

SESSION 2015

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

L'aluminium et ses dérivés : de la métallurgie aux applications

L'aluminium est incontestablement un métal d'exception qui a connu un essor extraordinaire au cours du XX^e siècle du fait de ses nombreuses caractéristiques très attractives. Il s'agit d'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre (8 %) ; la métallurgie de l'aluminium est un secteur industriel très important puisque ce métal est le plus utilisé après le fer, avec une production annuelle de plus de 40 millions de tonnes. Le champ d'applications de l'aluminium et de ses dérivés est extrêmement large : ils sont utilisés dans les transports, l'industrie électrique, le bâtiment, les ustensiles ménagers, les emballages mais également dans les produits cosmétiques et médicaments ou encore en chimie organique en tant que catalyseur ou support solide.

Comparé à des métaux comme le cuivre ou l'or connus depuis l'Antiquité, l'aluminium est un métal considéré comme « jeune » puisque sa découverte date de la première moitié du XIX^e siècle. A l'état natif l'aluminium est présent sous forme d'oxydes et c'est le chimiste allemand Friedrich Wöhler qui met au point un procédé chimique permettant la production du premier lingot d'aluminium en 1827. C'est ensuite en 1886 que le procédé industriel, basé sur l'attaque alcaline de la bauxite suivie de l'électrolyse ignée de l'alumine, est mis au point.

D'un point de vue économique et environnemental, l'aluminium présente également l'avantage de pouvoir être recyclé presque indéfiniment grâce au processus dit de deuxième fusion. Ainsi les trois quarts de l'aluminium produit jusqu'à présent sont toujours en utilisation. Cependant, du fait de l'omniprésence de l'aluminium et de ses dérivés dans les produits du quotidien, les possibles risques sanitaires associés sont de plus en plus souvent discutés.

Ce sujet traite de l'élément aluminium et de ses dérivés, de la production industrielle du métal aluminium puis de l'élaboration d'alliages et enfin de quelques utilisations possibles de ces composés en chimie organique.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.

Données et documents:

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à $T = 298 \text{ K}$ et à pression atmosphérique.

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

Charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

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

Numéro atomique : $Z(\text{Al}) = 13$

Masse molaire : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante globale de formation du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\beta_4 = 10^{34}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

Couple redox	Al ³⁺ /Al	Cu ²⁺ /Cu	Ni ²⁺ /Ni	Zn ²⁺ /Zn	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O
E° / V	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	0,00	1,23

Valeurs de surtension cathodique η_c (i = 0 A) pour le couple H⁺/H₂ sur différentes électrodes :

Métal	Al(s)	Cu(s)	Ni(s)	Zn(s)
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

Caractéristiques de différents métaux et de l'alumine Al₂O₃ :

	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	acier	Cu(s)	Ag(s)	Pb(s)
Masse volumique / g.cm ⁻³	2,7	3,4	7,8	8,9	10,5	11,4
Résistivité électrique / nΩ.m	27	10 ²¹	170	17	16	207
Module d'élasticité / GPa	67	350	210	124	83	18
Conductivité thermique / W.m ⁻¹ .K ⁻¹	237	35	30	400	429	35
T _{fus} / K	933	2318	1700	1356	1234	600

Données thermodynamiques de quelques composés :

	$\Delta_f H^\circ$ / kJ.mol ⁻¹	S° / J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$\Delta_{fus} H^\circ$ / kJ.mol ⁻¹
Al(s)		28,3	10,9
Al ₂ O ₃ (s)	-1675,7	50,9	108,8
O ₂ (g)		205,1	

Depuis le milieu des années 90, les transports (aéronautique, automobile, naval) constituent le premier marché pour l'aluminium dans le monde occidental, devant l'emballage (boîtier boisson et alimentaire, feuille mince, etc.), le bâtiment et les autres domaines (mécanique, électronique, etc.). L'aluminium sous forme de barre ou de tubes s'est également imposé, devant l'argent et le cuivre, dans de nombreuses applications électriques telles que les lignes de transport d'électricité et les câbles industriels. Le développement des alliages d'aluminium corroyés (par laminage, filage ou forgeage) ou moulés dans les applications structurales est dû à leur rapport favorable entre résistance mécanique et densité relative, ainsi qu'à leur bonne aptitude à la mise en œuvre mécanique (formage, usinage, soudage) et au recyclage. Par ailleurs, en plus de son utilisation pour préparer de l'aluminium, l'alumine est une des céramiques les plus répandues du fait de son large éventail de propriétés du très bon compromis coût / performance associé.

Document 1. Principales applications industrielles de l'alumine, l'aluminium de ses alliages. (d'après l'actualité chimique – mars 2002 et Techniques de l'Ingénieur, 2005, référence M4661)

La première étape de l'élaboration industrielle de l'aluminium consiste en l'extraction d'alumine (Al₂O₃) à partir de la bauxite naturelle, composée d'oxyde d'aluminium hydraté (40-60 %) mélangé entre autre à de l'oxyde de fer (III) (10-20 %). Ce procédé industriel, mis au point par Karl Joseph Bayer en 1887 et toujours exploité aujourd'hui, se détaille de la façon suivante. Après broyage, le minerai de bauxite est mis en suspension dans une solution de soude concentrée, à chaud et sous pression. Après refroidissement, le mélange

est filtré pour éliminer un résidu solide de couleur rouille. Le filtrat peut ensuite être acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré pour conduire à la formation d'un précipité blanc qui est alors récupéré par filtration. Ce solide est alors calciné (chauffage à plus de 1200 °C) pour obtenir l'alumine. Industriellement, la précipitation du solide blanc est en fait provoquée par dilution du filtrat.

Document 2. Procédé Bayer d'extraction de l'alumine à partir de la bauxite. (d'après l'actualité chimique – mai 2013 – n°374)

L'aluminium de première fusion est produit industriellement par le procédé Hall Héroult inventé en 1886. Ce procédé consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, matériaux constituant les électrodes, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ ($T_{fus} = 1284 \text{ K}$) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de CO_2 est observé lors de cette réaction. L'aluminium de deuxième fusion est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion.

Document 3. Production d'aluminium par électrolyse de l'alumine selon le procédé Hall Héroult (d'après Techniques de l'Ingénieur, 1992, référence M2340)

Première partie. Métallurgie de l'aluminium

A.1 Propriétés de l'aluminium

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental.
2. Indiquer quel est le nombre d'oxydation le plus courant de l'aluminium. Aucun calcul n'est attendu pour justifier cette réponse.

L'aluminium métal $\text{Al}(s)$ cristallise selon une structure cubique à faces centrées, cfc, d'arête de longueur $a = 0,405 \text{ nm}$.

3. Représenter la maille conventionnelle cfc et indiquer la coordinence de l'atome d'aluminium dans une telle structure.
4. Calculer la valeur du diamètre atomique de l'aluminium.
5. Déterminer la valeur de la masse volumique de $\text{Al}(s)$ à partir de ses paramètres cristallins. Comparer à la valeur expérimentale.
6. Comparer la masse volumique de l'aluminium métallique $\text{Al}(s)$ avec celle d'autres métaux. Indiquer alors quelle est l'une des propriétés les plus appréciées du métal aluminium et citer un domaine d'applications qui en découle à l'aide des informations contenues dans les documents du début de l'énoncé.

7. Les documents proposés en début d'énoncé soulignent l'importance de l'aluminium pour de nombreuses applications électriques et celle de l'alumine, à l'inverse, dans le domaine des céramiques. Commenter ces constats en comparant les propriétés des différents matériaux.

8. De même, on retrouve l'utilisation de l'aluminium pour l'élaboration d'ustensiles de cuisine. Expliquer pourquoi l'aluminium est un métal de choix pour ce type d'applications en comparant les propriétés des différents métaux.

A.2 De la bauxite à l'alumine

La Figure 1 représente la superposition des tracés des diagrammes potentiel-pH (E-pH) des éléments aluminium et fer en solution aqueuse pour une concentration totale atomique maximale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces chimiques envisagées pour l'élément aluminium sont : Al(OH)_3 , Al^{3+} , Al , $[\text{Al(OH)}_4]^-$. Les espèces chimiques envisagées pour l'élément fer sont : Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe .

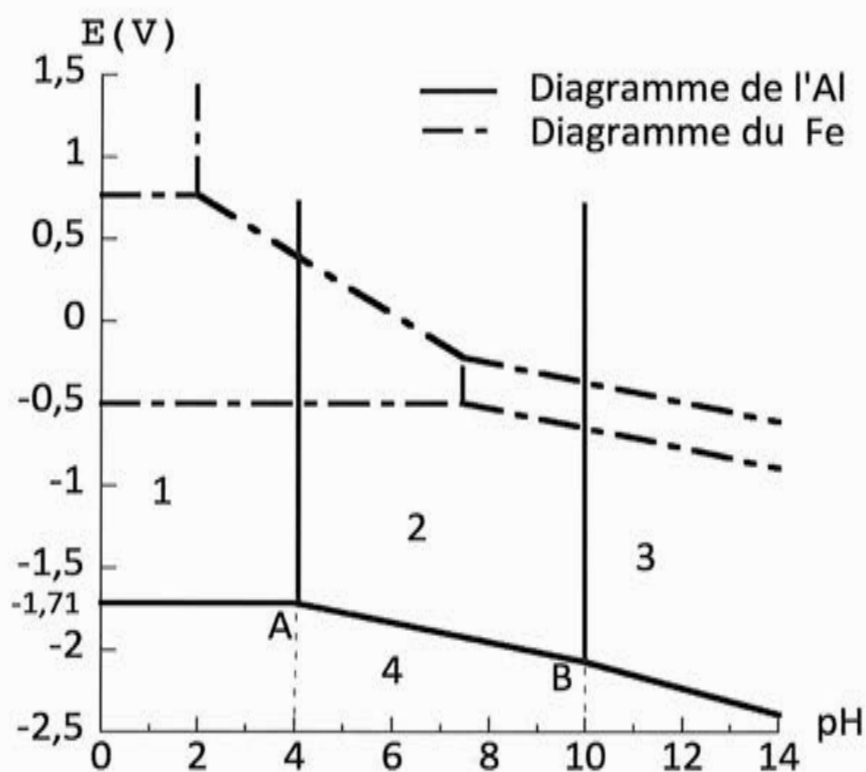


Figure 1. Diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et fer en solution aqueuse.

On s'intéresse dans un premier temps à l'étude du diagramme E-pH de l'aluminium.

9. Donner la définition d'une espèce amphotère acido-basique. Montrer que l'hydroxyde d'aluminium répond à cette définition en écrivant les équations des réactions correspondantes.

10. Attribuer les espèces chimiques à chacun des quatre domaines numérotés de 1 à 4. Préciser dans chaque cas si ce sont des domaines de prédominance ou d'existence.

11. Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de Al(OH)_3 à 25 °C grâce à la Figure 1.
12. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe $[\text{Al(OH)}_4]^-$ dont la constante d'équilibre est β_4 .
13. Retrouver, par le calcul, la valeur du pH limite entre les domaines numérotés 2 et 3.
14. Donner la valeur des pentes des trois frontières 1/4, 2/4 et 3/4.
15. Déterminer la valeur du potentiel standard d'oxydo-réduction à $\text{pH} = 0$ du couple $\text{Al(OH)}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})$.

Les questions 16 à 22 se réfèrent aux documents présentés au début de l'énoncé.

16. Expliquer l'intérêt de broyer le minerai avant de l'introduire dans la solution de soude. Expliquer également pourquoi industriellement l'attaque basique de la bauxite est réalisée à haute température.
17. En hydrométallurgie, indiquer comment se nomme l'étape de mise en présence du minerai avec la solution aqueuse basique.
18. Préciser la nature chimique du résidu solide de couleur rouille et les espèces chimiques contenues dans le filtrat correspondant.
19. Indiquer quels sont les rôles de cette étape de mise en suspension de la bauxite en milieu alcalin. À partir des diagrammes représentés Figure 1, donner la gamme de pH dans laquelle il est nécessaire de se placer pour que cette étape soit efficace.
20. Indiquer la nature chimique du précipité blanc obtenu après acidification du filtrat. Expliquer en quoi il est important de contrôler le pH lors de cette étape et préciser la gamme de pH dans laquelle il faut se situer à partir des données de la Figure 1.
21. Écrire l'équation de la réaction de calcination du solide blanc.
22. En considérant l'équation de réaction suivante :

$$2 [\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{aq}) + n \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (7+n)\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq})$$
 Expliquer qualitativement comment la dilution du filtrat permet d'induire la précipitation.

A.3 De l'alumine à l'aluminium

23. Sauf données contraires, on considérera les couples d'oxydo-réduction comme rapides sur les électrodes envisagées. On travaille à $\text{pH} = 0$.

Rappeler la définition d'un système rapide sur une électrode donnée. Donner l'allure des courbes courant-potentiel $i = f(E/ESH)$ pour les couples $(\text{M}^{n+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$ sur le métal $\text{M}(\text{s})$ pour les systèmes $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ ainsi que l'allure des courbes courant cathodique-potentiel du couple H^+/H_2 sur les quatre métaux précédents.

24. À partir des courbes $i = f(E/ESH)$, expliquer pourquoi il n'est pas possible de réaliser l'électrodéposition d'aluminium métal $Al(s)$ à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques correspondants, alors que cela est tout à fait faisable pour $Cu(s)$, $Ni(s)$ et même $Zn(s)$.

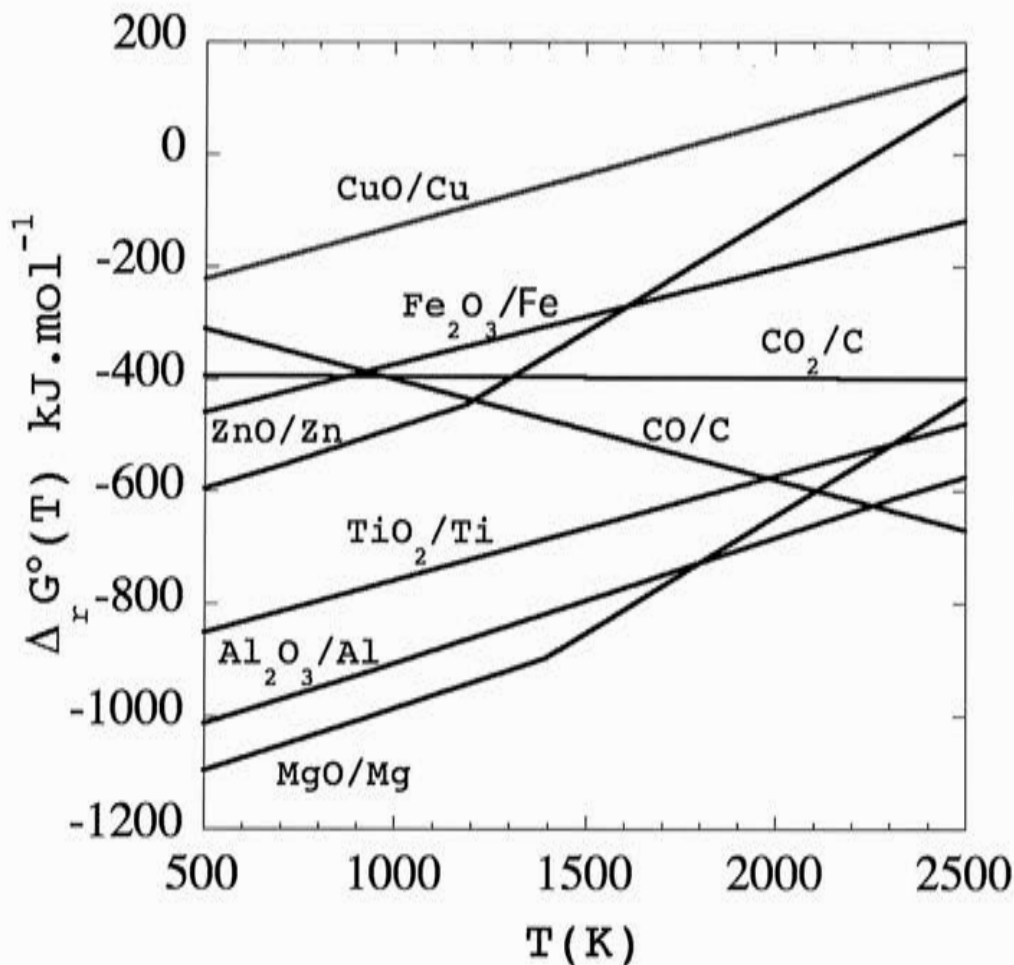


Figure 2. Diagramme d'Ellingham pour quelques couples oxyde/métal, CO_2/C et CO/C . Les équations de réactions correspondantes sont écrites avec $\nu(\text{O}_2) = -1$.

25. Dans le diagramme d'Ellingham représenté Figure 2, de légères ruptures de pente sont observées pour le couple de l'aluminium à 933 K et 2318 K. Expliquer à quoi cela est dû.

26. Établir les équations des droites d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ = f(T)$, pour les couples $\text{Al}_2\text{O}_3(s)/\text{Al}(s)$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(s)/\text{Al}(l)$ dans l'intervalle de température compris entre 500 K et 2318 K en précisant les approximations faites.

27. Contrairement à l'élaboration d'autres métaux, l'obtention d'aluminium métallique en réduisant directement de l'alumine par un métal n'est pas rentable économiquement. Proposer une explication en utilisant la Figure 2.

28. En revanche, il est possible de produire du fer métallique Fe(s) par réaction entre Al(s) en poudre et de l'oxyde de fer (III). L'une des utilisations les plus courantes de ce procédé d'aluminothermie est le soudage des rails de chemin de fer. Écrire l'équation modélisant cette transformation. À partir de la Figure 2, estimer la valeur de l'enthalpie libre standard associée à cette réaction à 1500 K. Commenter la faisabilité thermodynamique en raisonnant avec l'affinité chimique.

29. Un autre procédé classiquement utilisé dans l'industrie pour l'élaboration des métaux est la réduction des oxydes métalliques par des réducteurs contenant du carbone (charbon de bois, houille, coke...). Écrire l'équation de la réaction entre $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{C}(\text{s})$. À partir de la Figure 2, déterminer le domaine de température pour lequel ce procédé peut être mis en œuvre dans le cas de l'aluminium. Commenter la faisabilité industrielle.

Les questions **30** à **37** se réfèrent aux documents présentés au début de l'énoncé.

30. Indiquer la composition physico-chimique du mélange alumine/cryolithe. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.

31. Donner la structure de Lewis de AlF_3 et sa géométrie prévue par la théorie VSEPR puis préciser le type de réactivité attendue pour ce composé.

32. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants.

33. Rappeler la définition d'une électrolyse. En considérant que, dans le sel fondu, l'aluminium est sous forme d'ions, écrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant et en précisant leur polarité. Commenter alors la durée de vie des électrodes.

34. Indiquer où se retrouve l'aluminium produit et proposer une solution technique pour le récupérer en cours de procédé.

35. Calculer le rendement faradique de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.

36. Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.

37. Un accident grave est survenu le 4 octobre 2010 à l'usine de bauxite-aluminium d'Ajka (Hongrie). Suite à la rupture d'un réservoir de stockage de déchets industriels, près d'un million de mètres cubes de boue rouge se sont déversés dans les rivières et sur les villages avoisinants. Indiquer la composition de cette boue rouge et les problèmes environnementaux associés.

Deuxième partie. Les alliages d'aluminium

Les alliages ont été développés pour améliorer et modifier certaines propriétés du métal de base. L'aluminium métal peut s'allier à différents composés, tels que le cuivre Cu(s) par exemple. Le système aluminium - cuivre (famille 2000) a été l'un des premiers exploités industriellement au début du XX^e siècle et donne lieu à de nombreuses applications en aéronautique et en mécanique. L'addition de cuivre Cu(s) à Al(s) a pour principal effet d'accroître les propriétés mécaniques et en particulier la dureté.

On désire construire le diagramme isobare solide-liquide du système binaire aluminium - cuivre pour des fractions molaires en cuivre x_{Cu} comprises entre 0 et 0,33. À l'état solide, le cuivre est légèrement soluble dans l'aluminium ce qui conduit à la formation d'une solution solide notée α . Cette solubilité évolue de la façon suivante en fonction de la température :

Température / °C	Solubilité du cuivre (en % de la fraction molaire en cuivre)
640	0,6
600	1,4
550	2,4
547	2,5
500	1,8
477	1,5
352	0,3
277	0,1

On étudie ensuite les courbes de refroidissement $T = f(t)$ de différents mélanges liquides aluminium - cuivre ($0 < x_{Cu} < 0,33$) ; T est la température mesurée en degré Celsius et t est le temps. On constate sur ces courbes d'analyse thermique des ruptures de pente (à une température notée T_1 , quand elle existe) et des paliers horizontaux (à la température T_2). Les données collectées sont rassemblées dans le tableau suivant :

x_{Cu}	0,00	0,10	0,18	0,23	0,33
$T_1 / ^\circ\text{C}$	-	600	-	575	-
$T_2 / ^\circ\text{C}$	660	548	548	548	590

38. Tracer l'allure des courbes de refroidissement isobare pour $x_{Cu} = 0,0$ et $x_{Cu} = 0,10$, T variant de 700 °C à 300 °C ; préciser pour chacune des portions de courbe la variance réduite du système binaire.

39. Repérer les mélanges correspondant à des points particuliers. Donner leur nom ainsi que leurs principales caractéristiques. Préciser éventuellement leur formule.

40. Représenter le diagramme binaire $T = f(x_{Cu})$ du système aluminium – cuivre pour x_{Cu} compris entre 0 et 0,33 et une température comprise entre 200 °C et 700 °C, sur une feuille de papier millimétré (document-réponse joint). Pour chaque domaine du diagramme, indiquer la nature des phases en présence.

L'échelle utilisée est la suivante :

abscisse : 5 cm = 0,1 pour la fraction molaire

ordonnée : 10 cm = 200 °C

41. Proposer une méthode pour différencier le mélange correspondant à $x_{Cu} = 0,18$ d'un corps pur.

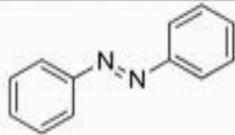
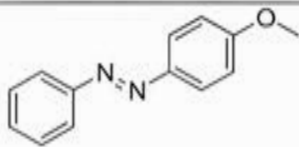
42. Calculer la valeur de la solubilité maximale du cuivre dans l'aluminium à l'état solide en pourcentage massique.

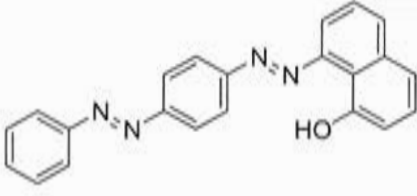
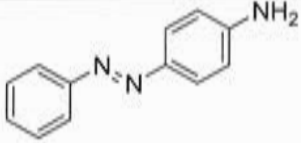
43. On élabore 1,0 kg d'un alliage aluminium-cuivre composé de 12 % en masse de cuivre qu'on porte à 500 °C. Préciser quelle(s) espèce(s) compose(nt) alors l'alliage. Calculer les quantités de matières de chacune des phases à cette température. En déduire les masses des différentes phases.

Troisième partie. Utilisations en chimie organique

C.1. L'alumine

La chromatographie est une technique classiquement mise en œuvre pour la séparation de mélanges de composés organiques et l'identification de substances ou le suivi d'avancement de réaction. Les phases fixes les plus utilisées dans ce domaine sont la silice et l'alumine. Ces deux adsorbants sont de nature polaire ; l'alumine présentant la plus forte polarité entre les deux. La silice est acide. En fonction des conditions de préparations, l'alumine peut être générée sous forme acide, neutre ou basique ; la forme basique étant celle la plus largement utilisée parmi les trois. Une série de colorants est utilisée pour juger de l'activité (du pouvoir de séparation) de l'alumine basique utilisée. Les structures de ces composés et caractéristiques associées en chromatographie sur couche mince (CCM) sont détaillées ci-dessous :

	nom	R_F (éluant : éther de pétrole)
	azobenzène	0,85
	para-méthoxyazobenzène	0,69

	Sudan III	0,33
	para-aminoazobenzène	0,08

44. Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince (CCM) et décrire la mise en œuvre expérimentale.

45. Donner la définition du rapport frontal R_F . En s'appuyant sur les interactions mises en jeu avec le support, expliquer pourquoi le R_F du para-méthoxyazobenzène est plus faible que celui de l'azobenzène et pourquoi celui du para-aminoazobenzène est quasi nul.

46. Commenter la polarité de l'éluant éther de pétrole puis proposer une façon d'augmenter le R_F des composés en jouant sur la nature de l'éluant.

47. Indiquer l'ordre de sortie des composés si l'on effectue une chromatographie sur colonne d'alumine basique d'un mélange des quatre azobenzènes présentés ci-dessus en éluant avec de l'éther de pétrole.

48. Préciser les propriétés acido-basiques du para-aminobenzène puis commenter la possibilité de faire migrer cette molécule sur un support de silice. À l'inverse, indiquer s'il est judicieux de tenter de purifier des acides carboxyliques sur support d'alumine basique.

La famille des azobenzènes est connue pour sa capacité à absorber le rayonnement électromagnétique UV-visible. Les valeurs de longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (λ_{\max}) sont les suivantes : 315 nm pour l'azobenzène, 386 nm pour le para-aminoazobenzène et 507 nm pour le Sudan III.

49. Indiquer la couleur de l'azobenzène, du para-aminoazobenzène et du Sudan III.

50. Donner la définition du terme « chromophore » et préciser le groupement d'atomes qui constitue le chromophore du para-aminoazobenzène. Expliquer quelle est l'influence du substituant NH_2 sur l'absorption de l'UV-visible par cette molécule.

51. On souhaite faire l'acquisition expérimentale de la courbe représentant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour un composé. Indiquer quel appareil utiliser. Donner le nom et l'expression de la relation mathématique existant entre l'absorbance d'une solution et les concentrations molaires volumiques des différents solutés présents dans cette solution, en prenant soin de définir chaque terme et d'indiquer les unités. Préciser les limites d'utilisation de cette loi.

52. La couche de silice comme d'alumine déposée sur aluminium se trouve dans le commerce additionnée d'une substance luminescente (émission verte sous irradiation à 254 nm) qui permet une visualisation des dépôts sous U.V. lors de la réalisation d'une analyse par CCM. De nombreux composés apparaissent alors sous forme d'une tache sombre sur la plaque lorsque celle-ci est placée sous lampe U.V. (irradiation à 254 nm).

Indiquer quelle caractéristique doit posséder une molécule pour pouvoir révéler le composé correspondant de cette façon. Proposer une explication justifiant la visualisation de taches sombres.

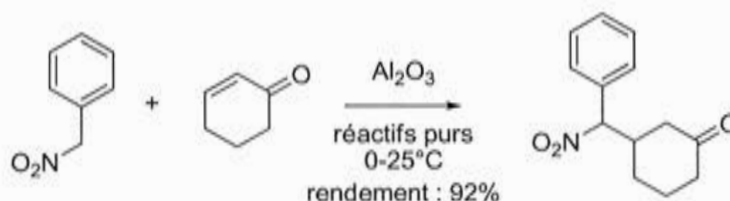
53. Proposer un autre mode de révélation pour les composés non colorés et non visibles lorsque la plaque CCM est placée sous lampe U.V.

L'alumine fait également l'objet de nombreuses applications en catalyse hétérogène. À l'échelle industrielle, la transformation de l'éthanol en éthylène (éthène) est effectuée à haute température en présence d'alumine. La sélectivité de la réaction dépend fortement du métal employé puisqu'en présence de cuivre l'éthanol réagit avec le dioxygène de l'air, à haute température, pour produire de l'éthanal et de l'eau.

54. Donner la définition d'un catalyseur hétérogène.

55. Écrire les équations modélisant chacune des transformations de l'éthanol à haute température en présence soit d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, soit de cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ et d'air. Préciser dans chaque cas le type de réaction qui a lieu.

L'alumine basique a également été utilisée pour réaliser avec succès la réaction suivante entre un nitroalcane benzylique et la cyclohexènone à température ambiante :

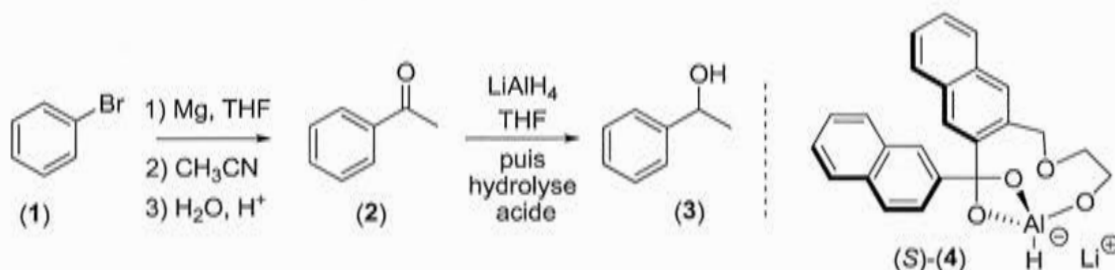


56. Justifier l'acidité des protons du groupe $-\text{CH}_2-$ dans $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NO}_2$.

57. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

58. Expliquer en quoi ce procédé de synthèse peut être considéré comme durable, c'est-à-dire présentant des avantages du point de vue du respect de l'environnement.

C.2. Les hydrures et les halogénures d'aluminium



59. Donner la formule et le nom du composé (A) formé par réaction entre le réactif (1) et le magnésium métal Mg(s) dans le tétrahydrofurane (THF). Justifier l'utilisation du THF comme solvant. Préciser, en les justifiant, les précautions mises en œuvre lors de cette synthèse.

60. Indiquer qui joue le rôle d'électrophile et de nucléophile (préciser les sites correspondants) lors de la réaction entre le composé (A) et l'acétonitrile CH₃CN.

61. Donner le nom de la transformation de (2) en (3). Proposer un mécanisme simplifié pour cette réaction en assimilant le réactif LiAlH₄ à un ion hydruide nucléophile. Préciser s'il est possible d'utiliser comme alternative le tétrahydroborate de sodium NaBH₄ pour passer de (2) à (3).

62. L'analyse par spectroscopie RMN du proton du composé (3) dans CDCl₃ réalisée à 200 MHz permet de repérer les signaux suivants : δ (ppm) = 1,46 (d, 3H, $J = 6,4$ Hz) ; 2,20 (s, 1H) ; 4,84 (q, 1H, $J = 6,4$ Hz) ; 7,20-7,37 (m, 5H).

Analyser le spectre et attribuer les différents signaux aux protons de la structure du produit (3) sachant que δ correspond au déplacement chimique et J à la constante de couplage. Les abréviations pour les multiplicités sont s : singulet, d : doublet, q : quadruplet et m : multiplet.

63. Indiquer les principales bandes caractéristiques, et les nombre d'ondes associés, que l'on s'attend à observer lors de l'acquisition du spectre infra-rouge (IR) du composé (2). Préciser comment l'on pourrait suivre l'avancement de la transformation de (2) en (3) grâce à la spectroscopie IR.

De façon générale, une réaction avec LiAlH₄ dans le THF anhydre se déroule suivant un protocole bien établi. À la fin de la transformation, l'excès potentiel de LiAlH₄ est détruit par addition lente d'acétate d'éthyle. On peut ensuite effectuer l'élimination des sels d'aluminium, pour pouvoir récupérer le produit désiré, en appliquant l'un des deux protocoles suivants :

- addition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 % (v/v) puis extraction du mélange avec de l'éther diéthylique. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, celle-ci est concentrée sous pression réduite.

- pour un gramme de réducteur, ajouter au mélange réactionnel 1 mL d'eau, 1 mL de soude à 15 % puis 3 mL d'eau. Filtrer le précipité obtenu, rincer avec de l'éther diéthylique puis concentrer le filtrat sous pression réduite.

64. Justifier l'importance de la destruction préalable de l'excès de LiAlH₄ et donner l'équation de la réaction que l'on souhaite éviter. Indiquer, pour chacun des deux protocoles

proposés d'élimination des sels d'aluminium, sous quelle forme se présentent les dérivés de l'aluminium et où se trouve le produit désiré.

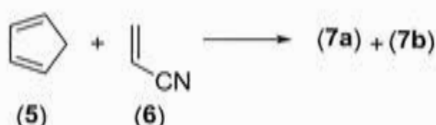
65. Préciser quels stéréoisomères de (3) on obtient à l'issue de la séquence qui transforme (2) en (3), et en quelles proportions ils sont obtenus. Représenter, en utilisant la représentation de Cram, ces différents stéréoisomères de configuration du composé (3) en attribuant les descripteurs stéréochimiques au(x) centre(s) stéréogène(s).

66. Donner le nom de l'appareil permettant de déterminer l'activité optique d'un échantillon et préciser si le produit (3) est optiquement actif. Indiquer s'il est possible de séparer simplement les différents composants du mélange.

67. L'utilisation de l'hydruure d'aluminium chiral (*S*)-(4) permet de passer de (2) à (3) en cinq minutes à température ambiante. Un mélange de composés (*S*)-(3) et (*R*)-(3) dans les proportions 92:8 est obtenu avec un rendement quantitatif. Comment peut-on qualifier la stéréochimie de cette réaction ? Calculer dans ce cas la valeur de l'excès énantiomérique *ee* défini comme :

$$ee = \frac{|\%R - \%S|}{\%R + \%S}$$

On s'intéresse maintenant à la réaction entre le cyclopentadiène (5) et l'acrylonitrile (6), qui a lieu à température ambiante :

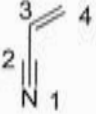


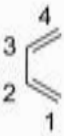
68. Donner le nom de cette réaction. Écrire la structure des deux produits (7a) et (7b) qui peuvent être formés. Préciser si chacun d'eux est optiquement actif. Indiquer le lien d'isomérisie qui existe entre eux.

69. En justifiant la réponse, indiquer si cette réaction est endothermique ou exothermique et donner le signe de l'entropie standard de réaction. Commenter alors la position de l'équilibre en fonction de la température et préciser si la réaction peut avoir lieu dans le sens inverse.

70. Le cyclopentadiène stocké dans un flacon est en fait majoritairement présent sous forme d'une molécule dimère appelée dicyclopentadiène. Donner la structure du dimère et expliquer sa formation. Sachant que la température d'ébullition du cyclopentadiène est de 41 °C et que celle du dicyclopentadiène est de 170 °C à pression atmosphérique, proposer un protocole pour obtenir du cyclopentadiène monomérique.

Les énergies des orbitales moléculaires (OM) π et les coefficients relatifs des orbitales atomiques 2pz pour chaque atome numéroté i dans chaque OM, obtenus par la méthode de Hückel simple, sont indiqués dans les tableaux ci-dessous. Le cyclopentadiène (5) est modélisé par la molécule de butadiène.

	Énergie	N_1	C_2	C_3	C_4
	$E_1 = \alpha + 1,7 \beta$	0,50	0,60	0,54	0,31
	$E_2 = \alpha + 0,8 \beta$	0,63	0,20	-0,47	-0,58
	$E_3 = \alpha - 0,5 \beta$	0,52	-0,50	-0,29	0,63
	$E_4 = \alpha - 1,6 \beta$	0,29	-0,59	0,64	-0,41

	Énergie	C_1	C_2	C_3	C_4
	$E'_1 = \alpha + 1,62 \beta$	0,37	0,60	0,60	0,37
	$E'_2 = \alpha + 0,62 \beta$	0,60	0,37	-0,37	-0,60
	$E'_3 = \alpha - 0,62 \beta$	0,60	-0,37	-0,37	0,60
	$E'_4 = \alpha - 1,62 \beta$	0,37	-0,60	0,60	-0,37

71. Pour chacun des réactifs ci-dessus, identifier les orbitales frontalières. Représenter schématiquement la forme de ces OM.

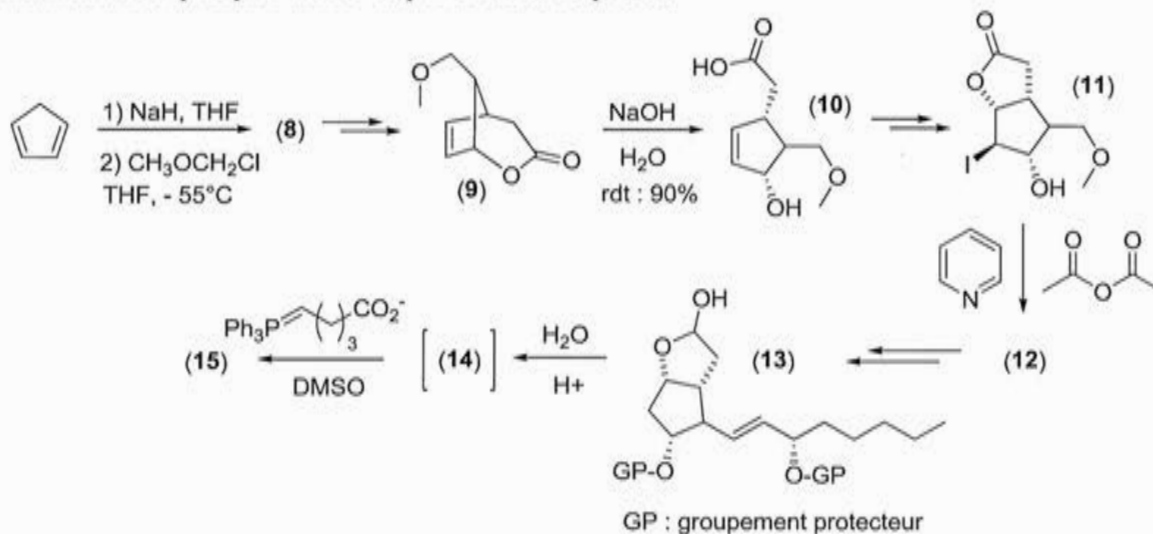
72. En admettant que la réaction se déroule sous contrôle frontalier, déterminer, parmi les produits (7a) et (7b), lequel est majoritaire. Expliquer de façon précise et à l'aide de schémas clairs.

73. Préciser si le produit majoritaire obtenu à température ambiante est le produit le plus stable. Indiquer quel produit majoritaire serait obtenu si la transformation était menée à 100 °C pendant 3 h.

74. La réaction entre les réactifs (5) et (6) peut être effectuée en présence de trichlorure d'aluminium, $AlCl_3$. En raison de la complexation de $AlCl_3$ avec l'acrylonitrile (6), l'énergie de l'OM E_2 devient $\alpha + 0,95 \beta$ et celle de l'OM E_3 devient $\alpha - 0,34 \beta$.

Justifier qualitativement la variation des énergies de ces OM. Discuter le rôle que joue $AlCl_3$ dans cette réaction et préciser si le produit majoritaire est toujours le même.

Les réactions étudiées précédemment, faisant intervenir des hydrures et halogénures d'aluminium, en particulier les versions asymétriques, ont été utilisées avec succès dans la synthèse totale de prostaglandines dont un exemple est présenté ci-dessous. On s'intéresse maintenant à quelques autres étapes de cette séquence.



Le symbole \implies signifie que la transformation se fait en plusieurs étapes non détaillées ici.

75. En présence d'hydrure de sodium NaH, le cyclopentadiène est déprotoné. Indiquer quel est le proton concerné et justifier son acidité.

76. Donner la structure du produit (8) formé.

77. Écrire les deux mécanismes réactionnels limites S_N2 et S_N1 dans le cas de la formation de (8). Discuter du mécanisme limite le plus probable.

78. Indiquer les lois de vitesse correspondant aux deux mécanismes limites S_N2 et S_N1 . Dans chaque cas, préciser les ordres partiels et l'ordre global. Pour une loi de vitesse du premier ordre, donner l'expression de la variation de la concentration en réactif en fonction du temps ainsi que l'expression du temps de demi-réaction associé.

79. Indiquer quelle réaction a lieu lors du passage de (9) à (10).

80. Écrire la structure du composé (12) et détailler le mécanisme de sa formation en insistant notamment sur le double rôle de la pyridine. Préciser le nom de la réaction correspondant à cette transformation.

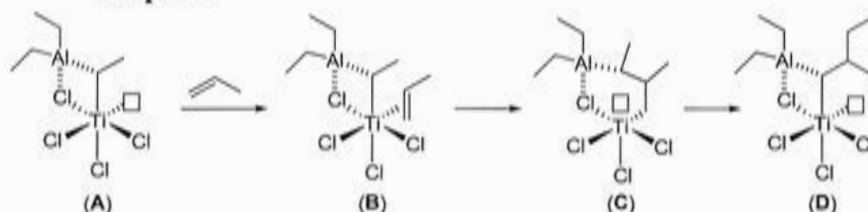
81. Donner le nom du groupe fonctionnel réactif dans le composé (13) qui réagit avec l'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide. Écrire la structure de l'intermédiaire (14).

82. Donner le nom de la transformation correspondant au passage de (14) à (15) et indiquer la structure du produit (15) formé.

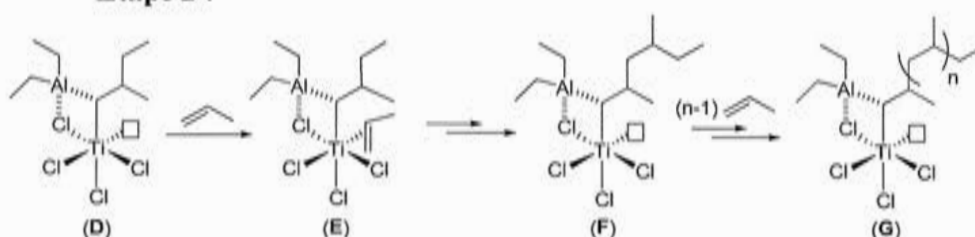
C.3. Les composés organoaluminiens

K. Ziegler et G. Natta ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 1963 pour leurs travaux sur la polymérisation d'alcènes terminaux en utilisant un système pré-catalytique composé de TiCl_4 et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. L'espèce catalytique issue de transmétallation est $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClTi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$. Ce procédé, très utilisé au niveau industriel, permet d'obtenir des polymères d'une grande stéréorégularité, de haute densité et monodisperses. Le mécanisme proposé pour la transformation du propène est le suivant :

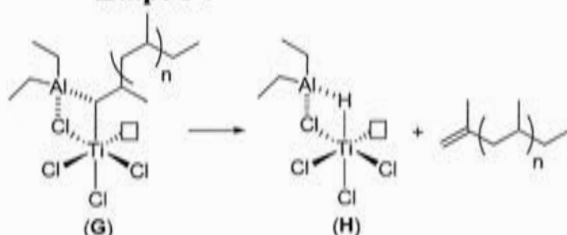
Étape 1 :



Étape 2 :



Étape 3 :



83. Écrire l'équation de réaction à partir du mécanisme décrit.

84. Donner le nom des différentes étapes (ou groupe d'étapes), numérotées 1, 2, 3 de cette polymérisation en chaîne.

85. Indiquer quels sont les processus élémentaires mis en jeu lors de la transformation des complexes $\text{A} \rightarrow \text{B}$, $\text{B} \rightarrow \text{C}$, $\text{C} \rightarrow \text{D}$ et $\text{G} \rightarrow \text{H}$.

86. Le polymère obtenu par ce procédé est isotactique. Représenter sa structure. Préciser ce que l'on obtiendrait par un procédé de polymérisation radicalaire.

87. Le polypropylène obtenu par voie radicalaire est un produit mou. À l'inverse, celui obtenu par catalyse Ziegler-Natta est rigide et présente une haute résistance mécanique, une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Expliquer dans chaque cas, le lien entre structure et propriétés.

FIN

