.
Écrire, pour illustrer cette propriété, le mécanisme d'hydrolyse en milieu acide de ce cycle.

IV.6.2. Quel groupe va jouer, dans la cyclisation, le rôle de nucléophile ? Proposer une interprétation de la régiosélectivité de l'attaque du nucléophile.

IV.6.3. Le groupe fonctionnel présent dans la frontaline est un groupe cétal .
Proposer un mécanisme de synthèse, en milieu acide, du cétal  à partir de la propanone et du méthanol.

IV.6.4. En s'appuyant sur les résultats précédents, proposer un mécanisme pour la formation de la frontaline. Pourquoi cette synthèse n'est-elle pas stéréosélective ?

Fin de l'épreuve