

A 99 Chimie PC

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1999

CHIMIE

Filière : PC

(Durée de l'épreuve : 4 heures)

sujet mis à disposition du concours ENTPE

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 99 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

*L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte **treize** pages.*

L'épreuve est constituée de deux parties A et B indépendantes.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition que ces remarques s'inscrivent dans le cadre du programme du concours et du problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé. A titre indicatif, la partie A représente environ 60% des points.
- Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.
- Si au cours de l'épreuve le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

A - QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM

A une époque où l'on parle beaucoup de recyclage des déchets industriels et domestiques, l'aluminium semble être un bon exemple de matériau recyclable. Il est le métal le plus répandu dans l'écorce terrestre (8% en Al, 15% en alumine Al_2O_3). Il est utilisé dans l'industrie automobile, aéronautique, et même dans les emballages de boissons individuelles (près de 40 milliards de boîtes ont été produites en 1993). Ce métal a l'avantage d'être recyclable à l'infini. Aux Etats-Unis 85% de l'aluminium est recyclé !

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à quelques propriétés de l'aluminium en commençant par une étude structurale qui permet de comprendre certaines applications de l'aluminium. Puis nous ferons une étude de solution aqueuse afin d'essayer de comprendre certains avantages de l'aluminium sur l'acier.

Les parties I, II et III sont totalement indépendantes.

A I. ETUDE STRUCTURALE DE L'ALUMINIUM

La configuration électronique

1. L'aluminium a pour numéro atomique $Z = 13$. A quoi correspond Z ?

Donner la configuration électronique de l'aluminium dans son état fondamental.

2. Citer l'élément situé au-dessus de l'aluminium dans la classification périodique. Indiquer en 100 mots maximum la différence entre un conducteur, un isolant, un semi-conducteur. Situer, en justifiant la réponse, l'aluminium et cet élément parmi ces types de matériaux.

3. Le chlorure d'aluminium peut exister sous forme de monomère ou de dimère selon le solvant utilisé. Donner une structure de Lewis ainsi que la structure VSEPR de ces deux formes. Justifier pourquoi le monomère peut être stabilisé par l'éthoxyéthane (oxyde de diéthyle). Pourquoi AlCl_3 est-il souvent utilisé en synthèse organique ?

La structure de l'aluminium

L'aluminium possède une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc). L'arête de la maille vaut $a = 4,0 \cdot 10^{-10}$ m (soit 400 pm). On donne la masse molaire de l'aluminium ainsi que la valeur approchée de la constante d'Avogadro N:

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

4. L'aluminium solide est un métal. Quelle est la nature de la liaison qui assure la cohésion de ce cristal ? Décrire la nature de cette liaison et citer quelques propriétés caractéristiques des métaux, en 100 mots maximum.

5. Faire un schéma de la maille cfc.

6. Calculer la masse volumique ainsi que la compacité de la structure métallique.

7. Comme tous les métaux, l'aluminium peut former des alliages. On appelle alliage d'insertion un composé dans lequel un constituant de l'alliage occupe des sites interstitiels de la structure. Quels types de sites apparaissent dans la structure cfc ? Quels sont les rapports limites entre le rayon de l'atome allié et celui de l'atome d'aluminium ?

A II. ETUDE D'UN ALLIAGE BINAIRE D'ALUMINIUM

L'alliage aluminium - hafnium

L'aluminium s'allie à de nombreux composés. Sa légèreté et son coût modéré le rendent particulièrement intéressant pour certaines applications où un poids élevé est un handicap, comme en aéronautique.

Le hafnium a la particularité de ne pas laisser passer les neutrons d'où les applications dans l'industrie nucléaire pour arrêter les réacteurs. Du fait aussi de sa haute température de fusion, il est utilisé dans les briques réfractaires. Avec l'aluminium, il rentre dans la composition de nouveaux alliages, comme les alliages « superplastiques » au zirconium.

On s'intéresse ici au système binaire aluminium / hafnium (de symbole Hf). On désire construire le diagramme isobare de cristallisation de ce système binaire sachant que les solides sont tous non miscibles entre eux et que le liquide est homogène. Pour cela on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges aluminium / hafnium avec une fraction molaire d'aluminium comprise entre 0,60 et 0,75. Les différentes courbes sont rassemblées figure 1.

8. A l'aide de ces courbes, tracer le diagramme binaire isobare T(x) du système aluminium / hafnium pour une fraction molaire x en aluminium comprise inclusivement entre 0,60 et 0,75 et une température comprise entre 1480 °C et 1720°C. L'échelle sera la suivante :

abscisse :	10 cm = 0,1 pour la fraction molaire
ordonnée :	10 cm = 100°C.

Aluminium et naproxène

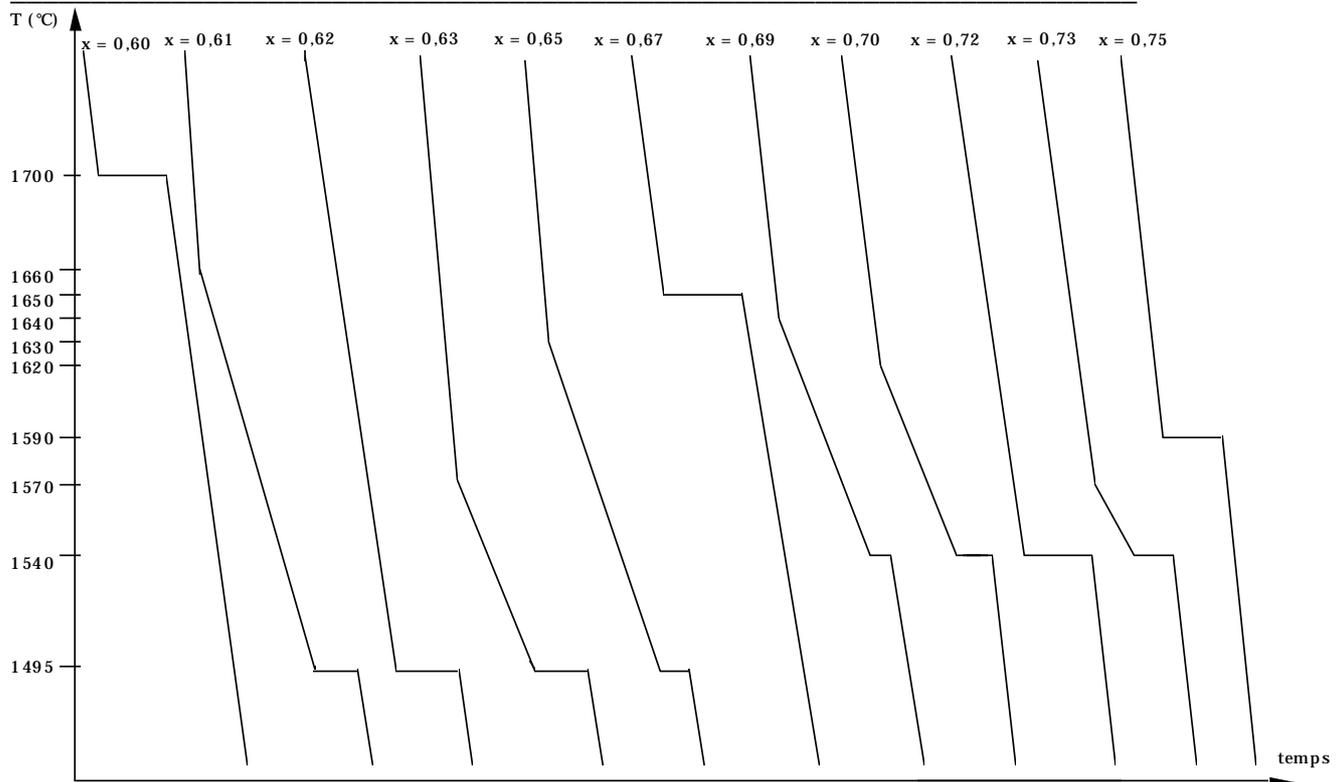


figure 1 : courbes de refroidissement de quelques mélanges Aluminium / Hafnium

9. Pour chaque domaine du diagramme binaire, donner la nature des phases en présence. Indiquer le ou les composés définis trouvés dans cette partie du diagramme binaire.

10. Pour $x = 0,62$ et $x = 0,72$, on observe un point particulier. Comment s'appelle ce point ? Quelle particularité possède le mélange liquide à cette fraction molaire ?

11. Pour les courbes de refroidissement où $x = 0,60$, $x = 0,62$ et $x = 0,69$, décrire ce qui se passe, et calculer la variance du système pour chaque partie de ces courbes.

A III. L'ALUMINIUM EN SOLUTION AQUEUSE

Dans cette partie, nous allons d'abord faire un dosage d'une solution acide d'aluminium afin de déterminer certaines constantes nécessaires à la construction d'un diagramme potentiel-pH. L'exploitation de ce diagramme nous renseignera sur certaines propriétés intéressantes de l'aluminium et l'étude cinétique de la corrosion nous donnera quelques indications sur les raisons de l'exploitation croissante de ce métal.

III.1 Les espèces solubles de l'aluminium en solution aqueuse.

On effectue le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude en présence d'ions aluminium. Dans tout le dosage, on négligera la dilution, et on supposera que la température de travail est 25°C . Le produit ionique de l'eau à cette température vaut $K_e = 10^{-14}$. On dispose pour cela de trois solutions :

- une solution de concentration $C_{A_0} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique,
- une solution de soude de concentration $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution de concentration $C_{Al_0} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

12. On désire préparer 250 mL d'une solution A contenant :

- des ions Cl^- , à la concentration $C_A = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$,
- des ions Al^{3+} , à la concentration $C_{Al} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Comment préparer une telle solution ? Donner la verrerie utilisable ainsi que la manière d'opérer.

13. On effectue le dosage de la solution précédente par de la soude à concentration : $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit v_B (unité : mL) le volume de soude ajouté.

On suit ce dosage par pH-métrie et conductimétrie.

Décrire les électrodes utilisables pour effectuer ce dosage.

Les valeurs des conductivités molaires limites des ions sont donnés à 25°C :

ion	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$
$\lambda_i \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$35 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

On rappelle que la conductivité σ d'un électrolyte renfermant des ions de charge en valeur absolue z_i , à la concentration C_i , se met sous la forme suivante, qu'on ne demande pas de démontrer :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i \cdot z_i$$

Les courbes de ce dosage sont représentées figure 2.

La figure 3 représente de nouveau la courbe pH-métrique de ce dosage ainsi que la variation avec v_B du pourcentage pcs, défini comme le rapport de la quantité d'espèces dissoutes contenant de l'aluminium au degré d'oxydation III à la quantité maximale de ces espèces en solution, le tout multiplié par cent.

14. Sachant qu'il se forme au cours du dosage un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ puis une dissolution de ce précipité sous forme de complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, écrire les différentes équations chimiques qui décrivent les phénomènes lors de ce dosage entre les points A et B, B et C, C et D, D et E.

15. A l'aide des figures 2 et 3, déterminer le produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ correspondant à l'équilibre entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ et les ions Al^{3+} et OH^- seulement.

16. Nommer le complexe et déterminer la constante de l'équilibre de dissolution, équilibre que l'on écrira entre le complexe, $\text{Al}(\text{OH})_3$, et les ions OH^- seulement.

En déduire la constante de formation du complexe.

17. Justifier l'allure de la courbe conductimétrique à partir des données ci-dessus. Donner l'expression de σ en fonction de C_A et C_B dans la première partie de la courbe conductimétrique.

III.2 Les propriétés rédox de l'aluminium

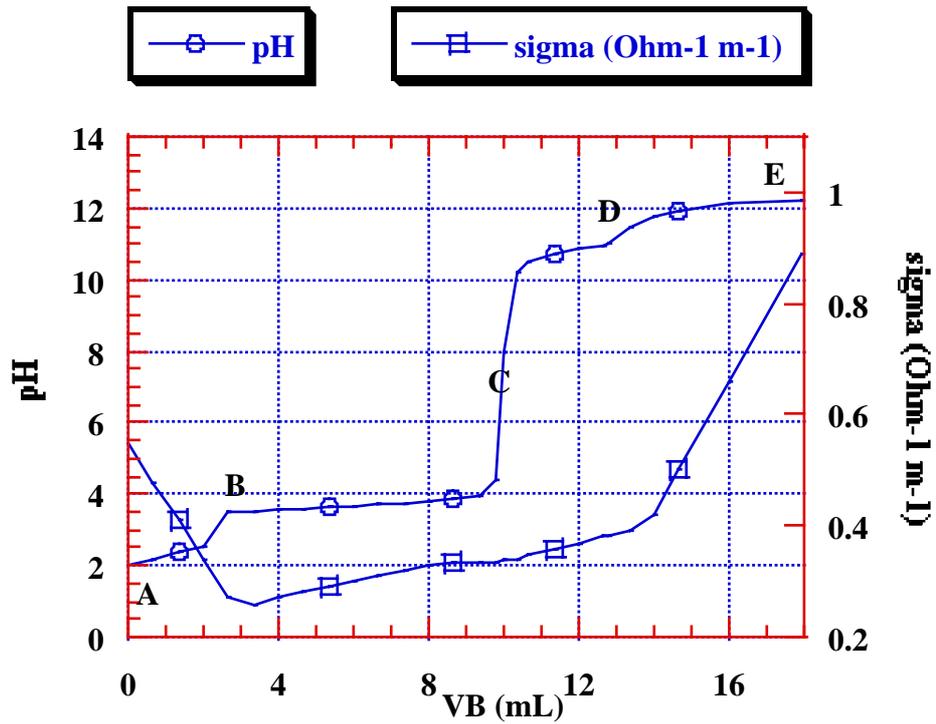
A partir des données suivantes, nous nous proposons de discuter le diagramme potentiel-pH de l'aluminium puis en tirer des informations sur sa résistance à la corrosion.

- Le potentiel standard à 25°C du couple $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}$ est $E^\circ = -1,66 \text{ V}$.
- On prendra à 25°C (298 K), $(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.
- La concentration totale des espèces dissoutes sera prise égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

18. On fournit le diagramme potentiel-pH de l'aluminium en ne prenant en compte que les espèces suivantes : Al , $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

Les parties de courbes parallèles marquées par les références 0, 2, 4 indiquent respectivement les puissances de 10 des concentrations molaires en solution des espèces (au signe près). Ainsi, à la référence 2, correspond une concentration de $10^{-2} \text{ mole L}^{-1}$.

Préciser sur le diagramme la zone de prédominance des différentes espèces.



V

figure 2 : courbes de dosage de la solution A par la solution de soude. Courbe pH-métrique (points A B C D E) et courbe conductimétrique (σ).

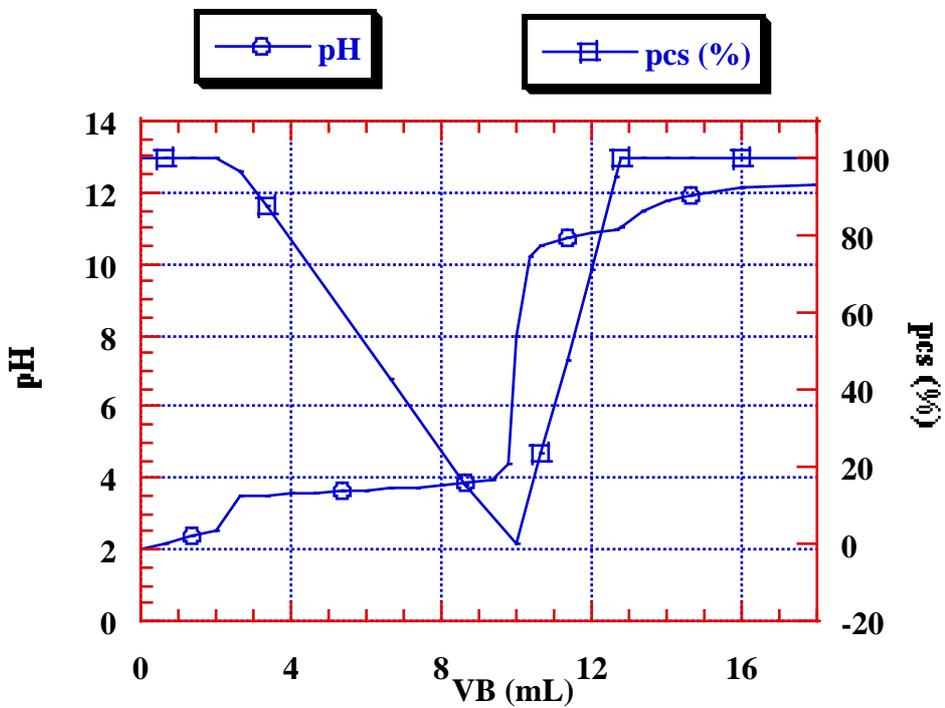


figure 3 : courbes de dosage de la solution A par la solution de soude. Courbe de pH et courbe du pourcentage pcs en fonction du volume v_B ajouté.

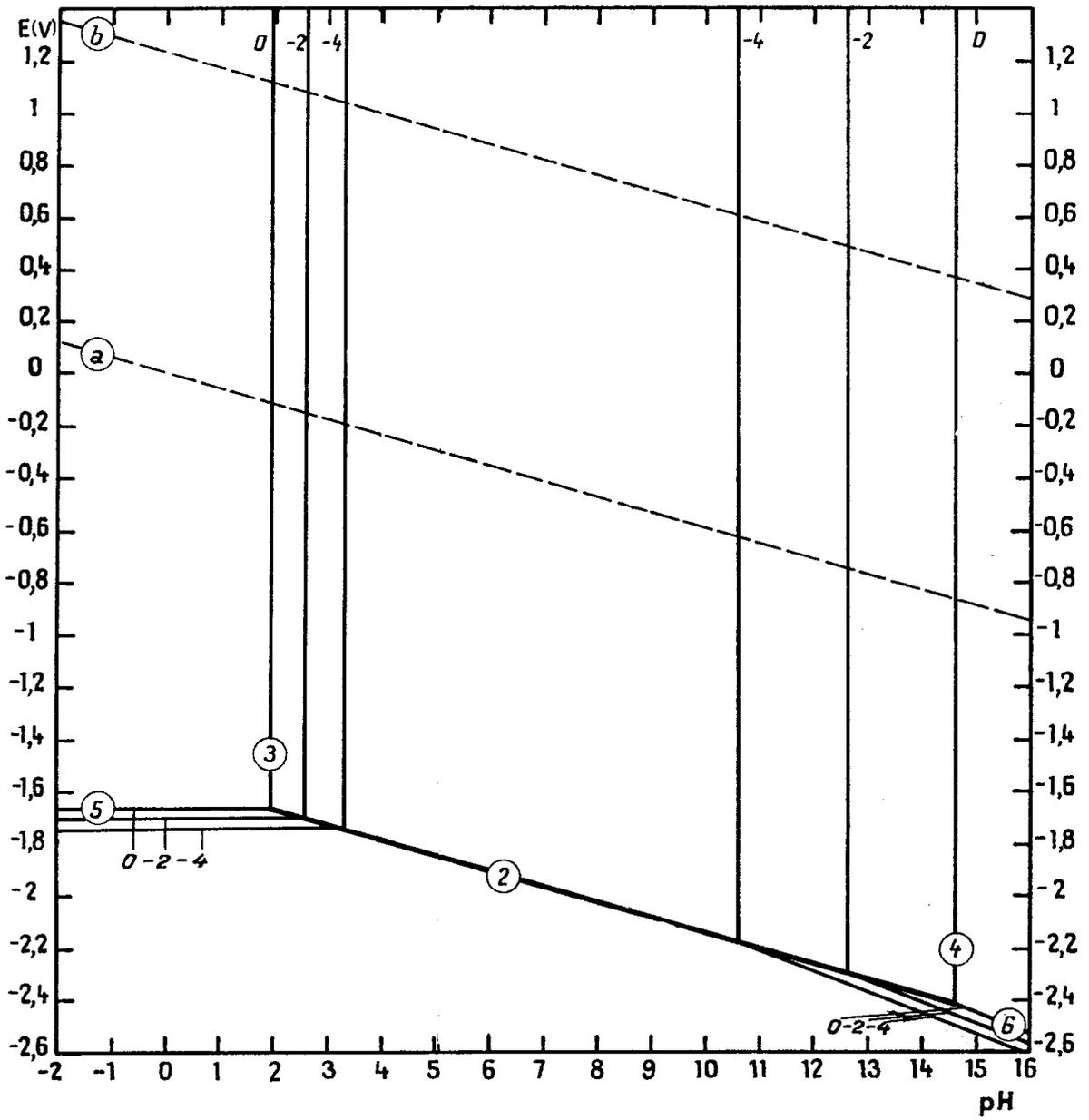


figure 4 : diagramme potentiel - pH de l'aluminium

19. On suppose que l'aluminium est recouvert d'une couche de Al_2O_3 . Pour interpréter les phénomènes, on suppose que cette couche est équivalente à $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) et qu'elle protège l'aluminium. L'aluminium peut-il être attaqué en solution aqueuse ? Par déduction, reporter sur le diagramme potentiel-pH les zones de corrosion, d'immunité et de passivation de l'aluminium. On rappelle que le potentiel E_1 du couples $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et celui E_2 du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ valent respectivement en Volt, à 25°C :

$$E_1 (\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2 (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Corrosion et vitesse d'attaque de l'aluminium et d'alliage d'aluminium par les acides et les bases

On réalise maintenant les expériences suivantes :

Expérience 1 : Quand on trempe une plaque d'aluminium non décapée dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration égale à 3 mol.L^{-1}), l'attaque de celle-ci est très lente.

Expérience 2 : On décape la plaque d'aluminium en la frottant à l'aide d'un papier de verre, puis on plonge de nouveau la plaque dans la solution d'acide chlorhydrique précédente. On observe une attaque un peu moins lente.

Expérience 3 : On trempe une plaque d'aluminium dans une solution de soude concentrée (10 mol.L^{-1}) et on observe un abondant dégagement gazeux.

20. A l'aide du diagramme potentiel-pH tracé précédemment et des courbes intensité potentiel représentées sur la figure 5, interpréter les résultats des diverses expériences.

21. On dispose d'un alliage Aluminium - Nickel. On attaque ce solide par de la soude concentrée.

Que ce passe-t-il sachant que le nickel ne peut pas être oxydé ? Qu'obtient-on à la fin de la réaction ? A quoi peut servir le composé obtenu ?

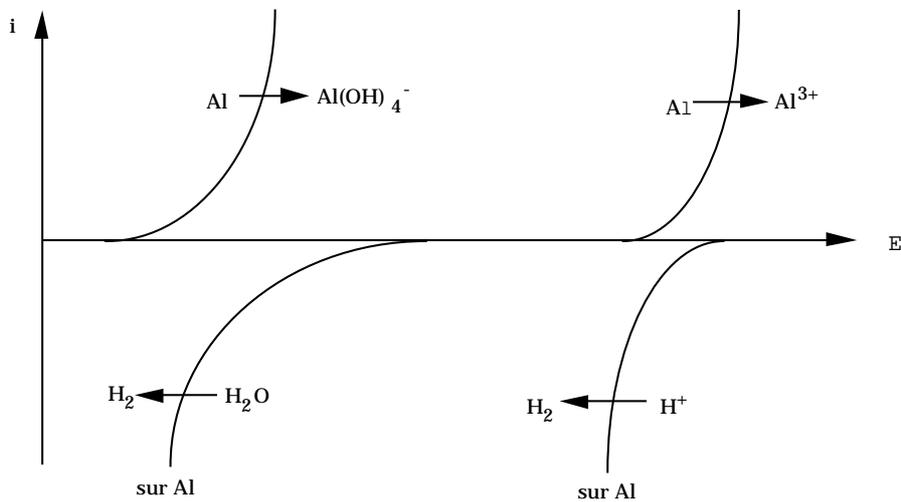
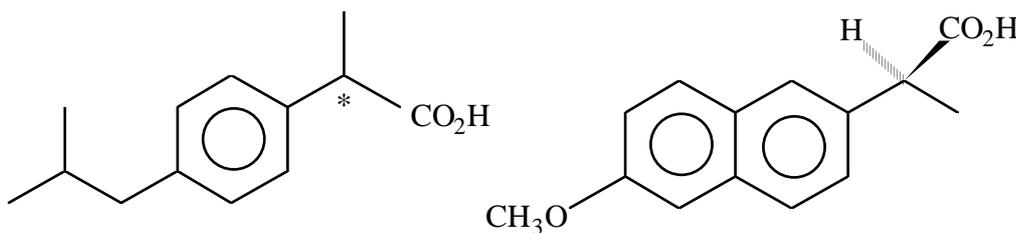


figure 5 : positions relatives des courbes intensité-potential

B - Un anti-inflammatoire, le Naproxène

Toute réponse doit être justifiée. Il est fortement conseillé de simplifier les écritures de réactions et de mécanismes en utilisant des groupes R_n ou Ar à la place des parties de molécule qui n'interviennent pas dans la réaction. Il sera tenu compte de la clarté des réponses et du soin apporté à la rédaction des copies. Les candidats pourront utiliser la table de données IR et RMN fournie en fin d'énoncé pour répondre à certaines questions.

Les acides 2-aryl-alcanoïques, tels l'ibuprofène **A** ou le naproxène **B**, sont des produits qui intéressent l'industrie pharmaceutique. Le naproxène, anti-inflammatoire, est par exemple produit à 1000 tonnes / an. La stéréochimie du centre chiral est importante car l'isomère de **B** représenté ci-dessous est 28 fois plus actif que son énantiomère.



A : ibuprofène

B : naproxène

A travers la vaste littérature existante, dans ce problème nous examinerons plusieurs aspects de la synthèse de telles molécules.

B I. Synthèse de l'ibuprofène

O. Piccolo a récemment proposé une synthèse simple de **A** (*J. Org. Chem.* 1987 p. 10) à partir de l'isobutylbenzène et du chlorure S de l'acide 2-chloro-propanoïque.

Préparation de l'acide 2(S)-chloro-propanoïque

L'acide 2(S)-chloro-propanoïque est préparé à partir d'un acide aminé courant, l'alanine (acide 2-amino-propanoïque). La réaction mise en jeu est du type diazotation.

Nota bene : On symbolisera l'alanine par $R-NH_2$ et le mécanisme de la diazotation n'est pas demandé.

1. Un des deux réactifs nécessaires, qui peut être formé in situ, est l'acide nitreux HNO_2 .

Donner la formule de Lewis de cet acide.

Préciser qualitativement les principales propriétés de cette molécule.

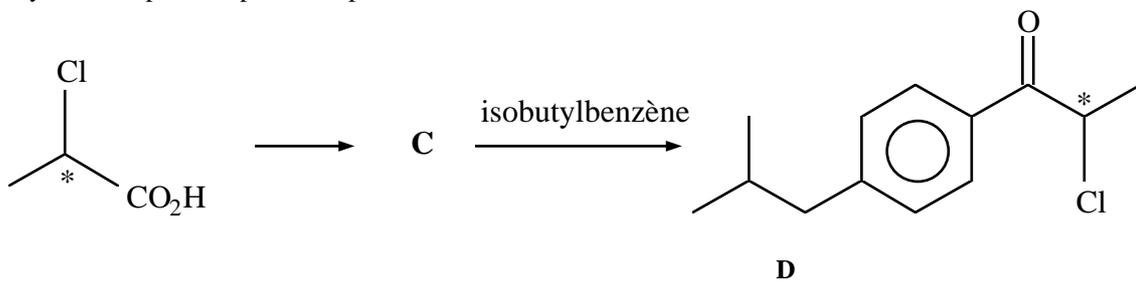
2. Quel est le deuxième réactif nécessaire pour obtenir le dérivé chloré ?

Donner la structure du sel organique intermédiaire $\text{R N}_2 \text{Cl}$.

3. Représenter l'acide 2(S)-chloro-propanoïque dans l'espace.

Préparation de l'ibuprofène

La synthèse se poursuit par les étapes suivantes :



4. Donner la formule chimique du composé **C**. Proposer une méthode d'obtention de ce composé en partant de l'acide carboxylique.

5. L'isobutylbenzène, qui bout à 173°C , est purifié par distillation sous pression réduite.

Représenter un schéma de distillation de ce type en nommant le matériel.

6. Quel est le catalyseur nécessaire pour réaliser la réaction de formation de **D** ?

En quelles proportions doit-il être utilisé, et pourquoi ?

7. Cette réaction est effectuée dans le dichlorométhane à 5°C .

Proposer un montage permettant le contrôle de la température.

Quelle précaution faut-il prendre compte tenu du sous produit de réaction ?

8. Quelles opérations faut-il réaliser, en fin de réaction, pour obtenir la cétone **D** brute ?

Sachant que **D** est un solide (température de fusion $T_F = 77^\circ\text{C}$), proposer une méthode de purification.

9. Rappeler le mécanisme de formation du composé **D** et justifier la formation préférentielle de cet isomère.

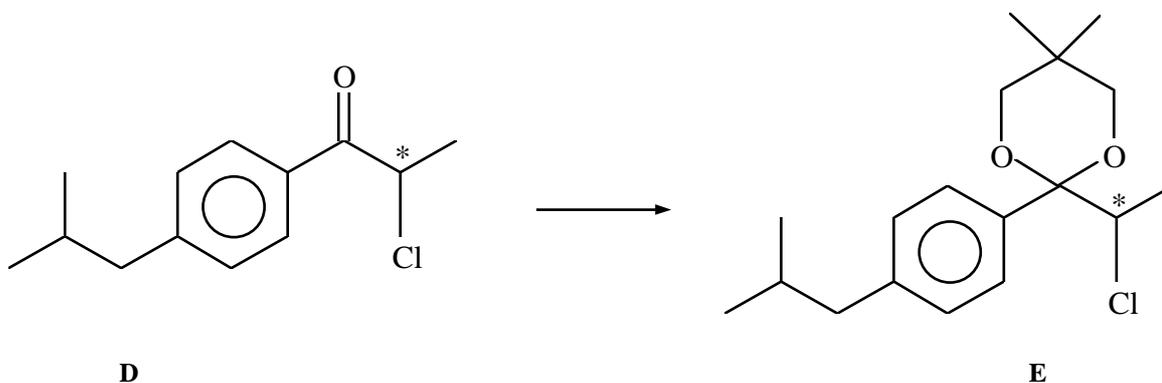
10. Le spectre de R.M.N. du proton ^1H de la cétone **D** présente les signaux suivants :

déplacement δ (ppm)	intégration
7,45	4H
5,15	1H
2,55	2H
1,95	1H
1,75	3H
0,95	6H

Sachant que pour les protons du cycle aromatique, la résonance se produit au champ le plus faible et que les atomes électro-négatifs « déblindent » les protons voisins, attribuer les différents signaux en prévoyant la multiplicité.

Nota Bene : les H aromatiques donnent systématiquement un massif complexe.

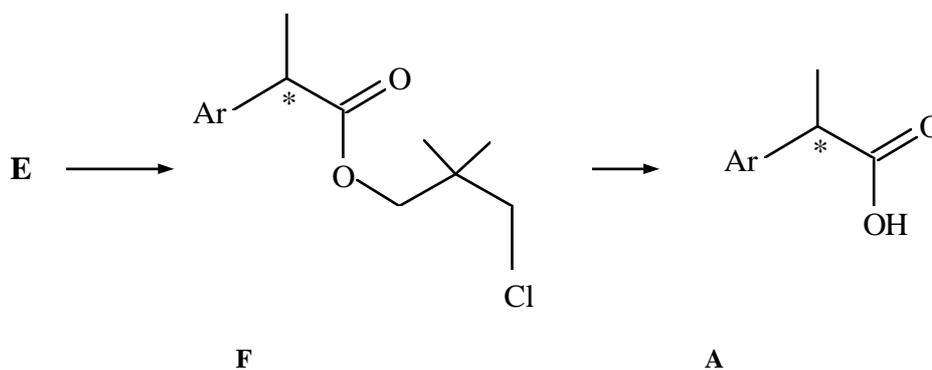
11. Le composé **D** subit ensuite la transformation suivante :



Comment s'appelle cette réaction et quel est son intérêt ?

En symbolisant la cétone **D** par R-CO-R', rappeler les conditions expérimentales de cette réaction, et donner son mécanisme.

12. La fin de la synthèse met en jeu les deux étapes suivantes : **E** se réarrange tout d'abord en composé **F**, en présence d'un catalyseur. Ce composé **F** est enfin transformé en ibuprofène **A** à l'aide d'une réaction classique.



Sachant que lors du réarrangement le groupe Ar "arrive" du côté opposé au chlore, donner la configuration du carbone asymétrique de l'ibuprofène. On représentera **E** dans l'espace en explicitant l'inversion observée par des schémas du type S_N2 .

13. Proposer des méthodes d'obtention de **A** à partir du composé **F**. En vous remémorant la réactivité des composés carbonylés, indiquer les risques éventuels en ce qui concerne la conservation de la stéréochimie.

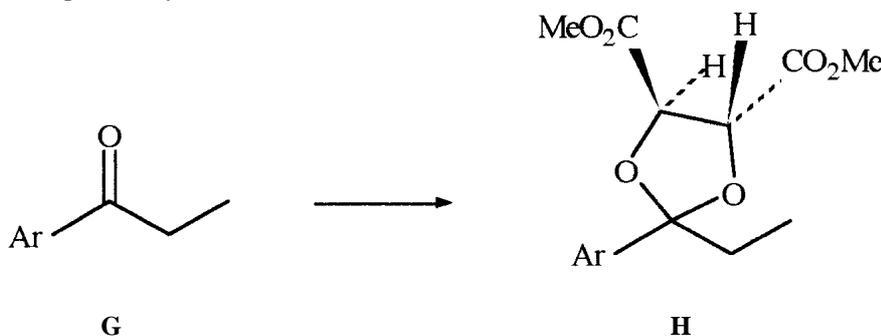
14. L'ibuprofène présente, en spectroscopie infra-rouge, une bande très large entre 3400 et 2400 cm^{-1} , et également une bande de forte absorption à 1720 cm^{-1} . Interpréter ce spectre à l'aide des données fournies en annexe.

B II. Synthèse du naproxène

Le procédé Zambon a fait l'objet d'un brevet en 1989 et permet d'obtenir l'isomère souhaité. Le groupement naphthyle du naproxène sera symbolisé par Ar pour faciliter l'écriture.

Naphtyle :

La première étape de la synthèse est la suivante :

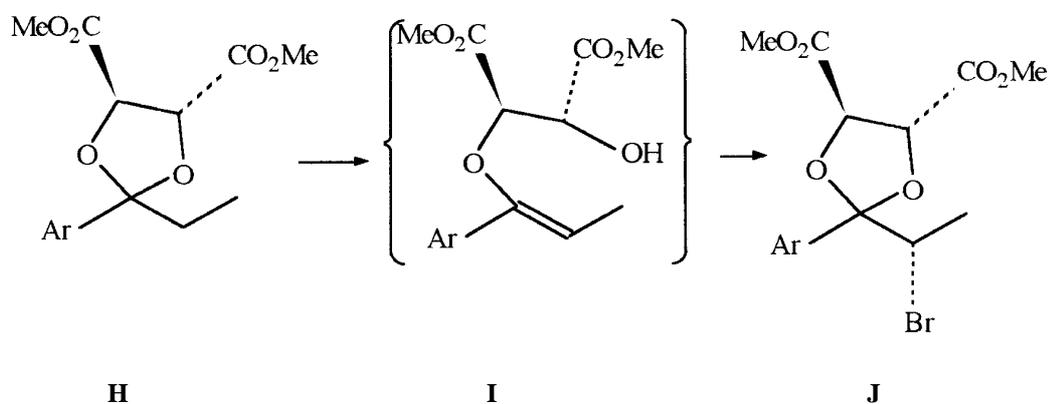


15. Donner la configuration des carbones asymétriques de **H**, en justifiant au préalable le classement des substituants.

16. Puis la molécule **H** est traitée par le dibrome en présence d'une petite quantité d'acide bromhydrique. Cette réaction conduit de façon très majoritaire à la formation du composé **J**.

Remarque : un autre composé **J'** apparaît car la chiralité de la molécule de départ va influencer la stéréochimie du centre chiral créé. On ne cherchera pas à formuler **J'** ni à interpréter son apparition.

Les auteurs proposent le passage par un composé non isolé **I** de façon à rendre compte du mécanisme de cette réaction :



En réexaminant le mécanisme que vous avez proposé à la question **11**, vous proposerez la formation d'un carbocation à partir de **H**. Vous indiquerez comment ce carbocation peut conduire à la formation de **I**.

17. En vous inspirant de la réaction d'addition du dibrome sur un alcène (formation de l'intermédiaire réactionnel), proposez un mécanisme de formation du composé **J** en faisant réagir **I** avec Br_2 .

18. Justifier ce mécanisme par les interactions frontalières : comment s'effectue l'approche de Br_2 ?

Lorsqu'on remplace le dibrome par le dichlore, pourquoi l'ion intermédiaire est-il moins stable, et se transforme-t-il rapidement en carbocation ?

Annexe

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption infrarouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcanes	2850 - 2960	forte
=C-H	alcènes	3010 - 3100	moyenne
≡C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcanes	600 - 1500	faible
C=C	alcènes	1620 - 1680	forte à très faible
C≡C	alcynes	2100 - 2260	variable
C≡N	nitriles	2200 - 2300	variable
C-O	alcools, éthers-oxydes, acides carboxyliques, esters	1000 - 1300	forte
C=O	aldéhydes	1720 - 1740	forte
C=O	cétones	1705 - 1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700 - 1725	forte
C=O	esters	1735 - 1750	
O-H	alcools libres	3590 - 3650	variable, aiguë
O-H	alcools associés	3200 - 3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques associés	2500 - 3000	variable, large

Déplacements chimiques caractéristiques

Les atomes d'hydrogène concernés figurent en **gras**.

Types d'atomes d'hydrogène	domaine de déplacement chimique (ppm)
R CH ₃ (alkyle primaire)	0,8 - 1,0
R ₂ CH ₂ -R' (alkyle secondaire)	1,2 - 1,4
R ₃ CH (alkyle tertiaire)	1,4 - 1,7
Ar H (aryle)	6.0 - 9.0
RCO CH ₃ (cétone)	2,1 - 2,6
R CH O (aldéhyde)	9,5 - 9,6

FIN DE L'ENONCE.
FIN DE L'EPREUVE.