

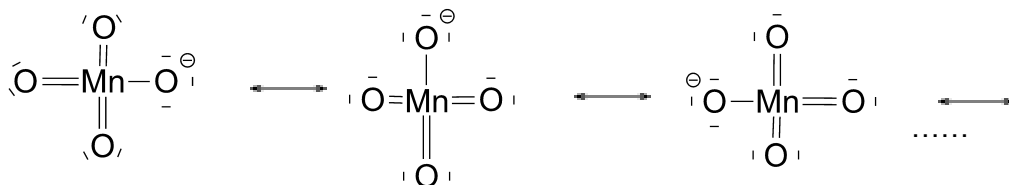
## Première partie : Utilisation de l'élément manganèse en chimie générale

**A1.** Mn ( $Z = 25$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

**A2.** Mn appartient à la première série des métaux de transition .

**A3.** Tout nombre d'oxydation compris entre 0 et +VII est possible. Les plus stables (correspondant à des sous-couches pleines ou à demi remplies) sont 0, +II et +VII.

**A4.**  $\text{MnO}_4^-$  :  $7 + (4 \cdot 6) + 1 = 32$  électrons de valence



Selon la méthode VSEPR la structure est en  $\text{AX}_4\text{E}_0$  : l'ion est tétraédrique (tétraèdre régulier).

**B1.**  $\lambda = 520 \text{ nm}$  correspond au maximum du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  : c'est pour cette longueur d'onde que la méthode est la plus sensible et la plus précise ( $dA/d\lambda = 0$ ).

**B2.** Faire le blanc : l'absorbance étant une grandeur additive, on fixe  $A = 0$  pour une cuve contenant le solvant et éventuellement d'autres espèces, à l'exception de celle dont on veut mesurer la concentration.

**B3.** On prélève 20,00 mL de la solution mère avec une **pipette jaugée** (burette graduée de 25 mL acceptable), et on étend à 100,00 mL dans une **fiolle jaugée** avec de l'eau distillée.

**B4.** Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon LC$  ( $\epsilon$  = coefficient d'absorption molaire,  $L$  = longueur de la cuve,  $C$  = concentration molaire de l'espèce qui absorbe)

Cette loi est vérifiée si la solution est diluée, limpide et si la lumière est monochromatique.

**B5.** La mesure de l'absorbance nécessite une solution limpide.

*Remarque : il y a deux filtrations dans le protocole : laquelle doit-on justifier ?*

**B6.**  $A_s = 0,151 \Rightarrow C_s = 0,712 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

*Remarque :  $C$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  dans l'encadré, en  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  sur le graphe*

La masse de manganèse contenue dans l'échantillon est :

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{Mn}} = n_{\text{MnO}_4^-} \cdot M_{\text{Mn}} = C_s \cdot V_s \cdot M_{\text{Mn}} = 7,82 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

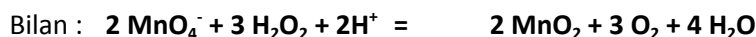
soit une teneur de 0,05% en masse dans le ciment (conforme aux valeurs annoncées).



**C2.** La réaction consomme des  $H^+$ . Si on n'acidifie pas, on risque de former  $MnO_2$ .

D'après les données (*et pas les annexes*),  $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\circ(Cl_2/Cl^-)$  : on ne peut utiliser l'acide chlorhydrique pour acidifier car  $MnO_4^-$  peut oxyder  $Cl^-$ .

**C3.** Si le réducteur est en défaut,  $MnO_4^-$  peut être réduit en  $MnO_2$  (nombre d'oxydation de Mn = +IV, intermédiaire entre +VII et +II) ;



ou rétrodismutation de  $MnO_4^-$  et  $Mn^{2+}$  :



**C4.** Persistance de la coloration rose.

**C5.** A l'équivalence :  $n(e^- \text{ cédés par le réducteur}) = n(e^- \text{ captés par l'oxydant})$

$$2 n(H_2O_2) = 5 n(MnO_4^-)$$

$$2 C_0 V_0 = 5 C V_E$$

$$C_{com} = 10 C_0 = \frac{25 C V_E}{V_0} = 0,899 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\frac{U(C_{com})}{C_{com}} = \sqrt{\left(\frac{U(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2} = 1,42 \cdot 10^{-2}$$

$$U(C_{com}) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{D'où : } C_{com} = 0,899 \pm 0,013 \text{ mol.L}^{-1}$$

*Remarque : le facteur 10 de dilution semble être pris comme une valeur exacte alors que les incertitudes relatives sur le volume prélevé et le volume total (respectivement pipette jaugée de 10 mL et fiole jaugée de 100 mL) sont du même ordre de grandeur que l'incertitude relative sur  $V_0$ .*

**D1.** Le calorimètre étant une enceinte adiabatique et le mélange se faisant à pression constante, la transformation est isenthalpique :  $\Delta H = 0 = (m_1 c_{p(H_2O)liq} + C_{cal})(T_3 - T_1) + m_2 c_{p(H_2O)liq}(T_3 - T_2)$

$$C_{cal} = \frac{m_2 c_{p(H_2O)liq}(T_2 - T_3)}{T_3 - T_1} - m_1 c_{p(H_2O)liq} = 167 \text{ J.K}^{-1}$$

**D2.** On a toujours une transformation isenthalpique ; compte tenu des approximations proposées, on a :

$$\Delta H = 0 = \xi \Delta_f H^\circ + (m_{liq} c_{p(H_2O)liq} + m_{MnO_2} c_{p(MnO_2)} + C_{cal})(T_f - T_i)$$

$$\text{avec } \xi = n(H_2O_2) = CV = 4,775 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad m_{liq} = \rho V = 500,0 \text{ g}$$

$$\Delta_f H^\circ = -99,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{D3. } \Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(O_2) - \Delta_f H^\circ(H_2O_2) = -98,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Accord à 1,5\% près.}$$

$$\text{D4. } \Delta_f S^\circ = S^\circ(H_2O) + \frac{1}{2} S^\circ(O_2) - S^\circ(H_2O_2) = 62,8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_f S^\circ > 0$ , en accord avec l'accroissement du désordre lié à l'augmentation de la quantité de matière gazeuse.

**D5.**  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -117 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**D6.**  $K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 3,4 \cdot 10^{20}$

La réaction est quantitative.

**E1.** Hypothèse : réaction d'ordre 1

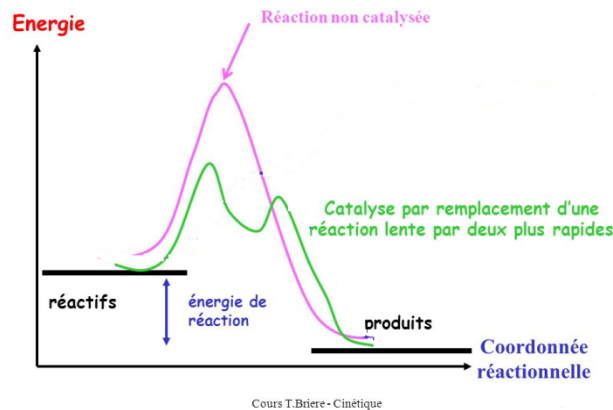
$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \Rightarrow \ln[H_2O_2] = -kt + \ln[H_2O_2]_0$$

On trace  $\ln[H_2O_2] = f(t)$  : on obtient une droite ( $r = 0,9999987$  par régression linéaire) de pente  $p = -0,464 \text{ h}^{-1}$ . La réaction est d'ordre 1.

**E2.**  $k = 0,464 \text{ h}^{-1}$

Temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \ln 2 / k = 1,49 \text{ h}$

**E3.** Le catalyseur accélère la réaction mais n'apparaît pas dans le bilan. Le catalyseur remplace une étape de forte énergie d'activation par plusieurs étapes de plus faible énergie d'activation. Il est consommé dans une étape et régénéré dans une autre.



**E4.** Relation d'Arrhénius :  $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$

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

**E5.**  $\frac{k_{cat}(T_1)}{k_{cat}(T_2)} = \exp\left(\frac{E_{A3}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

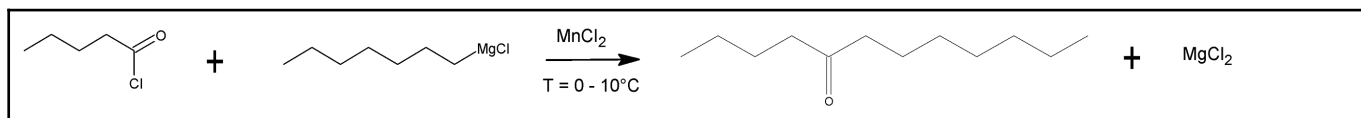
$$E_{A3} = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{cat}(T_1)}{k_{cat}(T_2)} = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$E_{A3} < E_{A2}$  : la réaction est plus rapide à  $pH_3$  donc  $pH_3 > pH_2$ .



## Partie F : La sélectivité grâce à l'élément manganèse

F1. Equation de réaction :

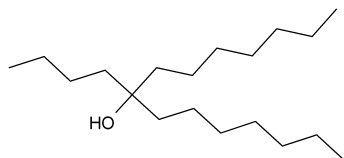


Il se forme  $n = 40 \times 0,87 = 35$  mmol de cétone.

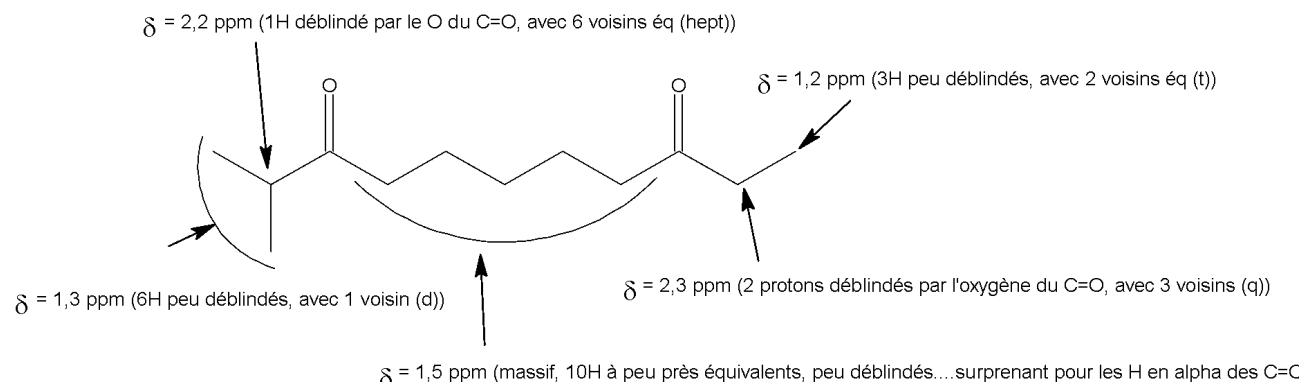
L'hydrolyse permet de détruire l'excès de chlorure de pentanoyle.

F2. Montage classique de distillation fractionnée.

F3. On aurait eu une double attaque de l'organomagnésien donnant, après hydrolyse, l'alcool tertiaire suivant :



F4.



F5. D'après l'annexe 1, le chlorure de manganèse est un catalyseur qui permet une réaction chimiosélective (la cétone n'est pas attaquée), rapide, et dans des conditions douces.

F6.

|                            | n.o (Mn) |
|----------------------------|----------|
| $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ | + II     |
| Composé 4                  | + II     |
| Composé 7                  | +IV      |

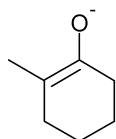
L'étape 4  $\square$  7 est une complexation ou addition oxydante de  $\text{O}_2$ .

L'étape 7  $\square$  10 est élimination réductrice de 10.

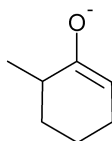
**F7.** 3-4-5 sont en équilibre et l'oxydation est renversable (non noté sur le schéma, dommage) du coup la proportion de 9-10-11 dépend de la vitesse de l'élimination réductrice pondérée par les proportions de 3-4-5. L'ordre de stabilité des liaisons est  $C_{AX3}-M > C_{AX2}-M$  donc  $3 > 4 > 5$ . L'élimination réductrice de 6 vers 9 est cinétiquement limitée par les effets stériques de l'aromatique, la concentration de 5 est faible de par l'instabilité de la liaison  $C_{AX2}-M$ .

**F8.** Dans les deux expériences, menées à très basse température avec une base encombrée, le produit cinétique est bien favorisé. La présence d'ions manganèse favorise encore plus le produit cinétique.

**F9.**



Enolate thermodynamique  
(liaison C=C plus substituée)



Enolate cinétique  
(H acide plus dégagé)

L'ion manganèse empêche l'isomérisation de l'énolate cinétique en énolate thermodynamique. De plus le diisopropylamidure de manganèse est une base moins forte et encore plus encombrée que le LDA.

### Partie G : L'oxydation par l'élément manganèse

**G1.** Cette question est très déstabilisante... l'auteur du sujet a dû mal interpréter la référence suivante erronée (même si l'ester de Hagemann est noté) :

<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/syntheses/alantolactone-marshall.htm>

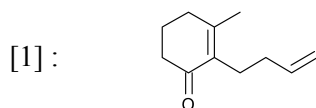
La vraie publication de James A Marshall et Noal Cohen (JACS **1965**, 87, 2773-2774) précise que l'alkylation se fait sur l'ester de Hagemann et non sur l'énone du sujet :

*"Alkylation of Hagemann's ester with 4-bromobutene5 using sodium hydride in refluxing toluene followed by saponification and thermal decarboxylation of the resulting keto acid afforded unsaturated ketone"*

L'auteur attendait sans-doute une réaction acide-base sur le H éthylénique de l'énone suivie d'une  $SN_2$ ...

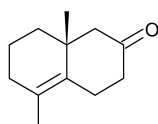
Nous ne développerons donc pas ce mécanisme peu raisonnable.

La molécule attendue est donc :



**G2.** Fonctions présentes dans le composé [2] : ester et une insaturation de type « alcène ».

Molécule [3] :



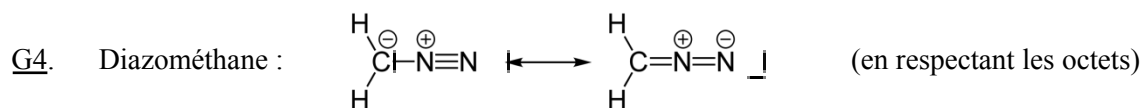
La potasse saponifie la fonction ester : mécanisme classique.

Le permanganate de potassium oxyde la fonction alcool secondaire obtenue en fonction cétone.

**G3.** A priori, la pyrrolidine, amine secondaire, forme une énamine avec une cétone, mais cela ne semble pas être la réponse attendue !!!

Réponse attendue ( ? ) :

- La pyrrolidine (pKa = 11,3) déprotone le composé [3] en alpha du carbonyle (activation en énolate).
- L'anion énolate réalise une SN<sub>2</sub> (et pas une AN comme le suggère le sujet) sur l'ester bromé (encombrement faible du carbone fonctionnel bromé ; pas de SN<sub>1</sub> car le carbocation serait très instable).



Conditions expérimentales de l'estérification : cours classique.

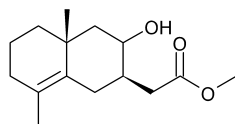
L'utilisation du diazométhane produit du diazote gazeux qui est très stable et qui déplace la réaction en s'éliminant du milieu réactionnel. Alors que l'estérification produit de l'eau qui hydrolyse l'ester formé (équilibre).

Equation de réaction avec le diazométhane :  $\text{R-COOH} + \text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{RCOOCH}_3 + \text{N}_{2(\text{g})}$

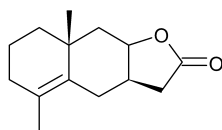
Equation de réaction avec l'alcool :  $\text{R-COOH} + \text{R}'\text{-OH} = \text{R-COOR}' + \text{H}_2\text{O}$

G5. Le tétrahydruroborate de sodium réduit la cétone en alcool secondaire.

Le composé obtenu est alors :



Après transestérification, on obtient [5] :



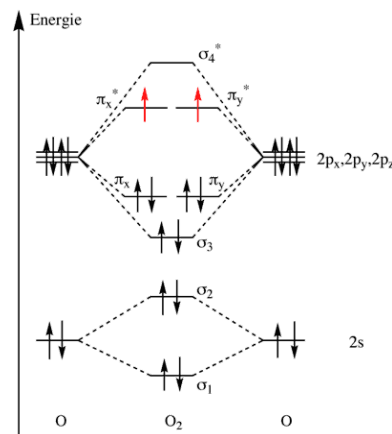
G6. Diagramme des OM de O<sub>2</sub> (Oz axe internucléaire) :

- Seule prise en compte des OM de valence de l'atome d'oxygène.
- On combine les OM de même énergie et même symétrie.
- 2\*6 = 12 électrons de valence à placer (selon les règles suivantes : énergie croissante, Hund, Pauli).

La configuration électronique dans l'état fondamental est :  $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

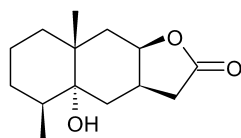
$\pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$  (paramagnétique : deux électrons célibataires)

L'état singulet correspond à la configuration suivante :  $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*0}$  (diamagnétique : tous les électrons sont appariés)



G7. La double liaison C=C est également hydrogénée.

Le composé [7] est :

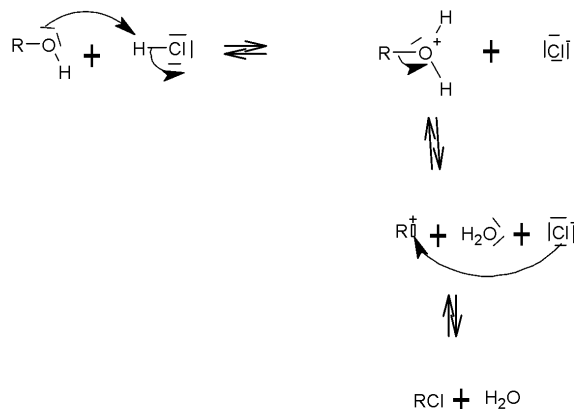


G8. Cette question n'est pas claire ...

- Réaction [7] □ [7']

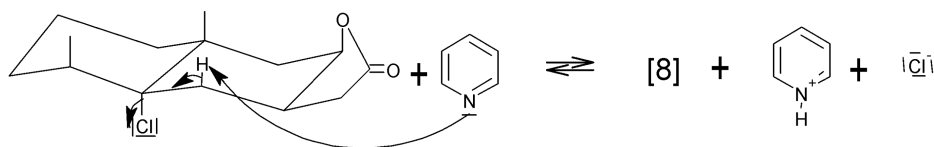
On a d'abord une réaction acide-base puis une  $S_N1$ .

Avec des formules génériques : ROH représente [7] et R-Cl représente [7'].



- Réaction [7'] □ [8]

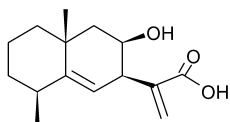
On a une élimination bimoléculaire  $E_2$  antipériplanaire (ordre 2) :



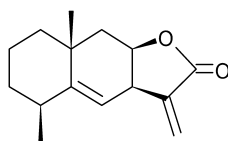
Il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène en anti de l'atome de chlore ce qui impose la régiosélectivité observée. La règle de Zaitsev n'est pas vérifiée.

G9. Le dioxyde de manganèse est sélectif de l'alcool allylique. Une lactone se forme ensuite par transestérification, l'oxydation de l'alcool semble donc poussée jusqu'à l'acide.

Produit intermédiaire :



Alantolactone :



Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

Spectroscopie IR :

La bande large située autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  indique que les liaisons O-H ont disparu.

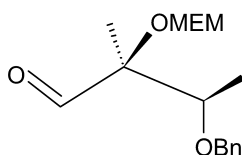
La bande fine et intense à  $1750\text{ cm}^{-1}$  signe la présence de la liaison C=O de la lactone.

G10. Il s'agit d'une addition SYN.

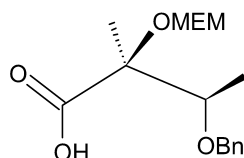
On obtient deux diastéréoisomères :



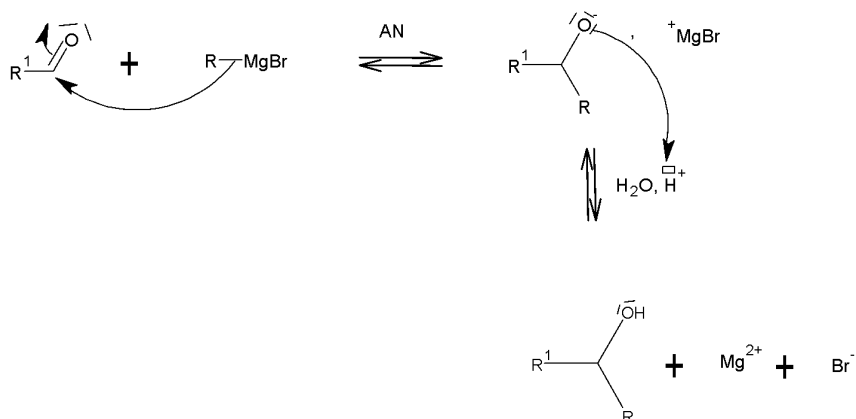
G11. Produit principal obtenu :



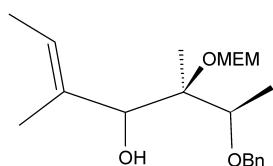
Avec le permanganate concentré et chaud, l'oxydation aurait été poussée jusqu'à l'acide carboxylique (hors programme) :



G12. Mécanisme :

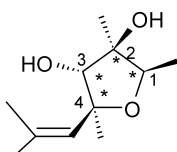


Composé [11] :



L'action du periodate de sodium conduirait à la rupture oxydante des deux diols, donc coupure de deux liaisons C-C.

G13. Citréoviral :



Seule la fonction alcool allylique est oxydée en aldéhyde, en effet :

- Les quatre atomes de carbone asymétriques sont toujours présents.
- La bande large autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  révèle la vibration d'élongation des deux liaisons O-H des alcools secondaire et tertiaire.
- La bande fine et intense à  $1705\text{ cm}^{-1}$  révèle la vibration d'élongation d'une liaison C=O ; le signal RMN à  $\delta = 9,9$  ppm est typique de la résonance d'un H aldéhydique ; Ces deux informations indiquent l'apparition d'une fonction aldéhyde.

En justifiant avec les classements Cahn-Ingold-Prelog, on montre que les atomes de carbone numérotés 1,2,3 ont une configuration R et l'atome de carbone 4 une configuration S.

G14. L'oxydation de l'alcool allylique du composé [9] se poursuit jusqu'à l'acide, ceci étant favorisé par l'estérification de cet acide en lactone.

En revanche, dans le composé [12], la configuration de la molécule au niveau de la double liaison C=C ne permet pas la lactonisation ; l'oxydation se limite à l'aldéhyde, elle n'est pas poussée jusqu'à l'acide.