

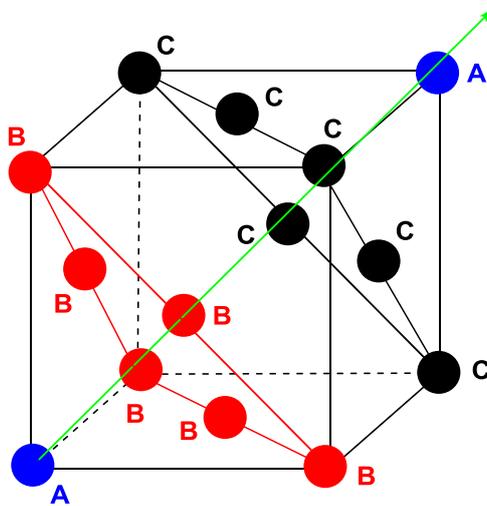
L'aluminium et ses dérivés : de la métallurgie aux applications

Proposition de corrigé

Première partie. Métallurgie de l'aluminium

A.1 Propriétés de l'aluminium

1. $Z = 13$ pour l'aluminium. D'après la règle de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli, la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
2. L'aluminium est un réducteur et peut perdre trois électrons pour **acquérir la structure du Ne**, le gaz rare qui le précède dans la classification périodique. Son nombre d'oxydation le plus courant est donc **+III**.
3. La maille conventionnelle du réseau cfc est représentée ci-dessous. **Un atome est placé à chaque sommet (commun à huit mailles) et un atome au centre de chaque face (commun à deux mailles) du cube.**



La **coordination de l'aluminium est 12** dans cette structure compacte puisque chaque atome a six voisins dans un plan réticulaire et 3 dans un plan au-dessus, 3 dans un plan au-dessous.

4. Les plans réticulaires (indiqués A, B, C) sont orthogonaux à la diagonale du cube et contiennent les diagonales des faces. Pour la structure cfc, les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face de longueur $l = a \sqrt{2}$. On en déduit donc $4R = a \sqrt{2}$ avec R rayon atomique, ce qui équivaut à $2d = a \sqrt{2}$ avec d diamètre atomique. Sachant que l'arête a est égale à 0,405 nm pour l'aluminium, on calcule **$d = 0,286$ nm**.

5. En raisonnant sur une maille, la masse volumique ρ a pour expression : $\rho = Z \times M / (N_A a^3)$ où Z est la population de la maille. Dans cette structure $Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. On obtient **$\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$** . Ce résultat est **en accord avec la valeur expérimentale**.

6. La masse volumique de l'aluminium est **bien plus faible** (facteur 3 à 4) que celle d'autres

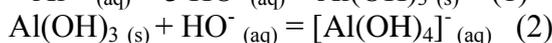
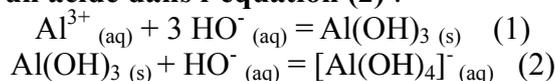
métaux ou alliages tels que le cuivre, l'argent, le plomb et l'acier. L'une des propriétés les plus appréciées de l'aluminium est donc sa **faible densité**. L'utilisation d'aluminium a eu un impact majeur dans le **domaine des transports** (aéronautique, automobile, naval) en permettant l'allègement des structures.

7. Comme nous venons de le voir, **l'aluminium est léger** mais il présente également de bonnes propriétés de **conduction électrique** (résistivité peu élevée, du même ordre de grandeur que celle du cuivre ou de l'argent) et est relativement **souple** (module d'élasticité compris entre celui du plomb et de l'argent), ce qui justifie son utilisation pour de nombreuses applications électriques. A l'inverse, **l'alumine est** utilisée dans le domaine des céramiques car elle est **très isolante électriquement** (résistivité très élevée), **peu conductrice thermiquement**, **rigide** (module d'élasticité particulièrement élevé), **plutôt légère et solide jusqu'à haute température**.

8. L'aluminium est un métal de choix pour l'élaboration d'ustensiles de cuisine car, par rapport aux autres métaux, il présente une **bonne conductivité thermique** tout en étant **léger** et relativement **souple**. De plus, il a une **température de changement d'état élevée** et ne prend pas feu.

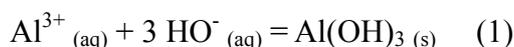
A.2 De la bauxite à l'alumine

9. Un amphotère acido-basique est un composé qui peut jouer à la fois le rôle d'une base et le rôle d'un acide. L'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 répond à cette définition puisqu'**il est une base dans l'équation (1) et un acide dans l'équation (2)** :



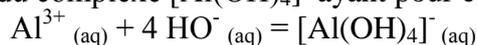
10. Dans un diagramme potentiel-pH, plus le potentiel augmente, plus le degré d'oxydation des espèces est grand. Ainsi, le domaine **4** correspond au **domaine d'existence d'Al**. Il reste à attribuer les espèces de l'aluminium au degré +III pour les domaines **1**, **2**, et **3** en fonction du pH sachant que Al(OH)_3 est amphotère. La zone **1** est donc le **domaine de prédominance de Al^{3+}** , la zone **2** est le **domaine d'existence de Al(OH)_3** et la zone **3** est le **domaine de prédominance de $[\text{Al(OH)}_4]^{-}$** .

11. L'équilibre (1) est établi à la verticale de A (Figure 1) à $\text{pH} = 4$ donc pour une concentration en ions OH^{-} de $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

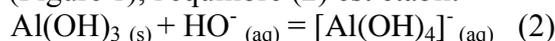


L'expression de la condition d'équilibre est $Q_r(\text{eq}) = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^{-}]^3/(\text{C}^\circ)^4 = K_s$. En utilisant la convention de tracé $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on calcule $K_s = 10^{-32}$.

12. L'équation de la formation du complexe $[\text{Al(OH)}_4]^{-}$ ayant pour constante d'équilibre β_4 est :



13. A la verticale du point B (Figure 1), l'équilibre (2) est établi.



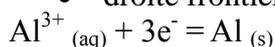
La constante d'équilibre associée est :

$$K = K_s \times \beta_4.$$

AN : $K = [\text{Al(OH)}_4]^{-}/[\text{HO}^{-}] = 10^{34} \times 10^{-32} = 10^2$. En utilisant la convention de tracé $[\text{Al(OH)}_4]^{-} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on calcule $[\text{HO}^{-}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et on retrouve bien $\text{pH} = 10$ comme sur la Figure 1.

14. On retrouve les pentes des trois droites frontières en écrivant les trois demi-équations électroniques correspondantes et en écrivant la formule de Nernst associée.

- droite frontière 1/4 :



$$E_{1/4} = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + 0,06/3 \log([\text{Al}^{3+}]/C^\circ)$$

donc la pente est de **0 V/unité pH**

- droite frontière 2/4 :



$$E_{2/4} = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) + 0,06/3 \log([\text{H}^+]^3/(C^\circ)^3) = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) - 0,06 \text{ pH}$$

donc la pente est de **-0,06 V/unité pH**

- droite frontière 3/4 :



$$E_{3/4} = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}) + 0,06/3 \log([\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]^4/(C^\circ)^5)$$

$$E_{3/4} = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}) + 0,02 \log([\text{Al}(\text{OH})_4^-]/C^\circ) - 0,08 \text{ pH}$$

donc la pente est de **-0,08 V/unité pH**

15. Nous venons de démontrer que l'équation de la droite frontière 2/4 est :

$$E_{2/4} = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) - 0,06 \text{ pH} \text{ donc } E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) = E_{2/4} + 0,06 \text{ pH}$$

Or cette droite passe par le point A donc $E_{2/4} = -1,71 \text{ V}$ à $\text{pH} = 4$.

$$\text{AN : } E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) = -1,47 \text{ V}$$

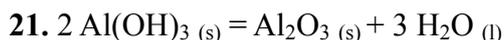
16. Broyer le minerai permettait d'augmenter la surface exposée pour **assurer un meilleur contact** entre les réactifs en phase hétérogène. Le fait de chauffer permet d'**accélérer la cinétique** de la réaction.

17. Cette étape est l'étape de **lixiviation**.

18. L'oxyde de fer (III) contenu dans la bauxite génère de l'**hydroxyde de fer (III) Fe(OH)₃** de couleur rouille en milieu fortement basique. Le filtrat contient des ions tétrahydroxyaluminate **[Al(OH)₄]⁻** et des ions **Na⁺** et **HO⁻**.

19. Cette étape du procédé permet de **mettre en solution l'aluminium** sous sa forme ionique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et ainsi de **séparer les dérivés d'aluminium des dérivés du fer**. Les diagrammes de la Figure 1 permettent de conclure qu'il faut **pH > 10** pour que l'aluminium soit sous cette forme soluble ionique (domaine **3** situé à droite de la verticale passant par le point B).

20. Le précipité blanc obtenu est **Al(OH)₃**. La formation de ce précipité suppose de se situer dans le domaine **2** du diagramme potentiel-pH de l'aluminium (Figure 2) c'est-à-dire **4 < pH < 10**. Il est important de contrôler le pH pour **éviter d'effectuer une précipitation qui ne serait que partielle ou de redissoudre le précipité sous forme Al³⁺**.



22. On assimile les espèces $[(\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)]^- (\text{aq})$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ d'une part et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (7+n)\text{H}_2\text{O} (\text{s})$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$ d'autre part.

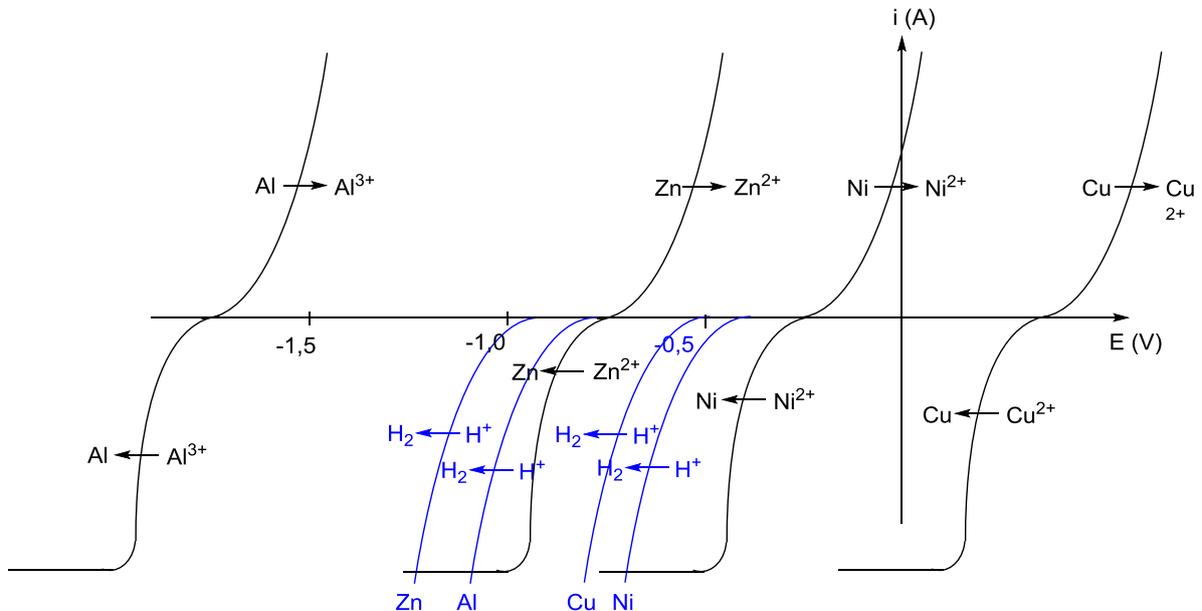
Au départ, l'espèce $[(\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)]^- (\text{aq}) = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ est prédominante et donc le pH du milieu est supérieur à 10 d'après les questions 10 et 13. Par dilution, le pH diminue (il tend vers 7 si le volume d'eau ajouté tend vers l'infini) et donc dès que le pH est inférieur à 10, le solide $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (7+n)\text{H}_2\text{O} (\text{s}) = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$ précipite.

Remarque : le raisonnement basé sur la loi de modération de Le Chatelier (l'ajout d'eau au filtrat (dilution) provoque un déplacement d'équilibre dans le sens de sa consommation à savoir dans le sens de la formation d'alumine), bien qu'*a priori* incorrect, a été accepté.

A.3 De l'alumine à l'aluminium

23. Un système rapide correspond à un couple d'oxydo-réduction, associé à une électrode, pour lequel une variation infinitésimale du potentiel par rapport au potentiel à courant nul entraîne instantanément le passage d'un courant.

L'allure des courbes est la suivante :



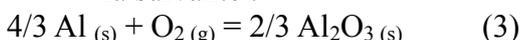
24. Les courbes $i=f(E/ESH)$ en réduction pour les couples $(M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)})$ avec $M = Cu, Ni$ et Zn sont dans le domaine d'inertie électrochimique de l'eau ce qui n'est pas le cas pour $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ en réduction. Il est donc possible de réaliser l'électrodéposition d'un métal M avec $M = Cu, Ni$ et Zn . A l'inverse, la réduction de l'eau aura lieu avant de pouvoir atteindre les conditions d'électrodéposition de l'aluminium.

25. Les ruptures de pente sont le signe des **changements d'état** :

$T_f(Al) = 933 \text{ K}$ et $T_f(Al_2O_3) = 2338 \text{ K}$.

26. On fait les approximations d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constantes avec T .

- Dans l'intervalle de température $500 \text{ K} < T < 933 \text{ K}$, l'équation de réaction à considérer est la suivante :



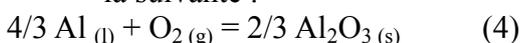
Dans le cadre des approximations d'Ellingham, par application de la loi de Hess et par définition d'une grandeur standard de réaction, on a :

$$\Delta_r H_3^\circ = 2/3 \Delta_f H^\circ(Al_2O_{3(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) - 4/3 \Delta_f H^\circ(Al_{(s)})$$

$$\Delta_r S_3^\circ = 2/3 S^\circ(Al_2O_{3(s)}) - S^\circ(O_{2(g)}) - 4/3 S^\circ(Al_{(s)})$$

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r H_3^\circ - T \times \Delta_r S_3^\circ = -1117 \cdot 10^3 + 209 T \text{ en J.mol}^{-1}$$

- Dans l'intervalle de température $933 \text{ K} < T < 2338 \text{ K}$, l'équation de réaction à considérer est la suivante :



En considérant la réaction (5) de fusion de l'aluminium $Al_{(s)} = Al_{(l)}$ on trouve la combinaison linéaire (4) = (3) - 4/3 (5) donc

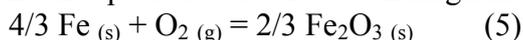
$$\Delta_r H_4^\circ = \Delta_r H_3^\circ - 4/3 \Delta_{fus} H^\circ(Al_{(s)})$$

$$\Delta_r S_4^\circ = \Delta_r S_3^\circ - 4/3 \Delta_{fus} H^\circ(Al_{(s)}) / T_{fus}$$

$$\Delta_r G_4^\circ(T) = \Delta_r H_4^\circ - T \times \Delta_r S_4^\circ = -1131 \cdot 10^3 + 225 T \text{ en J.mol}^{-1}$$

27. Seul le magnésium est susceptible de réduire l'alumine ce qui n'est pas rentable du point de vue industriel.

28. L'équation de la droite d'Ellingham pour le couple $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Fe}(\text{s})$ est :



En combinant les équations (4) et (5) on obtient l'équation (6):



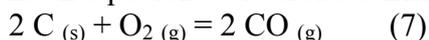
$$\Delta_r G_6^\circ(1500\text{K}) = \Delta_r G_4^\circ(1500\text{K}) - \Delta_r G_5^\circ(1500\text{K}) = -800 + 300 = -500 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

L'affinité A_6 de l'équation de réaction (6) a l'expression suivante :

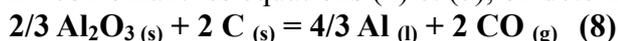
$A_6 = -\Delta_r G_6^\circ - RT \ln Q_6$ où Q_6 est le quotient de réaction associé à (6) et $Q = 1$ à la température considérée.

$A_6 > 0$ donc cette réaction est spontanée (évolue dans le sens direct).

29. L'équation de la droite d'Ellingham pour le couple $\text{CO}(\text{g}) / \text{C}(\text{s})$ est :



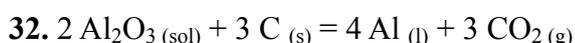
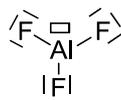
En combinant les équations (4) et (7), on détermine l'équation (8) :



Le procédé peut être mis en œuvre si $A_8 = -\Delta_r G_8^\circ - RT \ln Q_8 > 0$. En prenant $p(\text{CO}) = p^\circ$, $Q_8 = 1$ et il faut donc $\Delta_r G_8^\circ = \Delta_r G_7^\circ - \Delta_r G_4^\circ < 0$ c'est-à-dire $\Delta_r G_7^\circ < \Delta_r G_4^\circ$. Sur la Figure 2, on lit que Le procédé peut être mis en œuvre pour **$T > 2250 \text{ K}$** . Cette **température est élevée** ce qui est un frein à la faisabilité industrielle.

30. D'après l'étude du document 3, l'alumine est dissoute dans la cryolithe fondue donc le mélange cryolithe – alumine est un **liquide** homogène à 1230 K. L'intérêt d'effectuer l'électrolyse en sel fondu est d'**abaisser la température de fusion de l'électrolyte** (en comparaison de $T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2318 \text{ K}$) et donc de permettre un gain d'énergie, tout en **assurant la conductivité** de la solution.

31. La structure de Lewis de AlF_3 est représentée ci-dessous. La géométrie de la molécule est : **trigonal plan**. La lacune confère une réactivité d'**acide de Lewis** à cette molécule.



33. Une électrolyse est un moyen de réaliser une réaction d'oxydoréduction non spontanée avec l'apport d'énergie d'un générateur auxiliaire.

Dans le modèle simplifié proposé par l'énoncé, on peut écrire que :

- La **cathode** est le lieu de la réduction. L'équation de la réaction de transfert d'électrons est $\text{Al}^{3+}_{(\text{solv})} + 3 \text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$ La cathode est reliée au **pôle négatif du générateur auxiliaire**.
- L'**anode**, est le lieu de l'oxydation. L'équation de la réaction de transfert d'électrons est $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{O}^{2-}_{(\text{sol})} = \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{e}^-$ L'anode est reliée au **pôle positif du générateur auxiliaire**.

Le carbone à l'anode est consommé donc la **durée de vie de l'anode est limitée** et elle est à renouveler régulièrement.

34. L'aluminium est généré au niveau de la cathode. La densité de l'aluminium étant plus importante que celle de la cryolithe, la nappe d'aluminium liquide se dépose **au fond de la cuve**. On peut alors imaginer un **système d'écoulement** type robinet ou aspiration pour récupérer l'aluminium liquide.

35. On effectue l'électrolyse pendant un jour par passage d'un courant électrique continu $I_{\text{réel}}$ de 350

kA sous une tension U de 4 V pour obtenir $m(\text{Al}) = 2,7$ tonnes d'aluminium. L'équation de réduction à considérer est $\text{Al}^{3+}_{(\text{solv})} + 3 e^- = \text{Al}_{(\text{s})}$.

Le rendement faradique de l'électrolyse noté ρ est défini comme $\rho = I_{\text{Al}} / I_{\text{réel}}$ où I_{Al} est l'intensité nécessaire pour réduire les ions aluminium.

Or, on a : $q = I_{\text{Al}} \times t = n(e^-) \times N_A \times e = 3 n(\text{Al}) \times N_A \times e = 3 m(\text{Al}) / M(\text{Al}) \times N_A \times e$

Donc $\rho = 3 m(\text{Al}) \times N_A \times e / (M(\text{Al}) \times t \times I_{\text{réel}})$

AN : $\rho = 96\%$.

L'énergie électrique W dépensée en 24h est : $W = U \times I_{\text{réel}} \times t = 3,4 \cdot 10^4 \text{ kW.h}$.

36. L'énergie électrique W' nécessaire pour produire une tonne d'aluminium de première fusion est alors $W' = W / 2,7 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ kW.h}$.

Or, il faut $W_{\text{rec}} = 650 \text{ kW.h}$ pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion.

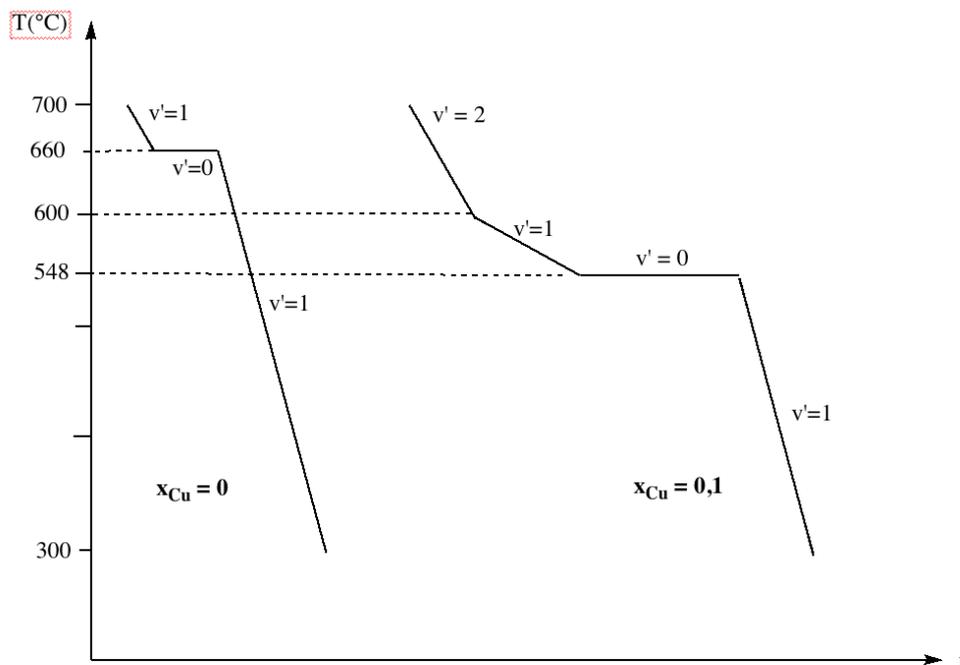
L'énergie économisée est donc $(W' - W_{\text{rec}}) / W' = 95\%$.

37. Ces boues rouges sont composées principalement de **$\text{Fe}(\text{OH})_3$** et de **soude**. Ces boues particulièrement alcalines sont donc corrosives et toxiques ce qui provoque une **pollution** grave des sols et des eaux et représente un danger pour la santé des habitants.

Deuxième partie. Les alliages d'aluminium

38. La variance réduite v' est calculée pour chacune des portions de courbe selon la formule :

$v' = N + 1 - \phi$ avec N le nombre de constituants chimiques (ici $N = 1$), 1 seulement (car la pression est fixée donc ce n'est plus un paramètre) et ϕ le nombre de phases pour $x = 0$.



39. Les points particuliers sont :

- un **eutectique** pour $x_{\text{Cu}} = 0,18$.

A $T = 548 \text{ }^\circ\text{C}$, **trois phases coexistent** : une phase liquide de composition 0,18 en Cu et 2 phases solides qui sont le solide α et le composé défini.

- un **composé défini** pour $x_{\text{Cu}} = 0,33$.

La formule du composé défini est alors **$\text{Al}_2\text{Cu}_{(\text{s})}$** .

40. voir le graphique en annexe à la fin.

41. La composition de l'eutectique varie avec la pression. On pourrait proposer de tracer le **diagramme binaire sous une autre pression** et on verrait très probablement que la température correspondant à l'eutectique ainsi que sa composition varient.

42. En regardant le tableau d'évolution de la solubilité du cuivre en fonction de la température, on lit que sa valeur maximale x_{Cu} est : $x_{Cu} = 2,5\% = 0,025$ exprimé en % de la fraction molaire en cuivre. L'expression de la fraction massique correspondante w_{Cu} est :

$$w_{Cu} = x_{Cu} M_{Cu} / (x_{Cu} M_{Cu} + (1 - x_{Cu}) M_{Al}) = 0,06.$$

La solubilité maximale du cuivre dans l'aluminium à l'état solide est donc de **6% en pourcentage massique**.

43. 1 kg d'alliage d'aluminium composé de 12% en masse de cuivre contient 880 g d'aluminium soit 32,6 moles d'aluminium et 120 g de cuivre soit 1,9 moles de cuivre. L'alliage élaboré est donc composé de 5,5% de cuivre en pourcentage molaire. A 500°C, les deux phases solides en présence sont **le solide α et le composé défini**.

A 500°C, la solubilité maximale du cuivre dans l'aluminium est 1,8% molaire.

Soit n_1 la quantité de matière de solide α et n_2 la quantité de matière de composé défini Al_2Cu , on a en faisant un bilan de matière en cuivre et aluminium :

$$1,9 = 0,018 n_1 + n_2 \text{ et } 32,6 = 0,982 n_1 + 2 n_2$$

On calcule **$n_1 = 30,4$ mol de solide α et $n_2 = 1,35$ mol de Al_2Cu** .

On en déduit : $m_2 = 1,35 M(Al_2Cu) = 158,6$ g de Al_2Cu et $m_1 = 1000 - m_2 = 841,4$ g de solide α .

Troisième partie. Utilisations en chimie organique

C.1. L'alumine

44. Le principe de la CCM consiste à déposer un composé (ou un mélange de composés à séparer) sur une phase fixe (comme une plaque recouverte d'alumine ou de silice) dont l'extrémité est alors plongée dans l'éluant. **La séparation repose sur une différence d'affinité des composés à analyser entre la phase fixe et la phase mobile, l'éluant**. La première étape de la mise en œuvre consiste à **préparer une solution pas trop concentrée du composé** dans un solvant volatil. A l'aide d'un capillaire, **quelques gouttes de cette solution sont déposées** en bas de plaque de silice, à 1cm du bord. La plaque est placée dans la cuve CCM remplie avec 0,8 cm au fond d'éluant et **mise à éluer** dans une atmosphère saturée en éluant. La plaque est sortie de la cuve lorsque le front de solvant atteint le tiers supérieur et le **niveau atteint est marqué** d'un trait de crayon.

45. Le rapport frontal R_F est défini par le rapport entre la distance parcourue par le dépôt du composé à analyser et la distance parcourue par l'éluant qui monte par capillarité sur la phase fixe. Il est compris entre 0 et 1.

Le **para-méthoxyazobenzène est plus polaire** que l'azobenzène donc plus retenu (R_F plus petit) par la phase fixe qui est polaire (interactions dipolaires). Le para-aminoazobenzène est une molécule polaire qui de plus interagit avec la phase fixe par l'intermédiaire de **liaisons hydrogène avec la fonction NH_2** . L'ensemble de ces interactions fait que ce dernier composé est fortement retenu par la phase stationnaire (R_F quasi nul).

46. L'éther de pétrole est un solvant **peu polaire**. Une façon d'augmenter le R_F des composés serait d'**augmenter la polarité** de l'éluant en ajoutant dedans un solvant plus polaire comme l'éthanoate d'éthyle par exemple.

47. **Les composés aux plus grands R_F sortent en premier.** D'après le tableau, l'azobenzène sortira en premier suivi du para-méthoxyazobenzène puis du Sudan III et enfin du para-aminoazobenzène.

48. Le para-aminoazobenzène, comportant un motif aniline, est **basique**. La silice acide peut donc protoner ce composé qui est alors particulièrement retenu par le support. **Le para-aminoazobenzène migre très difficilement sur un support de silice** (interactions ioniques). **Le support d'alumine basique peut déprotoner les acides carboxyliques** qui sont alors très fortement retenus par ce support.

49. L'**azobenzène** absorbe dans le domaine UV mais pas dans le visible donc il est **incolore**. Pour les composés absorbant dans une partie du domaine visible (400-800 nm), leur couleur correspond au spectre complémentaire. (utilisation du cercle chromatique).
Le **para-aminoazobenzène** absorbe dans le violet donc il est de couleur **jaune**.
Le **Soudan III** absorbe dans le vert donc il est de couleur **rouge**.

50. Un chromophore est un groupement d'atomes comportant des doubles liaisons conjuguées qui est responsable de l'absorption du rayonnement électromagnétique et donc de la couleur de la molécule. Le **motif chromophore de l'aminoazobenzène est $Ar-N=N-Ar$** où Ar symbolise le noyau aromatique. Le substituant NH_2 **joue le rôle de groupe auxochrome**.

51. On utilise un **spectrophotomètre**. La **loi de Beer-Lambert** relie l'absorbance (A, sans unité) d'un composé et sa concentration (c, en $mol.L^{-1}$) en solution. Son expression est : $A = \epsilon(\lambda) \times l \times c$ avec l la longueur de la cuve (en cm) et $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction (absorption) molaire (en $L.mol^{-1} cm^{-1}$).
Cette loi est valable à faible concentration et en dessous du seuil de saturation du spectrophotomètre utilisé : $A < A_{sat}$, $A_{sat} \approx 1$ pour les spectrophotomètres les plus anciens et $A_{sat} > 3$ pour des modèles plus récents.

52. Pour pouvoir être révélée sous lampe UV une molécule doit posséder un groupe chromophore qui **absorbe dans l'UV**, vers 254 nm. Dans ce cas, **le composé déposé sur la plaque absorbe le rayonnement UV à la place de la substance fluorescente** qui de fait ne peut plus émettre. Le reste de la plaque apparaît vert sous lampe UV du fait de l'émission de la substance luminescente. Le composé apparaît donc sous forme d'une tâche sombre sur la plaque à fond vert sous irradiation à 254 nm.

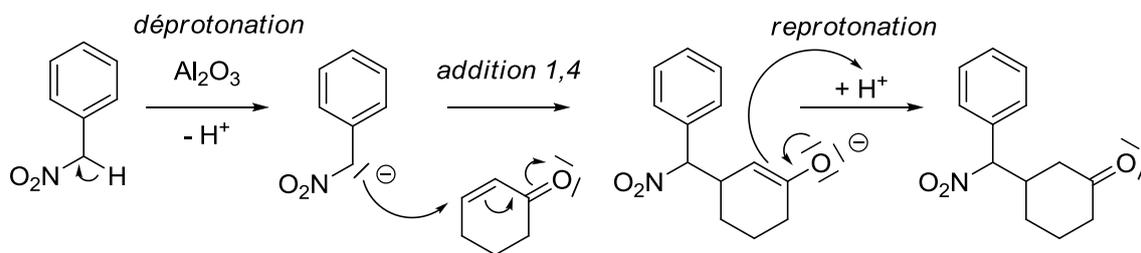
53. On peut utiliser un **révélateur chimique** (diiode, permanganate de potassium, acide phosphomolybdique, vanilline).

54. Un catalyseur est un composé chimique qui permet d'accélérer une réaction et qui n'intervient pas dans le bilan de la réaction. Il est hétérogène s'il n'est pas dans la même phase que les réactifs.

55. La transformation de l'éthanol en éthène est une **réduction** : $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$
La transformation de l'éthanol en éthanal est une **oxydation** : $C_2H_5OH + 1/2 O_2 = CH_3CHO + H_2O$

56. Ces protons sont acides car l'anion (base conjuguée) issu de la déprotonation est stabilisé par délocalisation dans le cycle aromatique et par la présence du groupe nitro électro-attracteur (effet -M et -I) en α .

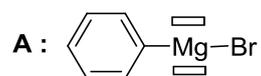
57. Un mécanisme proposé pour cette réaction est :



58. Ce procédé de synthèse peut être considéré comme durable puisqu'il fait intervenir un **catalyseur basique solide** moins dangereux et facile à récupérer. De plus, c'est une réaction **économique en atomes** (pas de sous-produit). Enfin, ce procédé **ne fait pas intervenir de solvant**, est **peu demandeur en énergie** (température ambiante) et **efficace** (très bon rendement).

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

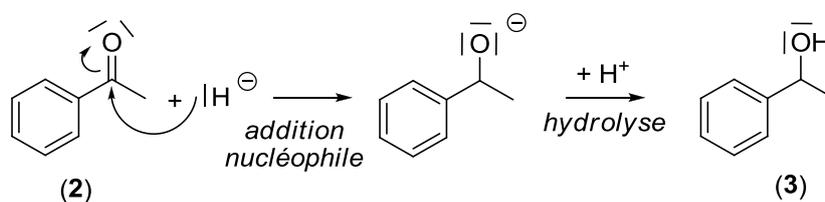
59. Le composé **A** est le bromure de phényl magnésium. Le **THF est un étheroxyde cyclique qui permet de stabiliser l'organomagnésien** par complexation entre le magnésium et les doublets de l'oxygène du solvant.



La synthèse doit être réalisée en milieu anhydre, sous atmosphère inerte (sans O_2 et CO_2). On effectue une addition lente du bromobenzène dans le THF pour éviter les réactions parasites de type couplage de Wurtz.

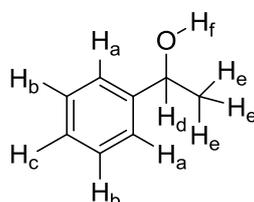
60. Le **magnésien (le groupe phényle) tient le rôle de nucléophile** par l'intermédiaire du carbone lié au magnésium et **l'acétonitrile est électrophile** par l'intermédiaire du carbone participant à la liaison nitrile.

61. La transformation de (2) en (3) est une réaction de **réduction**.



Il est **possible d'utiliser comme alternative NaBH_4** qui réduit également les dérivés carbonyles (mais pas les esters).

62. Les différents hydrogènes de la molécule (3) sont notés comme suit :



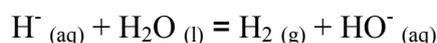
Protons	Déplacement chimique (ppm)	intégration	multiplicité	Couplage (Hz)
H _a , H _b , H _c aromatiques	7,20-7,37	5	m	
H _d	4,84	1	q	³ J _{de}
H _f alcool	2,20	1	s	
H _e	1,46	3	d	³ J _{de}

63. Les principales bandes caractéristiques attendues dans le spectre IR du composé (2) sont :

- la bande de vibrations correspondant aux élongations de la liaison C=O à 1680 cm⁻¹ (abaissée par conjugaison avec le cycle)
- les bandes de vibrations correspondant aux élongations des liaisons CH autour de 3000 cm⁻¹ (ν(CH_{ar}) > 3000 cm⁻¹ et ν(CH_{aliph}) < 3000 cm⁻¹)
- les bandes de vibrations correspondant aux élongations des liaisons C=C dans le cycle aromatique vers 1600-1500 cm⁻¹
- la bande de vibrations des CH hors plan vers 600-1000 cm⁻¹.

On pourrait suivre l'avancement de la transformation de (2) en (3) grâce à la spectroscopie IR en suivant la disparition de la bande ν(C=O) du réactif (2) et l'apparition d'une bande large ν(OH) caractéristique de l'alcool (3) qui se forme.

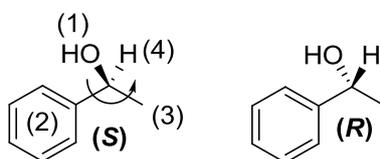
64. On souhaite éviter une **réaction vive des hydrures avec l'eau** :



Dans le premier traitement, les dérivés d'aluminium se trouvent sous forme d'ions Al³⁺ en phase aqueuse et le produit se trouve en phase organique dans l'éther.

Dans le second traitement, on filtre le précipité d'Al(OH)₃ et le produit organique est également extrait dans l'éther.

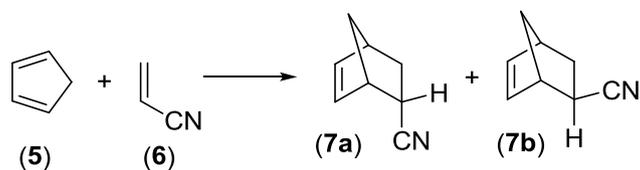
65. On obtient un **mélange racémique** des deux énantiomères de (3).



66. Un **polarimètre** permet de déterminer l'activité optique d'un échantillon. Le produit (3) obtenu sous forme d'un mélange racémique est **optiquement inactif**. **Deux énantiomères ne peuvent pas être séparés simplement** car ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques tant qu'ils sont opposés à des environnements non chiraux. Pour les séparer, il faut appliquer une méthode pour résoudre un racémique basée sur la formation de diastéréoisomères intermédiairement.

67. La réaction est **énantiosélective** et l'excès énantiomérique vaut **84%**.

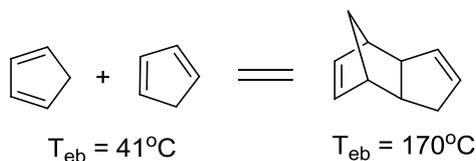
68. Une réaction de **Diels-Alder** a lieu.



Les produits (7a) et (7b) sont des **diastéréoisomères**. Chacun est obtenu sous forme racémique donc **optiquement inactif**.

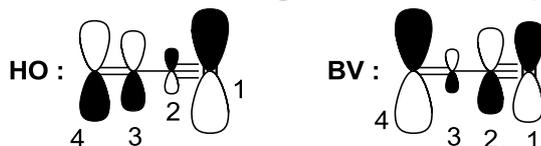
69. Au cours de la réaction, il y a rupture de 3 liaisons π et création de 2 liaisons σ et une π donc la réaction est **exothermique** $\Delta_r H^\circ < 0$. Deux molécules de réactifs donnent naissance à une molécule de produit donc $\Delta_r S^\circ < 0$. Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc **en fonction de la température considérée le signe de $\Delta_r G^\circ$ (la position de l'équilibre) peut changer**. La réaction peut avoir lieu dans le sens inverse (rétro Diels Alder) pour des températures supérieures à la température d'inversion T_i .

70. Le dicyclopentadiène est formé par **réaction de Diels-Alder** entre deux molécules de cyclopentadiène. Pour obtenir du cyclopentadiène monomérique, on peut chauffer du dicyclopentadiène pour effectuer la réaction de **rétro Diels-Alder tout en distillant** le cyclopentadiène volatil pour déplacer l'équilibre.

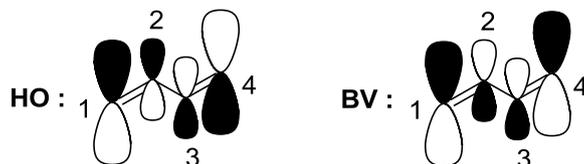


71. Rappelons que α (intégrale coulombienne) et β (intégrale d'échange) sont deux intégrales négatives et homogènes à des énergies.

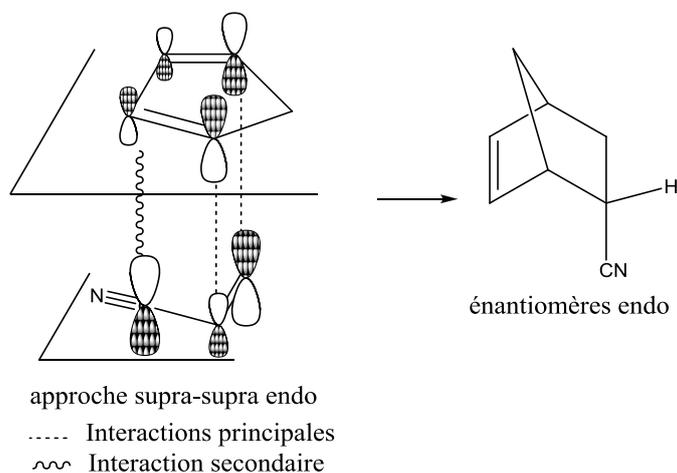
- Pour l'**acrylonitrile** on a 4 électrons π donc l'orbitale frontière la plus haute occupée (**HO**) est ψ_2 associée à E_2 et l'orbitale frontière la plus basse vacante (**BV**) est ψ_3 associée à E_3 .



- Pour le butadiène on a également 4 électrons π donc l'orbitale frontière la plus haute occupée (**HO**) est ψ'_2 associée à E'_2 et l'orbitale frontière la plus basse vacante (**BV**) est ψ'_3 associée à E'_3 .



72. Sous contrôle frontalier, l'interaction principale est celle entre la HO du diène et la BV de l'alcène. Dans le cadre de l'approche suprafaciale, l'existence d'**interactions secondaires** conduit à la formation préférentielle du composé **endo**.

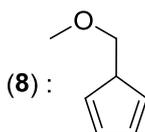


73. La réaction se déroulant sous contrôle frontalier, elle est sous contrôle cinétique. **Le produit endo majoritairement obtenu n'est donc pas le produit le plus stable** mais celui qui est formé le plus rapidement (produit cinétique). En procédant à température de 100°C pendant 3 heures, on se placerait sous contrôle thermodynamique et le produit majoritaire serait le composé exo.

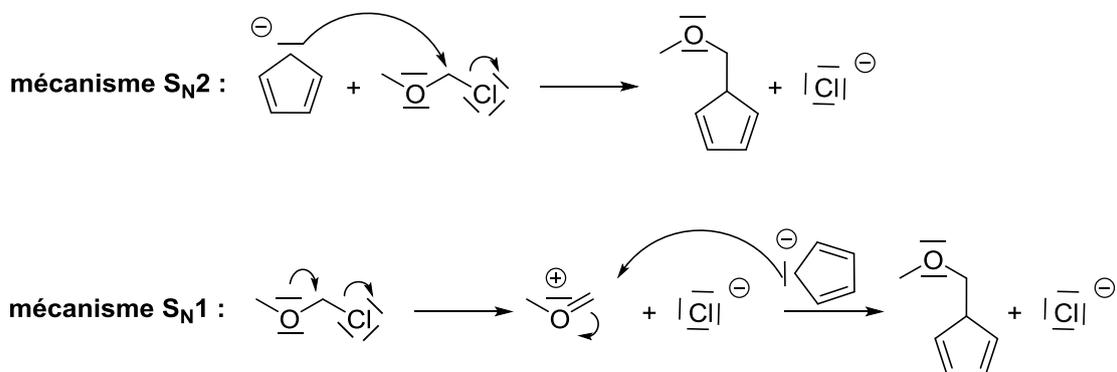
74. La complexation de AlCl_3 avec l'acrylonitrile (6) permet d'**augmenter l'électrophilie** de ce dernier (attraction des électrons) et **abaisse l'énergie des orbitales de l'acrylonitrile**. AlCl_3 joue le rôle de **catalyseur** en permettant de diminuer l'écart énergétique HO-BV. **Le produit majoritairement obtenu est toujours le même.**

75. La déprotonation a lieu au niveau du **CH_2 du cyclopentadiène** car l'anion formé est **aromatique**.

76. La structure du produit (8) formé est :



77. Les deux mécanismes limites $\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{S}_{\text{N}}1$ sont les suivants :



Le fait que le chloroalacane soit primaire et que le solvant soit moyennement polaire favorise le mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$. A l'inverse, la délocalisation dans l'anion du cyclopentadiène et la stabilisation du carbocation par l'effet +M de l'oxygène adjacent (formation de l'oxonium) favorisent le passage par le mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}1$.

78. La loi de vitesse pour le mécanisme limite $\text{S}_{\text{N}}2$ est $v = k [\text{Nu}] [\text{RCl}]$ et celle pour le mécanisme limite $\text{S}_{\text{N}}1$ est $v' = k' [\text{RCl}]$. Tous les ordres partiels sont égaux à 1. L'ordre global pour le

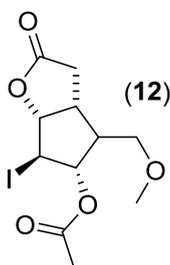
mécanisme limite S_N2 est 2 alors que celui pour le mécanisme limite S_N1 est 1 tant qu'il n'y a pas de dégénérescence de l'ordre.

Pour une loi de vitesse du premier ordre telle que $v' = k' [RCl] = -d([RCl])/dt$
on calcule $\ln([RCl]/[RCl]_{t=0}) = -k' \times t$ d'où $[RCl] = [RCl]_{t=0} \times e^{-k't}$

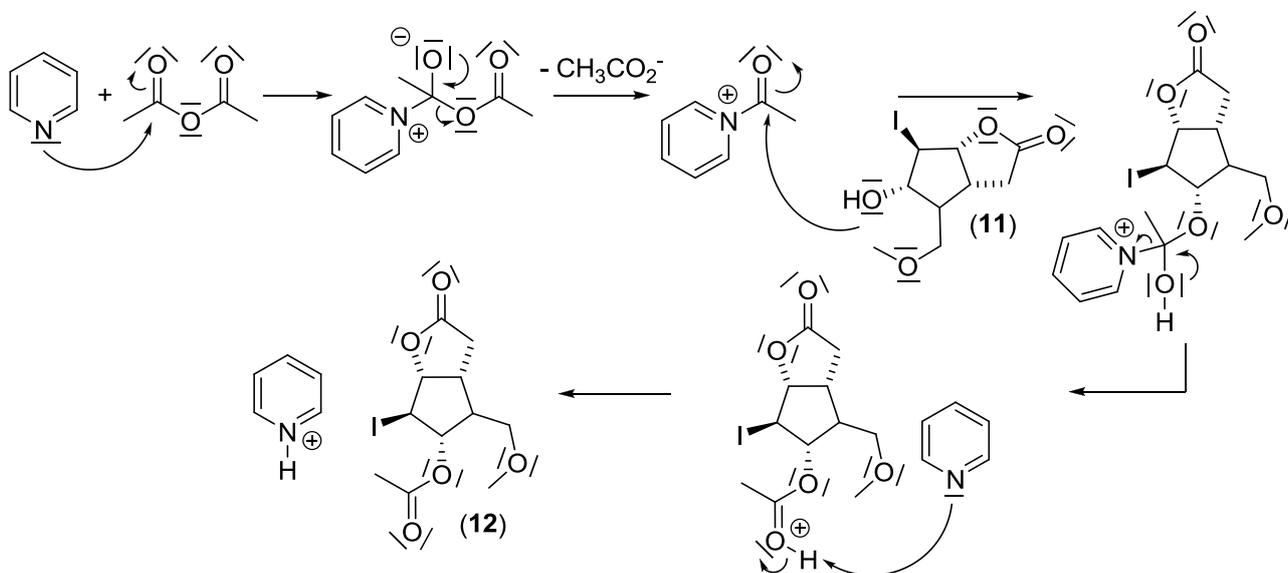
Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) associé est le temps auquel $[RCl] = [RCl]_{t=0} / 2$ donc $t_{1/2} = \ln 2 / k'$

79. Le passage de (9) à (10) est une réaction de **saponification**.

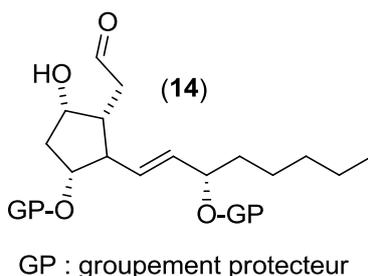
80. la structure du composé (12) est :



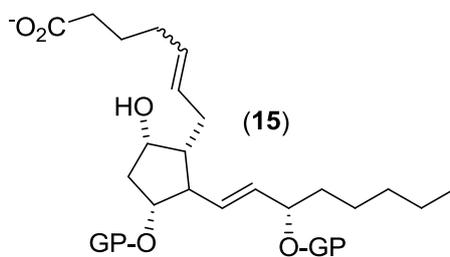
La réaction qui a lieu est une **estérification**. La pyridine joue à la fois le rôle d'une **base** et celui de **catalyseur nucléophile**. Le mécanisme de la formation du composé (12) est détaillé ci-dessous :



81. La fonction réactive dans le composé (13) qui réagit avec l'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide est un **hémiacétal**. La structure de l'intermédiaire (14) est :

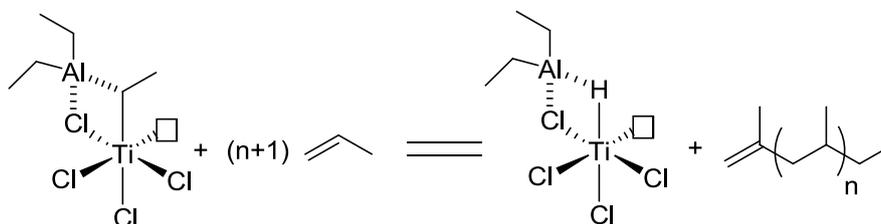


82. La transformation correspondant au passage de (14) à (15) est une **réaction de Wittig**.
La structure du produit (15) formé est :



GP : groupement protecteur

83. L'équation de réaction est :



84. L'étape 1 correspond à l'**amorçage**, l'étape 2 correspond à la **propagation** et l'étape 3 correspond à la **terminaison**.

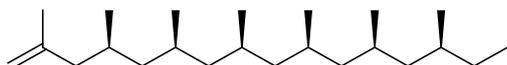
85. La transformation des complexes **A** → **B** est une **coordination** de ligand.

La transformation des complexes **B** → **C** est une **insertion de l'alcène dans le groupe éthyle**.

La transformation des complexes **C** → **D** est une **migration** de ligand (isomérisation).

La transformation des complexes **G** → **H** est une **β-élimination**.

86.



Par un procédé de polymérisation radicalaire on obtiendrait un **polymère atactique**.

87. Le polypropylène obtenu par voie radicalaire est atactique. **La répartition des substituants le long de la chaîne est aléatoire ce qui limite l'arrangement et les interactions entre les chaînes** donc le matériau est amorphe et pas (ou peu) cristallin. Son état est caoutchoutique au-dessus de T_g . A l'inverse, le polypropylène obtenu par catalyse Ziegler-Natta est isotactique. **La répartition des substituants le long de la chaîne est uniforme ce qui favorise l'organisation des chaînes entre elles et les interactions intermoléculaires** donc le matériau présente un caractère cristallin plus prononcé : il est donc plus rigide, résistant, inerte pour des températures d'utilisation supérieures à 100°C .

FIN

ANNEXE

Diagramme binaire isobare ($p=p^\circ$) du système aluminium - cuivre

