

SOLUTION DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

PARTIE A

- I.1.1. $Z_{Al} = 13$, la configuration électronique fondamentale de l'atome est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
- I.1.2. Deux réponses sont possibles : le degré d'oxydation le plus naturel de l'aluminium est + I, car la perte d'un électron libère l'orbitale 3p, ou +III pour obtenir la structure de gaz rare le plus proche.
- I.1.3.1. Globalement, l'énergie de première ionisation augmente de Na à Si car Z^* augmente. On constate cependant une exception pour l'aluminium : sa première ionisation est plus facile que celle du magnésium car elle libère la sous-couche 3p, qui d'une part est plus haute en énergie qu'une orbitale 3s et d'autre part se retrouve vide. On peut noter la valeur faible de l'énergie de première ionisation de Na car elle conduit à la structure stable du néon.

La deuxième ionisation de Na est particulièrement difficile puisqu'elle correspond à l'arrachement d'un électron de la deuxième couche complète (Na⁺ a la structure de l'atome de néon)

L'énergie de deuxième ionisation de Al est plus élevée que celle de Mg puisqu'elle correspond à l'arrachement d'un électron d'une sous-couche 3s complète pour Al et à l'obtention d'une sous-couche 2p complète pour Mg.

La deuxième ionisation est plus facile pour Si que pour Al, puisque $Si^+ \rightarrow Si^{2+}$ équivaut à $Al \rightarrow Al^+$.

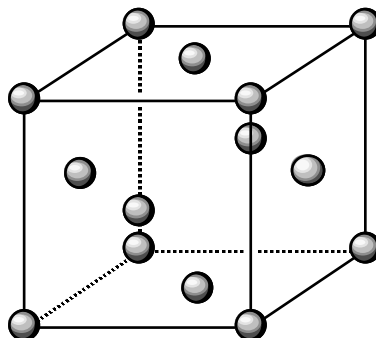
La troisième ionisation de Mg, la quatrième de Al et la cinquième de Si sont difficiles puisqu'elles équivalent à l'ionisation du néon.

- I.1.3.2. Al : $Z^*(3s,3p) = 13 - (2 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 3,5$
 $E(3s^2, 3p^1) = 3 \cdot (-13,6 \cdot (3,5^2 / 3^2)) = -55,5 \text{ eV}$
Al⁺ : $Z^*(3s) = 13 - (0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 3,85$
 $E(3s^2) = 2 \cdot (-13,6 \cdot (3,85^2 / 3^2)) = -44,8 \text{ eV}$

$$PI(Al) = -44,8 - (-55,5) = 10,7 \text{ eV} \text{ soit } 1,0 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

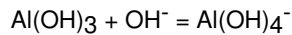
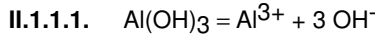
L'ordre de grandeur est correct mais la valeur calculée est éloignée de la valeur expérimentale car le modèle de Slater, s'il est intéressant historiquement, est assez simpliste : pas de distinction entre les électrons s et p, distribution électronique considérée comme centro-symétrique... Il faut noter aussi qu'en calculant la différence entre deux termes, on ajoute les incertitudes de calcul de chacun de ces termes.

- I.2.1. Schéma de la maille CFC :

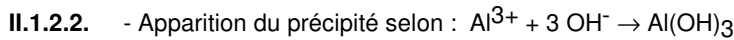
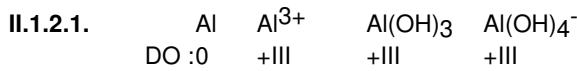
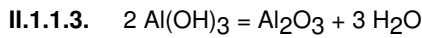


La coordinence d'un atome dans cette structure est 12.

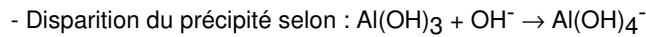
- I.2.2. Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face : $4r = a\sqrt{2}$, soit $r = 143 \text{ pm}$.
- I.2.3. $\rho = 4 M_{Al} / \mathcal{N} a^3$ ce qui donne $\rho = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, valeur faible pour un métal (cf les masses volumiques du fer, du cuivre et même du titane figurant dans les données)
- I.2.4. Les potentiels d'ionisation des métaux étant faibles, on peut considérer qu'à chaque nœud du réseau un ion métallique est fixe, et que les électrons ainsi libérés sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, ce qui en assure la cohésion. On peut aussi modéliser ce phénomène par le recouvrement des orbitales atomiques de valence de tous les atomes, pour former l'équivalent d'orbitales moléculaires, qui sont regroupées en bandes d'énergie.



II.1.1.2. $s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-] = K_{S1} \cdot 10^{-3\text{pH}} / K_e^3 + K_{S1} \cdot K_e \cdot \beta_4 \cdot 10^{\text{pH}}$



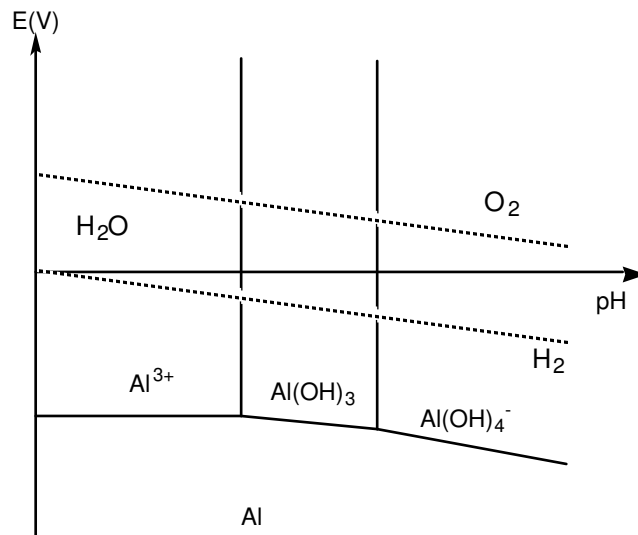
Lorsque la première trace de précipité apparaît, $[\text{Al}^{3+}] = C$ donc $[\text{OH}^-] = (K_{S1} / C)^{1/3}$ soit pH = 4,7.



Lorsque la dernière trace de précipité disparaît, $[\text{Al(OH)}_4^-] = C$ donc $[\text{OH}^-] = C / K_{S1} \cdot \beta_4$ soit pH = 8,7.

II.1.2.3. - $0 \leq \text{pH} \leq 4,7$: $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e$ $E = E^\circ + (0,06 / 3) \log C = -1,79 \text{ V}$
 - $4,7 \leq \text{pH} \leq 8,7$: $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 3e$ $E = E^\circ + (0,06/3) \log K_{S1} / [\text{OH}^-]^3 = -1,51 - 0,06\text{pH} \text{ (V)}$
 - $8,7 \leq \text{pH} \leq 14$: $\text{Al} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e$ $E = E^\circ + (0,06/3) \log C / ([\text{OH}^-]^4 \cdot \beta_4) = -1,34 - 0,08\text{pH} \text{ (V)}$

II.1.2.4.



II.1.3. - $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ $E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,03 \log([\text{H}^+]^2 P^\circ / P_{\text{H}_2}) = 0,02 - 0,06\text{pH} \text{ (V)}$
 - $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4e = 2 \text{H}_2\text{O}$ $E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,015 \log([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2} / P^\circ) = 1,22 - 0,06\text{pH} \text{ (V)}$

II.1.4. - L'aluminium est un métal peu noble car, réducteur fort, il s'oxyde facilement à l'eau et l'air notamment.
 - l'immunité correspond au domaine E-pH de Al, la corrosion à ceux de Al^{3+} et Al(OH)_4^- et la passivation à celui de Al(OH)_3 .
 - Cette observation correspond au phénomène de passivation : Al(OH)_3 se transforme en Al_2O_3 (cf II.1.1.3.) qui protège le métal d'une oxydation ultérieure. Cela ne peut se faire sur le métal pulvérulent car l'oxyde ne se fixe pas suffisamment et on a toujours contact entre l'air et le métal.

II.2.1.1. - $300 \leq T \leq 930 \text{ K}$: $4/3 \text{Al}_s + \text{O}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_1 = -1117,3 + 0,208 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
 - $930 \leq T \leq 2300 \text{ K}$: $4/3 \text{Al}_{\text{liq}} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_2 = -1132,0 + 0,224 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

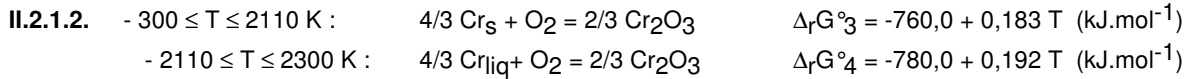
On établit ces expressions de la manière suivante :

$\Delta_r G^\circ_1 = 2/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - T (2/3 S^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - S^\circ \text{O}_2 - 4/3 S^\circ \text{Al}_s)$

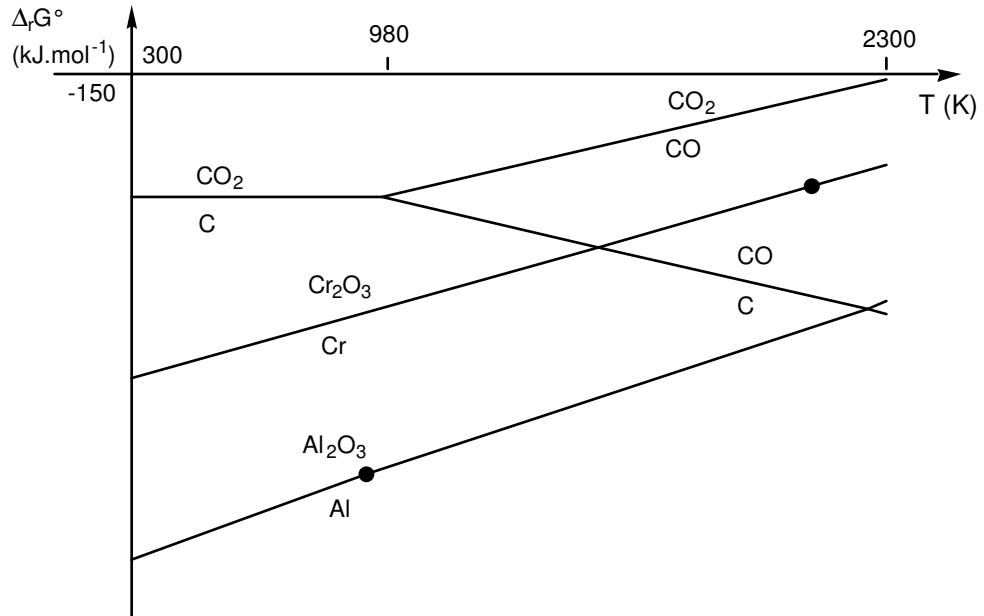
$\Delta_r G^\circ_2 = (2/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - 4/3 \Delta_f H^\circ \text{Alliq}) - T (2/3 S^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - S^\circ \text{O}_2 - 4/3 S^\circ \text{Alliq})$ avec :

$\Delta_f H^\circ \text{Alliq} = \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al})$ et

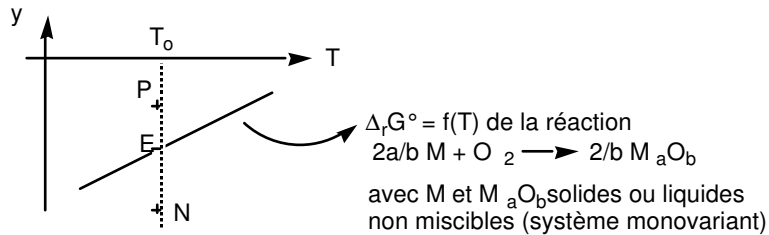
$S^\circ \text{Alliq} = S^\circ \text{Al}_s + \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al}) / T_{\text{fus}}$



II.2.1.3.



II.2.1.4.

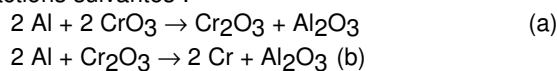


Si l'ordonnée est $y = RT \ln (P_{\text{O}_2} / P^\circ)$:

- la droite est telle que $y = \Delta_r G^\circ = RT \ln (P_{\text{O}_2} (\text{éq}) / P^\circ)$ et traduit une situation d'équilibre chimique (par exemple point E à la température T_0);
- en P : on impose $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2} (\text{éq})$ en maintenant constante la température T_0 ; l'équilibre est rompu, et l'affinité chimique s'écrit $\mathcal{A} = RT_0 \ln (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2} (\text{éq})) > 0$ donc la réaction s'effectue dans le sens direct jusqu'à disparition du métal M. C'est donc le domaine d'existence de l'oxyde $M_a\text{O}_b$.
- en N : on impose $P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2} (\text{éq})$ en maintenant constante la température T_0 ; l'affinité chimique s'écrit $\mathcal{A} = RT_0 \ln (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2} (\text{éq})) < 0$ donc la réaction s'effectue dans le sens indirect jusqu'à disparition de l'oxyde $M_a\text{O}_b$. C'est donc le domaine d'existence du métal M.

II.2.2.1. Au vu du tracé, Al peut réduire Cr_2O_3 en Cr dans les conditions standard à toute température ; or tous les composés sont condensés et non miscibles donc cette réaction est thermodynamiquement possible à toute température comprise entre 300 et 2300 K.

II.2.2.2.1. L'aluminium réduit le chrome VI en chrome III puis le chrome III en chrome métallique selon les deux réactions suivantes :



En effet, si dans le diagramme d'Ellingham la droite relative au couple $(\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3)$ se trouvait en dessous de la droite relative au couple $(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr})$, il y aurait dismutation de Cr_2O_3 , ce qui n'est pas vraisemblable compte-tenu de son existence à l'état naturel. Donc l'aluminium réduit CrO_3 .

- II.2.2.2.2.** Dans ce mélange industriel, on a pour une mole d'aluminium, 0,41 mole de Cr_2O_3 et 0,10 mole de CrO_3 .
 $\Delta_r H^\circ(a) = -1636 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ(b) = -536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, on peut donc envisager une consommation totale de CrO_3 et de Al . On obtient donc un avancement $\xi_a = 0,05 \text{ mol}$ pour la réaction (a) et un avancement $\xi_b = 0,45 \text{ mol}$ pour la réaction (b). La quantité de chaleur dégagée est donc $\Delta H = -(\xi_a \cdot \Delta_r H^\circ(a) + \xi_b \cdot \Delta_r H^\circ(b)) = 323 \text{ kJ}$.
- II.2.2.2.3.** Pour que la réaction puisse être auto-entretenu, il faut que la chaleur dégagée par la consommation d'une mole d'aluminium à 1500 K soit suffisante pour échauffer une même quantité de nouveaux réactifs, échauffer les produits et réactifs restants et éventuellement en modifier l'état physique.
 Calcul des quantités de chaleur correspondantes pour la transformation d'une mole d'aluminium :
 - Fusion du chrome et de l'alumine : $\Delta H_1 = 0,50 \cdot \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,90 \cdot \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Cr}) = 68 \text{ kJ}$
 - Echauffement d'une nouvelle quantité de réactifs correspondant à une mole d'aluminium de 300 à 1500K : $\Delta H_2 = (1500 - 300) \cdot [0,41 C_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) + C_p^\circ(\text{Al}) + 0,10 C_p^\circ(\text{CrO}_3)] = 99 \text{ kJ}$
 - Echauffement de Cr_2O_3 restant : $\Delta H_3 = (1500 - 300) \cdot 0,01 C_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1 \text{ kJ}$
- $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 168 \text{ kJ} \ll \Delta H$: la réaction peut donc être auto-entretenu, même si l'on tient compte des inévitables pertes thermiques.
- II.2.2.2.4.** L'oxyde de chrome VI est réduit par l'aluminium selon une réaction exothermique, ce qui contribue à une économie d'énergie dans la préparation du chrome mais consomme deux fois plus d'aluminium que Cr_2O_3 .
- II.2.2.2.5.** Il est intéressant d'obtenir les produits à l'état liquide s'ils sont non miscibles entre eux et moins denses que les solides de départ dont on peut alors éliminer l'excès facilement.

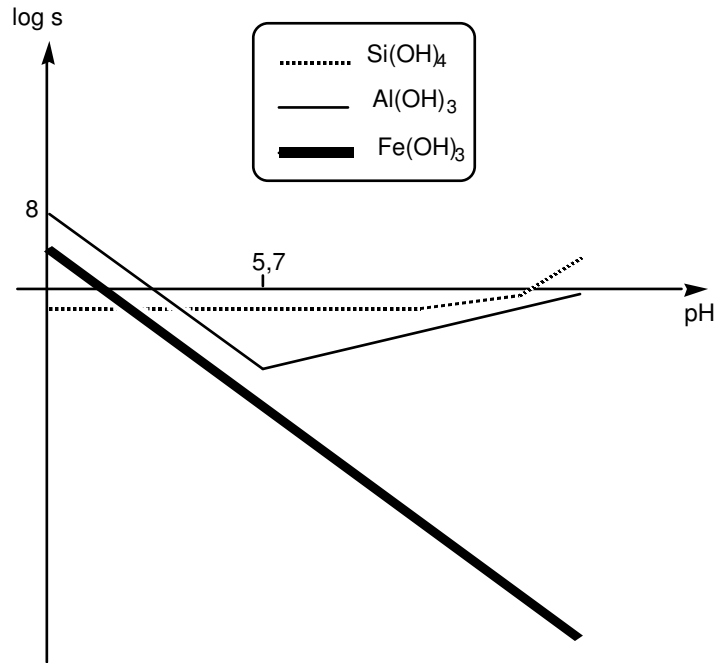
III.1.1. Tracé de $\log s = f(\text{pH})$

- cas de l'hydroxyde d'aluminium (III) : $s_a = K_{S1} \cdot 10^{-3\text{pH}} / K_e^3 + K_{S1} \cdot K_e \cdot \beta_4 \cdot 10^{\text{pH}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ (d'après le II.1.1.2.). On peut donc distinguer deux domaines de pH selon la prédominance de chacune de ces deux espèces:
 - $\text{pH} \leq \text{pH}_i$: $s_a = [\text{Al}^{3+}]$ donc $\log s_a = 8 - 3\text{pH}$
 - $\text{pH} \geq \text{pH}_i$: $s_a = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ donc $\log s_a = -14,7 + \text{pH}$
 Ces deux asymptotes à la courbe $\log s_a = f(\text{pH})$ se coupent en $\text{pH}_i = 5,7$.
- cas de l'hydroxyde de fer (III) : quelle que soit la valeur de pH, $s_b = [\text{Fe}^{3+}] = K_{S2} \cdot 10^{-3\text{pH}} / K_e^3$ donc $\log s_b = 4 - 3\text{pH}$

L'étude proposée est qualitative et n'impose pas de limite supérieure à s_a et s_b .
 Le graphe est donné à la question suivante.

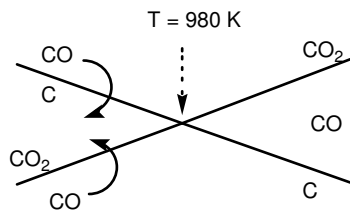
- III.1.2.** Si l'on note s_c la solubilité de SiO_2 , on a $s_c = [\text{Si}(\text{OH})_4\text{aq}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$ et l'on peut distinguer trois zones de prédominance selon la valeur du pH :
 - $\text{pH} \leq 9,75$: $s_c = [\text{Si}(\text{OH})_4\text{aq}]$ donc $\log s_c = -2,7$
 - $9,75 \leq \text{pH} \leq 12,2$: $s_c = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ donc $\log s_c = \log K_{a1} K_{S3} / 10^{-\text{pH}} = -12,45 + \text{pH}$
 - $12,2 \leq \text{pH} \leq 14$: $s_c = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$ donc $\log s_c = \log K_{a1} K_{a2} K_{S3} / 10^{-2\text{pH}} = -24,65 + 2\text{pH}$

On obtient donc le tracé suivant :



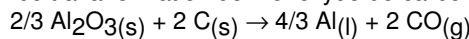
III.1.3. En milieu basique, l'alumine est soluble alors que l'hydroxyde de fer (III) ne l'est pas : la séparation est donc facile en l'absence de silice.
Avec une forte teneur en silice, il faut après cette séparation en milieu basique, repasser en milieu acide pour reprécipiter le reste de SiO₂ et le séparer ainsi de l'alumine solubilisée.

III.2.1. Le tracé se fait par degrés d'oxydation successifs du carbone pour bien mettre en évidence la dismutation de CO pour des températures supérieures à 980 K :



Le tracé définitif figure sur le graphe de la question II.2.1.3.

III.2.2. La réduction de Al₂O₃ par le carbone est thermodynamiquement favorisée pour des températures supérieures à 2260 K et conduit à la formation de monoxyde de carbone selon :



III.2.3. La réduction électrochimique de Al₂O₃ ne peut avoir lieu en milieu aqueux car l'aluminium est trop réducteur (on est trop éloigné du domaine d'électroactivité dans l'eau).

III.2.4.1. Dans l'ion hexafluoroaluminate (III), d'après la théorie VSEPR, les atomes de fluor se trouvent aux sommets d'un octaèdre régulier centré sur l'atome d'aluminium.

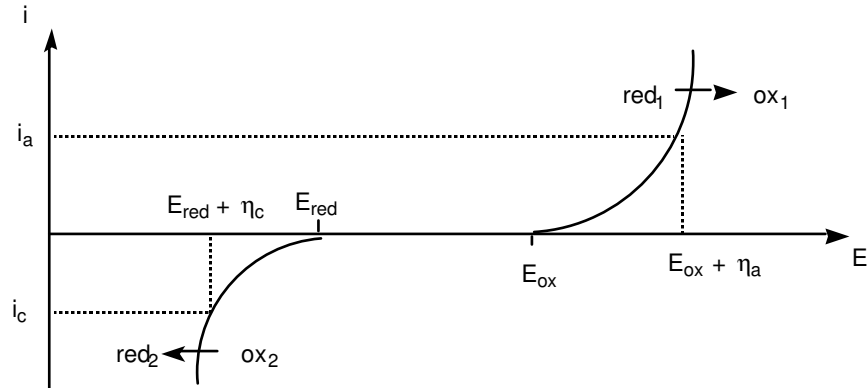
III.2.4.2. La cryolithe a un rôle de fondant : l'alumine pure ne fond qu'à 2047 °C.

III.2.4.3. A l'anode : C est oxydé en CO₂) ce qui se traduit par le bilan suivant :
A la cathode : Al₂O₃ est réduit en Al) 2 Al₂O₃(diss) + 3 C → 4 Al + 3 CO₂
En notant Δ_rG°_{diss} l'enthalpie libre standard de dissolution de l'alumine solide dans la cryolithe à 960 °C, on écrit :
$$\Delta_r G^\circ = 3 \Delta_r G^\circ_{(\text{C} \rightarrow \text{CO}_2)}(1233\text{K}) - 3 \Delta_r G^\circ_{\text{O}_2}(1233\text{K}) - 2 \Delta_r G^\circ_{\text{diss}} = 1440,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Or le bilan considéré correspond à l'échange de 12 électrons : Δ_rG° = 12 F ΔE°. La tension thermodynamique demandée est donc $\underline{\Delta E^\circ = 1,24 \text{ V}}$ (sous p_{CO₂} = 1 bar)

III.2.4.4. L'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de l'alumine en aluminium et dioxygène (selon 2 Al₂O₃(diss) → 4 Al(l) + 3 O₂) vaut 2630 kJ·mol⁻¹ ; cette transformation est donc moins favorisée que la précédente.

- III.2.4.5.** L'écart entre la tension thermodynamique minimale à imposer et la tension effectivement appliquée s'explique par deux facteurs :
- le phénomène de chute ohmique dû à l'effet joule dans les conducteurs et la solution ;
 - les surtensions anodiques et cathodiques définies à l'aide du schéma ci-dessous :



Pour produire une réaction électrochimique telle que $\text{red}_1 \rightarrow \text{ox}_1$, avec une vitesse correspondant à l'intensité anodique i_a , il faut imposer à l'électrode sur laquelle cette transformation se produit, un potentiel $E_{\text{ox}} + \eta_a$; $\eta_a (> 0)$ est appelée surtension anodique en courant non nul ; E_{ox} est la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique du système ox_1/red_1 sur l'électrode considérée.

On définit de la même façon la surtension cathodique en courant non nul $\eta_c (< 0)$ pour la transformation $\text{ox}_2 \rightarrow \text{red}_2$.

Dans le cas d'une électrolyse dont la transformation globale est $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$, on observe forcément l'égalité entre les intensités anodique et cathodique et la tension à appliquer peut s'écrire, compte tenu des surtensions et du terme de chute ohmique (R est la résistance totale du circuit) :

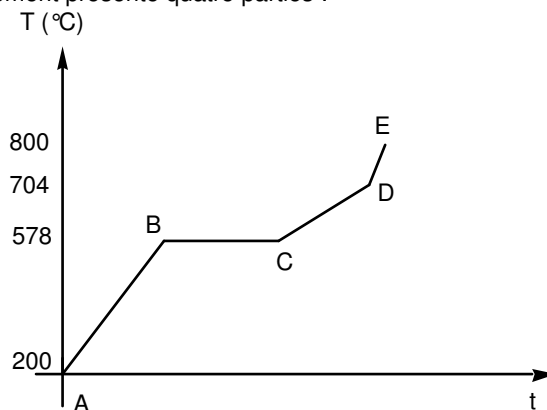
$$\Delta V = (E_{\text{ox}} + \eta_a) - (E_{\text{red}} + \eta_c) + Ri_a.$$

- III.2.4.6.** La consommation énergétique nécessaire à l'obtention d'un kilogramme d'aluminium est égale à $3 F \Delta V / M_{\text{Al}}$ soit numériquement 12,8 kWh/kg.

- IV.1.1.** Phase I : mélange liquide homogène de silicium et d'aluminium (L)
 Phase II : L en équilibre avec l'aluminium solide
 Phase III : L en équilibre avec le silicium solide
 Phase IV : silicium solide et aluminium solide (chacun seul dans sa phase)

- IV.1.2.** Un tel mélange est appelé " mélange eutectique " et a la propriété de fondre à température et composition constantes.

- IV.1.3.** Lors de l'échauffement de ce mélange, on traverse les domaines IV, III puis I.
 La variance non réduite d'un mélange binaire en équilibre sous ϕ phases vaut, par application de la règle de Gibbs, $v = 4 - \phi$.
 La courbe d'échauffement présente quatre parties :



- AB : échauffement des deux solides : $v = 2$
- B : apparition de la première goutte de liquide
- BC : pause eutectique : $\text{Si}_{(s)}$, $\text{Al}_{(s)}$, et L en équilibre : $v = 1$

- C : disparition de la dernière trace d'aluminium solide
- CD : échauffement de Si(s) et L et fusion du silicium : $v = 2$
- D : disparition de la dernière trace de silicium solide
- DE : échauffement du liquide : $v = 3$

IV.1.4.1. La courbe a traduit l'équilibre entre le silicium solide et le silicium liquide (dans L).

IV.1.4.2. L'équilibre entre les deux phases se traduit par l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_{\text{Si}}^{\text{L}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{S}}$ avec :

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{L}} = \mu_{\text{Si}}^{\circ\text{L}} + RT \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} \text{ et } \mu_{\text{Si}}^{\text{S}} = \mu_{\text{Si}}^{\circ\text{S}}, \text{ soit } \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} = (\mu_{\text{Si}}^{\circ\text{S}} - \mu_{\text{Si}}^{\circ\text{L}}) / RT.$$

En dérivant cette équation par rapport à T, et en notant que $\frac{d(\mu^{\circ}/T)}{dT} = -\frac{h^{\circ}}{T^2}$

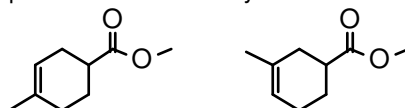
et $h_{\text{Si}}^{\circ\text{L}} - h_{\text{Si}}^{\circ\text{S}} = \Delta_r H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Si})$, on obtient : $\frac{d \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}}}{dT} = \Delta_r H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Si}) / RT^2$.

IV.1.4.3. Si $\Delta_r H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Si})$ est considérée comme indépendante de la température, l'intégration est simple :

$$\left[\ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} \right]_1^{x_{\text{Si}}^{\text{L}}} = \frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Si})}{R} \left[-1/T \right]_{T_{\text{fus}}(\text{Si})}^T$$

soit
$$T = \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}(\text{Si})} - \frac{R \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}}}{\Delta_r H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Si})} \right)^{-1}$$

IV.2.1.1. Les composés A et B sont les produits d'une d'une cycloaddition de type Diels-Alder :



IV.2.1.2. α est l'intégrale coulombienne : c'est approximativement l'énergie d'un électron dans l'orbitale 2p d'un carbone isolé.

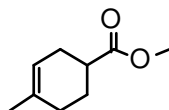
β est l'intégrale de résonance : $|\beta|$ donne une mesure de la force de la liaison π entre deux carbones.

IV.2.1.3. L'interaction orbitalaire la plus favorable est celle qui existe entre les orbitales frontières les plus proches des deux réactifs ; il suffit donc d'évaluer les deux écarts énergétiques HO-BV :

- $E_{\text{BV}}(\text{isoprène}) - E_{\text{HO}}(\text{acrylate}) = -1,643 \beta$ notée ΔE_1

- $E_{\text{BV}}(\text{acrylate}) - E_{\text{HO}}(\text{isoprène}) = -1,006 \beta$ notée ΔE_2

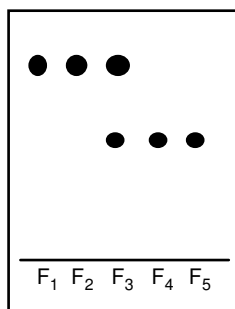
L'interaction entre la HO du diène (isoprène) et la BV du diéophile (acrylate) est la plus favorable. la liaison qui se forme le plus facilement est alors celle qui relie les atomes ayant les plus gros coefficients dans ces orbitales frontières, ici les deux atomes numérotés 1. Le composé A est donc :



IV.2.1.4. AlCl_3 , acide de Lewis, se complexe à l'atome d'oxygène du groupement C=O, rendant le groupe COOMe encore plus attracteur : les OF de l'acrylate complexé sont donc abaissées, ce qui a pour effet d'augmenter ΔE_1 et de diminuer ΔE_2 : la vitesse de formation de A est accrue.

IV.2.2.1. La chromatographie sur colonne est une chromatographie d'adsorption. La phase stationnaire est dans les cas courants un gel de silice ou de l'alumine et la phase mobile un solvant adapté à la séparation recherchée. En pratique, on dépose l'échantillon en solution concentrée en sommet de colonne puis on élue avec le solvant choisi, qui traverse la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Les composés sont entraînés vers le bas à des vitesses variables selon leur affinité avec le support et leur solubilité dans l'éluant.

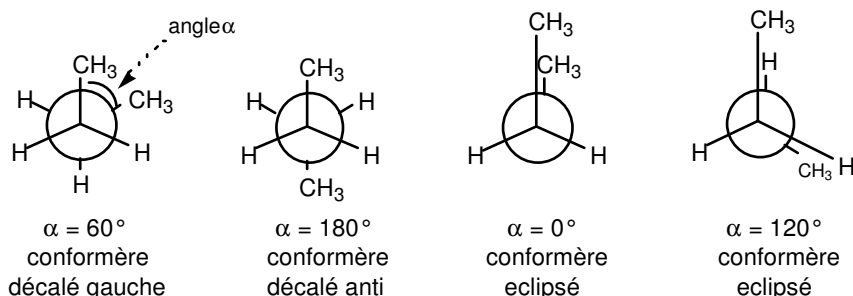
IV.2.2.2. Les molécules éluées le plus rapidement en chromatographie sur colonne sont les moins retenues par le support solide donc migrent plus haut en chromatographie sur couche mince, ce qui donne l'allure suivante :



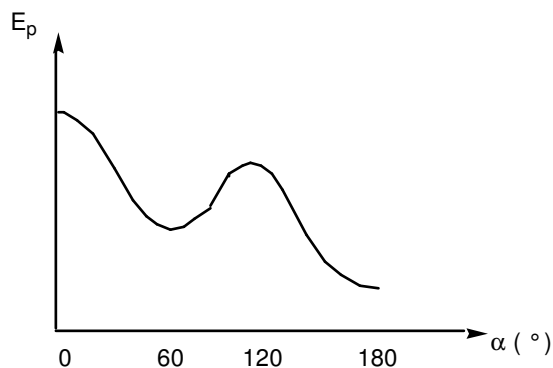
La révélation peut se faire par exposition de la plaque (qui doit contenir un indicateur de fluorescence) à une source de radiation UV si les composés absorbent ce rayonnement (présence d'insaturations) ou par imprégnation de la plaque après élution avec un réactif qui transforme les produits (par réaction chimique comme la ninhydrine pour les acides aminés ou par complexation comme l'iode) en substances qui colorent la plaque.

PARTIE B

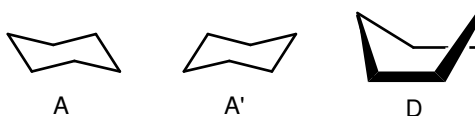
I.1. Conformations particulières du butane :



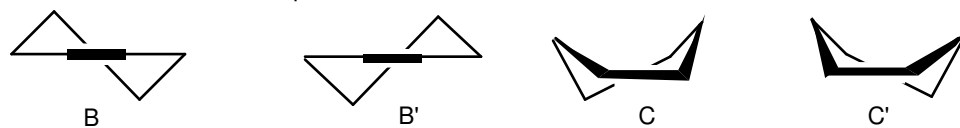
La rotation autour de la liaison C_2-C_3 peut de la même façon se faire dans le sens des α négatifs. La courbe reliant l'énergie potentielle de la molécule de butane et l'angle α est donc la suivante (courbe symétrique pour les angles négatifs) :

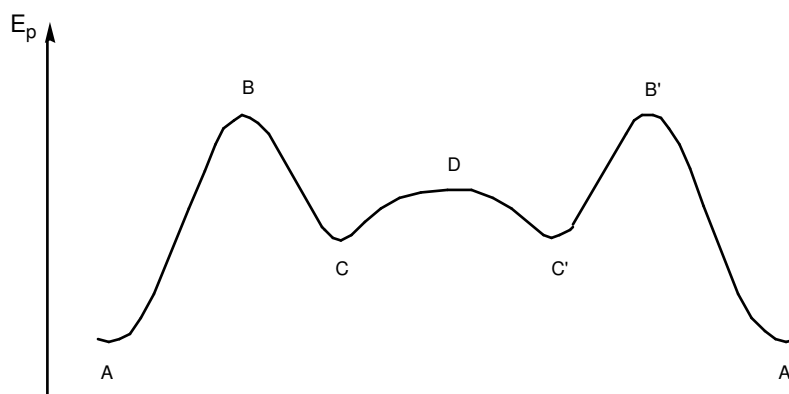


I.2. Les principales conformations du cyclohexane sont les deux conformations chaises et la conformation bateau :

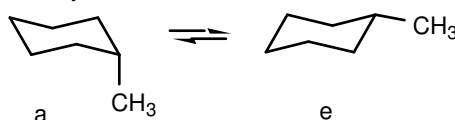


Les autres conformations remarquables sont les conformations demi-chaises et bateau croisé :



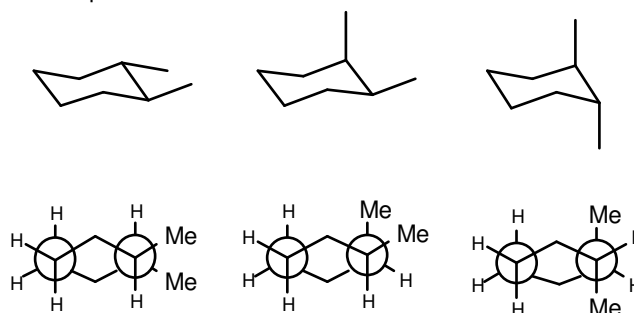


I.3. Les conformations les plus stables d'un cyclohexane monosubstitué sont les deux conformations chaises :

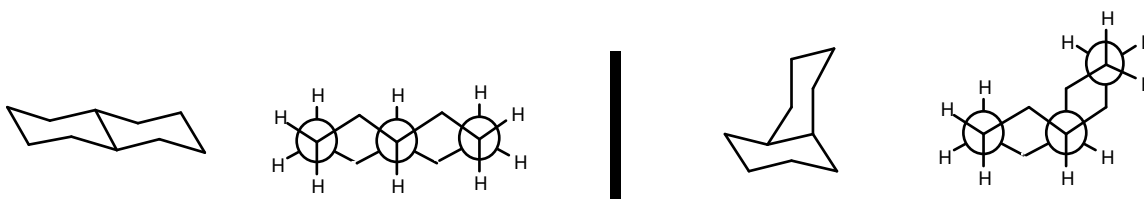


La conformation la plus stable est la conformation dans laquelle le substituant est en position équatoriale, soit e ici. Par application de la loi d'action de masses à cet équilibre, en notant x la proportion de conformère e, on écrit : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(1-x)/x$, ce qui donne $x = 0,95$; le méthylcyclohexane se trouve donc à 95 % en conformation "équatoriale" à 20°C.

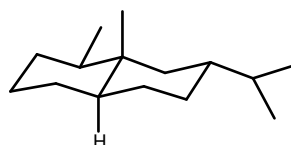
I.4. Le 1,2-diméthylcyclohexane présente trois stéréo-isomères car il possède deux carbones asymétriques substitués de manière identique :



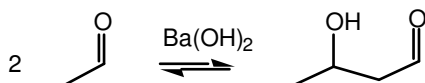
I.5.



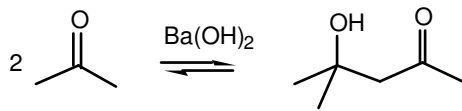
I.6. Le valencane possède 4 atomes de carbone asymétriques et aucun élément de symétrie : il est chiral, avec $2^4 = 16$ stéréo-isomères.



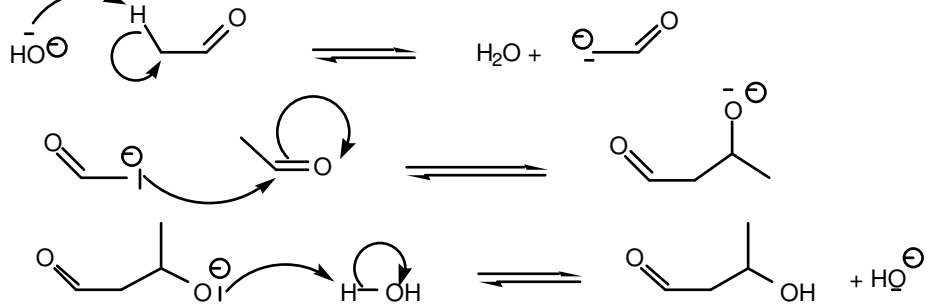
II.1. - Aldolisation : condensation d'un aldéhyde sur lui-même en milieu basique



- Cétolisation : condensation d'une cétone sur elle-même en milieu basique (avec nécessité de déplacer l'équilibre à l'aide d'un appareillage de Soxhlet)



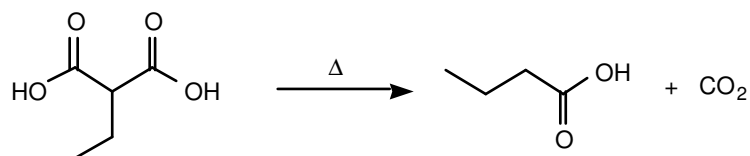
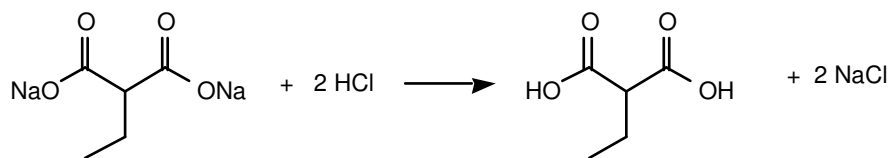
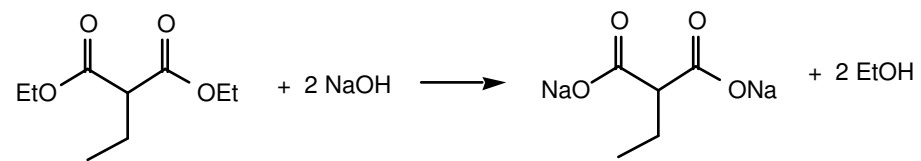
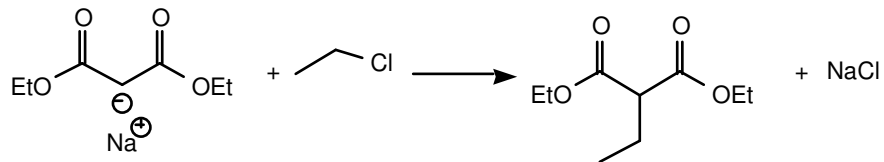
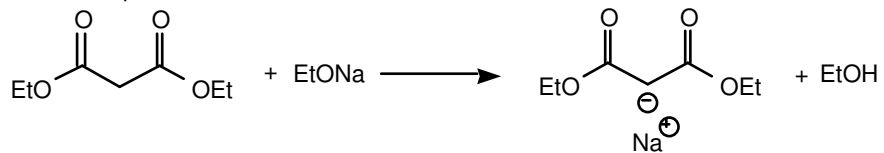
- Le mécanisme se décompose en deux étapes : formation de l'énolate puis addition nucléophile de celui-ci sur le dérivé carbonylé :



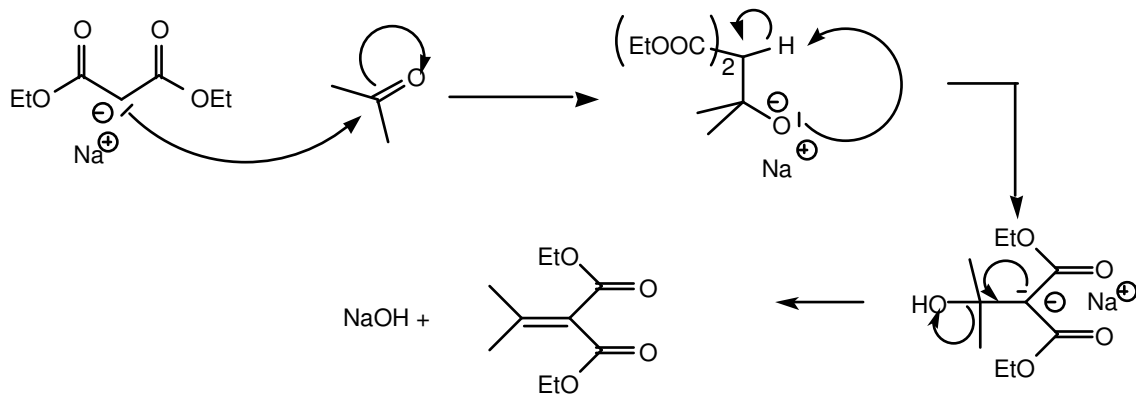
- Crotonisation : déshydratation de l'aldol (ou du céto) obtenu, qui conduit au dérivé carbonylé α - β insaturé.

- Le composé **4** provient de la condensation croisée de la propanone sur l'éthanal suivie d'une crotonisation.

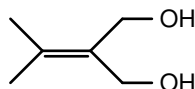
II.2.1. Synthèse malonique :



II.2.2.



II.2.3. Le composé **7** a pour formule :



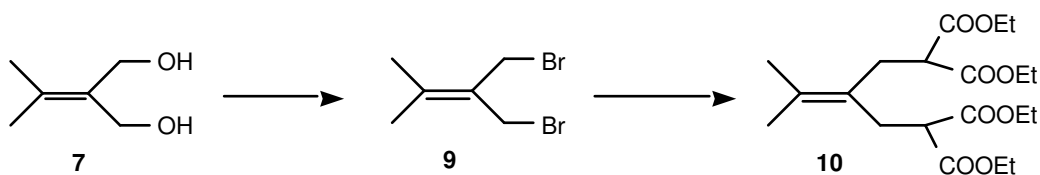
En infrarouge, on retrouve les vibrations des liaisons

- OH (3600 cm^{-1})
- CH aliphatique (2930 cm^{-1})
- C=C (1662 cm^{-1})
- CO d'alcool (1410 cm^{-1})

On constate en outre la présence d'une bande à 2870 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C=O et provenant peut-être d'une trace de l'aldéhyde intermédiaire.

En RMN, les deux groupements CH₃ non couplés donnent un singulet à 1,75 ppm, les deux H alcooliques donnent un singulet à 3,19 ppm et les deux groupes CH₂ donnent un singulet à 4,25 ppm.

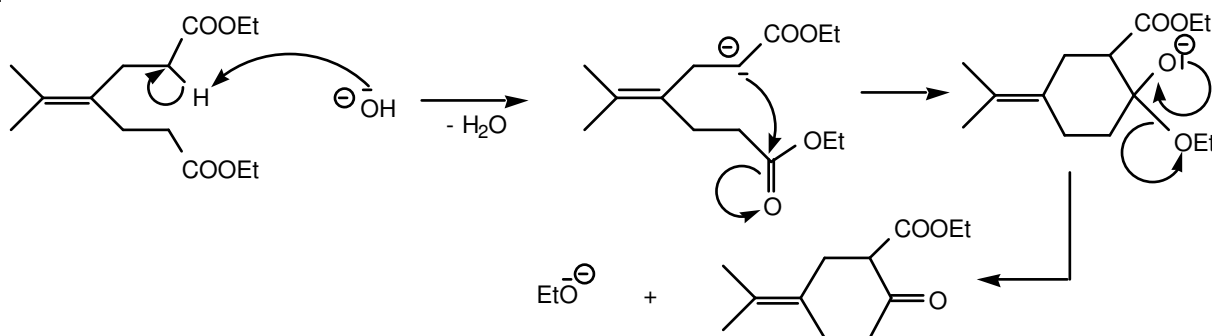
II.2.4.



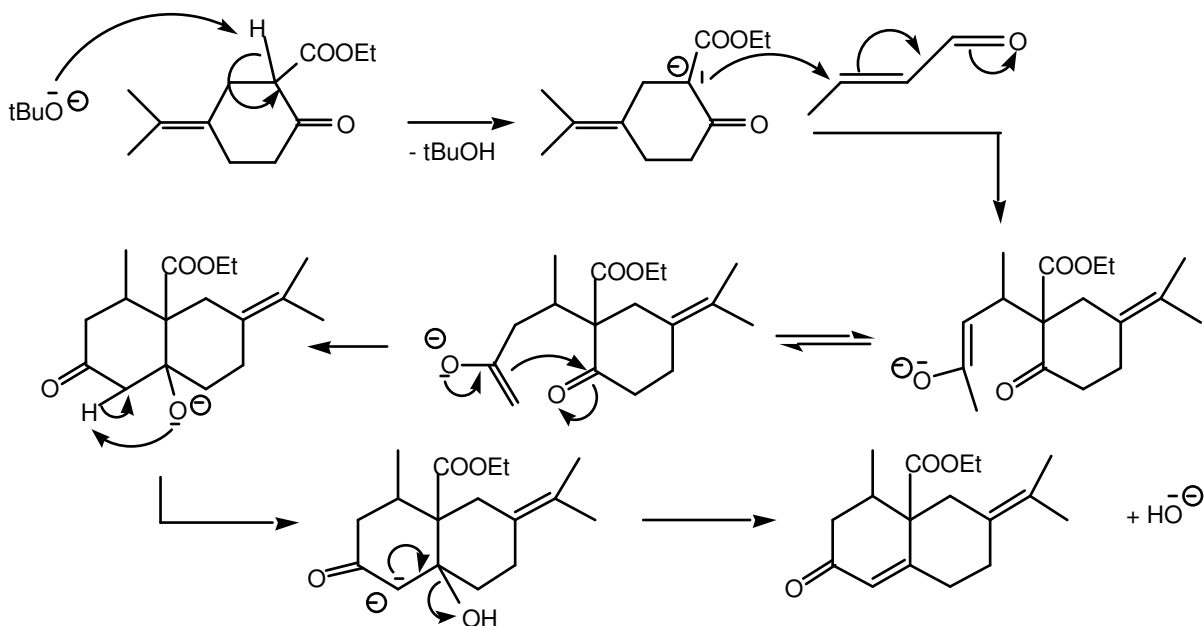
II.2.5. Par analogie avec la synthèse malonique, le composé **10**, pour donner **11**, subira :

- une saponification (NaOH, H₂O) suivie d'une acidification
- une décarboxylation
- une estérification (EtOH, H₂SO₄ cat).

II.2.6.



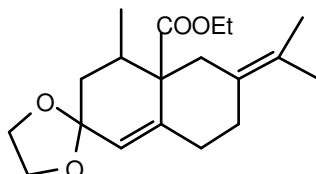
II.3.



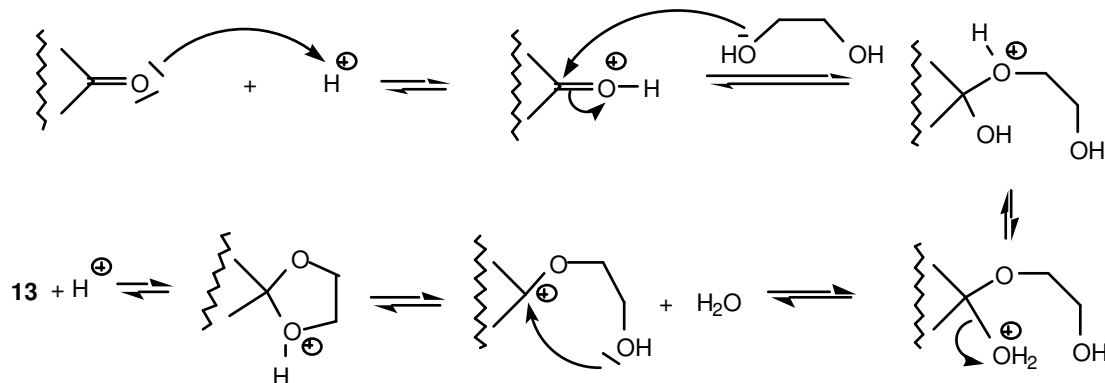
Le composé **3** possède deux atomes de carbones asymétriques et substitués différemment : il présente donc 4 stéréo-isomères différents, qui sont ici tous formés de manière équiprobable car le site carbanionique et la molécule de composé **4** mis en jeu dans la deuxième étape (création des sites asymétriques) sont plans.

L'acidité en α de $C=O$ est accrue sur le composé **5** par la présence de CO_2Et , groupe attracteur stabilisant l'énolate. Ce n'est pas le cas pour le composé **12**.

II.4.1. Le composé **13** a la structure suivante :

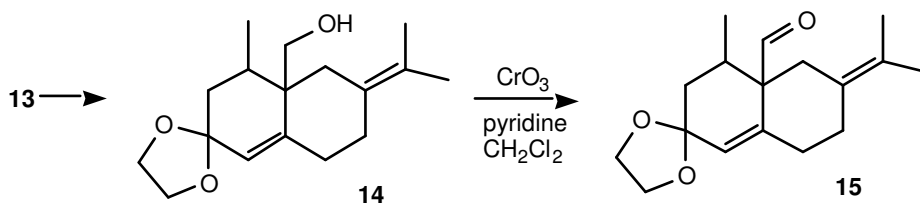


Il se forme selon le mécanisme suivant (notation simplifiée du composé **12**) :

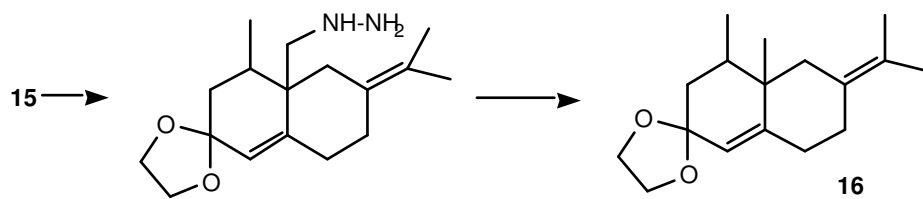


L'équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau sous forme d'un azéotrope avec le toluène à l'aide d'un appareillage de Dean-Stark ou par addition de tamis moléculaire au milieu réactionnel.

II.4.2.



II.4.3.



II.4.4.

