

Question ouverte

S'approprier -Analyser

▪ Fraction massique en élément azote sous forme de nitrate : $w = \frac{m(NO_3^-)}{m_0} = \frac{n M(NO_3^-)}{m_0}$

▪ Nature des réactions mises en jeu lors du protocole

(démarche classique : bilan des espèces introduites et recherche de la RP)

► **Etape 3 et 4** :

Espèces introduites : NO_3^- (engrais) + Fe^{2+} et acide sulfurique concentré ; on peut considérer $pH \approx 0$

RP : utilisation des diagrammes E-pH $\Rightarrow$ attribution des espèces du fer à chaque domaine

espèce	Fe	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$
do(Fe)	0	+ II	+II	+ III	+ III
Domaine	C	B	E	A	D

A $pH = 0$, les domaines de prédominance de Fe^{2+} et de NO_3^- sont disjoints : thermodynamiquement réaction redox favorisée, elle conduit aux ions Fe^{3+} et à $NO_{(g)}$. Compte tenu de l'écart entre les deux domaines, réaction quantitative

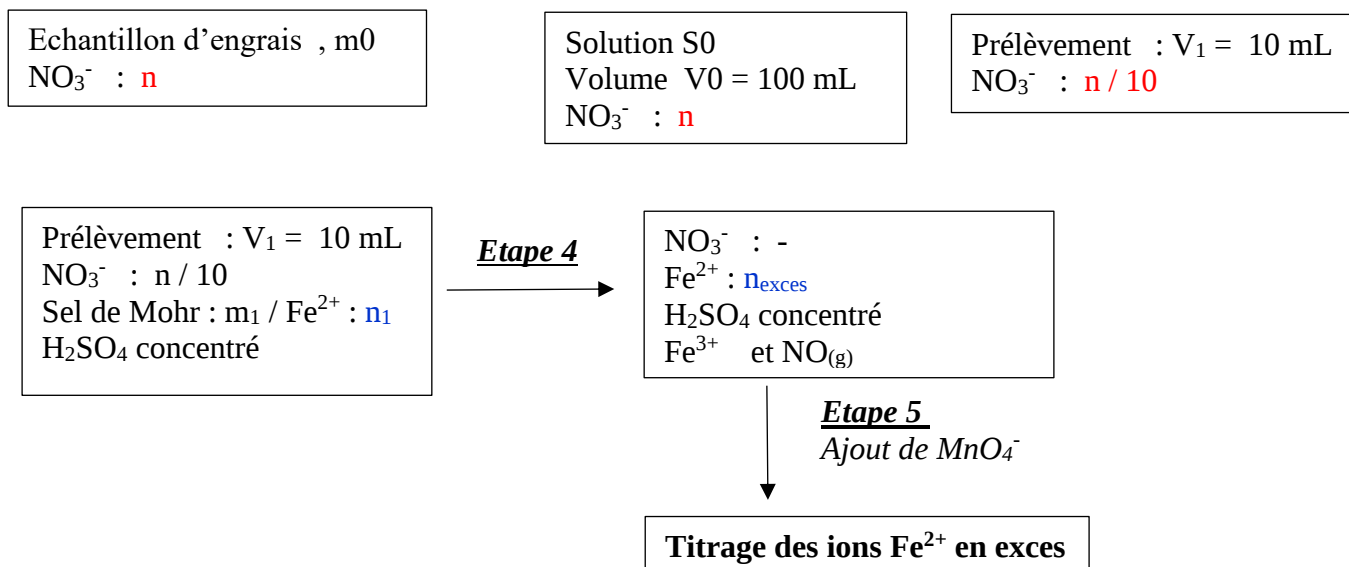
Fe^{2+} introduit en excès : les ions nitrate sont totalement consommés.

► **Etape 5** :

Espèces initialement présentes : excès de Fe^{2+} ; Fe^{3+} , $NO_{(g)}$ + MnO_4^- , oxydant fort classique

On suppose toujours le milieu très acide, aussi la comparaison des E° suffit pour prévoir que la réaction à considérer est la réaction redox entre Fe^{2+} et MnO_4^- et qu'elle est quantitative.

En conclusion : on a réalisé un titrage en retour ; le volume V_E permet de déterminer l'excès de Fe^{2+}

Présentation au tableau : sous forme de schéma

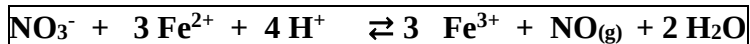
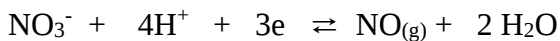
Ne pas oublier de faire des commentaires sur le protocole : nécessité de connaître m_1 précisément, réaction lente d'où le chauffage et la durée de 5 minutes, danger de H_2SO_4 concentré et de $NO_{(g)}$ donc « sous hotte »

Changement de couleur : apparition de la coloration rose violacée d'une solution de MnO_4^- ; ceci constitue la réponse à Analyser le protocole

Réaliser

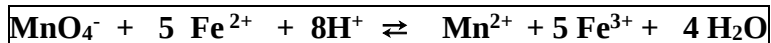
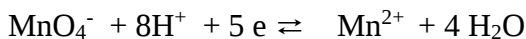
Quantité de matière des ions Fe^{2+} : $n_1 = m_1 / M = 0,400 / 392$ $n_1 = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Réaction entre Fe^{2+} et NO_3^-



$$n_{\text{exces}} = n_1 - 3(n/10)$$

Réaction entre Fe^{2+} et MnO_4^-



$$\frac{n_{\text{exces}}}{5} = n_{\text{MnO}_4} = CV_E$$

En conclusion : $n = \frac{10}{3} (n_1 - 5CV_E)$

A.N. $n_{\text{exces}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $n = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $w = 0,36 \text{ ou } 36 \%$

Questions supplémentaires

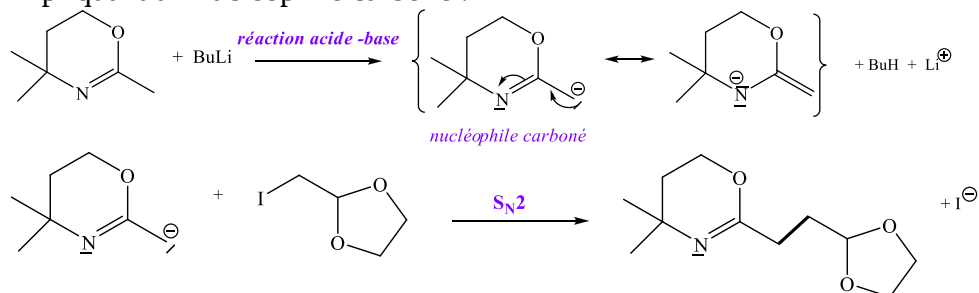
- Autour de la construction et de l'exploitation d'un diagramme E-pH : équation d'une frontière , phénomène de dismutation ...
- Autour du protocole : comment prélever précisément m_1 ; matériel pour le titrage , autre méthode de suivi , sources d'erreur et incertitudes ...

Exercice

Q1. BuLi : base (forte)

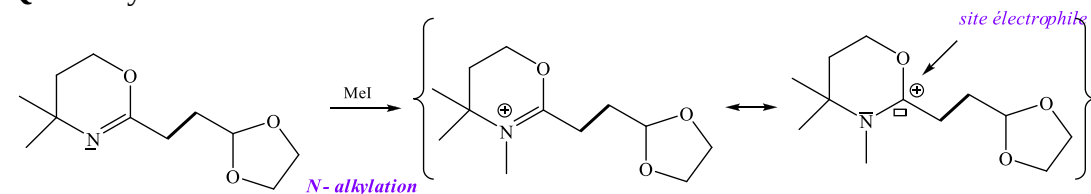
THF : solvant aprotique pour éviter la réaction $\text{BuLi} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BuH} + \text{Li}^+$

Formation de B : création d'une liaison C-C à partir d'un dérivé iodé $\Rightarrow$ réaction de Substitution nucléophile impliquant un nucléophile carboné.

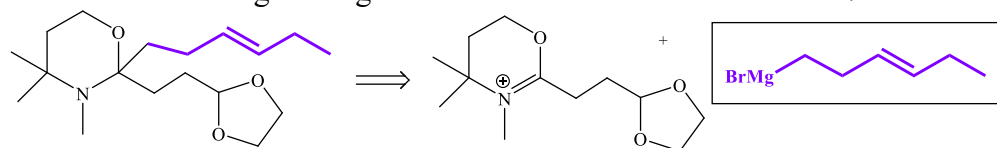


Justification du mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$: bon nucléophile , dérivé iodé primaire , I- bon nucléofuge.

Q2. Analyse des modifications structurales :

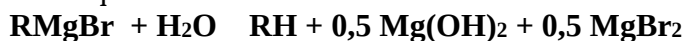


La structure de l'organomagnésien se déduit de la chaîne latérale :



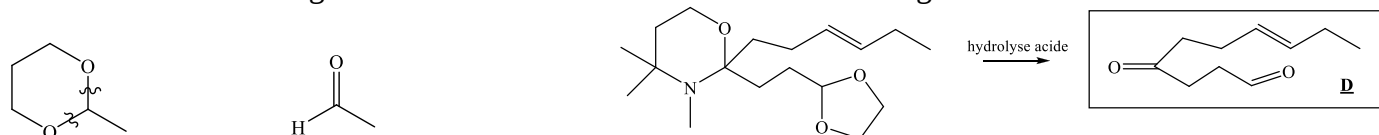
Précaution :

Justification : Réaction acide base quantitative destructrice



Mise en place : verrerie sèche (placée à l'étuve) , introduction d'une garde à CaCl_2 , réactifs et solvant anhydre (tamis moléculaire au fond de la bouteille de solvant ou de RBr)

Q3. Les conditions H_2O , APTS sont celles d'une hydrolyse acide , méthode de déprotection pour un acétal selon le schéma général :

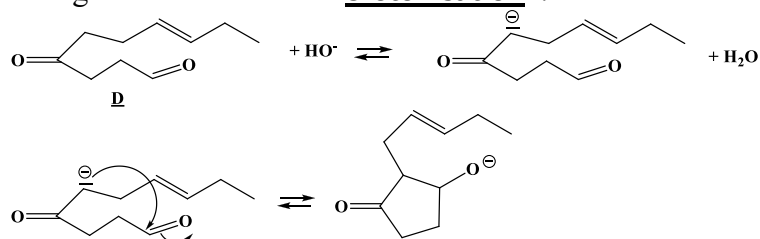


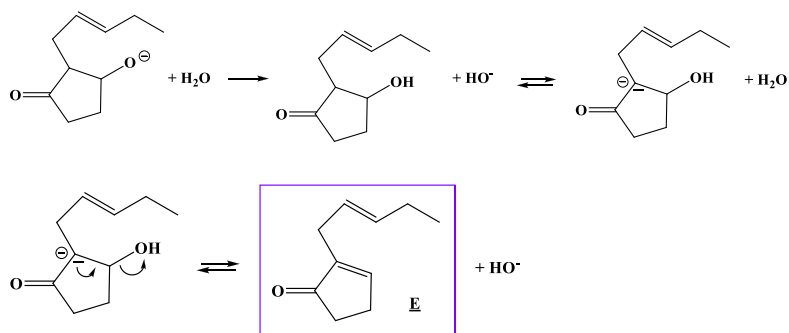
Identification de E : comparaison des formules brutes , D : $\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{O}_2$ et E : $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O}$

$\text{D} \rightarrow \text{E} + \text{H}_2\text{O}$: déshydratation

Produit cyclique : réaction intramoléculaire $\Rightarrow$ réaction impliquant les fonctions cétone et aldéhyde

Il s'agit d'une réaction de **crotonisation** .



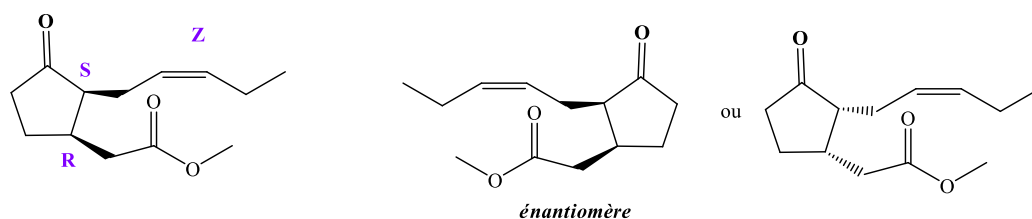


Q4. La transformation de **E** en jasmonate de méthyle peut être décrite comme une transestérification.

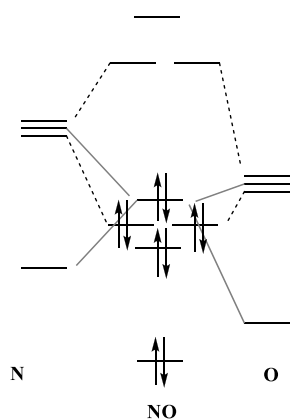
Réactif : MeOH ou CH_3OH , méthanol

Stereoisomères : 3 centres stéréogènes , 2 atomes de C asymétriques et une double liaison $\text{C} = \text{C}$ dissymétrique , leurs configurations sont indépendantes donc

Nombre total de stéréoisomères : $2^3 = 8$



Q5. N : $1s^2 2s^2 2p^3$: 2^{ème} période et 15^{ème} colonne O : $1s^2 2s^2 2p^4$: 2^{ème} période et 16^{ème} colonne
Diagramme des OM avec interactions s-p bien positionner les OA de O plus bas que celles de N

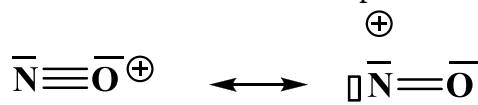


Nombre d'électrons à répartir : $6 + 5 - 1 = 10$

HO : combinaison linéaire d'orbitales 2s et 2p avec recouvrement axial : **symétrie σ**

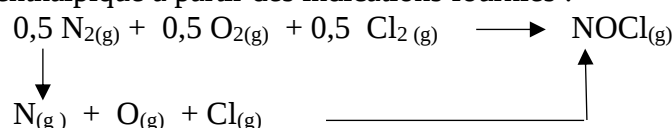
Indice de liaison : $i = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$

Structure de Lewis : 5 doublets à répartir :



L'indice de liaison est compatible avec la forme mésomère pour laquelle la règle de l'octet est vérifiée .

Q6. On considère un cycle enthalpique à partir des indications fournies :



Soit $\Delta_f H^\circ (\text{NOCl}) = +0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-N}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O=O}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{Cl-Cl}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{NO}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-Cl})$

Conclusion :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-O}) = -\Delta_f H^\circ (\text{NOCl}) + 0,5 [\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N} \equiv \text{N}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O=O}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{Cl-Cl})] - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-Cl})$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-O}) = 607 \text{ kJmol}^{-1}$$