

SUJET ZERO N°1 - FILIERE PC - SESSION 2015

CHIMIE

Durée : 4 heures

L'usage des calculatrices est interdit

L'usage des calculatrices est interdit

***N.B. :** Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives prises. Toute réponse devra être clairement **justifiée**.*

Le sujet est composé de deux parties :

- la première aborde une étude comparative des propriétés physico-chimiques de l'aluminium et de quelques-uns de ses dérivés ;
- la deuxième traite d'une approche de synthèse d'un fragment du *laulimalide*.

Il est recommandé d'utiliser, *uniquement* pour l'écriture des mécanismes, des *représentations simplifiées* des molécules ne pouvant faire apparaître que la seule partie de molécule concernée par la transformation chimique étudiée.

***Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.
Données et documents utiles sont regroupés en fin de sujet.***

Partie A : Etude comparative de quelques propriétés de l'aluminium et du magnésium

A.1 Atomistique

- A.1.1** Ecrire la configuration électronique du magnésium ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ et de l'aluminium ${}^{27}_{13}\text{Al}$ dans leur état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du magnésium et de l'aluminium.
- A.1.2** Préciser la position du magnésium et de l'aluminium (période et colonne) dans la classification périodique.
- A.1.3** Quels sont les nombres d'oxydation les plus courants du magnésium et de l'aluminium ?

A.2 Etude cristallographique de l'aluminium

L'aluminium cristallise dans une structure cubique à faces centrées *cfc*.

- A.2.1** Représenter la maille conventionnelle de la structure *cfc* de l'aluminium. Etablir la relation entre le paramètre de maille $a_{\text{Al}} = 400$ pm et le rayon de l'atome d'aluminium R_{Al} .
- A.2.2** Calculer le nombre d'atomes par maille conventionnelle et indiquer leur coordinence pour la structure *cfc* de l'aluminium.
- A.2.3** Quelle est l'expression de la compacité de la structure *cfc* de l'aluminium ? En déduire sa valeur.
- A.2.4** Représenter, pour la maille conventionnelle de type *cfc*, les positions des centres des sites interstitiels octaédriques symbolisés par « Ω » et tétraédriques symbolisés par « T » situés dans les plans suivants :
- plan correspondant à une face du cube ;
 - plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
 - plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
- A.2.5** Les alliages Al-Mg sont-ils des alliages de substitution ou d'insertion ? Justifier votre réponse.

A.3 Diagramme de phase isobare solide-liquide aluminium/magnésium

L'aluminium et le magnésium sont totalement miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide. Pour la construction partielle du diagramme de phase isobare ($P = 1$ bar) solide-liquide aluminium/magnésium, la fraction molaire en aluminium, x_{Al} ($0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,60$), ainsi que la température de fusion correspondante à cette composition sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	x_{Al}	Température de fusion (K)
Magnésium	0,00	923
Eutectique E_1	0,30	713
Composé défini D_1	0,40	733
Eutectique E_2	0,55	728
Composé défini D_2	0,60	743

A.3.1 Quelle est la composition chimique des composés définis D_1 et D_2 ?

A.3.2 Représenter, pour $0 \leq x_{Al} \leq 0,60$, l'allure du diagramme de phase isobare solide-liquide magnésium/aluminium. Indiquer clairement la composition et la température des points remarquables et préciser la nature des phases en présence dans les différents domaines.

A.3.3 Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide de fraction molaire en aluminium $x_{Al} = 0,30$ et $x_{Al} = 0,35$. Préciser les phénomènes mis en jeu aux points particuliers de ces courbes. Justifier l'allure relative des pentes de chaque portion de courbe.

A.3.4 Ecrire l'équation traduisant l'équilibre pour le magnésium entre une phase « solide pur » et une phase liquide, mélange supposé idéal de magnésium et d'aluminium. Donner l'expression du potentiel chimique du magnésium dans ces phases liquide et solide.

A.3.5 On peut établir, à partir de la relation écrite en **A.3.4** et en supposant que l'enthalpie standard de fusion du magnésium $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Mg})$ est indépendante de la température T , l'équation suivante pour une partie du liquidus :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{fus}}(\text{Mg})} - \frac{R \times \ln(1 - x_{Al})}{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Mg})}$$

Pour quel intervalle de valeurs de x_{Al} cette équation est-elle valable ?

A.3.6 Comparer la valeur de température de début de solidification mesurée, à la valeur calculée à partir de l'équation du liquidus pour $x_{Al} = 0,30$. Commenter.

A.4 Analyse de la teneur en aluminium d'un minerai

Afin de déterminer la teneur massique en aluminium dans un échantillon de bauxite (de l'ordre de 60 à 80% en fonction du minerai), on met en œuvre le protocole expérimental présenté ci-après. On suppose que le minerai contient essentiellement de l'alumine Al_2O_3 et de l'hématite Fe_2O_3 , formes déshydratées des hydroxydes d'aluminium(+III) et de fer(+III).

- étape 1 :

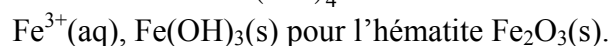
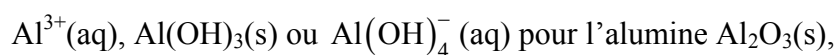
1,00 g d'un échantillon de minerai, pesé à l'aide d'une balance dont la précision est donnée par $\Delta m = \pm 0,01$ g, est introduit dans une fiole jaugée de 20,0 mL. On ajuste le volume avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On porte à chaud et après refroidissement de la solution, on élimine par filtration un résidu solide de couleur rouille.

- étape 2 :

On effectue un prélèvement de ce filtrat avec lequel on prépare 100,0 mL d'une solution aqueuse diluée à 1/100. On dose 20,0 mL de cette solution diluée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La verrerie utilisée ainsi que la burette sont de classe A, la burette étant graduée en 0,1 mL.

La courbe de dosage, donnant l'évolution du pH ainsi que la distribution des ions $\text{Al}(+III)$ et des ions hydroxyde HO^- en fonction du volume versé V_{HCl} de solution aqueuse d'acide chlorhydrique, est représentée au **document 1**.

On supposera que l'alumine Al_2O_3 et l'hématite Fe_2O_3 sont, en fonction du pH de la solution aqueuse, sous forme de :



- A.4.1** Tracer les diagrammes de prédominance et d'existence en fonction du pH des ces espèces de l'aluminium et du fer au degré d'oxydation +III. Déterminer les pH des frontières des espèces de l'aluminium(+III) pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- A.4.2** Ecrire les équations des transformations chimiques de l'alumine et de l'hématite lors de la première étape du traitement du minerai. Expliquer l'intérêt de cette opération.
- A.4.3** Quelle est la verrerie à utiliser pour diluer à 1/100 le filtrat récupéré à l'étape 2 ?
- A.4.4** Ecrire, à l'aide du **document 1**, les équations des réactions pouvant se produire lors du dosage réalisé dans l'étape 2 et calculer les valeurs des constantes de ces réactions.
- A.4.5** En déduire la quantité d'alumine ainsi que le pourcentage massique en alumine contenue dans l'échantillon étudié de bauxite.

A.5 Etude de la réduction de l'alumine

Cette question aborde l'étude de la réduction de l'alumine par voie pyrométallurgique à l'aide d'un réducteur tel que le carbone ou bien par électrolyse dans des sels fondus. Les réponses à certaines questions s'appuient sur l'analyse des données des **documents 2** et **3** à lire avec attention.

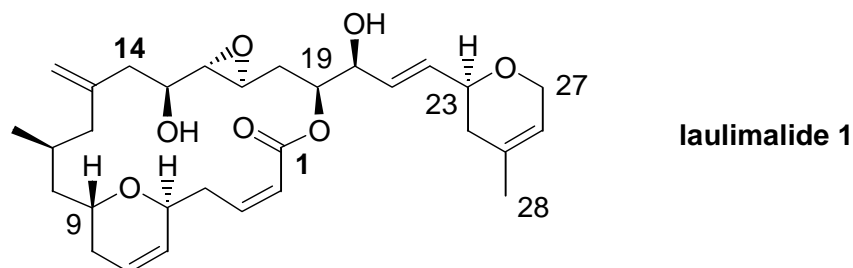
- A.5.1** La réduction de l'alumine par le carbone en aluminium avec formation de monoxyde de carbone est-elle thermodynamiquement favorisée entre 500 et 2000 K ? Dans quelles conditions pourrait-elle être rendue possible ? Conclure.
- A.5.2** Quels sont les ions constitutifs de l'alumine ?
- A.5.3** Quel est le nom de l'électrode sur laquelle a lieu la formation de dioxyde de carbone gazeux lors de l'électrolyse de l'alumine ? Indiquer la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.
- A.5.4** Quel est le nom de l'électrode sur laquelle a lieu la formation d'aluminium liquide lors de l'électrolyse de l'alumine ? Indiquer la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.
- A.5.5** Ecrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine. Quel est l'intérêt d'effectuer l'électrolyse de l'alumine dans la cryolithe ?

Lors d'une expérience de modélisation du procédé Hall-Héroult, on applique une tension de 2,5 V aux bornes de la cellule d'électrolyse.

- A.5.6** Exprimer et calculer l'énergie E nécessaire à la production d'une masse d'aluminium m_{Al} en fonction de la tension U , de l'intensité de courant I , du rendement ρ de la réaction d'électrolyse, sur une durée Δt .
- A.5.7** Commenter la valeur de l'énergie E avec celle fournie dans le **document 2**.

Partie B : Le laulimalide

Dans un effort de recherche de nouveaux agents anti-cancéreux, le *laulimalide 1*, macrolide marin inhibiteur potentiel de prolifération de cellules, a été récemment identifié. Ce problème aborde une synthèse, à partir du (-)-citronellol **2**, de l'un des principaux fragments du *laulimalide 1*, le fragment C1-C14 :



B.1 Etude stéréochimique du (-)-citronellol

Le fragment C1-C14 du *laulimalide 1* est formé à partir du (-)-citronellol ou (3*S*)-3,7-diméthyl-6-èn-1-ol **2**, présent dans les essences de géranium et de citronnelle.

B.1.1 Représenter, en convention spatiale de Cram, le (-)-citronellol **2**.

B.1.2 A quelle propriété physique macroscopique est liée le signe (-) ? Justifier qu'une solution de **2** présente une telle propriété physique.

B.2 Transformation du (-)-citronellol

Le (-)-citronellol **2** est transformé en acide carboxylique **3**. Ce dernier, mis en solution dans le méthanol, est traité par de l'acide phosphorique H_3PO_4 pour conduire à un composé **4** de formule brute $C_{11}H_{20}O_2$. Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, une bande large centrée vers 2900 cm^{-1} et deux bandes plus fines à 1735 et 1660 cm^{-1} . Le spectre RMN 1H de **4** présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,1	doublet	3 H
H_b	1,0-1,2	multiplet	3 H
H_c	1,6	singulet	6 H
H_d	2,2	doublet	2 H
H_e	2,3	multiplet	2 H
H_f	3,3	singulet	3 H
H_i	5,1	triplet	1 H

B.2.1 Quelle est la nature du processus mis en jeu lors de la transformation du (-)-citronellol **2** en acide carboxylique **3** ? La modéliser par une équation électrochimique.

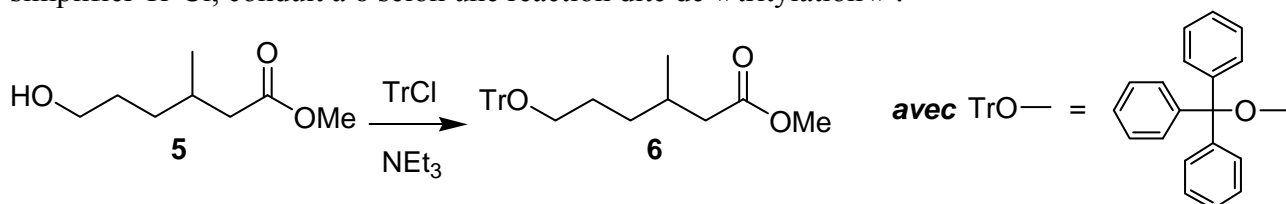
On notera pour simplifier R-CH₂OH et R-CO₂H respectivement le citronellol **2** et l'acide carboxylique **3**.

B.2.2 Compléter le tableau présenté au **document 5** en rappelant l'inter-conversion possible entre les groupes caractéristiques évoqués dans le document, à partir de chacun de ces réactifs proposés. Il s'agit de préciser le(s) nom(s) du(es) groupe(s) transformé(s) et de celui(ceux) obtenu(s) à l'issue de la transformation.

B.2.3 Représenter la formule topologique en convention spatiale de Cram de **3**. Proposer un mécanisme pour la transformation **3** → **4**.

B.2.4 Attribuer les signaux observés en RMN pour les différents protons notés H_a - H_i de **4**. Quelle est la multiplicité attendue du signal à 2,3 ppm ?

On transforme le composé **4** en hydroxyester **5** représenté ci-dessous. **5**, mis en solution dans la triéthylamine NEt₃ en présence de chlorure de triphénylméthane ou chlorure de trityle, noté pour simplifier Tr-Cl, conduit à **6** selon une réaction dite de « tritylation » :



B.2.5 Proposer un enchaînement réactionnel permettant de réaliser la transformation de **4** en **5**.

B.2.6 Nommer la fonction formée lors de la transformation de **5** en **6**. Proposer un mécanisme pour cette transformation. On rappelle l'ordre de grandeur de quelques valeurs numériques de constantes d'acidité à 298 K :

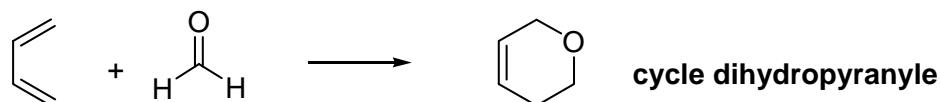
$$\text{pKa}(\text{HNEt}_3^+ / \text{NEt}_3) \approx 9 \text{ à } 10 \text{ et } \text{pKa}(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16 \text{ à } 18$$

L'hydrure de diisobutylaluminium (ou DIBAL-H (Me₂CHCH₂)₂Al-H) permet de transformer de façon ménagée les fonctions ester. L'ester **6** est ainsi traité par une solution de DIBAL-H dans le dichlorométhane CH₂Cl₂ pour conduire à **7**. Ce composé **7** présente, entre autres, en spectroscopie IR une bande intense vers 1720 cm⁻¹ et un singulet vers 10 ppm en RMN ¹H.

B.2.7 Représenter la formule topologique plane de **7**. Attribuer les signaux observés en spectroscopie IR et RMN ¹H.

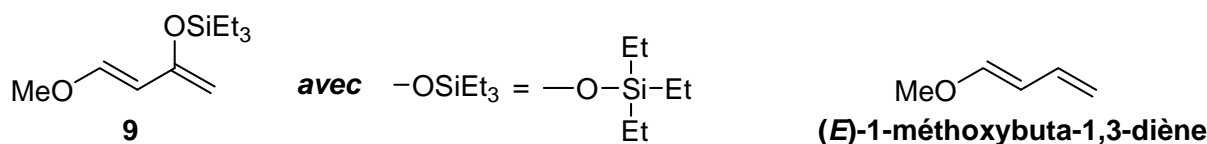
B.3 Formation du cycle dihydropyranyle

Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :



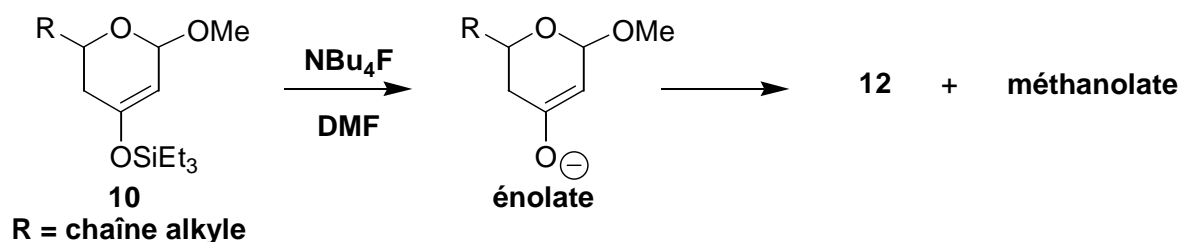
Ce même type de transformation est réalisé entre le composé **7** et le diène **9**. On obtient essentiellement le composé **10**. Afin de prévoir la régiosélectivité de cette transformation, nous allons modéliser le composé **7** par le méthanal et le diène **9** par le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. La réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène conduirait à deux régioisomères notés **11** et **11bis**.

Les orbitales moléculaires π du méthanal et du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire en ne faisant intervenir que les orbitales π.



- B.3.1** Quel est le nom de la réaction à laquelle s'apparente la formation d'un cycle dihydropyranyle à partir d'un diène et d'un aldéhyde ?
- B.3.2** Représenter les formules topologiques planes de **11** et **11bis**.
- B.3.3** Identifier les orbitales frontalières mises en jeu dans la réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Justifier votre réponse.
- B.3.4** Prévoir lequel des deux régioisomères **11** ou **11bis** serait obtenu préférentiellement sous contrôle orbitalaire. Justifier votre réponse.
- B.3.5** En déduire la formule topologique plane du composé **10**, préférentiellement obtenu lors de la réaction entre le diène **9** et le composé **7** en supposant une même régiosélectivité que celle observée pour la réaction modèle.

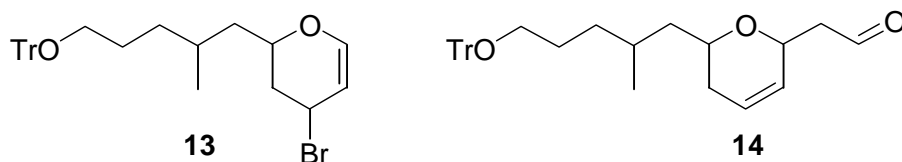
L'action de fluorure de tétrabutylammonium, NBu_4F dans le DMF (diméthylformamide) sur le composé **10**, partiellement représenté ci-dessous, conduit intermédiairement à la formation d'un énolate qui évolue vers la formation le composé cyclique **12** et d'anion méthanolate :



- B.3.6** Proposer un mécanisme réactionnel, en deux étapes élémentaires, pour la transformation de **10** en énolate sachant qu'un intermédiaire de réaction où le silicium est pentavalent est formé dans la première étape. Comment justifier l'écart à la règle de l'octet pour le silicium ?
- B.3.7** Quel est le nom du mécanisme mis en jeu dans l'étape de transformation de l'énolate en **12** ? En déduire la structure topologique plane du composé **12**.

B.4 Réarrangement d'un bromure allylique

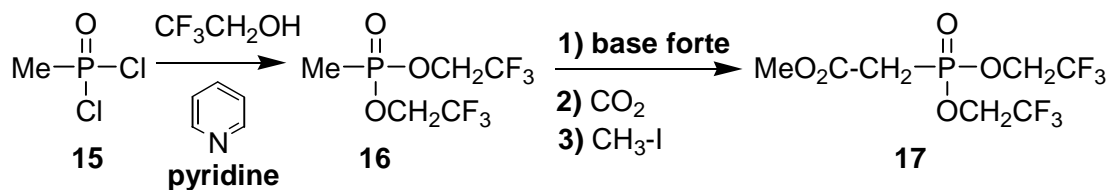
On transforme le composé **12** en bromure allylique **13** représenté ci-dessous en deux étapes. La première utilise une solution de tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 dans le méthanol en présence de chlorure de cérium CeCl_3 afin de réduire sélectivement la fonction carbonyle de **12**. La deuxième étape transforme l'alcool ainsi obtenu en **13**. Ce dernier est alors traité par de l'éthanal en présence d'une base forte pour conduire à **14** :



B.4.1 Proposer un réactif permettant de transformer l'alcool issu de **12** en **13**. Ecrire l'équation de cette transformation.

B.4.2 Proposer un mécanisme pour le passage de **13** à **14** sachant que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au bromure allylique. Justifier par l'écriture de formules mésomères la stabilité de l'intermédiaire de réaction.

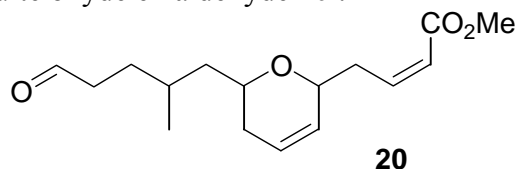
La fonctionnalisation de la chaîne de **14** nécessite la préparation du dérivé phosphoré **17** à partir de l'oxyde de dichlorométhylphosphine **15**. Celui-ci est traité par un excès de 2,2,2-trifluoroéthanol en présence de pyridine. Le composé **16** alors obtenu est mis en présence d'une base forte, puis de dioxyde de carbone. En fin de réaction, l'ajout d'un excès d'iodométhane conduit à **17** :



B.4.3 Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **15** en **16** en admettant que **15** est l'analogue d'un chlorure d'acyle. On rappelle que la pyridine est une base azotée dont l'ordre de grandeur du pKa est de 4,5.

B.4.4 Préciser la structure de l'intermédiaire de réaction mono-anionique formé par action d'une base forte sur **16** et justifier sa formation. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **16** en **17**.

L'action de LDA (diisopropyle amidure de lithium) sur **17**, mis en solution dans le THF, conduit, après l'addition de l'aldéhyde **14**, au composé **18**. Seul est isolé le stéréoisomère pour lequel la double liaison C=C formée est de configuration Z. L'hydrolyse acide de **18** conduit à l'alcool **19** de formule C₁₆H₂₄O₄ qui est ensuite oxydé en aldéhyde **20** :



B.4.5 Quel est le rôle du LDA ? Pourrait-on utiliser une base telle que le butyllithium ? Justifier votre réponse.

B.4.6 Représenter la formule topologique du composé **18**. Quel est le nom de la réaction à laquelle s'apparente la formation de **18** ?

B.4.7 Quel a été l'intérêt de la tritylation ?

B.4.8 Le **document 6** évoque la formation de « produits d'aldolisation ». Représenter les formules topologiques planes de ces produits.

B.4.9 Préciser les sites électrophiles de ce sel.

B.4.10 Dans ce même **document 6**, quels types de réactions sont mis en jeu lors de la formation de **21** puis de **22** ? Justifier la formation aisée de l'énal **22**.

B.4.11 En déduire la formule topologique plane du fragment C1-C14 formé selon cette séquence réactionnelle à partir du composé **20**.

Données :

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm

Proton H	-CH-C-	-CH-CO-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9-1,3	2,0-3,0	1,6-2,5	2,0-2,2	3,3-3,7	4,5-6,0	9,5-10,0

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C = C	C = O
σ (cm^{-1})	3 300 - 3 600	2 910 - 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 780

Orbitales moléculaires π du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène :

Dans cette modélisation, les paramètres α et β sont tous deux négatifs. Les orbitales moléculaires notées Ψ sont données sous forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques de type p, notées φ , des atomes intervenant dans le système conjugué étudié.

Les tableaux ci-dessous donnent en colonne les coefficients de ces combinaisons linéaires. Ainsi pour le méthanal, l'orbitales moléculaire d'énergie $\alpha + 1,62\beta$ est de la forme :

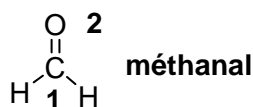
$$\Psi = 0,53 \varphi(\text{C}_{(1)}) + 0,85 \varphi(\text{O}_{(2)})$$

On rappelle que le substituant **méthyle** est décrit, dans cette modélisation, comme un hétéroatome à deux électrons.



Energie	$\alpha + 2,72\beta$	$\alpha + 1,75\beta$	$\alpha + 1,43\beta$	$\alpha + 0,47\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	$\alpha - 1,65\beta$
$\text{C}_{(1)}$	0,26	0,37	0,02	0,50	0,61	0,41
$\text{C}_{(2)}$	0,12	0,41	0,39	0,47	- 0,29	- 0,69
$\text{C}_{(3)}$	0,05	0,35	0,54	- 0,28	- 0,41	0,58
$\text{C}_{(4)}$	0,02	0,20	0,38	- 0,60	0,58	- 0,35
$\text{O}_{(5)}$	0,75	0,30	- 0,46	- 0,30	- 0,19	- 0,09
$\text{C}_{(6)}\text{H}_3$	0,59	- 0,66	0,45	0,11	0,04	0,01

Les orbitales frontalières de ce diène ont ainsi pour énergie $\alpha + 0,47\beta$ (HO) et $\alpha - 0,71\beta$ (BV)

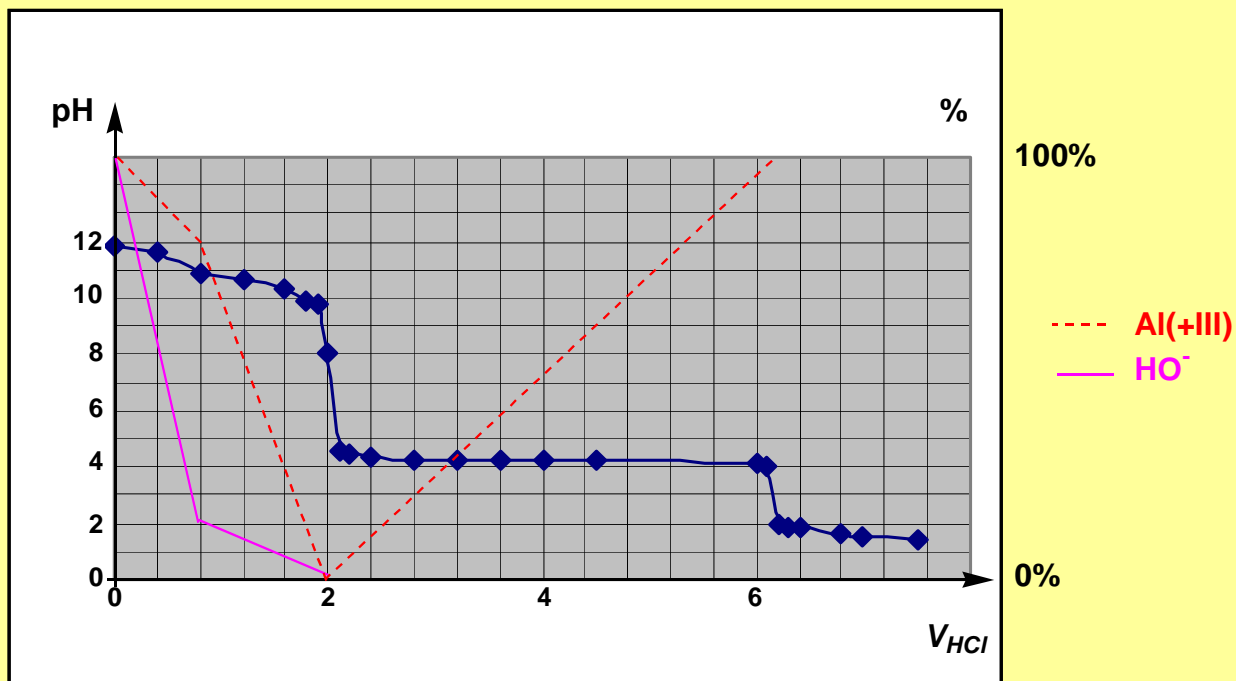


Energie	$\alpha + 1,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$
$\text{C}_{(1)}$	0,53	0,85
$\text{O}_{(2)}$	0,85	- 0,53

Les orbitales frontalières du méthanal ont ainsi pour énergie $\alpha + 1,62\beta$ (HO) et $\alpha - 0,62\beta$ (BV)

Document 1 : titrage mis en œuvre dans l'analyse d'un minéral d'aluminium

La courbe du dosage de 20,0 mL d'une solution aqueuse diluée à 1/100 issue après filtration de la lixiviation basique d'un minéral fer-aluminium, donnant l'évolution du pH en fonction du volume versé V_{HCl} de solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est représentée sur l'axe des ordonnées de gauche. Sur l'axe des ordonnées de droite sont représentées en fonction du volume versé V_{HCl} les courbes de distribution des ions $Al(+III)$ et des ions hydroxyde HO^- :



Document 2 : l'aluminium

L'aluminium est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. L'aluminium est un métal important, notamment utilisé dans l'industrie aéronautique, les transports et la construction de bâtiments.... Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre. Son minerai principal est la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine Al_2O_3 . L'aluminium est produit industriellement à partir d'alumine.

La production annuelle mondiale d'aluminium de première fusion est supérieure à 20 millions de tonnes. La France en produit environ 400 000 t/an (Dunkerque, St Jean de Maurienne, Lannemezan).

La production d'aluminium de seconde fusion correspond à la quantité d'aluminium recyclée.

Il n'est pas aisé de réduire l'alumine par des réducteurs industriels tels que le carbone ou le monoxyde de carbone. En outre l'alumine ne peut pas être réduite en solution aqueuse. Cependant, l'alumine, bien que difficilement fusible comme toutes les espèces à structure ionique, peut être dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 fondue vers 1230 K. Ce mélange est beaucoup plus fusible que l'alumine pure.

Le procédé Hall-Héroult (du nom de ces deux inventeurs, chacun à l'origine d'un dépôt de brevet) d'élaboration de ce métal, exclusivement à base de sels fondus est aujourd'hui le plus important industriellement. Les électrodes de la cellule d'électrolyse sont constituées d'aluminium liquide et de graphite solide consommable. L'électrolyse d'un mélange cryolithe/alumine ne consomme pratiquement que l'alumine. Un système de captation d'émission de gaz en raison de la formation de dioxyde de carbone entraîne un flux d'air permanent.

Une intensité de courant continu circule entre la nappe d'aluminium liquide et l'anode en carbone. L'aluminium formé lors de l'électrolyse se dépose au fond de la cellule, au niveau de la cathode. L'aluminium qui se forme a une pureté d'environ 99,4 à 99,7 %. Le rendement Faraday reste inférieur à 97 %. L'énergie totale nécessaire pour produire industriellement une tonne d'aluminium est de 13 000 kWh (47 000 MJ). L'obtention d'un métal plus pur nécessite un raffinage également réalisé par électrolyse.

Document 3 : les sels fondus

Un sel fondu fait référence à un solide ionique en phase liquide tandis qu'il est normalement en phase solide dans les conditions usuelles de température et de pression. Le domaine d'utilisation des sels fondus est très vaste dans la mesure où la technologie actuelle permet leur mise en œuvre dans des conditions économiques intéressantes, tout en apportant des solutions aux exigences de la réglementation environnementale nouvelle. Dans un tel milieu, on considère que les oxydes métalliques sont totalement dissociés en leurs ions constitutifs, le cation métallique pouvant former des complexes selon la nature de l'anion du solide ionique.

Les applications industrielles des sels fondus concernent en majeure partie la métallurgie, notamment la production du magnésium, du sodium et du lithium et surtout de l'aluminium. Bien d'autres applications métallurgiques font également appel aux technologies de sels fondus, notamment la réduction de métaux technologiques comme le titane, le zirconium, le hafnium, les métaux de terres rares ou le raffinage et le recyclage d'aluminium.

Les applications des sels fondus en chimie sont plus limitées, elles concernent principalement la production de chlore et de fluor, la déhafniation poussée du zirconium pour applications nucléaires (colonne de plus de 30 m de haut !).

Une application importante des sels fondus a été développée aux Etats-Unis, dans les années 60, dans le cadre du développement d'une filière de réacteurs nucléaires surgénérateurs qui utilisaient les sels fondus comme milieu réactionnel soit pour la fission, soit pour l'extraction, de plutonium et d'autres produits de fission. Cette application des sels fondus dans l'industrie nucléaire reprend actuellement une certaine vigueur avec le retraitement des résidus de centrales ou d'armes nucléaires par des techniques dites pyrochimiques et les réacteurs "propres" de nouvelle génération.

Données à 300 K :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S_m° à 300 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	S_m° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Al(s)		30
Al(l)	12	40
Mg(l)	10	40
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1680	60
C(s)		5
CO(g)	-110	200
CO ₂ (g)	-395	215
O ₂ (g)		205

Température de fusion sous 1 bar : $T_f(\text{Al}) = 930 \text{ K}$; $T_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2320 \text{ K}$

Produits de solubilité à 298K : $\text{Al}(\text{OH})_3 : K_{s1} = 10^{-32}$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 : K_{s2} = 10^{-38}$

Constante globale de formation à 298K de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: $\log\beta_4 = 33$

Constante d'autoprotolyse de l'eau à 298K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel standard d'oxydoréduction en volt :

$$E^\circ(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 \text{ ; } E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ ; } E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23$$

Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O : 16 ; Al : 27

Numéro atomique : C : 6 ; N : 7 ; F : 9 , Mg : 12 ; Al : 13

Rayon atomique : R(Mg) = 160 pm

Nombre de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Document 5 : Inter-conversion entre groupes caractéristiques

La synthèse organique fait appel à l'inter-conversion entre groupes caractéristiques. Il est possible de transformer :

- un alcool primaire ou secondaire en aldéhyde ou cétone et vice-versa ;
- un alcool primaire en acide carboxylique et vice-versa ;
- un alcène en aldéhyde ou cétone par coupure oxydante ou vice versa ;

On propose, ci-après, une liste de réactifs permettant de réaliser certaines de ces inter-conversions entre groupes caractéristiques :

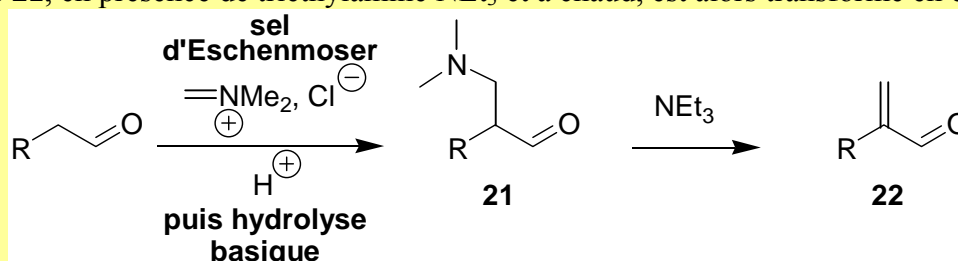
Conditions opératoires	Groupe(s) transformé(s)	Groupe(s) obtenu(s)
CrO ₃ .2Py (Py = pyridine) (oxydation ménagée)		
Acide chromique H ₂ CrO ₄ + acide sulfurique dans la propanone (oxydation forte)		
Tétraoxyde d'osmium OsO ₄ en présence de periodate de sodium NaIO ₄		
Tétrahydruroborate de sodium NaBH ₄ dans l'éthanol		
Tétrahydruroaluminat de lithium LiAlH ₄ dans le THF		

Remarque : le cation lithium accroît l'électrophile des liaisons C=O

Document 6 : Sel d'Eschenmoser

Une imine, composé à double liaison C=N, ou un cation iminium, composé à double liaison C=N⁺ tel que celui présent dans le sel d'Eschenmoser Me₂N⁺=CH₂, Cl⁻ sont des analogues azotés des dérivés carbonylés. Le sel d'Eschenmoser est en général formé *in situ* à partir de la diméthylamine Me₂NH et de méthanal en milieu acide. Ce sel peut donc être transformé selon une réaction similaire à celle mise en jeu dans la condensation aldolique ou réaction d'aldolisation.

Par exemple, le sel d'Eschenmoser, en milieu acide, permet de transformer un aldéhyde, de structure générale R-CH₂-CHO, en un composé **21** représenté ci-dessous après hydrolyse basique. Ce composé **21**, en présence de triéthylamine NEt₃ et à chaud, est alors transformé en énal **22**.



Cette transformation permet d'éviter l'obtention d'un mélange de produits d'aldolisation résultant du traitement d'un aldéhyde, de structure générale R-CH₂-CHO, avec le méthanal en milieu basique.

Fin de l'énoncé