

Cette épreuve comporte plusieurs parties indépendantes :

- la partie A traite de quelques propriétés générales de l'aluminium et de ses composés, ainsi que de quelques-unes de ses utilisations.
- la partie B porte sur l'étude d'une synthèse organique.

Données

Faraday : $F = 96500 \text{ C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 $(RT/F)\ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6,02.10^{23}$

Numéro atomique : $Z_{\text{Al}} = 13$

Masses molaires atomiques : $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Règles de Slater :

Nombre quantique principal n	1	2	3	4	5	6
Nombre quantique apparent n*	1	2	3	3,7	4	4,2

Contribution à l'effet d'écran sur un électron du groupe n (ns, np) par un électron situé dans le groupe n' :

	n' < n-1	n' = n-1	n' = n	n' > n
1s			0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0

L'énergie E (eV) d'un électron de nombre atomique effectif Z^* appartenant à un groupe de nombre quantique principal n est :

$$E = - 13,6 \cdot (Z^{*2} / n^{*2}).$$

Masses volumiques (en g.cm^{-3}) :

Fe	Ti	Cu
7,42	4,51	8,92

Données thermodynamiques à 298 K :

	Température de fusion (sous 1 bar) T_f (K)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	Entropie molaire standard S° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	Enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	Capacité calorifique molaire à pression constante C_p° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
O_2			205		
Cr (s)	2110		24	15	33
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	2710	-1140	81		119
$\text{CrO}_3(\text{s})$		-590			
Al (s)	930		28	11	24
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	2320	-1676	51	109	115

Potentiels standard d'oxydo-réduction à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$$

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

Produits de solubilité :

$$\text{Al}(\text{OH})_3 : K_{S1} = 10^{-34}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 : K_{S2} = 10^{-38}$$

$$\text{SiO}_2 : K_{S3} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Constante de formation globale du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:

$$\beta_4 = 2 \cdot 10^{33}$$

Constantes d'acidité :

$$\text{Si}(\text{OH})_{4\text{aq}}/\text{H}_3\text{SiO}_4^- : K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} : K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-13}$$

Produit ionique de l'eau :

$$K_c = 10^{-14}$$

Vibrations de quelques liaisons dans le moyen infrarouge :

3600 cm^{-1}	OH (alcool, phénol) libre
3000 cm^{-1} - 3500 cm^{-1}	OH (alcool, phénol) lié
3000 cm^{-1} - 3100 cm^{-1}	CH aromatique ou éthylénique
2900 cm^{-1} - 3000 cm^{-1}	CH aliphatique
2700 cm^{-1} - 2900 cm^{-1}	CH (aldéhyde)
1650 cm^{-1} - 1700 cm^{-1}	C=C
1250 cm^{-1} - 1420 cm^{-1}	CO (alcool)

PARTIE A

AUTOUR DE L'ALUMINIUM

I. L'élément aluminium

I.1. Structure électronique

- I.1.1. Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome d'aluminium.
- I.1.2. En déduire le degré d'oxydation le plus naturel a priori de l'aluminium.
- I.1.3. On donne les énergies d'ionisations successives de quelques éléments de la période de l'aluminium, en MJ.mol⁻¹.

	I	II	III	IV	V
Na	0,496	4,562			
Mg	0,738	1,451	7,733		
Al	0,577	1,817	2,745	11,580	
Si	0,786	1,577	3,232	4,355	16,091

I.1.3.1. Commenter ce tableau.

I.1.3.2. Retrouve-t-on la valeur de l'énergie de première ionisation de l'aluminium par application des règles et formules de Slater ? Comment expliquer l'écart ?

I.2. Structure cristalline du métal

- I.2.1. L'aluminium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Faire un schéma de la maille élémentaire. Quelle est la coordinence de l'atome dans cette structure ?
- I.2.2. Le paramètre de maille est $a = 404$ pm. Calculer le rayon de l'atome d'aluminium dans le cristal.
- I.2.3. Calculer la masse volumique de l'aluminium. Commenter la valeur obtenue.
- I.2.4. Rappeler brièvement quel type d'interaction assure la cohésion d'un cristal métallique.

II. Propriétés chimiques de l'aluminium

II.1. Comportement des espèces de l'aluminium en solution aqueuse

- II.1.1. L'addition de soude dans une solution contenant des ions Al^{3+} conduit à la formation d'un gel d'hydroxyde correspondant à l'espèce précipitée $Al(OH)_3$.
- II.1.1.1. Montrer que cette espèce est amphotère en écrivant les équations-bilans correspondantes.
- II.1.1.2. Donner l'expression de la solubilité s de $Al(OH)_3$ en fonction du pH et des constantes K_{S1} , β_4 et K_e définies dans les données.
- II.1.1.3. Ce gel "vieillit" pour conduire à de l'alumine hydratée que l'on notera simplement Al_2O_3 . Donner l'équation bilan de cette transformation.

II.1.2. Tracé du diagramme potentiel-pH de l'aluminium

- II.1.2.1. Donner les degrés d'oxydation de l'aluminium dans les espèces Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- II.1.2.2. Soit une solution acide ($\text{pH} = 0$) d'ions Al^{3+} à la concentration $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH de cette solution par addition d'une solution concentrée de soude (on négligera la dilution). Déterminer l'intervalle de pH pour lequel le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ est présent.
- II.1.2.3. Ecrire les équations des demi-réactions d'oxydation de l'aluminium en fonction du pH de la solution et établir les expressions correspondantes du potentiel d'équilibre d'une électrode d'aluminium plongeant dans cette solution.
- II.1.2.4. En utilisant les résultats précédents, tracer le diagramme potentiel-pH de l'aluminium pour une concentration $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en espèces dissoutes. On choisira l'échelle suivante : 1 cm par unité de pH et 3 cm par volt.
- II.1.3. Etablir les équations du diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On choisira une pression de 0,2 bar pour les espèces gazeuses. Superposer au graphe du II.1.2 ce diagramme potentiel-pH de l'eau.
- II.1.4. L'aluminium est un métal très peu noble. Pourquoi ? Indiquer les domaines de corrosion, passivité et immunité de l'aluminium sur le graphe précédent. On observe que l'aluminium perd son éclat métallique à l'air ambiant et que dès lors il n'est plus attaqué par l'eau ou l'air. Par contre, l'aluminium en poudre est lui très réactif vis-à-vis de l'eau et de l'air. Expliquer ces observations.

II.2. *Oxydoréduction en phase sèche*

II.2.1. Tracé de diagrammes d'Ellingham

- II.2.1.1. Etablir, dans l'approximation d'Ellingham, l'expression en fonction de la température de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de formation de l'alumine Al_2O_3 rapportée à une mole de dioxygène, pour des températures comprises entre 300 et 930 K d'une part, et entre 930 et 2300 K d'autre part.
- II.2.1.2. Même question pour l'oxyde de Chrome (III) Cr_2O_3 , pour des températures comprises entre 300 et 2110 K d'une part, et entre 2110 et 2300 K d'autre part.
- II.2.1.3. Tracer le diagramme d'Ellingham ainsi établi ($\Delta_r G^\circ = f(T)$, pour $300 < T < 2300 \text{ K}$) pour le chrome et l'aluminium, en respectant l'échelle suivante :
1 cm pour 200K et 1 cm pour 100 kJ.mol^{-1} .
- II.2.1.4. Montrer qu'une lecture en pression de O_2 (précisément en $RT \ln(P_{\text{O}_2}/P^\circ)$, où $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et où la pression partielle de l'oxygène, P_{O_2} , est en bar) permet de délimiter des zones d'existence des différentes espèces. Les indiquer sur le diagramme précédent.

II.2.2. Application : obtention du chrome par aluminothermie

- II.2.2.1. Que peut-on dire thermodynamiquement de la réduction de l'oxyde de chrome (III) par l'aluminium ?

II.2.2.2. Etude des conditions de réaction

Le mélange utilisé industriellement pour produire le chrome à partir de Cr_2O_3 est constitué de 63 % de Cr_2O_3 , 10 % de CrO_3 et 27 % d'aluminium (pourcentages massiques en solides).

II.2.2.2.1. Quelles sont les deux réactions qui se produisent ?

II.2.2.2.2. Quelle est la quantité de chaleur dégagée par la consommation d'une mole d'aluminium à 1500 K ? On supposera les $\Delta_f H^\circ$ indépendants de la température.

II.2.2.2.3. Montrer que la réaction peut être auto-entretenue, sachant que le chrome et l'alumine se trouvent à l'état fondu. On supposera que les réactifs sont à 300 K, que la réaction se fait à 1500 K et que les capacités calorifiques des solides et des liquides sont les mêmes ; la valeur de $100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ sera admise pour la capacité calorifique molaire à pression constante de CrO_3 .

II.2.2.2.4. Quel est le principal intérêt d'ajouter de l'oxyde de chrome (VI) au mélange initial ? Et le principal inconvénient ?

II.2.2.2.5. A quelles conditions relatives aux densités des produits et réactifs est-il intéressant d'obtenir les produits à l'état liquide ?

III. Métallurgie de l'aluminium

III.1. Elaboration de l'alumine

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine que l'on trouve dans de nombreuses espèces minérales, notamment les bauxites. La composition moyenne des minerais exploités est la suivante :

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	H_2O
pourcentage molaire	54	20	4	3	19

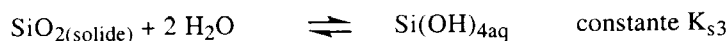
Pour extraire l'alumine, on attaque la bauxite par une solution aqueuse de soude concentrée.

III.1.1. En solution aqueuse, les oxydes du fer et de l'aluminium passent à l'état d'hydroxydes dont on va étudier la solubilité s en fonction du pH. Tracer sur un même graphe les courbes $\log s = f(\text{pH})$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (cf II.1.1.2.).

On adoptera l'échelle suivante :
1 cm par unité de pH
0,5 cm par unité de $\log s$.

III.1.2. Cas de la silice

SiO_2 se dissout dans l'eau selon la réaction suivante :



$\text{Si}(\text{OH})_{4\text{aq}}$ est un diacide faible.

Superposer au graphe précédent le tracé de la courbe $\log s = f(\text{pH})$ pour la silice.

III.1.3. Déduire de cette étude l'intérêt de l'attaque de la bauxite par la soude très concentrée. La teneur en silice est-elle déterminante dans le choix des bauxites exploitées ?

III.2. Elaboration de l'aluminium

Après traitements thermiques, l'alumine est suffisamment pure pour être réduite.

III.2.1. On donne (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :



En déduire le tracé du diagramme d'Ellingham du carbone en expliquant le raisonnement. On superposera ce tracé à celui du II.2.1., toujours pour des températures comprises entre 300 et 2300K.

III.2.2. Peut-on envisager la réduction thermique de l'alumine par le carbone ? Si oui, dans quel domaine de température et selon quelle réaction ?

III.2.3. On préfère en réalité la réduction électrochimique. Peut-elle avoir lieu en milieu aqueux ?

III.2.4. Le procédé actuel est basé sur l'électrolyse à 960°C de l'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 fondue ; les cellules comportent une anode consommable en graphite et une cathode en aluminium (liquide).

III.2.4.1. Proposer une géométrie de l'ion AlF_6^{3-} .

III.2.4.2. Quel est le rôle de la cryolithe ?

III.2.4.3. On observe à l'anode un dégagement de CO_2 . En déduire la réaction électrochimique globale.

Calculer la tension thermodynamique de décomposition correspondante. L'enthalpie libre de dissolution de l'alumine solide dans la cryolithe à 960°C est de $-31,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.2.4.4. Montrer que la décomposition de l'alumine dissoute en aluminium liquide et dioxygène est énergétiquement moins favorable.

III.2.4.5. La tension effectivement appliquée aux bornes d'une cellule de production de l'aluminium est de 4,31 V. Comment justifier l'écart avec le résultat du III.2.4.3. ? Il est demandé de définir les termes employés à l'aide de courbes intensité-potentiel (on se placera dans le cas général d'une transformation $\text{red}_1 \rightarrow \text{ox}_1$ et $\text{ox}_2 \rightarrow \text{red}_2$).

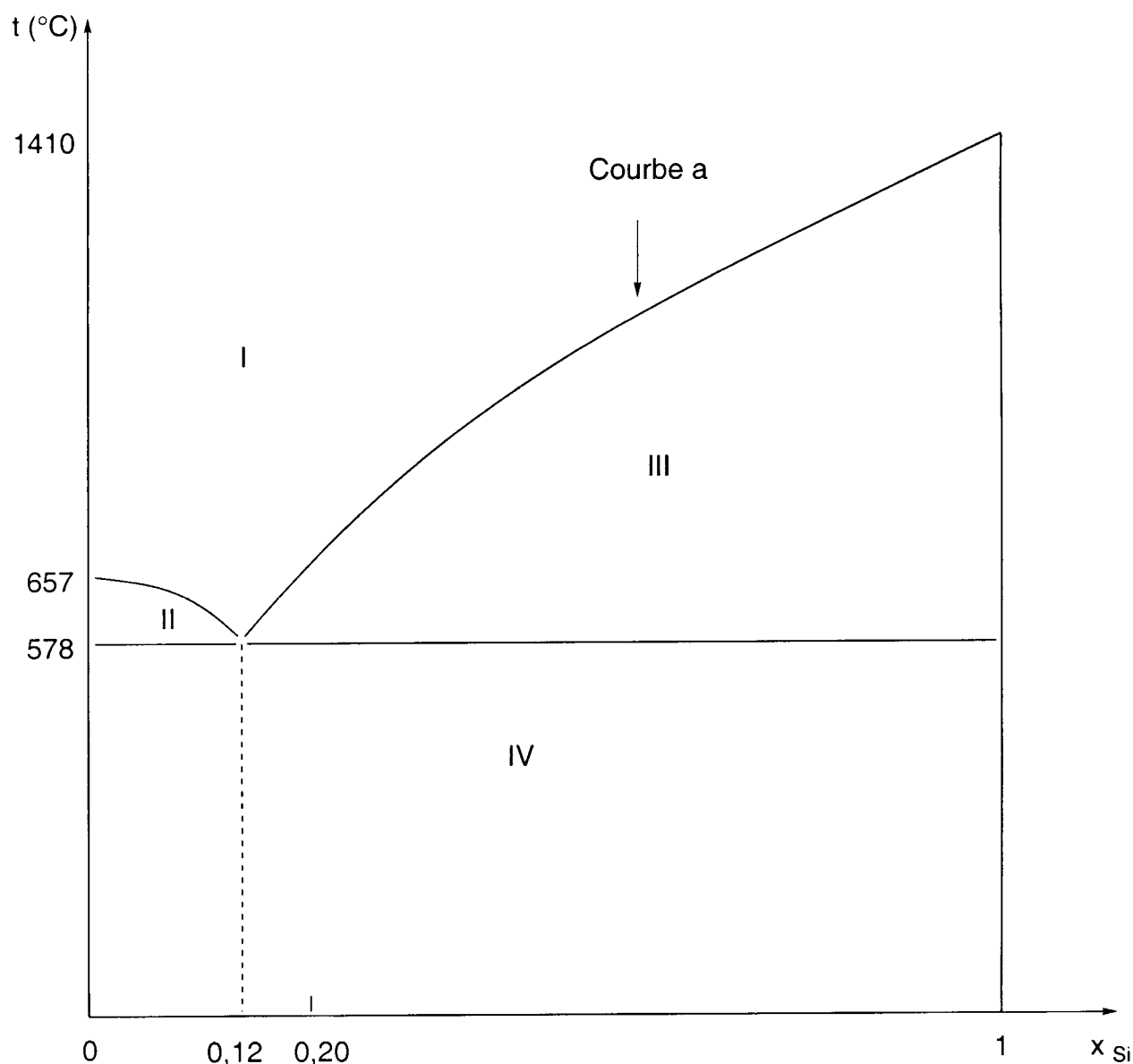
III.2.4.6. L'intensité traversant une cuve est de 180 kA. En déduire la consommation énergétique nécessaire à l'obtention d'un kilogramme d'aluminium.

IV. Quelques utilisations de l'aluminium.

IV.1. Alliages

L'aluminium pur a peu d'utilisations. Par contre il sert de base à de nombreux alliages ayant des propriétés mécaniques ou fondantes meilleures. Le diagramme isobare d'équilibre liquide-solide des mélanges Al-Si où x_{Si} représente la fraction molaire en silicium est reproduit en page 8. On néglige dans cette étude la miscibilité des deux solides.

Tournez la page S.V.P.



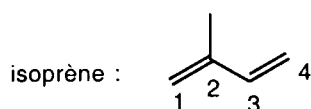
- IV.1.1. Préciser la nature des phases en présence dans les domaines I, II, III et IV.
- IV.1.2. Comment appelle-t-on un mélange Al-Si à 12 % en mole de Si ? Quelle est la propriété d'un tel mélange ?
- IV.1.3. Tracer l'allure de la courbe d'échauffement d'un mélange de fraction molaire égale à 0,20 en Si pour une température variant de 200 à 800 $^{\circ}\text{C}$. Indiquer les phases en présence, les phénomènes observés et calculer la variance non réduite du système pour chaque partie du graphe.
- IV.1.4. On désire établir l'équation de la courbe a repérée sur la figure précédente.
- IV.1.4.1. Quel équilibre physique traduit cette courbe ?
- IV.1.4.2. Montrer que $d \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} / dT = \Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si}) / RT^2$ où x_{Si}^{L} désigne la fraction molaire du silicium dans le mélange liquide supposé idéal, et $\Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si})$ l'enthalpie standard de fusion d'une mole de silicium, supposée indépendante de la température.
- IV.1.4.3. En déduire l'équation $T = f(x_{\text{Si}}^{\text{L}})$ de la courbe a.

IV.2. Les composés de l'aluminium en chimie organique

IV.2.1. Le chlorure d'aluminium (III)

On chauffe dans le toluène un mélange équimolaire d'isoprène et d'acrylate de méthyle. Après réaction et traitement du mélange réactionnel, on isole deux régioisomères A et B, avec A très largement majoritaire.

On donne l'énergie et la forme des orbitales frontières - orbitales la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) - des deux réactifs, c_i représentant le coefficient de l'orbitale atomique relative à l'atome i dans l'orbitale moléculaire considérée :



	HO	BV		HO	BV
Energie	$\alpha + 0,570\beta$	$\alpha - 0,643\beta$	Energie	$\alpha + \beta$	$\alpha - 0,436\beta$
c_1	0,65	0,56	c_1	-0,58	0,67
c_2	0,37	-0,36	c_2	-0,58	-0,29
c_3	-0,31	-0,40			
c_4	-0,55	0,62			

IV.2.1.1. Donner la formule semi-développée des composés A et B.

IV.2.1.2. Rappeler le nom et la signification des termes α et β .

IV.2.1.3. Quelle est l'interaction orbitalaire la plus favorable ?
Expliquer la régiosélectivité de la réaction.

IV.2.1.4. La même réaction réalisée en présence d'un excès de chlorure d'aluminium est beaucoup plus rapide. Une complexation se produit. Comment sont modifiées les orbitales frontières ? Expliquer alors l'observation cinétique.

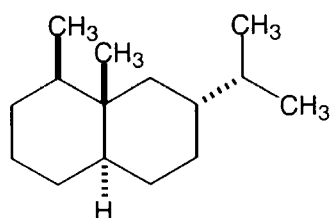
IV.2.2. L'alumine : support de chromatographie

IV.2.2.1. Expliquer le principe d'une chromatographie sur colonne.

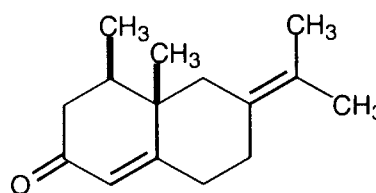
IV.2.2.2. On réalise une chromatographie sur colonne d'alumine d'un mélange de deux composés A et B. On obtient après élution 5 fractions : F_1 et F_2 contiennent A, F_3 contient A et B, F_4 et F_5 contiennent B. La numérotation correspond à l'ordre chronologique d'obtention en sortie de colonne. Donner l'allure de la plaque de chromatographie sur couche mince (CCM) correspondant à l'analyse du contenu de ces 5 fractions (support Al_2O_3 , même éluant que pour la colonne). Comment peut-on révéler une CCM ? On donnera au moins deux méthodes selon le type de molécule étudiée.

PARTIE B

La partie suivante porte sur la structure et la synthèse de l' α -vétivone **2**, principal composé odoriférant du vétiver et sesquiterpène de la famille du valencane **1**:



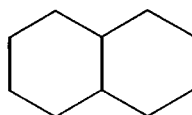
1



2

I. Stéréochimie

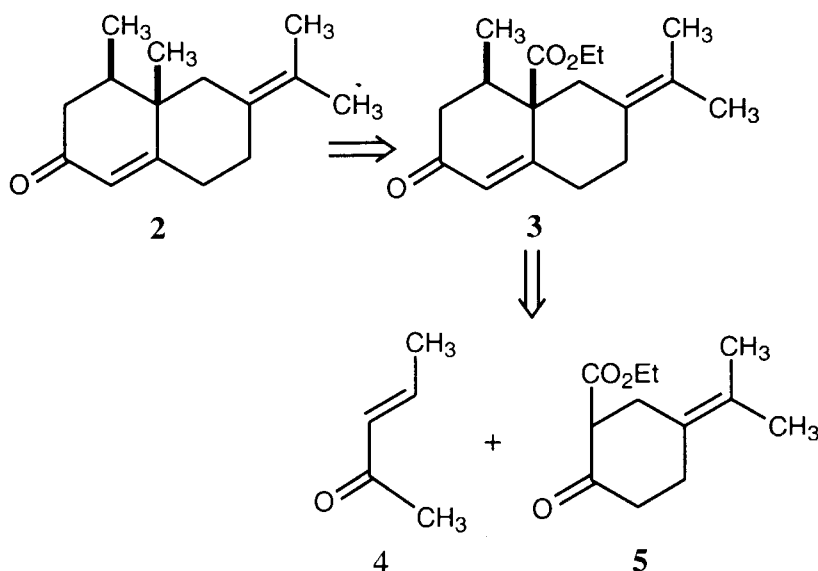
- I.1. Dessiner en projection de Newman les conformations particulières du butane. Les représenter sur un diagramme énergétique qualitatif (énergie / angle de torsion autour de la liaison carbone 2 - carbone 3).
- I.2. Dessiner en perspective les conformations principales du cyclohexane. Les représenter sur un diagramme énergétique.
- I.3. Dessiner en perspective les deux conformères les plus stables du méthylcyclohexane. Lequel est privilégié ? Si l'on ne considère que ces deux conformères et si l'on suppose une enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ = 7,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'équilibre qui les relie, calculer les pourcentages des deux conformères à l'équilibre à température ambiante (20 °C).
- I.4. On considère maintenant les 1,2-diméthylcyclohexanes : combien de stéréoisomères répondent à cette formule ? Le (les) dessiner en perspective et en projection de Newman.
- I.5. En utilisant la question précédente, dessiner les différentes décalines, molécules de formule :



- I.6. Le valencane **1** est-il chiral ? Le dessiner en perspective. Combien a-t-il de stéréoisomères ?

II. Synthèse de l' α -vétivone racémique:

La rétrosynthèse est la suivante:



II.1. Préparation de 4

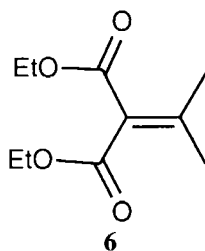
Rappeler en prenant pour exemples l'éthanal et la propanone, ce qu'on appelle réaction d'aldolisation et de cétoalisation (bilans et conditions opératoires). On donnera le mécanisme de l'aldolisation. Qu'appelle-t-on crotonisation ?
 Proposer une méthode pour la préparation de 4.

II.2. Préparation de 5

La préparation de 5 est basée sur la synthèse malonique.

II.2.1. Rappeler ce qu'est la synthèse malonique. On donnera les équations-bilans et les conditions opératoires des étapes successives de transformation de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ en $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

II.2.2. L'anion sodé du malonate de diéthyle réagit sur la propanone pour donner 6. Proposer un mécanisme pour cette transformation.



II.2.3. Le composé 6 est traité par LiAlH_4 dans l'éther anhydre au reflux pour donner 7. Donner la formule de 7.

Données spectroscopiques :

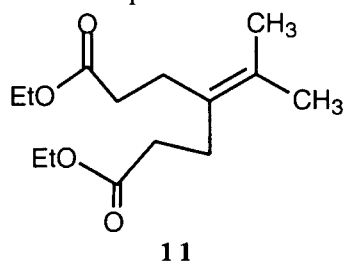
IR (cm^{-1}) : 3600, 2930, 2870, 1662, 1410.

RMN ^1H δ (ppm) : 4,25 (singulet, 4H) ; 3,19 (singulet large, 2H) ;
 1,75 (singulet, 6H).

Ces données sont-elles en accord avec la structure proposée pour 7 ?

II.2.4. Le composé 7 est traité par PBr_3 pour donner un dérivé dibromé 9. Celui-ci réagit avec l'anion sodé du malonate de diéthyle (2 équivalents) pour donner 10. Donner les formules semi-développées de 9 et de 10.

II.2.5 Proposer une suite de réactions pour convertir **10** en **11**.

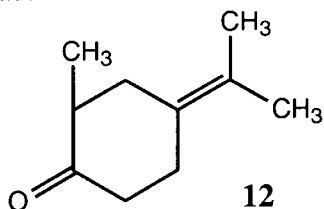


II.2.6. Le composé **11** traité en milieu basique donne **5**. Expliquer, en précisant le mécanisme, la formation de **5**.

II.3. Annélation

Les produits **4** et **5** réagissent dans le 2-méthylpropan-2-ol en présence de $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ pour donner **3**. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Quel(s) autre(s) diastéréoisomère(s) se forme(nt) ?

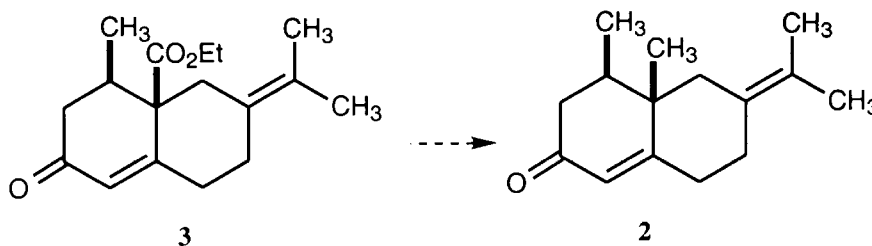
Étant donné la structure de l' α -vétivone, il aurait été plus simple de mettre directement le méthyle en utilisant **12** à la place de **5**.



Pourquoi cela n'a-t-il pas été fait ? Justifier ce choix en discutant des acidités de **5** et **12**.

II.4. Transformations ultérieures

Les dernières étapes ont pour but la transformation de CO_2Et en CH_3 (sans toucher la fonction cétone):



II.4.1. Tout d'abord la fonction cétone est protégée en acétal, par l'action de l'éthane-1,2-diol en milieu acide en utilisant le protocole suivant : une solution de **3** dans le toluène, est portée au reflux en présence d'éthanediol et d'acide paratoluènesulfonique. Dessiner le produit formé **13** et proposer un mécanisme pour sa formation. Comment pratiquement déplacer cet équilibre ?

II.4.2. **13** est traité par LiAlH_4 dans l'éther au reflux pour donner **14**. Ce dernier est oxydé en aldéhyde **15**. Dessiner **14** et **15**. Quelle méthode choisir pour faire l'oxydation ?

II.4.3. Une réaction de Wolf Kishner (N_2H_4 , KOH , $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) permet la transformation $\text{RCHO} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_3$ et donne **16** à partir de **15**. Dessiner la formule de **16** et de l'hydrazone intermédiaire.

II.4.4. Le composé **16** est traité par l'acide chlorhydrique dans un mélange méthanol / eau pour donner l' α -vétivone **2**. Proposer un mécanisme pour cette dernière étape.