

Devoir maison de Noël : Chimie

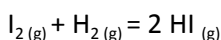
Cinétique chimique – Procédés industriels – Révisions

CONSEILS

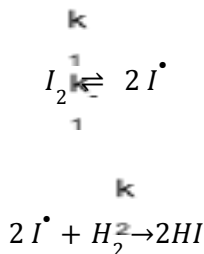
- Vous êtes invités à porter une attention toute particulière à la rédaction : toute réponse doit être justifiée.
- Soignez votre copie : soyez lisible et encadrez vos résultats. Soyez précis et concis.
- N'oubliez pas les unités des grandeurs dimensionnées. Un résultat sans unité adaptée est faux.
- Lorsque l'on demande la formule d'une molécule, il faut donner la formule entière. Sauf mention contraire, les écritures topologiques sont recommandées. Il est possible d'utiliser des versions simplifiées des molécules, mais dans les mécanismes uniquement.

Problème 1 : Synthèse de l'iodure d'hydrogène

La synthèse de l'iodure d'hydrogène est décrite par la réaction suivante :



On propose un mécanisme en deux étapes :



- Exprimer la vitesse de formation de HI en fonction de la vitesse d'un ou des actes élémentaires.

Par définition :

$$v_2 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} \text{ donc } v = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2 v_2$$

- Identifier l'intermédiaire réactionnel. A quelle condition peut-on lui appliquer l'AEQS ?

Dans ce mécanisme, l'intermédiaire réactionnel est I^\bullet .

On peut lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires s'il est formé difficilement et consommé facilement.

- En supposant cette condition respectée, appliquer cette approximation et en déduire une expression pour $[\text{I}^\bullet]$.

En appliquant l'AEQS à I^\bullet :

$$\frac{d[\text{I}^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - 2v_{-1} - 2v_2$$

Comme ces étapes sont des actes élémentaires, on peut leur appliquer la loi de Van't Hoff :

$$0 = 2k_1[\text{I}_2] - 2k_{-1}[\text{I}^\bullet]^2 - 2k_2[\text{I}^\bullet][\text{H}_2]$$

$$[\text{I}^\bullet]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

- En déduire une expression de la vitesse de formation de HI, en fonction des constantes de vitesse et des concentrations des réactifs et des produits du bilan de réaction.

On en déduit une expression pour la vitesse de formation de HI :

$$v = 2v_2 = 2k_2[I^\bullet]^2[H_2] = \frac{2k_2k_1[I_2][H_2]}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

5. A quelle condition cette loi de vitesse admet-elle un ordre 2 ? Cette hypothèse est-elle plausible ?

Cette loi de vitesse admet un ordre 2 si : $k_{-1} \gg k_2[H_2]$. On peut alors écrire :

$$v = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}[I_2][H_2]$$

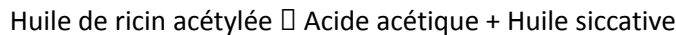
Cette hypothèse est raisonnable puisqu'elle revient à dire $v_{-1} \gg v_2$:

- La réaction inverse de (1) est rapide du fait de la haute réactivité du radical qui a tendance à facilement se recombiner pour former du diiode.
- La réaction (2) est trimoléculaire donc peu favorable cinétiquement.

Problème 2 : Désacétylation de l'huile de ricin

L'huile de ricin, constituée essentiellement par un glycéride de l'acide ricinoléique peut être acétylée. Par perte d'une molécule d'acide acétique, on obtient de l'huile de ricin déshydratée constituée par des glycérides d'acides linoléiques, connue pour ses propriétés siccatives.

La réaction peut s'écrire ainsi :



Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'huile de ricin acétylée, dont la concentration est exprimée en g d'acide acétique libérable par mL d'huile. La constante de vitesse, exprimée en min^{-1} , est donnée entre 300°C et 600°C par :

$$k(T) = \exp\left(35,2 - \frac{1,86 \times 10^5}{RT}\right) \text{ avec } T \text{ en Kelvin}$$

La transformation est réalisée dans un réacteur continu parfaitement agité (RCPA), étudié en régime stationnaire. La concentration initiale est égale à 0,156 g/mL et la masse volumique du mélange réactionnel, supposée constante, vaut 0,9 g/mL.

1. En s'aidant d'un bilan de matière, exprimer le taux de conversion d'huile, noté α , en fonction de la constante de vitesse de la réaction puis en fonction de la température.

Système d'étude : {réacteur RCPA}

Raisonnons sur la quantité d'huile de ricin :

$$n_H(t + dt) = n_H(t) + dn_H^e - dn_H^s + dn_H^r$$

En régime stationnaire : $n_H(t + dt) = n_H(t)$. Ainsi :

$$dn_H^e - dn_H^s + dn_H^r = 0$$

$$D_H^e dt - D_H^s dt + dn_H^r = 0$$

En introduisant le débit volumique :

$$[H]^e D_v dt - [H]^s D_v dt + dn_H^r = 0$$

D'après la définition de la vitesse de la réaction chimique :

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_H^r}{dt} \Rightarrow dn_H^r = -rVdt$$

On en déduit le bilan de matière pour un réacteur RCPA :

$$[H]^e D_v dt - [H]^s D_v dt - rV dt = 0$$

La réaction a une cinétique d'ordre 1 donc : $r = k[H] = k[H]^s$ d'après les hypothèses du RCPA.

$$[H]^e D_v - [H]^s D_v - k[H]^s V = 0$$

En s'aidant d'un tableau d'avancement, on introduit le taux de conversion d'huile : $[H]^s = [H]^e(1 - \alpha)$

$$[H]^e D_v - [H]^e(1 - \alpha) D_v - k[H]^e(1 - \alpha)V = 0$$

$$\alpha D_v - k(1 - \alpha)V = 0$$

$$\alpha - k(1 - \alpha)\tau = 0$$

soit :

$$\alpha(T) = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}$$

Pour la réaction étudiée, on donne : $\Delta_r H^\circ = 62,8 \text{ kJ/mol}$. On indique également que la capacité thermique du milieu réactionnel vaut $c_{p,\text{système}} = 167 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, supposée constante.

2. Rappeler l'approximation d'Ellingham. On se placera dans le cadre de cette approximation pour la suite du problème.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température, sur des intervalles de température où les constituants ne changent pas d'état.

3. Commenter le signe de l'enthalpie standard de réaction.

Ici, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc la transformation est endothermique.

4. A l'aide du premier principe de la thermodynamique pour un système ouvert, montrer que, si la transformation est réalisée en condition adiabatique :

$$\Delta_r H^\circ \alpha + c_{p,\text{système}}(T_s - T_e) = 0$$

Le premier principe industriel s'écrit en chimie, pour une transformation adiabatique :

$$D_m(h^s - h^e) = P_{th} = 0$$

On décompose la variation d'enthalpie massique en un terme dû à l'échauffement des réactifs et un terme dû à la transformation chimique :

$$D_m(\Delta h_{phys} + \Delta h_{chim}) = 0$$

$$D_H^e c_{p,\text{système}} \Delta T + \frac{d\xi}{dt} \Delta_r H^\circ = 0$$

$$D_H^e c_{p,\text{système}} \Delta T + D_H^e \alpha \Delta_r H^\circ = 0$$

ce qui donne l'expression demandée.

5. En déduire une deuxième expression du taux de conversion en fonction de la température du mélange réactionnel. Commenter le signe de la pente de cette droite.

On a montré :

$$\Delta_r H^\circ \alpha(T) + c_{p,\text{système}}(T - T_e) = 0$$

$$\alpha(T) = -\frac{c_{p,\text{système}}}{\Delta_r H^\circ}(T - T_e)$$

Si on trace le taux de conversion en fonction de la température, on obtient une droite de pente $-\frac{c_{p,\text{système}}}{\Delta_r H^\circ} < 0$

puisque la transformation est endothermique.

La droite est donc décroissante.

Dans la suite du problème, on cherche à tracer ces deux expressions du taux de conversion en fonction de la température à l'aide du programme Python suivant. L'objectif est de déterminer le ou les points de fonctionnement pour ce RCPA.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Données relatives au problème
R = 8.314          # J / mol /K - Constante des gaz
parfaits
tau = 1           # min - Temps de passage dans le
réacteur
Te = 823          # K - Température d'entrée du mélange
réactionnel
rho = 0.9         # g/mL - Masse volumique
DeltaH0 = 62800   # J/mol - Enthalpie standard de
réaction
cP = 167         # J / mol /K - Capacité thermique
molaire

def alphaCin (T) :
    return
    np.exp(35.2-(1.86e5/(R*T))) / (1+np.exp(35.2-(1.86e5/(R*T))))

def alphaTh (T) :
    return -(cP*(T-Te)/DeltaH0)
```

6. A l'aide des données écrites dans le problème, donner le temps de passage du mélange réactionnel dans le réacteur. Rappeler la définition de ce terme.

D'après ce qui est indiqué dans le programme Python : $\tau = 1 \text{ min}$. Cela correspond au temps nécessaire pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal au volume du réacteur.

7. De même, indiquer la température d'entrée dans le réacteur (en Kelvin et en °C).

D'après ce qui est indiqué dans le programme Python : $T_e = 823 \text{ K} = 550^\circ\text{C}$.

8. Compléter la section « Données relatives au problème » du programme.

9. Les deux fonctions suivantes du programme permettent de calculer les deux expressions du taux de conversion trouvées respectivement dans les questions 1. et 5. Compléter ces deux fonctions.

Pour cela, on aura besoin de la fonction exponentielle qui, dans la bibliothèque « numpy », s'écrit : `np.exp()`

La suite du programme permet de tracer les deux courbes.

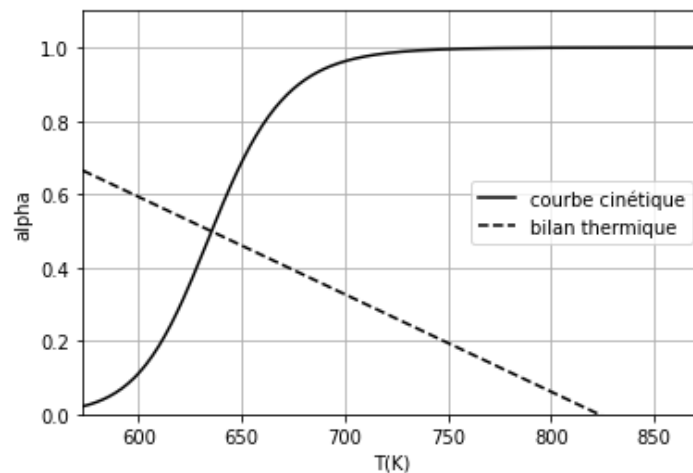
```
#### Visualisation des points de fonctionnements

lsT=np.arange(573,873,1)

plt.plot( lsT ,      alphaCin(lsT) , "-k",label="courbe
cinétique")
plt.plot( lsT ,      alphaThermo(lsT) , "--k",label="bilan
thermique")
plt.xlabel("T(K)")
plt.ylabel("alpha")
plt.grid()
plt.xlim((573,873))
plt.ylim((0,1.1))
plt.legend()
plt.show()
```

10. La fonction `np.arange(min,max,pas)` retourne un vecteur constitué de valeurs entre le minimum et le maximum régulièrement espacées par un pas. Compléter la ligne correspondante dans le programme pour que `lsT` retourne un vecteur contenant les valeurs de température entre 573 K et 873 K avec un pas de 1 K.
11. On trace ensuite les deux courbes à l'aide de la fonction `plt.plot(abscisse, ordonnée)`. Compléter les deux lignes correspondantes pour que le programme trace `alphaCin(T)` et `alphaTh(T)`.

Si on fait tourner le programme précédent, on obtient la figure suivante :



12. En déduire la température de sortie du réacteur ainsi que le taux de conversion pour un RCPA fonctionnant dans ces conditions en régime stationnaire.

A l'intersection des deux courbes : $T_s = 630$ K ; $\alpha_s = 0,5$.

Sujet E3A – 2017

On s'intéresse dans ce sujet à l'élément manganèse.

Il s'agit d'un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, très utilisé pour renforcer les propriétés mécaniques des ferroalliages, sans oublier sa présence dans de nombreux oxydes aux très anciennes applications.

PREMIÈRE PARTIE : UTILISATION DE L'ÉLÉMENT MANGANÈSE EN CHIMIE GÉNÉRALE

PARTIE A : LE MANGANESE ET SES NOMBRES D'OXYDATION

A1. Donner la structure électronique de l'atome de manganèse Mn dans son état fondamental.

Mn (Z = 25) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

A2. Indiquer sa position dans le tableau périodique.

Les électrons de valence du manganèse ont été soulignés. Il se situe donc :

- dans la 4^{ème} ligne puisque $n = 4$
- dans la 5^{ème} colonne du bloc d soit dans la 7^{ème} colonne du tableau périodique

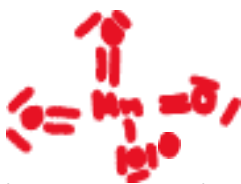
A3. Donner les différentes valeurs possibles des nombres d'oxydation pour l'élément Mn. Quels sont les plus stables ? Justifier.

Les nombres d'oxydation du manganèse sont compris entre 0 et +VII. Les formes les plus stables sont 0 (sous-couche d à demi-remplie), +II et +VII (sous-couches pleines).

Parmi les composés du manganèse les plus utilisés en solution aqueuse, on trouve l'ion permanganate MnO_4^- dans lequel le manganèse est sous sa forme la plus oxydée ou encore l'ion Mn^{2+} .

A4. Donner le schéma de Lewis le plus représentatif de l'ion permanganate et sa géométrie selon la théorie VSEPR, en justifiant.

AX_4E_0 : géométrie tétraédrique



A5. Donner la structure électronique de l'ion Mn^{2+} .

On enlève les deux électrons sur la couche de plus grand n.

Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$

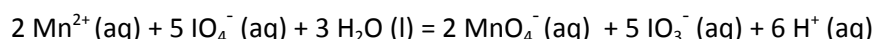
PARTIE B : DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'ÉLÉMENT MANGANÈSE

Diverses analyses peuvent être effectuées sur les ciments. L'une d'entre elles permet de doser l'élément manganèse qu'ils contiennent. Introduit essentiellement comme pigment, il représente entre 0,04 % et 2 % en masse d'un ciment. Son dosage permet d'évaluer l'usure du matériel de fabrication par les industriels.

On se propose ici de déterminer la masse en élément manganèse contenu dans un ciment par dosage spectrophotométrique, après oxydation du manganèse en ion permanganate MnO_4^- .

On fait subir à une masse $m = 1,53$ g de ciment une série de traitements chimiques dont les principales étapes sont :

- On chauffe à reflux, dans un volume de solution aqueuse d'acide nitrique en large excès, l'échantillon de ciment de sorte que l'élément manganèse soit exclusivement sous la forme d'ions Mn^{2+} .
- Après filtration du mélange réactionnel, on réalise l'oxydation à chaud des ions Mn^{2+} par un large excès d'un oxydant puissant, le periodate de potassium (KIO_4) sous forme solide, selon l'équation :

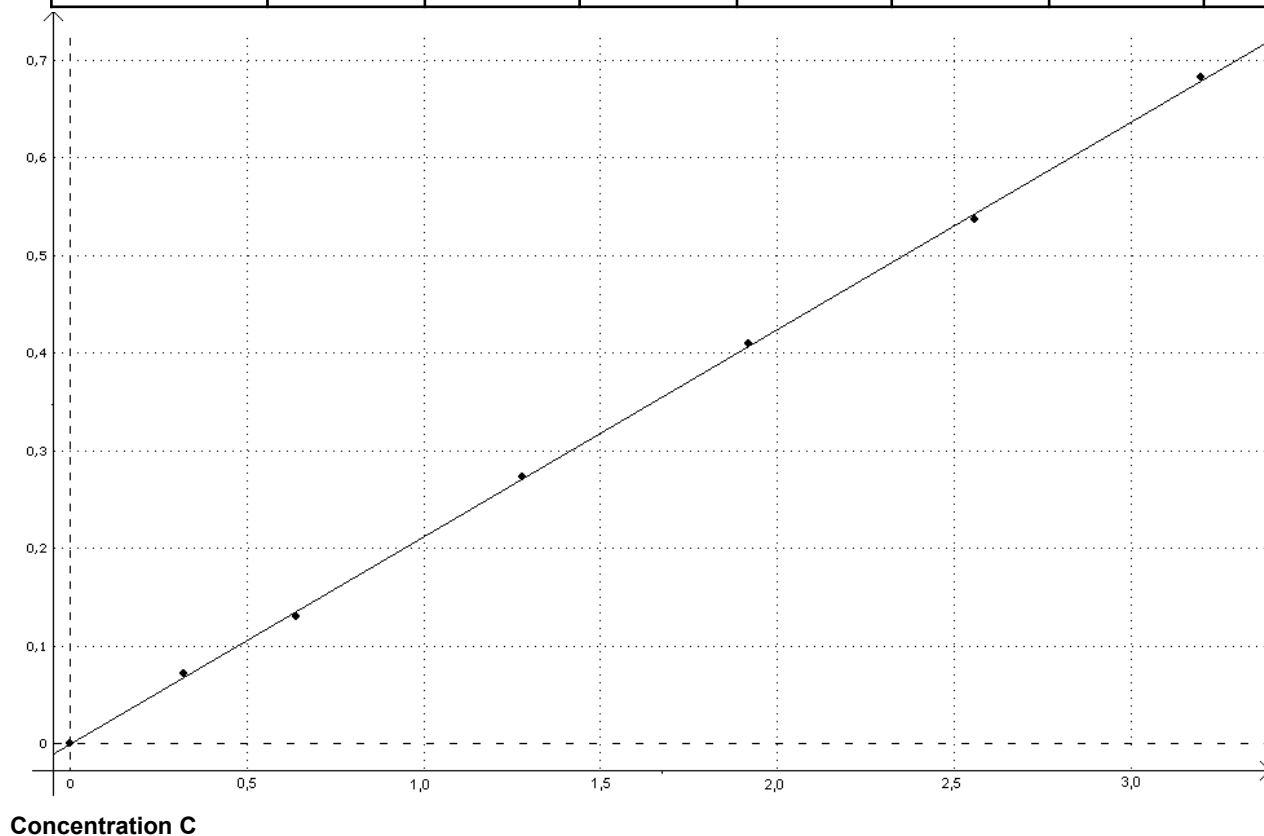


- Le mélange réactionnel est filtré puis introduit dans une fiole jaugée de volume $V_s = 200,0 \text{ mL}$ complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue.
- On mesure enfin la valeur de l'absorbance, due à l'ion permanganate, de la solution S à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$; on obtient $A_s = 0,151$.

Parallèlement une gamme de solutions diluées est préparée à partir d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire $C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour chaque solution diluée, on mesure la valeur de l'absorbance et on trace la courbe $A = f(C)$.

C ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	0	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
A	0,000	0,072	0,130	0,274	0,410	0,537	0,682



$$A = 2,12 \cdot 10^3 \times C$$

$$R^2 = 0,999$$

Figure 1

Absorbance A

On donne ci-dessous le spectre d'absorption obtenu pour une solution aqueuse de permanganate de potassium.

Absorbance A

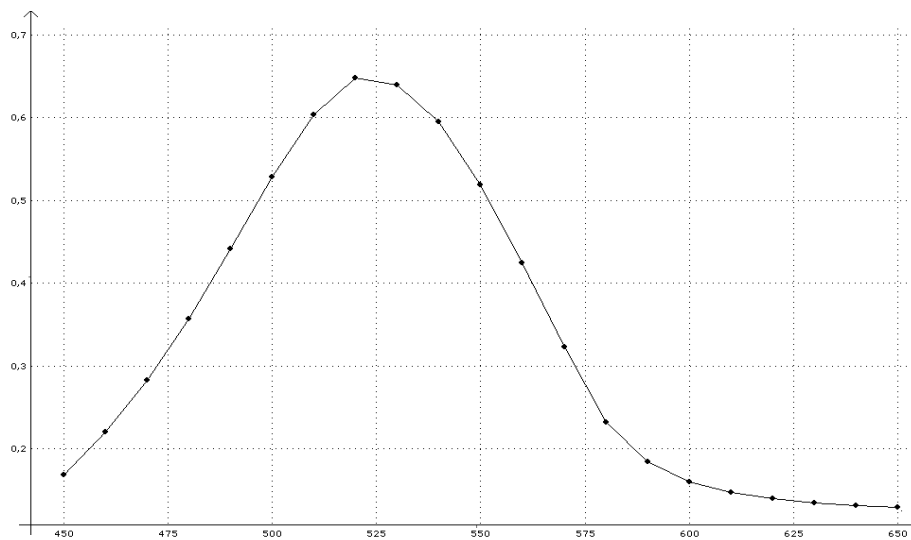


Figure 2

Longueur d'onde λ en nm

B1. Justifier le choix et l'intérêt de travailler à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm pour réaliser les mesures d'absorbance.

Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption pour l'ion permanganate. C'est donc pour cette longueur d'onde que la méthode est la plus sensible.

B2. Que signifie « faire le blanc » en spectrophotométrie ?

« Faire le blanc » correspond à fixer $A = 0$ pour une cuve contenant le solvant et les éventuelles autres espèces dont on ne cherche pas à mesurer la concentration.

B3. Donner, en justifiant, la liste de matériel nécessaire pour préparer un volume $V = 100,0$ mL de la solution diluée de permanganate de potassium à la concentration $C = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On souhaite réaliser une dilution d'un facteur : $F = C_0/C = 4$.

Pour cela, on a beaucoup d'une pipette jaugée pour prélever la solution mère (pipette jaugée de 20,0 mL) et d'une fiole jaugée pour préparer la solution (volume de 100,0 mL).

B4. Quelle loi permet d'illustrer la courbe représentée **Figure 1** ? Cette loi est-elle toujours vérifiée ?

La figure 1 permet de montrer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée : $A = \epsilon lc$ (l'absorbance est proportionnelle à la concentration en ion permanganate).

Cette loi est vérifiée si la solution est diluée, limpide (pas de présence de solide) et si la lumière est monochromatique.

B5. Déterminer la masse en élément manganèse présent dans la masse de ciment analysé.

On mesure une absorbance $A_s = 0,151$ ce qui correspond à une concentration en permanganate $C = 0,712 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ d'après la courbe d'étalonnage.

La masse de manganèse dans l'échantillon vaut donc :

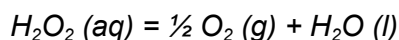
$$m_{Mn} = n_{MnO_4^-} \times M_{Mn} = C_S V_S M_{Mn} = 7,82 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Soit une teneur en manganèse :

$$\frac{m_{Mn}}{m_{\text{ciment}}} = 5,1 \times 10^{-4} \rightarrow 0,051 \% \text{ en masse dans le ciment (conforme)}$$

PARTIE D : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

On s'intéresse désormais à la réaction spontanée de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) selon l'équation :



Cette réaction est quantitative mais très lente.

Elle peut être accélérée par le dioxyde de manganèse MnO_2 . Le dioxyde de manganèse solide a des applications aussi bien ancestrales (les peintures rupestres de Lascaux) que contemporaines car utilisé comme oxydant dans la pile Leclanché (pile alcaline). Lorsqu'une pincée de ce solide est utilisée pour la décomposition de l'eau oxygénée concentrée, une réaction assez vive, avec dégagement de dioxygène accompagné de fortes vapeurs, se produit et sert d'effet de scène dans les films fantastiques.

On réalise la décomposition catalysée d'une quantité connue de H_2O_2 dans un calorimètre pour obtenir expérimentalement la valeur de l'enthalpie standard de la réaction.

Dans un premier temps, on détermine expérimentalement la capacité thermique du calorimètre, grâce à la méthode des mélanges :

- une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau est placée dans le calorimètre, et après équilibre thermique, on mesure une température $T_1 = 20,8^\circ\text{C}$;
- on ajoute alors une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau à $T_2 = 28,9^\circ\text{C}$ et on mesure, après agitation une température finale $T_3 = 23,8^\circ\text{C}$.

D1. Déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre vide.

D'après le premier principe de la thermodynamique, pour une transformation monobare, adiabatique :

$$\Delta H = Q = 0$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{calo}} = m_1 c_{p,\text{eau}} (T_3 - T_1) + m_2 c_{p,\text{eau}} (T_3 - T_2) + C_p (T_3 - T_1) = 0$$

$$C_p = - \frac{m_1 c_{p,\text{eau}} (T_3 - T_1) + m_2 c_{p,\text{eau}} (T_3 - T_2)}{T_3 - T_1} = 167 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans un second temps, on verse dans le calorimètre, un volume $V = 500 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à la concentration molaire $C = 9,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Après équilibre thermique on relève une température $T_i = 22,7^\circ\text{C}$.

On ajoute alors une masse $m = 20,0 \text{ g}$ de dioxyde de manganèse MnO_2 (pris à la même température) à la date $t = 0$.

On relève la température toutes les minutes : celle-ci atteint une valeur maximale $T_f = 24,8^\circ\text{C}$ avant de décroître lentement.

On supposera que la solution aqueuse d'eau oxygénée a une masse volumique et une capacité calorifique massique égales à celles de l'eau ; on négligera de plus les pertes thermiques dues au dégagement gazeux de dioxygène.

D2. À l'aide des résultats de l'expérience décrite ci-avant, déterminer la valeur expérimentale de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

D'après le premier principe de la thermodynamique, pour une transformation monobare, adiabatique :

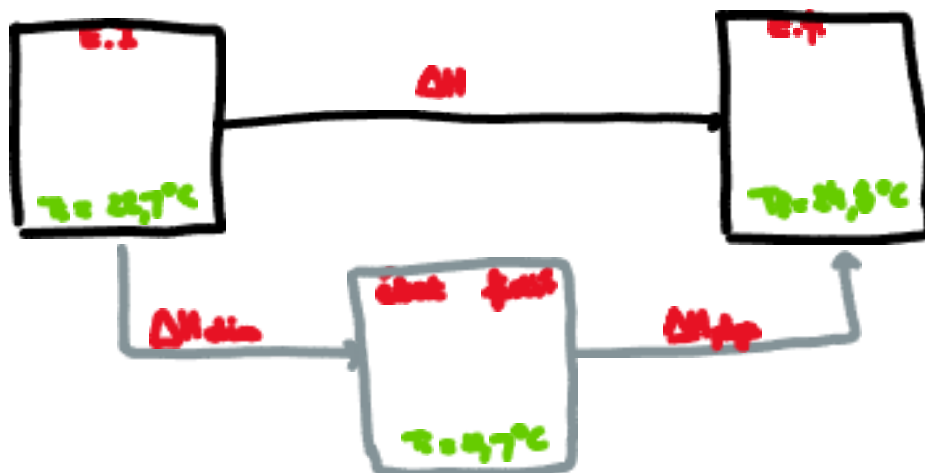
$$\Delta H = Q = 0$$

L'enthalpie est une fonction d'état donc on peut la calculer sur un chemin fictif : réaction chimique puis échauffement des produits.

État initial : n mol de H_2O_2 , n' mol de MnO_2 et 500 g d'eau, $T_i = 22,7^\circ C$

État fictif : n' mol de MnO_2 , 500 g d'eau $T_i = 22,7^\circ C$

État final : n' mol de MnO_2 , 500g d'eau, $T_f = 24,8^\circ C$



Ainsi :

$$\Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = 0 \Rightarrow \xi \Delta_r H^\circ + C_{p, système} (T_f - T_i) = 0$$

avec $C_{p, système} = m_{eau} c_{p, eau} + m_{MnO_2} c_{p, MnO_2} + C_p$

et $\xi = n(H_2O_2) = CV$

On en déduit :

$$\Delta_r H_{exp}^\circ = - \frac{C_{p, système} (T_f - T_i)}{\xi} = - 99,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D3. Comparer à la valeur théorique calculée avec les valeurs des enthalpies standard de formation.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{th}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = - 98,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ecart-relatif :

$$\left| \frac{\Delta_r H_{exp}^\circ - \Delta_r H_{th}^\circ}{\Delta_r H_{th}^\circ} \right| = 0,015 \rightarrow 1,5 \% \text{ d'erreur}$$

L'écart reste raisonnable.

D4. Déterminer la valeur théorique de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. Quelle justification donner au signe de cette variation ?

On sait que :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = 62,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$ ce qui est cohérent puisqu'au cours de cette transformation, on observe la formation d'un gaz, ce qui conduit à une augmentation du désordre moléculaire.

D5. Déduire des résultats précédents la valeur théorique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction à 298 K.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D6. En déduire la valeur à 298 K de la constante d'équilibre K° de la réaction. Le résultat justifie-t-il le terme "quantitative" utilisé en introduction ci-dessus ?

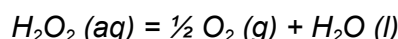
Par définition :

$$K^\circ(298 \text{ K}) = \exp - \frac{\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})}{RT} = 3,4 \times 10^{20} \gg 10^3$$

La réaction est bien quantitative comme indiqué.

PARTIE E : ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée à température ambiante, sans ajout de catalyseur, selon l'équation :



On détermine expérimentalement les valeurs de la concentration en H_2O_2 au cours du temps :

t (en h)	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,000	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

E1. Montrer que la réaction est d'ordre un par rapport à H_2O_2 .

Supposons que cette réaction soit d'ordre 1. Dans ce cas, $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Or par définition, $v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

On en déduit : $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow \text{séparation des variables } \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = -kdt$

On intègre entre l'instant $t = 0$ et un instant t :

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2](t)}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -kt \Rightarrow \ln [\text{H}_2\text{O}_2](t) = \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - kt$$

Si l'hypothèse d'un ordre 1 est vérifiée, lorsque l'on trace $\ln [\text{H}_2\text{O}_2](t)$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $-k$.

On trace donc $\ln [\text{H}_2\text{O}_2](t)$ en fonction du temps, on réalise une régression linéaire. On obtient bien une droite de pente $a = -0,464 \text{ h}^{-1}$. L'hypothèse est validée.

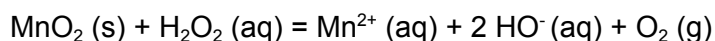
E2. En déduire la valeur de la constante de vitesse k et celle du temps de demi-réaction.

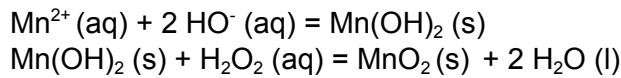
La constante de vitesse vaut donc : $k = 0,464 \text{ h}^{-1}$

Le temps de demi-réaction peut alors se calculer :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1,49 \text{ h}$$

On s'intéresse désormais à la réaction de décomposition catalysée par le dioxyde de manganèse. L'un des mécanisme simplifié proposé dans la littérature est le suivant :



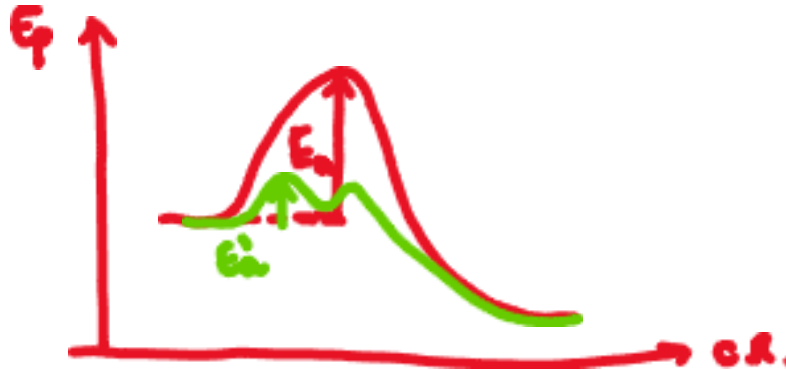


L'énergie d'activation E_{A1} de la réaction de décomposition à température ambiante $\theta = 20^\circ\text{C}$ sans catalyseur vaut $E_{A1} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'énergie d'activation E_{A2} de la réaction en présence du catalyseur MnO_2 à température ambiante vaut $E_{A2} = 58 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

E3. Rappeler qualitativement le rôle d'un catalyseur en vous appuyant sur le mécanisme proposé et les valeurs de E_A .

Un catalyseur est une espèce qui accélère une transformation chimique mais qui n'intervient pas dans le bilan. Lorsqu'un catalyseur est utilisé, le mécanisme de la transformation est modifié et passe par des étapes de plus faible énergie d'activation.



E4. Déterminer le rapport de la constante de vitesse k_{cat} de la réaction catalysée par celle de la réaction non catalysée notée k . On supposera que le facteur pré-exponentiel est une constante indépendante de la présence d'un catalyseur.

D'après la loi d'Arrhénius :

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{E_{A1} - E_{A2}}{RT}\right) = 1,1 \times 10^3$$

Comme le suggère le mécanisme détaillé précédemment, le pH du milieu a une influence sur la vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par MnO_2 : différentes études ont montré que cette réaction catalysée est favorisée par une augmentation du pH.

Des mesures effectuées permettent de donner à $\text{pH} = 6,5$ les valeurs de la constante de vitesse k_{cat} à différentes températures.

$k_{\text{cat}} (\text{min}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$\theta (^\circ\text{C})$	15	30

E5. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_{A3} à ce pH, en supposant que le facteur pré-exponentiel est indépendant du pH. En déduire si cette étude a été menée à un pH supérieur ou inférieur à celui choisi pour obtenir la valeur E_{A2} .

On connaît la constante de vitesse à deux températures :

$$\frac{k_{\text{cat},1}}{k_{\text{cat},2}} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT_2}\right)} = \exp\left(-\frac{E_{A3}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Ainsi :

$$E_{a,3} = - \frac{R \ln \frac{k_{cat,1}}{k_{cat,2}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On trouve que $E_{a,3} < E_{a,2}$. La réaction est plus rapide à pH₃ donc pH₃ > pH₂.

DEUXIEME PARTIE UTILISATION DE L'ELEMENT MANGANESE EN CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organométallique a apporté une importante contribution à la synthèse organique depuis plus d'un siècle. A partir de 1940, les travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation des métaux de transition. Alors que le palladium et le nickel jouent un rôle industriel primordial, de nombreuses pistes se sont orientées vers d'autres métaux comme le fer et le manganèse dans une perspective de réduction du coût et de développement durable.

Depuis 1992, les sels de manganèse permettent d'orienter la sélectivité de certaines réactions. Par ailleurs, les oxydes de manganèse sont connus pour leurs propriétés oxydantes.

PARTIE F : LA SELECTIVITE GRACE A L'ELEMENT MANGANESE

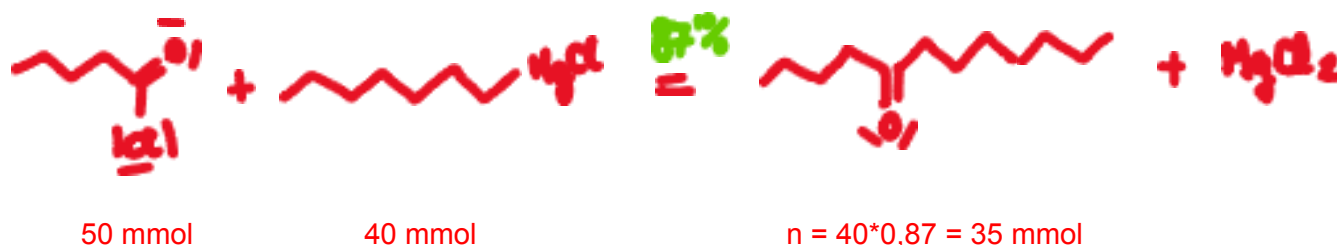
Acylation de composés organomagnésiens : chimiosélectivité

La présence d'une quantité catalytique de chlorure de manganèse permet la formation de cétones à partir de chlorure d'acyle fonctionnalisé dans des conditions opératoires douces et avec de bons rendements. Deux exemples seront étudiés par la suite.

Premier exemple : mode opératoire de la synthèse de la dodécan-5-one

On introduit dans un ballon 50 mmol de chlorure de pentanoyle en présence de 1,5 mmol de chlorure de manganèse anhydre dans 50 mL de THF (tétrahydrofurane) anhydre. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à dissolution complète des sels. 40 mmol de chlorure d'heptylmagnésium dans du THF sont additionnés en 30 min en maintenant la température entre 0 et 10 °C. Après hydrolyse du milieu réactionnel, la cétone est isolée par distillation fractionnée avec un rendement de 87%.

- F1.** Écrire l'équation bilan de cette réaction à l'aide des formules topologiques. Quelle quantité de matière de cétone se forme-t-il ?
Quel est le rôle de l'hydrolyse du milieu réactionnel ?



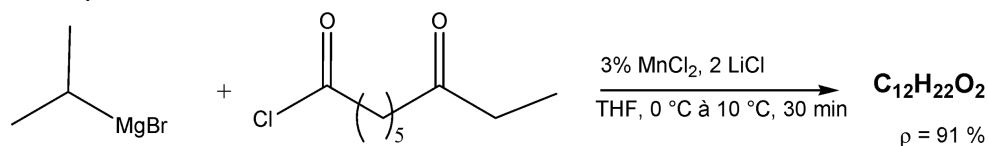
L'hydrolyse permet de détruire l'excès de chlorure d'acyle (et également les restes éventuels d'organomagnésien).

- F2.** Donner la formule topologique du produit que l'on aurait obtenu en l'absence du chlorure de manganèse.

En l'absence de chlorure de manganèse, à température ambiante, on risque d'avoir une double attaque de l'organomagnésien ce qui conduit à la formation d'un alcool tertiaire.



Deuxième exemple : bilan réactionnel



Le spectre RMN du proton du composé obtenu présente les signaux suivants :

- un doublet intégrant pour 6H à $\delta = 1,3$ ppm
- un septuplet intégrant pour 1H à $\delta = 2,2$ ppm
- un massif intégrant pour 10H à $\delta \approx 1,5$ ppm
- un quadrupelet intégrant pour 2H à $\delta = 2,3$ ppm
- un triplet intégrant pour 3H à $\delta = 1,2$ ppm

F3. Donner la représentation topologique de la molécule synthétisée. Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse.

$\delta = 2,2$ ppm (1H avec 6 voisins)

3H avec 2 voisins



$\delta = 1,3$ ppm (1 seul voisin) // massif (10H) // $\delta = 2,3$ ppm (2H avec 3 voisins)

F4. Quel est le rôle du chlorure de manganèse dans cette réaction ? Expliquer. Vous pourrez vous aider de l'ANNEXE 1.

Le chlorure de manganèse est un catalyseur pour transformer de manière chimiosélective les chlorures d'acyle en cétone. Il permet de réaliser une transformation rapide dans des conditions douces.

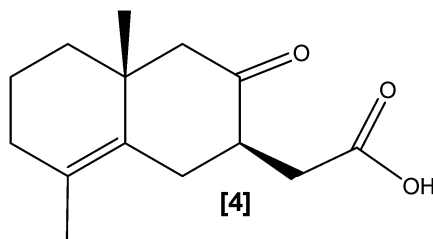
PARTIE G : L'OXYDATION PAR L'ELEMENT MANGANESE

Le dioxyde de manganèse, la pyrolusite (MnO₂), est connu depuis l'Antiquité pour « blanchir » les coulées de verre en oxydant les ions ferreux en ions ferriques. Ces propriétés oxydantes sont également couramment utilisées en chimie organique sur les fonctions alcools en particulier. L'oxydation de MnO₂ à l'air en présence de potasse suivie d'une électrolyse conduit à la formation de l'ion permanganate (MnO₄⁻), oxydant très puissant mais moins sélectif. Il va s'agir d'étudier leur rôle lors de la synthèse de l'alantolactone.

Synthèse de l'alantolactone

La molécule d'alantolactone est l'un des constituants d'une plante, l'élécampane, et fait partie de la famille des lactones (esters cycliques) sesquiterpéniques connues entre autres pour leurs propriétés anti-inflammatoires et pour leurs activités anticancéreuses. Le sujet présente la synthèse de l'alantolactone racémique mais seul l'un des énantiomères sera représenté lors des différentes étapes.

La synthèse est réalisée à partir du composé [4] dont la structure est fournie ci-dessous :



L'action du diazométhane, CH_2N_2 , transforme la fonction acide carboxylique en ester méthylique. Puis un traitement au tétrahydruroborate de sodium permet la formation d'une lactone (ester cyclique) [5].

G1. Donner les conditions opératoires permettant la synthèse d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.

Pour réaliser une estérification à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique, on se place dans les conditions de l'estérification de Fischer :

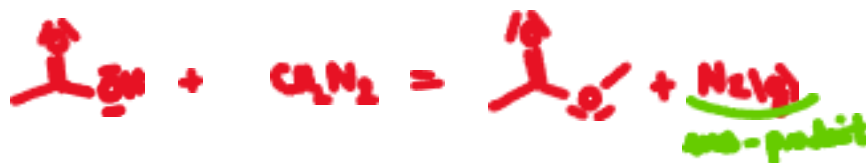
- Utilisation d'un catalyseur acide : l'APTS le plus souvent qui est un catalyseur acide organique solide.
- Montage de Dean-Stark pour éliminer le sous-produit l'eau (et le chauffage permet d'accélérer la vitesse de la réaction).
- Solvant : toluène qui est moins dense que l'eau afin d'assurer le bon fonctionnement du Dean-Stark.

G2. Donner une représentation de Lewis du diazométhane. Quel peut-être l'intérêt de l'utilisation du diazométhane au lieu de l'alcool ? Donner dans chacun des deux cas le sous-produit formé. On pourra s'aider de l'écriture de l'équation bilan.

Diazométhane :



Équation bilan :



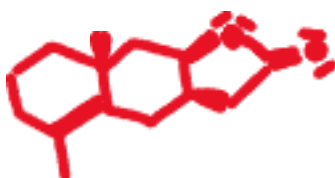
Le sous-produit formé est le diazote gazeux, qui s'échappe du milieu réactionnel ce qui déplace la transformation dans le sens direct (sans avoir besoin d'utiliser un montage particulier comme le Dean-Stark).

G3. Donner la formule topologique du composé obtenu après l'action du tétrahydruroborate de sodium. Sachant qu'il se produit une réaction de transestérification, quelle est la formule topologique du composé [5] ?

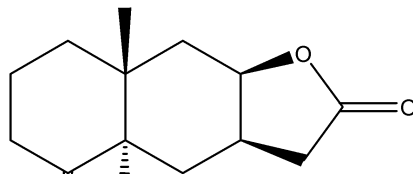
Le tétrahydruroborate de sodium permet de réduire la fonction cétone en fonction alcool :



Après la réaction de transestérification, on forme donc :



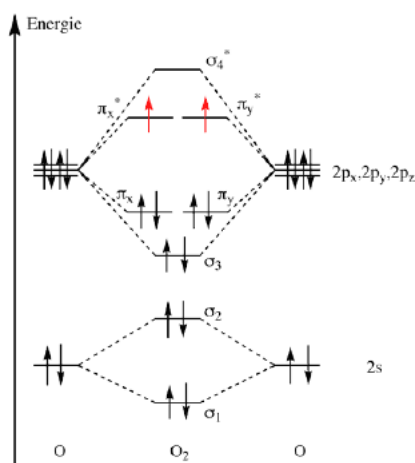
L'ester cyclique est ensuite soumis à une réaction de photo-oxygénation selon la procédure de Nickon et Bagli. Une fonction hydroperoxyde sur un centre asymétrique est ainsi créée sur le composé nommé **[6]** représentée ci-après. La photo-oxygénation met en jeu le dioxygène dans un état singulet. Il s'agit d'un état excité diamagnétique correspondant à un état où tous les électrons sont appariés.



G4. Construire en le justifiant le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène. Donner la configuration électronique correspondant à l'état fondamental. Proposer une répartition électronique possible dans les orbitales moléculaires correspondant à un état singulet excité en justifiant la réponse à l'aide des propriétés magnétiques.

Construction du diagramme d'OM du dioxygène :

- Prise en compte des OA contenant les électrons de valence de l'oxygène soit les orbitales 2s et 2p.
- On combine des OA ayant la même symétrie, en négligeant les interactions entre orbitales moléculaires trop éloignées en énergie (comme les OA 2s et 2p_z).



Configuration électronique à l'état fondamental :

$$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$$

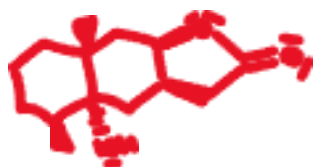
Configuration électronique à l'état singulet – avec tous les électrons appariés :

$$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^0$$

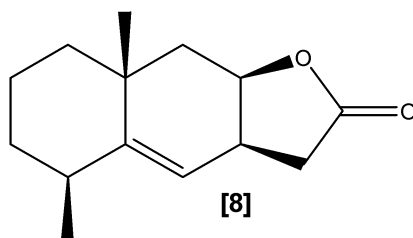
Le dihydrogène en présence de palladium transforme entre autre la fonction hydro-peroxyde en alcool tertiaire.

G5. Quelle autre fonction réagit ? Donner la formule topologique du composé **[7]**.

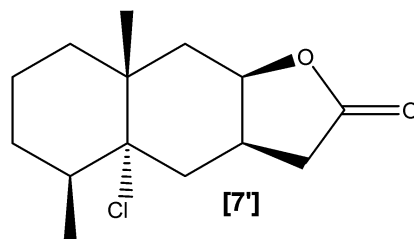
Avec ces conditions opératoires, on réalise également l'hydrogénation de la liaison C=C :



Le chlorure de thionyle, SOCl₂, en présence de pyridine à chaud, permet la synthèse de **[8]** représenté ci-dessous :



L'action du chlorure de thionyle est similaire à celle du chlorure d'hydrogène mais il permet une rétention de configuration au niveau du carbone électrophile. Il se forme le composé intermédiaire [7'], ci-après :

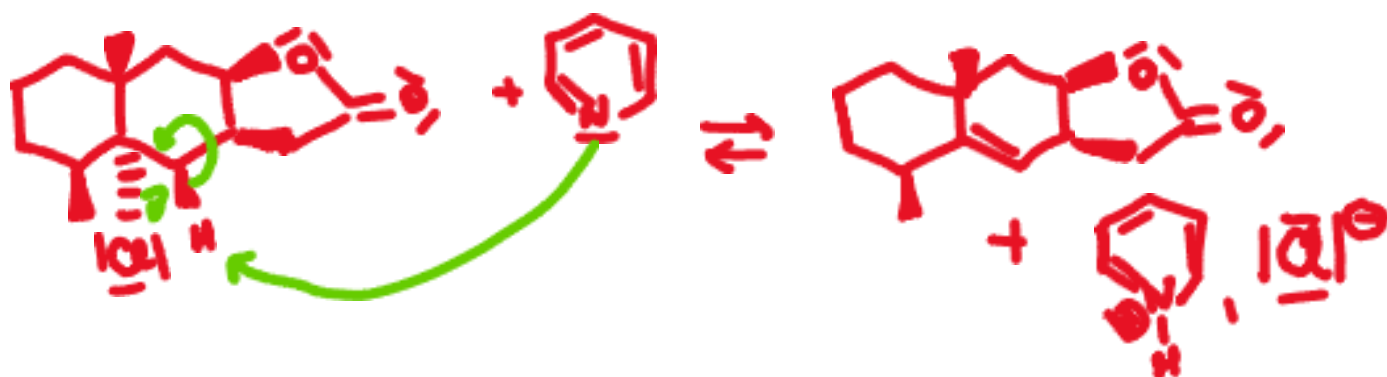


G6. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé [7'] en utilisant le chlorure d'hydrogène puis celle de la formation de [8]. La règle de Zaitsev est-elle vérifiée ?

Mécanisme [6] → [7'] à l'aide de HCl :



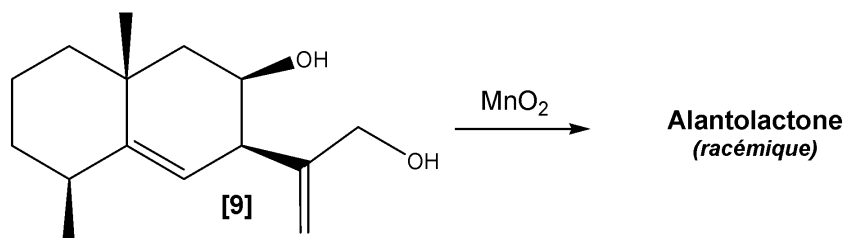
Mécanisme [7'] → [8] : Élimination d'ordre 2



La règle de Zaitsev n'est pas vérifiée ici : on ne forme pas l'alcène le plus substitué. Cela est dû aux deux cycles présents dans la molécule, il n'y a en réalité qu'un seul H en anti qui peut être arraché par la pyridine.

Remarque : l'explication détaillée n'est plus au programme.

Par des étapes non étudiées, la molécule [9] est synthétisée à partir de la molécule [8]. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous.



Le spectre IR montre seulement la disparition d'une bande large située autour de 3300 cm^{-1} et l'apparition d'une bande fine et intense à 1750 cm^{-1} .

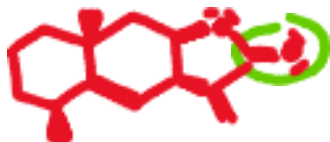
G7. Sachant que le dioxyde de manganèse va oxyder uniquement l'alcool primaire, donner la formule topologique du produit intermédiaire obtenu.

oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique



G8. Ce produit réagit ensuite de façon intramoléculaire pour donner l'alantolactone. Donner la formule topologique de l'alantolactone. Que signifie le terme « racémique » ? Expliquer les données spectroscopiques.

Apparition d'une bande d'élongation autour de 1700 cm^{-1}



La disparition de la bande autour de 3300 cm^{-1} montre que les liaisons O-H de la molécule ont disparu. Le composé est obtenu sous forme racémique c'est-à-dire en mélange équimolaire des deux énantiomères.

ANNEXE 1

(Actualité chimique - juin-juillet-août 2011 - n° 353-354)

Avant nos travaux, qui ont commencé en 1970, les dérivés organomanganeux n'avaient jamais été utilisés en synthèse organique. Les premières réactions que nous avons développées utilisaient ces composés en quantités stœchiométriques. Ainsi, nous avons tout d'abord montré que les composés organomanganeux sont sans doute les réactifs organométalliques réunissant le plus grand nombre de qualités pour la préparation de cétones à partir de chlorures d'acides carboxyliques (conditions douces, rendements élevés, étendue de la réaction...).

En 1992, nos études ont abouti à la première réaction d'acylation de composés organomagnésiens catalysée par des sels de manganèse. Ainsi, en présence de 3 % de chlorure de manganèse, les composés organomagnésiens sont acylés très rapidement et dans des conditions douces.

Des cétones très diverses sont ainsi obtenues avec de bons rendements :

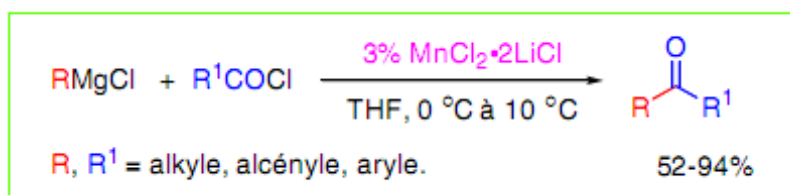


Figure 1

Cette réaction est très chimiosélective et permet d'accéder de façon très simple et efficace à de nombreuses cétones fonctionnalisées (figure 2).

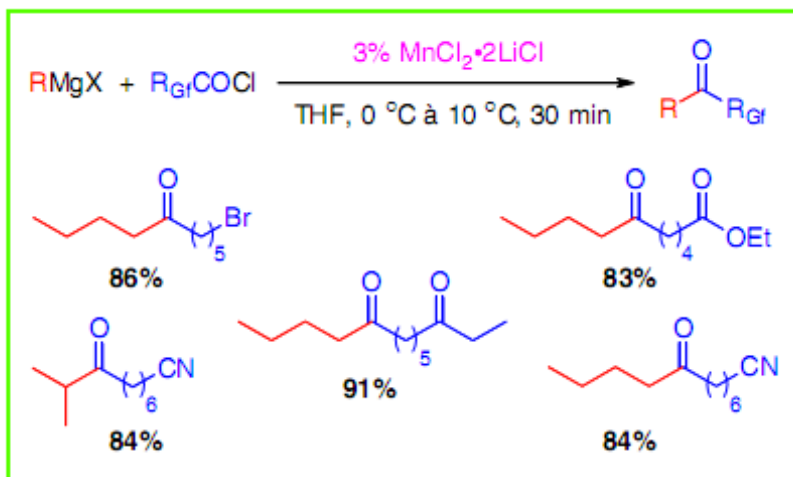


Figure 2 - Chimiosélectivité de l'acylation de composés organomagnésiens.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales

Numéros atomiques : $Z(\text{Mn}) = 25$; $Z(\text{O}) = 8$

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $M(\text{Mn}) : 54,9$; $M(\text{O}) : 16,0$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques :

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298K (en kJ.mol^{-1})	Entropie molaire standard absolue S° à 298K (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	- 285,8	69,9
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	-187,4	109,6
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	205

Capacités thermiques massiques à pression constante en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$:

$c_p (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) : 4,18$

$c_p (\text{MnO}_2 (\text{s})) : 0,75$

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation

C_{tet} : C tétraogonal

C_{tri} : C trigonal $>\text{C}=\text{}$

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F ; large
$C_{\text{tet}}\text{-H}$	Élongation	2850-2990	F
$\text{C}=\text{O}$ ester	Élongation	1735-1750	F
$\text{C}=\text{O}$ aldéhyde-cétone	Élongation	1700-1740	F
$\text{C}=\text{C}$	Élongation	1620-1690	m

Spectroscopie de RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)**

en α ou en β de groupes caractéristiques.

(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ -R	0,8-1,6	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-R	2,1-2,6	R-CHO	9,9

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.