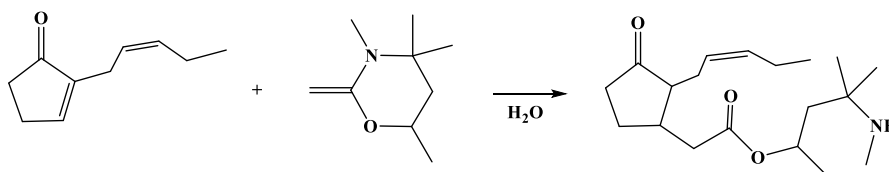


1. Le jasmonate de méthyle est impliqué dans la stratégie de défense des plantes. Une des étapes de la synthèse du jasmonate de méthyle proposée par A.I.Meyers 1 et N.Nazarenko est schématisée ci-dessous.



Hormis l'eau, aucun autre composé chimique n'est introduit dans le milieu.

Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape

2. Les céramiques supraconductrices de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ figurent parmi les plus étudiées. Ces solides contiennent des anions oxydes, et des cations Y^{3+} , Ba^{2+} , ainsi que des cations Cu^{2+} et Cu^{3+} , en proportions variables.

Afin de déterminer la composition d'un échantillon de supraconducteur l'expérience décrite ci-dessous a été réalisée :

178 mg de solide sont dissous à chaud dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser 26,7 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ pour doser le diiode formé.

Analyser ce protocole expérimental et montrer qu'il permet de déterminer la quantité totale d'ions cuivre contenue dans l'échantillon solide utilisé.

Proposer une expérience complémentaire qui permettrait de déterminer les quantités d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+} contenues dans l'échantillon solide utilisé.

Données

① diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$, CuO(s) , $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{3(\text{s})}$. Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1 mol.L^{-1} . Certaines données numériques nécessaires au tracé sont également fournies ci-dessous :

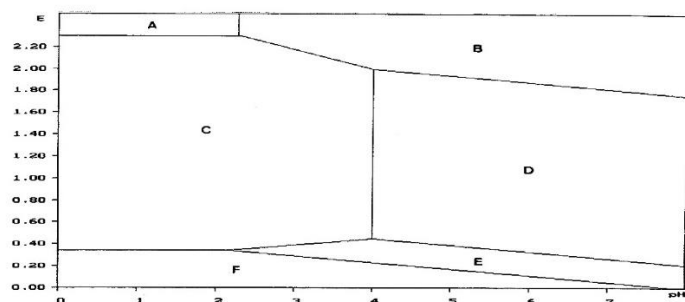


Figure 3
Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C
(pH en abscisse, potentiel en V en ordonnée)

Potentiels standard (à pH = 0) :

$$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,30 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,20 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V};$$

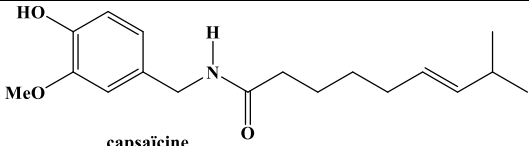
$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

② A froid, la réduction des ions Cu^{3+} par l'eau est cinétiquement bloquée.

③ A 298 K, $\text{pKs}(\text{CuI}) = 12$

3 - Les capsaïcinoïdes sont une famille d’alcaloïdes présente dans les piments. Ils sont responsables, entre autres, de la sensation de brûlure lors de la consommation de piments. La découverte et l’isolation du premier capsaïcinoïde est assez ancienne et date du début du XIXème siècle : la capsaïcine.

De part sa grande stabilité thermique, un autre capsaïcinoïde, le **nonivamide**, est couramment utilisé en substitution de la capsaïcine.

capsaïcine	nonivamide
 capsaïcine	<i>N</i> -[(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)méthyl]

Son abondance naturelle dans les piments étant trop faible, le nonivamide est généralement d’origine synthétique et des études de solubilité se sont avérées nécessaires .

Les résultats obtenus sont indiqués ci dessous

Tableau 1 : Solubilité x_{sol} du nonivamide dans différents solvants, exprimée en fraction molaire à 298 K

Solvant	eau	n-hexane	acétone	méthanol	DMSO
x_{sol}	$1,93 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	0,229	0,280	0,315

Solubilité x_{sol} du nonivamide dans différents solvants, exprimée en fraction molaire

Tableau 2 : enthalpies standard $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ et entropies standard $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ de dissolution pour certains solvants étudiés

Solvant	eau	n-hexane	acétone	DMSO
$\Delta_{\text{dis}}H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	25,4	71,7	39,0	29,2
$\Delta_{\text{dis}}S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	-4,9	161	118	88,5

Données : caractéristiques des solvants

Solvant	eau	hexane	acétone	méthanol	DMSO
Moment dipolaire μ/D	1,84	0	2,76	1,61	3,96
Polarisabilité $\alpha/\text{\AA}^3$	1	12	6,5	3,3	8,0
Proticité	+++	nulle	nulle	+++	nulle
Accepteur de liaison H	+++	non	+++	+++	+++

Proposer une interprétation des résultats observés