

SESSION 2005

Filière : 2^{ème} concours

CHIMIE

(Epreuve commune aux ENS Ulm et Lyon)

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, sans imprimante et sans document d'accompagnement est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail. Aucun échange n'est permis entre les candidats.

Tournez la page S.V.P.

Etude de composés à l'état naturel

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Ce problème est constitué de deux parties largement indépendantes. Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être utilisé, même sans démonstration.

Une annexe contenant les données nécessaires aux applications numériques et au traitement des données spectroscopiques est fournie en fin de problème.

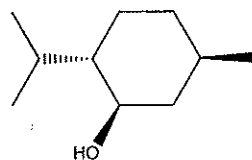
Le but sera ici d'étudier une espèce chimique organique naturelle, le menthol, ainsi que des composés minéraux dans le milieu naturel.

A Un composé organique naturel : le menthol

Le menthol est une molécule organique naturelle isolable dans les feuilles de menthe sauvage. Ce composé est d'ailleurs à l'origine de l'odeur agréable et fraîche de cette plante. Nous allons d'abord étudier la molécule de menthol puis l'une de ses voies de synthèse.

A.1 Etude structurale

Le menthol **1** appartient à la famille des terpènes, composés formés à partir du motif isoprène (2-méthyl-buta-1,3-diène). Sa représentation semi-développée est donnée figure 1.



1

FIG. 1 –

1. Donner la formule brute du menthol. Quelle est sa masse molaire ?
2. Donner la représentation semi-développée de l'isoprène. De combien de motifs isoprène est constitué le menthol, sachant que l'on ne considère que la chaîne carbonée ? Les mettre en évidence à l'aide d'un schéma simple.
3. Représenter les quatre conformères principaux du menthol **1** en représentation de Cram (le cycle doit être représenté en perspective). Classer, en le justifiant, ces conformères en fonction de leur stabilité relative.
4. La molécule **1** représentée est le (-)-menthol. Que signifie le (-) dans "(-)-menthol" ? Comment ceci peut-il être mis expérimentalement en évidence ? Expliciter à l'aide d'un schéma simple.
5. Combien de centre(s) asymétrique(s) le menthol comporte-t-il ? En déduire le nombre de stéréoisomères possibles pour sa structure.
6. Représenter l'énantiomère du (-)-menthol (représenté figure 1) et le nommer. Lequel des deux composés, le (-)-menthol et son énantiomère, est le plus stable ? L'énantiomère (-) possède une odeur agréable assez prononcée et des propriétés rafraichissantes alors que son énantiomère ne présente pas ces caractéristiques. Proposer une explication simple à cette observation.
7. Donner, en justifiant, la configuration des centres asymétriques du (-)-menthol.
8. Proposer un moyen d'obtenir le (-)-menthol à partir d'un mélange racémique de menthol.

A.2 Synthèse

Le (-)-menthol est disponible dans la menthe à l'état naturel. Cependant, son extraction à partir de cette plante est peu économique. Plusieurs voies de synthèse ont alors été envisagées. Nous allons particulièrement nous intéresser à une synthèse utilisant comme réactif le citronellal, **2**, autre composé d'origine naturelle, isolable en plus grandes quantités par entraînement à la vapeur des zestes de citron et d'orange.

9. Donner le principe de l'entraînement à la vapeur. Comparer cette méthode à l'hydrodistillation.

10. Quelle condition vis-à-vis de l'eau doit remplir le citronellal pour pouvoir être extrait à l'aide d'un entraînement à la vapeur ? Expliquer.

A.2.1 Détermination de la structure du citronellal

La masse molaire du citronellal **2** est $154,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il s'agit d'un terpène, comme le menthol, ne contenant que l'oxygène comme hétéroatome. Les rapports massiques des éléments carbone et oxygène sont respectivement 77,8 % et 10,4 % pour ce composé.

11. Donner la formule brute du citronellal.

12. On remarque que **2** décolore une solution de dibrome, donne un test positif à la liqueur de Fehling ainsi qu'à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

Décrire ces tests et en déduire les principaux aspects structurels de **2**.

13. L'ozonolyse de **2** permet l'obtention de propanone et d'un diacide **3** β -méthylé, chiral et contenant une chaîne de 6 carbones. Identifier le composé **3**. En déduire la formule de **2** sachant que le groupe méthyle est en position β de la fonction aldéhyde.

14. Quel est le nombre de stéréoisomères du citronellal ? Représenter un isomère en indiquant la configuration de son(s) centre(s) stéréogénique(s).

A.2.2 Synthèse du menthol

Le (+)-citronellal est traité à chaud par un acide de Lewis (ZnCl_2) pour conduire, entre autres, au (-)-isopulégol **4** selon la réaction schématisée figure 2.

15. Quelle est la réactivité de ZnCl_2 ? En déduire son rôle lors de la réaction. Proposer alors un mécanisme pour cette réaction sachant qu'elle fait intervenir un état de transition à 6 centres.

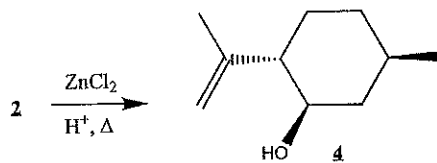


FIG. 2 -

16. Combien d'isomères du (-)-isopulégol obtient-on *a priori*? Quelle est leur relation d'isomérisie avec 4? Donner alors une méthode de séparation permettant d'obtenir 4 pur.

17. Le spectre IR de l'isopulégol est fourni figure 3. A quoi correspondent les axes? Quelles en sont les unités? Montrer que ce spectre est compatible avec la structure proposée dans l'énoncé.

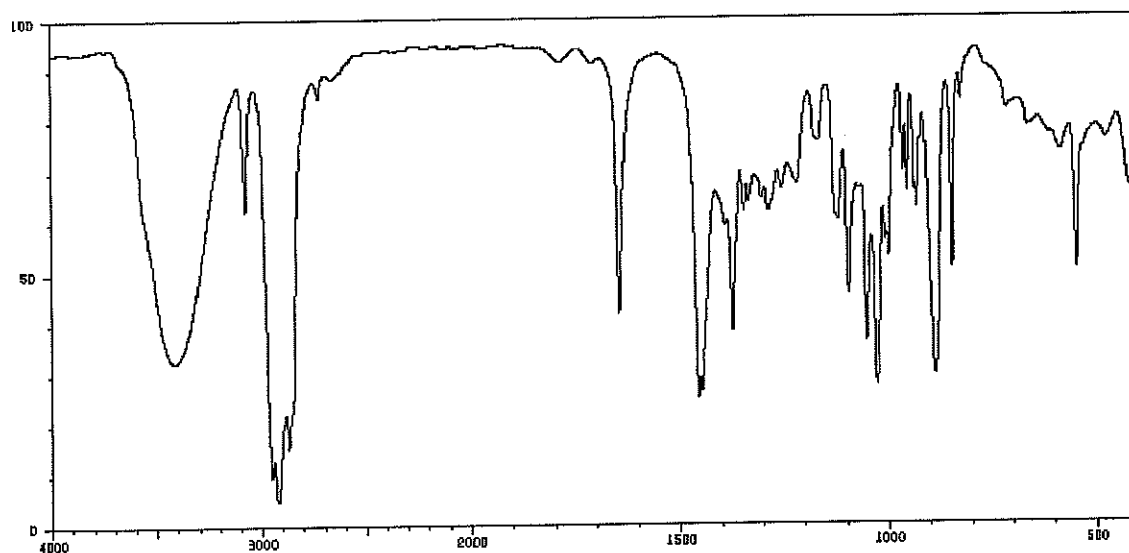


FIG. 3 -

18. Quelles différences peut-on prévoir entre ce spectre et celui du citronellal?

19. Cette réaction a un rendement global de 85 %. Quelle quantité de matière de citronellal doit-on utiliser pour former une tonne d'isopulégol?

20. Ce dernier, soumis à une hydrogénation catalytique, conduit au (-)-menthol désiré. Proposer un catalyseur pour la réaction d'hydrogénation.

B Les composés minéraux dans le milieu naturel

B.1 Un métal à l'état naturel : l'aluminium

De leur utilisation en tant qu'objets (récipients, outils...) pendant des siècles, l'importance des métaux a encore été augmentée à partir de leur utilisation par Gustave Eiffel à l'occasion de l'exposition universelle de Paris en 1900 en tant que matériaux de construction. En chimie, leur utilisation a été largement banalisée depuis quelques décennies.

1. Définir la notion de métal et l'illustrer par divers exemples. Les métaux sont pour la plupart présents à l'état naturel sous forme d'oxydes ou de sulfures. Expliquer simplement cette affirmation et l'illustrer par divers exemples.
2. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'étude de l'aluminium. Donner la configuration électronique de cet élément. Quel degré d'oxydation stable peut-on prévoir pour cet élément ? Justifier.
3. L'aluminium est trouvé dans un minerai, la bauxite, sous sa forme alumine, Al_2O_3 .
 - a) Le degré d'oxydation de l'aluminium dans cette espèce est-il conforme aux prévisions de la question 2 ?
 - b) Quelle représentation de Lewis peut-on prévoir pour la molécule Al_2O_3 ? On propose en fait une structure tridimensionnelle pour représenter cette espèce. Proposer une représentation en précisant la géométrie des atomes d'aluminium et d'oxygène.
4. On retrouve l'alumine dans d'autres minerais que la bauxite. Ce composé est, par exemple, le constituant principal de pierres précieuses colorées tel le saphir ou le rubis. A quoi ces colorisations sont-elles dues ?

La bauxite contient également de la silice et de l'oxyde de fer (III). Le traitement de la bauxite consiste d'abord en un lavage à la soude, suivi d'une décantation, puis filtration, d'une boue rouge. Le filtrat est ensuite traité par ajout d'un minimum de trihydrate d'alumine qui amorce une réaction de précipitation. Le composé précipité est une forme hydratée de l'alumine qui, une fois calcinée, permet d'isoler l'alumine pure.

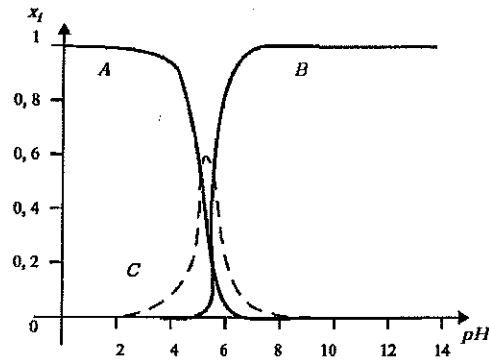
5. Qu'élimine-t-on lors de la première décantation (boue rouge) ? Au cours de la précipitation de l'alumine ?

On écrit les fractions molaires des différentes espèces contenant l'élément aluminium en solution :

$$x_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{s}; x_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{s}; x_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{s}$$

où s est la concentration en espèce aluminium en solution aqueuse en présence de l'hydroxyde d'aluminium.

Le diagramme représentant les x_i en fonction du pH est le suivant :



6. Identifier les courbes A, B et C. Justifier.
7. Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de la soude à une solution acide contenant un sel d'aluminium ? Comment peut-on optimiser la précipitation de l'alumine lors d'un tel ajout ?

B.2 Un minéral cristallin de référence : NaCl

B.2.1 Etude de la structure cristalline

Le chlorure de sodium cristallise selon une maille formée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un formé d'ions Na^+ , l'autre d'ions Cl^- .

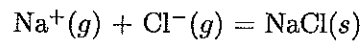
8. On considère un élément cristallisant selon une maille cubique à faces centrées.
 - a) Représenter une maille cubique à faces centrées. Quel est le nombre d'atomes par maille ? Quelle est la coordinence pour ce type de réseau ?
 - b) On note a le paramètre de maille. Calculer a dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées en fonction du rayon de l'atome constituant le cristal.
 - c) En déduire la compacité de cette maille. S'agit-il d'une maille compacte ?
9. Représenter une maille de la structure cristalline de NaCl, sachant que les sites d'occupation des cations dans le réseau des anions (et inversement) sont les sites octaédriques. Combien d'ions une telle maille comporte-t-elle ? Donner la coordinence de chaque ion.
10. Quel critère doit vérifier le rayon ionique R^+ des cations pour pouvoir occuper les sites octaédriques du réseau des anions ? Donner ce résultat sous forme d'une inégalité faisant intervenir le rayon ionique des anions R^- .

11. Exprimer, dans le cas du cristal NaCl, la distance r_0 entre deux ions de charges opposées en fonction des rayons ioniques des deux ions, puis en fonction du paramètre de maille. En déduire l'expression de r_0 en fonction de la masse volumique $\rho(\text{NaCl})$ de NaCl et donner sa valeur.

12. En déduire la compacité de ce cristal. Comparer avec celle obtenue pour la maille cubique à faces centrées et conclure.

B.2.2 Calcul de l'énergie de réseau

On se propose de calculer l'énergie du réseau cristallin de NaCl sachant que l'énergie de ce réseau est définie comme étant l'énergie de la réaction :



13. a) Ecrire l'équation-bilan de formation du cristal NaCl.

b) Exprimer alors l'énergie du réseau cristallin de NaCl $R_0(\text{NaCl},s)$ à 0 K en fonction de son enthalpie de formation $\Delta H_f^0(\text{NaCl},s)$, de l'énergie de dissociation de Cl_2 , $D(\text{Cl}-\text{Cl})$, de l'énergie de première ionisation du sodium $I_1(\text{Na})$, de l'enthalpie standard de sublimation du sodium $\Delta H_{atm}^0(\text{Na})$ et de l'affinité électronique du chlore $A_E(\text{Cl})$.

c) Calculer cette énergie en utilisant les données fournies en annexe.

14. L'énergie de cohésion d'un réseau cristallin E_C , est définie comme étant l'énergie nécessaire au rapprochement d'ions depuis l'infini jusque dans la maille du réseau.

a) Donner l'expression de l'énergie E_0 nécessaire pour rapprocher deux charges opposées depuis l'infini jusqu'à une distance r en fonction de la charge de l'électron e , de la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 , de r et des charges Z^+ et Z^- des cations et anions respectivement.

b) E_C peut alors s'exprimer sous la forme : $E_C = N_A \cdot A \cdot E_0$. Expliquer cette formule et préciser la signification des différents termes utilisés.

15. L'énergie de répulsion d'un réseau E_R représente une interaction à très faible distance prenant en compte l'impossibilité de recouvrement entre les nuages électroniques des différents ions. Born a suggéré d'exprimer ces répulsions sous la forme :

$$E_R = + \frac{B}{r^n}$$

où B est une constante, r la distance entre deux ions de charge opposée et n l'exposant de Born (constante de valeur élevée).

a) Exprimer l'énergie de réseau en fonction des énergies d'interaction précédemment considérées.

b) En considérant le système à l'équilibre, calculer l'expression de B .

c) En déduire l'expression de l'énergie de réseau en fonction de N_A , ϵ_0 , e , A , n et la distance internucléaire à l'équilibre r_0 .

16. Pauling a montré que les valeurs de n peuvent être obtenues pour les composés dont les ions ont la configuration électronique de gaz rares, en faisant la moyenne des constantes empiriques relatives à chaque ion. En déduire n dans le cas de NaCl à l'aide des constantes données en annexe.

17. Calculer alors la valeur de l'énergie de réseau de NaCl à l'aide de la relation déterminée question 15, à une température de 0 K. Comparer avec le résultat obtenu à la question 13. Quel calcul permet, selon vous, l'obtention du résultat le plus significatif?

18. Comparer, sans calcul, l'énergie de réseau de NaCl avec celle de CaCl_2 .

Annexe

Données numériques

Masses molaires (en g.mol⁻¹)

H	C	O	Na	Cl
1,0	12,0	16,0	23,0	35,5

Numéros atomiques

H	C	O	Al	Na	Cl
1	6	8	13	11	17

Données thermodynamiques

$\Delta H_f^0(\text{NaCl},s) = -411,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
$D(\text{Cl-Cl}) = 244,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\rho(\text{NaCl}) = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$
$I_1(\text{Na}) = 494,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$A_E(\text{Cl}) = 349,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$\Delta H_{atm}^0(\text{Na}) = 107,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
$R(\text{Na}^+) = 97,0 \text{ pm}$	
$A(\text{NaCl}) = 1,7$	

Calcul de n dans $\frac{B}{r^n}$

Type d'ion	n
[He]	5
[Ne]	7
[Ar]	9
[Kr]	10
[Xe]	12

Données spectroscopiques

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

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcane	2850-2960	forte
C-H	alcène	3010-3100	moyenne
C-H	alcyne	3300	forte
C-C	alcane	600-1500	faible
C=C	alcène	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcyne	2100-2260	variable
C≡N	nitrile	2200-2300	variable
C-O	alcools, éthers, 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	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, aiguë
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large