

CONCOURS G2E
CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire.

Attention, sont strictement interdits :

- L'utilisation du blanc correcteur sous forme liquide, souris ou autre et effaceur.
- Les découpages et collages sur la copie.
- Les téléphones portables, "smartphones", les montres (connectées ou non), les chronomètres et les réveils.
- L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document.

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

- Masses molaires atomiques :

atome	H	O	Al	Cl
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,0	16	27	35,5

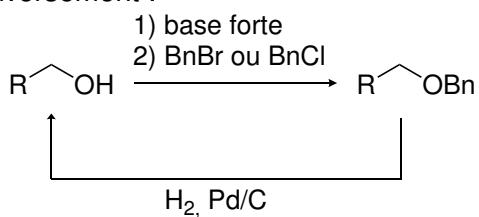
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Conversion de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$
- Constante thermodynamique d'équilibre de formation globale de $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$: $\log\beta = 34$

ABRÉVIATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

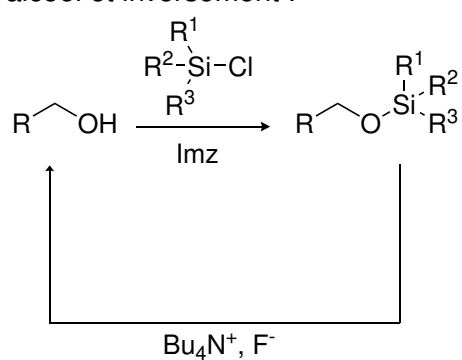
-Me	méthyl	-CH ₃
-Et	éthyl	-C ₂ H ₅
-Bu	butyl	-C ₃ H ₇
-tBu	tertiobutyl	
-Ph	phényl	
-Bn	benzyl	
LDA	diisopropylamidure de lithium	
Imz	imidazole	
pyr	pyridine	
-TBDPS	tert-butyldiphénylsilyle	
THF	tétrahydrofurane	

BANQUE DE RÉACTIONS

- Formation d'étheroxyde à partir d'un alcool et inversement :



- Formation d'un éther silylé à partir d'un alcool et inversement :



1. AUTOUR DE L'ALUMINIUM

L'écorce terrestre se compose de 90 éléments chimiques dont 8 d'entre eux représentent près de 98 % de la composition des roches au sein de cette croûte. Parmi eux, l'élément aluminium y est présent à 8,1 % et constitue ainsi le premier élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre.

Document 1 : histoire de l'aluminium

Il aura pourtant fallu attendre que les techniques d'électrolyses se perfectionnent pour pouvoir isoler de ses boues silicatés. L'énergie nécessaire pour l'extraire était telle qu'il était considéré comme un métal noble. À tel point que la légende raconte que Napoléon III exigeait des assiettes en aluminium, laissant la vaisselle en or à ses invités les moins prestigieux.

Depuis l'aluminium a prouvé son utilité dans une grande quantité d'applications, de l'antenne TV à l'emballage alimentaire en passant par les cabines d'avions. Contrairement au fer, il ne rouille pas. Exposé à l'air, il se recouvre d'une couche protectrice d'alumine, de formule $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

Source : www.lelementarium.fr/element/aluminium

Après une étude générale de l'élément aluminium, l'objectif de ce problème est de présenter plusieurs procédés chimiques où intervient l'aluminium sous ses formes les plus courantes : l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, l'aluminium solide $\text{Al}_{(s)}$ et les ions aluminium $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$.

1.1. Propriétés électroniques de l'aluminium

L'élément chimique aluminium, de symbole Al et de numéro atomique 13, possède 22 isotopes au total, mais seul l'isotope $^{27}_{13}\text{Al}$ est considéré comme stable dans la nature.

1. Définir la notion d'isotopie. Indiquer la composition du noyau de l'isotope stable de l'élément aluminium.
2. Établir la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental. Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence. En déduire sa position (période et colonne) dans la classification périodique des éléments chimiques en justifiant.
3. L'ion monoatomique stable pour l'élément aluminium a pour formule chimique Al^{3+} . Justifier cette affirmation.

L'atome d'aluminium peut se combiner avec des atomes de chlore pour former le trichlorure d'aluminium de formule chimique AlCl_3 . À l'état solide, le trichlorure d'aluminium existe sous la forme d'un dimère $\text{Al}_2\text{Cl}_6(s)$.

4. Proposer un schéma de LEWIS pour le trichlorure d'aluminium AlCl_3 . En déduire la géométrie autour de l'atome d'aluminium.

1.2. Obtention de l'alumine à partir de la bauxite par le procédé BAYER

L'aluminium s'obtient industriellement à partir d'un minerai, la bauxite, composé d'oxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ hydraté (40 à 60 %), de silice $\text{SiO}_{2(s)}$ et d'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, celui-ci lui étant à l'origine de sa couleur rouge. Son nom vient de l'exploitation d'un gisement dans le village des Baux

de Provence dans les Bouches-du-Rhône, à partir de 1821. Actuellement, les lieux principaux de production se situent en Australie, Jamaïque, Guinée et Brésil.

L'obtention de l'aluminium s'effectue en deux étapes : d'abord l'extraction de l'alumine de la bauxite (procédé BAYER), puis une électrolyse en sel fondu. Quatre tonnes de bauxite sont nécessaires pour obtenir deux tonnes d'alumine, desquelles une tonne d'aluminium est extraite.

L'objectif de cette partie est d'étudier la première étape, c'est-à-dire l'extraction de l'alumine à partir du minerai. Le procédé de production industrielle d'alumine à partir de la bauxite a été mis au point en 1887 par le chimiste Karl-Josef BAYER, dont le protocole est décrit dans le document 2.

Document 2 : production d'alumine à partir de la bauxite

Après broyage du minerai de bauxite, le dissoudre dans 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'hydroxyde d'aluminium se dissout et forme des ions aluminates de formule chimique $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$, tandis que l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ demeure insoluble. Filtrer sur papier filtre, puis ajouter au filtrat quelques gouttes d'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en contrôlant le pH : la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ est observée. Ce précipité est placé dans des fours à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (étape de calcination) : une poudre blanche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ est ainsi obtenue.

d'après le Bulletin de l'Union des Physiciens n° 91 - Janvier 1997
Jean-Louis VIGNES, Thomas DI COSTANZO

La superposition des diagrammes E -pH du fer et de l'aluminium simplifiés est tracée sur la figure 1 page 5. La concentration totale atomique en espèces dissoutes vaut $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les deux diagrammes.

Les espèces prises en compte pour l'élément fer sont : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$.

Les espèces prises en compte pour l'élément aluminium sont : $\text{Al}_{(\text{s})}$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$.

5. Attribuer, en justifiant, les domaines **A**, **B**, **C**, **D** et **E** correspondant aux espèces de l'élément fer, ainsi que les domaines **1**, **2**, **3** et **4** correspondant aux espèces de l'élément aluminium. Qualifier ces domaines en termes de de prédominance ou d'existence.

6. Déterminer la valeur du produit de solubilité, noté $K_{s,1}$, de l'hydroxyde d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

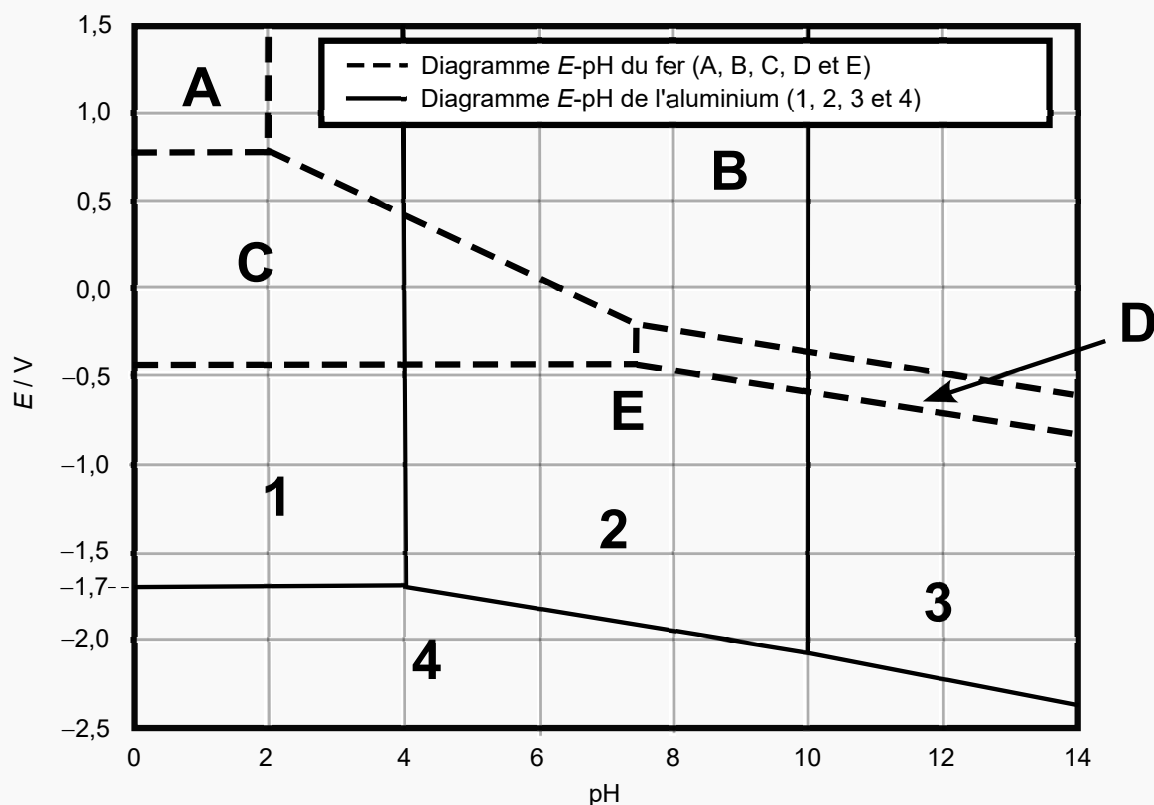
7. Écrire et ajuster l'équation de la réaction modélisant la transformation de la première étape du procédé BAYER, où l'hydroxyde d'aluminium est transformé en ions aluminate par action de l'hydroxyde de sodium.

8. Indiquer par lecture graphique la valeur du pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium lors de l'ajout d'acide chlorhydrique. Expliquer pourquoi il est nécessaire de contrôler le pH lors de cette étape, en s'appuyant sur les diagrammes E -pH de la figure 1.

9. Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K_1° de la réaction chimique ayant lieu lors de l'ajout d'acide chlorhydrique. Commenter la valeur obtenue.

10. Indiquer la propriété physique sur laquelle repose le procédé BAYER, qui permet de séparer efficacement les espèces chimiques contenant les éléments fer et aluminium.

Figure 1 : superposition des diagrammes E-pH simplifiés du fer et de l'aluminium



La concentration totale atomique en espèces dissoutes vaut $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les deux diagrammes.

1.3. Étude d'une pile électrochimique à base d'aluminium $\text{Al}_{(s)}$

Depuis une dizaine d'années, la pile aluminium/air est étudiée comme outil de stockage pouvant accumuler et fournir de l'énergie électrique. En effet, l'association en série de ces cellules électrochimiques peuvent être utilisées comme source d'énergie dans divers applications telles que les téléphones et ordinateurs portables, les outils portatifs, les véhicules électriques ou hybrides. Cette association est notamment prometteuse pour cette dernière application.

Les deux pôles de cette pile électrochimique peuvent être décrits simplement de la façon suivante :

- le pôle négatif, constitué d'aluminium métallique $\text{Al}_{(s)}$;
- le pôle positif, où se produit la réduction de $\text{O}_{2(g)}$.

La jonction entre les deux compartiments est assurée par un électrolyte constitué d'un mélange de trichlorure d'aluminium AlCl_3 et d'un dérivé azoté chloré. La température de fonctionnement d'une telle pile est de 60°C et met en jeu les deux couples d'oxydoréduction : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ dont les **potentiels standards d'oxydoréduction à 60°C** valent respectivement :

$$E_1^\circ = -2,30 \text{ V} \text{ et } E_2^\circ = 0,39 \text{ V}.$$

11. Schématiser la pile et mettre en évidence les pôles sur le schéma. Identifier, en mode générateur, l'anode et la cathode.

12. Écrire et ajuster l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de cette pile en milieu basique.

13. Exprimer puis calculer à 60 °C l'enthalpie libre standard de réaction en détaillant le raisonnement. En déduire la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K_{(C)}^{\circ}$ de cette transformation. Commenter le résultat obtenu.

14. En moyenne, une cellule délivre un courant d'intensité $I = 6,0 \text{ A}$ pendant une durée $\Delta t = 4,3 \cdot 10^4 \text{ s}$. Calculer la capacité électrique de la pile ainsi que la masse d'aluminium m_{Al} nécessaire dans le compartiment anodique.

1.4. Titrage pH-métrique des ions aluminium $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ par une solution de soude

L'ion aluminium $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ peut former un précipité d'hydroxyde par association avec des ions hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$. Cependant, en modifiant la valeur du pH, l'apparition et la disparition de ce précipité peuvent être contrôlées.

Le but de cette partie est d'étudier cette apparition et disparition du précipité par réalisation de titrages.

Document 3 : protocole expérimental du titrage

• *Étape n° 1 :*

Dissoudre une masse m_0 de de chlorure d'aluminium (III) hexahydraté, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ dans un volume de $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) de concentration C_1 . La solution S_0 est alors obtenue.

• *Étape n° 2 :*

Titre un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_0 par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$, $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$) concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Suivre ce titrage par pH-métrie.

Au cours de ce titrage, l'apparition d'un précipité blanc est observée. La courbe de titrage simulée est représentée en figure 2 page 7.

15. Préciser la verrerie utilisée pour réaliser l'étape n° 1 du protocole décrit dans le document 3.

16. Réaliser un schéma légendé du montage expérimental mis en œuvre pour le titrage (étape n° 2 du protocole présenté dans le document 3) en précisant la verrerie et les électrodes utilisées.

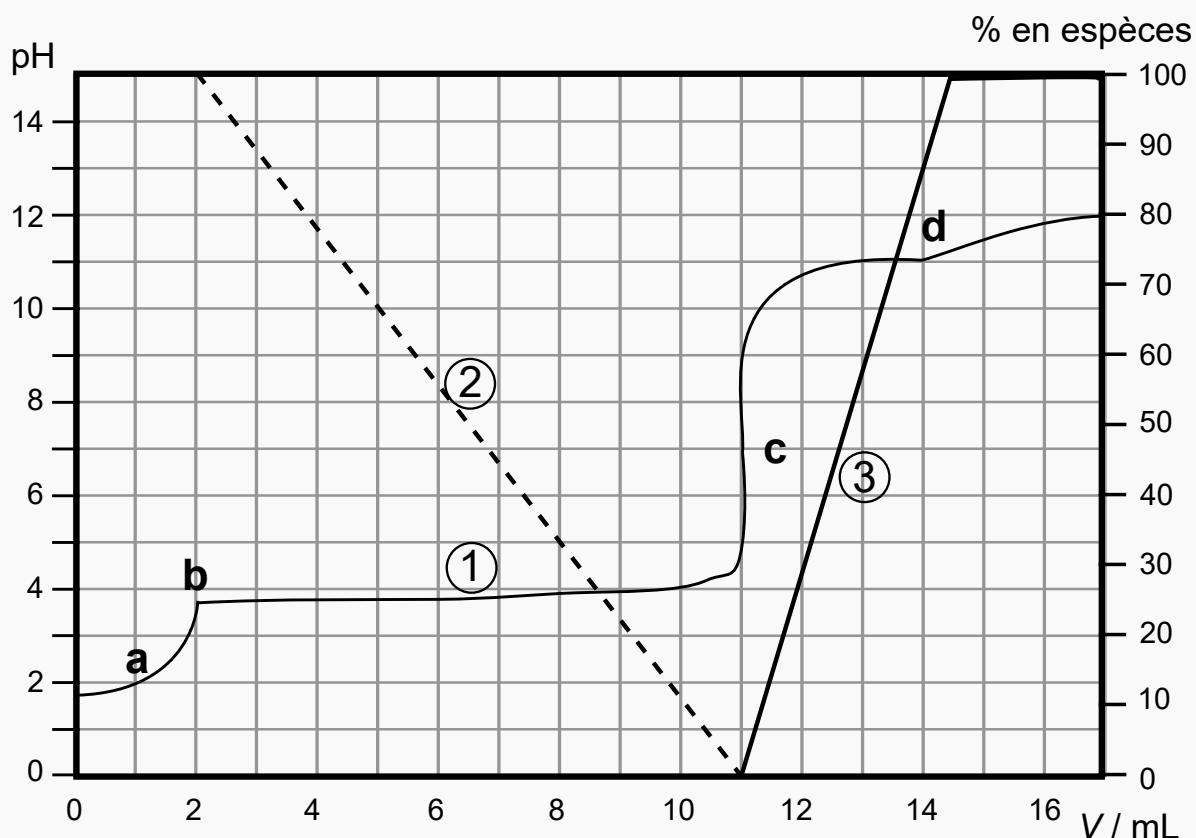
La réaction des ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ avec les ions hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ donne soit le précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, soit le complexe anionique $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$ selon la valeur du pH du milieu réactionnel.

17. Décrire qualitativement le phénomène se produisant sur les portions **a**, **c** et **d** de la courbe de titrage (figure 2 page 7) ainsi qu'au point **b**. Attribuer les espèces en solution correspondant aux courbes ② et ③.

18. En déduire les différentes réactions de support de titrages et indiquer par lecture graphique la valeur des volumes équivalents, notés respectivement $V_{\text{éq},1}$ et $V_{\text{éq},2}$.

19. Calculer les valeurs des concentrations en quantité de matière C_0 et C_1 , qui représentent respectivement la concentration en quantité de matière en ions aluminium $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ et la concentration en ions hydronium $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ dans la solution titrée.

Figure 2 : courbes de titrage de la solution S_0 par une solution d'hydroxyde de sodium



- Courbe ① : courbe de titrage simulée de la solution S_0 par de l'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Courbes ② et ③ : pourcentages de deux espèces chimiques présentes lors de la réalisation du titrage.

20. En déduire la masse m_0 de chlorure d'aluminium (III) hexahydraté introduite dans le volume V_0 de solution S_0 .

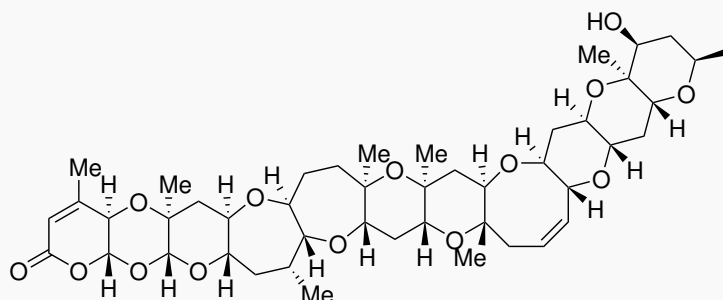
21. Retrouver la valeur de la constante de formation globale β du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$ en exploitant la courbe de titrage.

2. SYNTHÈSE DE LA BRÉVÉTOXINE B, UNE APPROCHE RÉTROSYNTHÉTIQUE

La brevétoxine B est une molécule dont la synthèse a été mise au point pour la première fois en 1995, après une dizaine d'années de recherches, par K. C. NICOLAOU et son équipe, pionnier de la synthèse totale. Ce composé naturel est un poison produit par une algue nommée *Karenia brevis*.

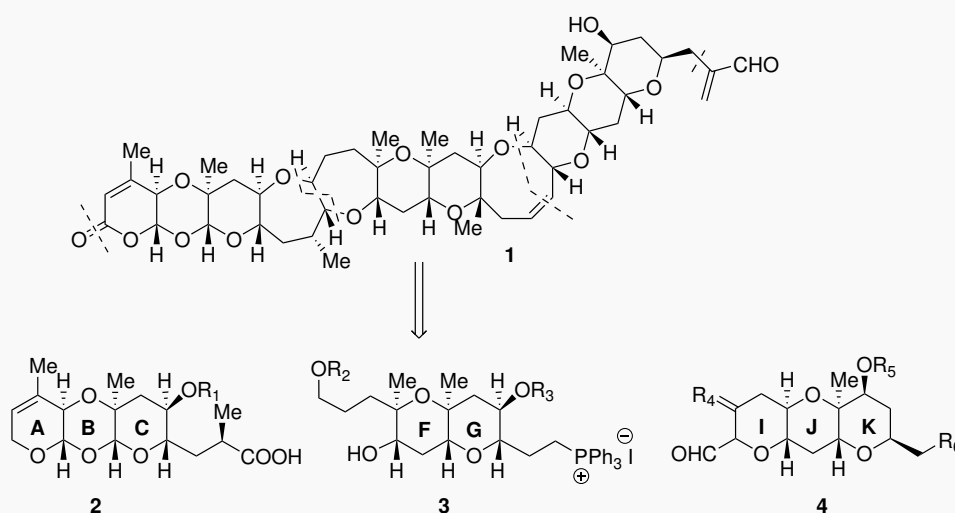
C'est une neurotoxine marine persistante qui peut devenir un danger pour toute la chaîne alimentaire dont l'être humain si elle atteint des concentrations trop élevées. En effet, elle fait partie des espèces à l'origine du phénomène de « marées rouges » : la prolifération de neurotoxines entraîne entre autres la décoloration du phytoplancton, à la base de la chaîne alimentaire marine. Le squelette de la brevétoxine B se compose de 11 hétérocycles contigus trans-fusionnés contenant tous un atome d'oxygène et de 23 centres stéréogènes (figure 3).

Figure 3 : structure de la brevétoxine B synthétisée par K. C. NICOLAOU



La stratégie de synthèse utilisée a été de diviser la molécule en trois synthons synthétisés séparément puis de les assembler (figure 4).

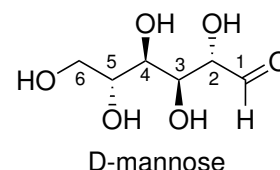
Figure 4 : principe de rétrosynthèse



L'objectif de ce problème est de s'intéresser à la synthèse du synthon **4**.

2.1. Étude structurale de la molécule de départ

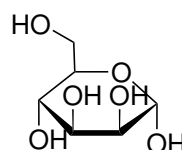
Cette synthèse utilise du D-Mannose comme substrat de départ. Il s'agit d'un sucre, dont la structure est représentée ci-contre.



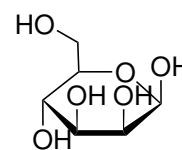
22. Lister l'ensemble des centres stéréogènes et dénombrer les stéréoisomères de configuration de la molécule de D-mannose. Représenter l'énantiomère et un diastéréoisomère de la forme linéaire de cette molécule.

23. Indiquer les descripteurs stéréochimiques des carbones n°2 et n°5 de la molécule de D-mannose. Justifier.

En milieu acide, la molécule de D-mannose a la possibilité de se cycliser pour donner deux anomères appelés α et β , deux formes cycliques. Ils sont présentés ci-contre.



α -D-mannopyranose

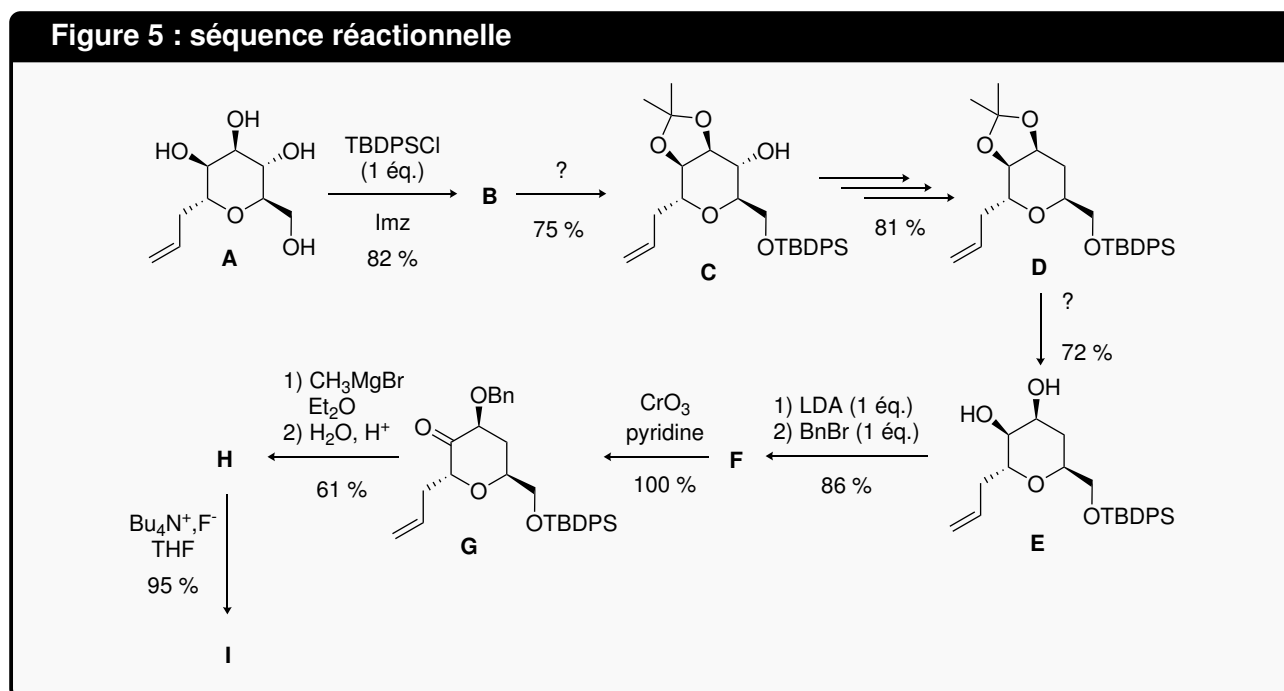


β -D-mannopyranose

24. Proposer un mécanisme d'obtention de l' α -D-mannopyranose à partir du D-mannose. Indiquer en justifiant l'anomère le plus stable entre les formes α et β .

2.2. Étude de la synthèse du synthon 4

La synthèse du synthon 4 débute par une suite de réactions à partir la molécule notée **A** issue du D-mannose. La séquence réactionnelle étudiée dans cette sous-partie est détaillée en figure 5. Une banque de réaction est fournie en début d'énoncé.



25. Proposer la structure du produit **B** obtenu à l'issue de la première étape. Proposer une justification quant à la régiosélectivité de cette étape.

26. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour la transformation du composé **B** en **C**.

27. Proposer un (ou des) réactif(s) ainsi que des conditions opératoires pour l'obtention du produit **E**. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **D** en **E**.

28. représenter le produit **F** et proposer un mécanisme pour son obtention à partir de **E**.

29. Justifier que l'étape **F**→**G** soit une étape d'oxydation.

30. Représenter le produit **H**, sachant que le carbone stéréogène créé est de stéréodescripteur (S).

31. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape sans considération de la stéréochimie. Indiquer les précautions expérimentales particulières à respecter lors de cette étape.

32. Représenter le produit **I**.

33. Indiquer le rôle de l'étape **A**→**B** au regard de l'ensemble de la séquence réactionnelle.

Une suite de quelques étapes donnent finalement lieu à la formation du composé **4**.

Fin de l'énoncé