

ÉCOLE POLYTECHNIQUE – ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2016

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE A – (XEULC)

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

* * *

Premier problème

STOCKAGE DE L'ÉNERGIE

Le lithium ($Z = 3$) est un métal blanc, brillant, qui s'oxyde facilement en présence d'air ou d'humidité. Il a été découvert en 1817 par Johan August Arfwedson dans un aluminosilicate naturel, mais c'est Jons Jacob Berzelius qui lui a donné le nom de lithion (du grec *lithos*, la pierre) pour rappeler son origine minérale. Il s'agit du plus léger de tous les éléments métalliques (sa masse volumique vaut $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) et ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de 181 °C et 1336 °C . Le lithium possède de nombreuses applications dans des secteurs très variés. Les usages dominants sont ceux de l'industrie du verre et des céramiques, suivis de ceux des lubrifiants et des batteries. C'est pour le secteur du stockage de l'énergie que la demande en lithium connaît actuellement la plus forte croissance. Les **Documents 1, 2, 3, et 4** situés en **annexe** aux pages 6 à 8 illustrent d'une part le mode de production du métal, et d'autre part son rôle essentiel dans la composition de batteries que l'on retrouve par exemple dans l'électronique portable (du fait de leur légèreté) ou pour l'électrification des véhicules (du fait de leurs excellentes capacités de stockage). **Des données physico-chimiques utiles pour l'ensemble du premier problème** sont également disponibles en annexe, dans le **Document 5**.

Première partie : l'extraction et la préparation du métal lithium

Deux types de ressources sont exploitées pour l'extraction du lithium : les saumures des grands lacs salés (salars) et les minéraux à lithium comme les pegmatites granitiques. L'extraction du lithium à partir des saumures des salars d'altitude est particulièrement importante, car elle compte pour près de la moitié de la production mondiale actuelle en lithium, et 75 % des réserves mondiales estimées en lithium y sont localisées, principalement en Amérique du Sud. Les questions 1 à 6 se rapportent au **Document 1** dans lequel les données en pourcentages, notamment sur le **Schéma 1**, se réfèrent à des grandeurs massiques.

1. Calculer l'augmentation relative en pourcent de la concentration massique des ions lithium dans les saumures après l'étape d'évaporation, sachant que la densité des saumures initiales vaut 1,25. Discuter l'intérêt de cette étape.
2. Préciser la nature des sels qui précipitent à partir des saumures dans les différents bassins (avant leur transport à l'usine de Carmen), en commentant l'ordre de précipitation observé. Les produits de solubilité des sels considérés seront supposés indépendants de la température.

3. Préciser la nature des principaux anions présents au départ dans ces saumures.
4. Sachant que le bore peut complexer jusqu'à quatre ligands monodentates, expliquer en prenant l'exemple de l'éthane-1,2-diol comment le bore est éliminé des saumures après l'étape de passage dans les bassins. Proposer une équation-bilan possible pour cette transformation.
5. Déterminer quel cation est ensuite éliminé des saumures, et donner le principe de cette étape.
6. Expliquer pourquoi la suspension doit être chauffée lors de l'ajout du carbonate de sodium.

Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) brut ainsi obtenu subit alors une étape de purification avant d'être transformé en chlorure de lithium (LiCl) selon le mode opératoire décrit dans le **Document 2**. Dans les questions 7 à 10, on indiquera avec soin l'état physique de chaque espèce dans les réactions demandées.

7. Ecrire l'équation de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau, opération généralement réalisée sous faible pression de dioxyde de carbone. Identifier les sels restant en suspension.
8. Donner l'équation-bilan de la réaction conduisant au carbonate de lithium purifié (à 99 %).
9. La transformation du carbonate de lithium en chlorure de lithium s'opère à 200 °C par action du chlorure d'hydrogène gazeux. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
10. Donner l'expression littérale de l'enthalpie standard de cette réaction à 200 °C. Le calcul conduit à une valeur de $-90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
11. Étudier si l'avancement de la réaction est sensible à une augmentation de pression, ou à un changement de température. Commenter le choix industriel de la température de 200 °C.

Le lithium est finalement obtenu par une électrolyse ignée (électrolyse à haute température) du chlorure de lithium à 450 °C. Cette électrolyse est décrite dans l'extrait de brevet du **Document 3**.

12. Légèrer les parties du montage du **Schéma 2** du **Document 3**, numérotées de 1 à 7. Indiquer les polarités de chaque électrode. Il n'est pas demandé de reproduire le montage du **Schéma 2**.
13. Ecrire toutes les réactions redox susceptibles de se produire aux deux électrodes dans le mélange de sels fondus (liquides ioniques) utilisé à 450 °C, tel que décrit dans le **Document 3**.
14. Déterminer les potentiels standard des couples Li^+/Li et K^+/K à 450 °C, en prenant pour référence le couple Ag^+/Ag . À cette température les enthalpies libres standard de formation de $\text{KCl}_{(l)}$ et $\text{LiCl}_{(l)}$ (ramenées à une mole de dichlore) valent :
 $\Delta_f G^\circ(\text{KCl}_{(l)}) = -816 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f G^\circ(\text{LiCl}_{(l)}) = -740 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement.
 À 450 °C, dans le milieu de sels fondus utilisé pour effectuer l'électrolyse, le résultat $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 1,23 \text{ V}$ sera également admis.
15. Préciser si les systèmes Li^+/Li et K^+/K sont rapides ou lents dans ces conditions. En tenant compte du résultat de la question 14, déduire quel dépôt est observé à la cathode, puis écrire l'équation-bilan de l'électrolyse.
16. Repérer la(es) réaction(s) que l'on souhaite empêcher à l'anode en la protégeant. Justifier le fait qu'il ait fallu effectuer un séchage supplémentaire de LiCl avant l'électrolyse.
17. Interpréter l'origine de la circulation naturelle du milieu d'électrolyse et envisager les bénéfices au niveau du fonctionnement de l'électrolyseur.
18. Représenter schématiquement le diagramme binaire solide-liquide isobare du mélange $\text{KCl}-\text{LiCl}$ sous P_{atm} sachant qu'il présente un eutectique qui fond à 353 °C pour une fraction molaire en LiCl

de 0,592. Indiquer la nature des phases en présence dans les différents domaines du diagramme. Commenter la dernière phrase du **Document 3**, en expliquant pourquoi il est conseillé de se placer près de la composition eutectique *et* en utilisant un excès de chlorure de lithium.

19. Justifier l'utilisation d'une tension de 6,0 V pour cette électrolyse, en illustrant le propos à l'aide de courbes intensité-potentiel.
20. Estimer la consommation électrique nécessaire pour produire 1 kg de lithium (en kWh) en utilisant cette cellule qui a un rendement faradique de 0,85. Évaluer le volume de saumure initial correspondant en faisant une hypothèse raisonnable sur le rendement d'extraction des ions Li^+ .

Deuxième partie : les batteries au lithium

Une cellule de batterie lithium-polymère (Li-Po), comme celle qui est représentée sur la **Figure 1**, peut être constituée d'une électrode de lithium métal, d'un électrolyte contenant des ions Li^+ ($[\text{Li}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) au sein d'un gel polymère organique et d'une électrode composite à base d'oxyde de manganèse de type $\lambda\text{-MnO}_2$ (variété cristalline de MnO_2). Le composé actif $\lambda\text{-MnO}_2$ de structure cubique est synthétisé en plusieurs étapes. La première consiste en la réduction, en solution aqueuse acide, des ions permanganate par l'acide fumarique [acide (*E*)-but-2-én-1,4-dioïque] pour obtenir l'oxyde de manganèse de type $\beta\text{-MnO}_2$ qui a une structure hexagonale.

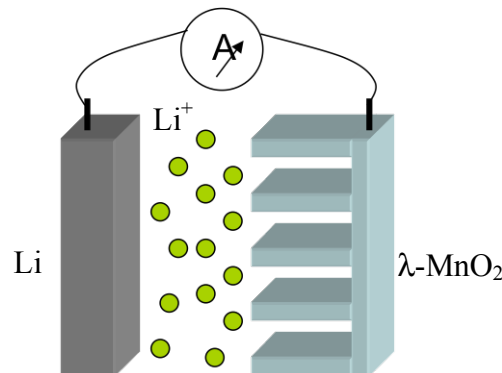


Figure 1 – Représentation schématique d'une batterie lithium-métal chargée

21. Ecrire la réaction entre les ions MnO_4^- et l'acide fumarique ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), sachant qu'il n'est pas observé de dégagement de dioxyde de carbone dans ces conditions. Dans une seconde étape, le composé $\beta\text{-MnO}_2$ ainsi obtenu est chauffé à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant plusieurs heures afin d'obtenir la variété $\lambda\text{-MnO}_2$. Cette transformation de structure « hexagonale \rightarrow cubique » étant irréversible, commenter la notion de stabilité pour la phase $\beta\text{-MnO}_2$.

Lors de la décharge de la cellule de la batterie (système en fonctionnement), le cristal de $\lambda\text{-MnO}_2$ de l'une des électrodes est le siège d'une réaction d'insertion des ions Li^+ . Cet oxyde de manganèse possède une structure cubique qui peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées (cfc) d'ions O^{2-} avec occupation de la moitié des sites octaédriques par des ions Mn^{4+} .

22. Etudier soigneusement la compatibilité de cette description avec la stœchiométrie de l'oxyde.
23. Ecrire les réactions aux électrodes lors de la décharge de la cellule. Préciser le sens du courant et la polarité des électrodes. Ecrire l'équation-bilan globale lorsque la batterie fonctionne, puis déterminer la tension à vide de la cellule Li-Po.
24. En fait, un seul ion Mn^{4+} par maille est susceptible de se réduire en Mn^{3+} lors de la décharge de la cellule. Déduire le nombre d'ions Li^+ insérés en site tétraédrique dans cette structure et la formule chimique du composé ainsi obtenu.

25. La structure initiale λ -MnO₂ possède un paramètre de maille $a_i = 800$ pm et la structure finale (en fin de décharge de la batterie) un paramètre de maille $a_f = 820$ pm. Estimer la variation relative du volume de maille lors de l'insertion de lithium dans la structure de cet oxyde.
26. Déterminer la capacité spécifique (quantité de charge stockable) exprimée en Ah.kg⁻¹ du matériau λ -MnO₂. Comparer la valeur estimée avec celle fournie dans le **Tableau 1**. En déduire la valeur de l'énergie massique (quantité d'énergie stockable) exprimée en Wh.kg⁻¹ de ce matériau.

	Chargé				Déchargé		
	Li	C	Si	Li-MnO ₂	LiC ₆	Li ₁₅ Si ₄	MnO ₂
Capacité spécifique (Ah.kg ⁻¹)	3860	372	3600	150	---	---	---
Densité	0,53	2,26	2,33	4,28	2,20	1,18	5,03

Tableau 1 – Propriétés de quelques matériaux d'électrode

Les batteries à base de lithium permettent, dans les conditions d'utilisation recommandées, d'effectuer un nombre élevé de recharges sans perte notable de leur capacité initiale.

27. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de recharge de la cellule d'une batterie Li-Po. Le redépôt de lithium métal se fait ordinairement selon un processus de croissance dendritique avec formation de fins filaments qui grandissent perpendiculairement à la surface de l'électrode. Expliquer pour quelle raison cela peut constituer un grave problème de sécurité. Préciser ici l'intérêt d'utiliser un électrolyte gélifié.

Une autre technologie de batterie au lithium permet de remplacer l'électrode métallique de la cellule de l'étude précédente par une électrode en graphite déposée sur un support. Cette technologie est décrite dans le **Document 4** qui expose le fonctionnement de la cellule de batterie Li-ion représentée sur le **Schéma 3**.

28. Écrire les réactions aux électrodes qui ont lieu au cours du chargement de la batterie Li-ion, puis l'équation-bilan de la réaction. Attribuer l'anode et la cathode. Déterminer la tension à vide d'une cellule de la batterie Li-ion.

Des recherches en cours visent à remplacer l'électrode en graphite de la batterie lithium-ion par une électrode constituée d'un autre élément qui puisse s'allier avec le lithium. Le silicium apparaît de ce point de vue particulièrement prometteur.

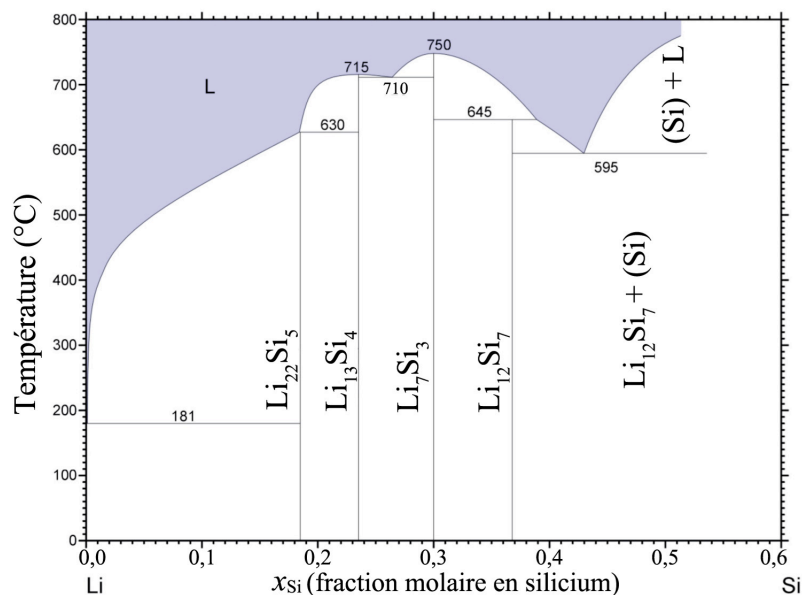


Figure 2 – Diagramme binaire solide-liquide isobare à P_{atm} du mélange lithium-silicium

29. A l'aide du diagramme binaire isobare d'équilibre Li-Si à P_{atm} de la **Figure 2**, déterminer la fraction molaire maximale de lithium alliable avec le silicium, à température ambiante.
30. Le processus de lithiation électrochimique du silicium à 415 °C est représenté sur la **Figure 3**. Décrire les étapes successives observées (à y croissant), et interpréter la correspondance entre la courbe de la **Figure 3** et le diagramme de la **Figure 2**.

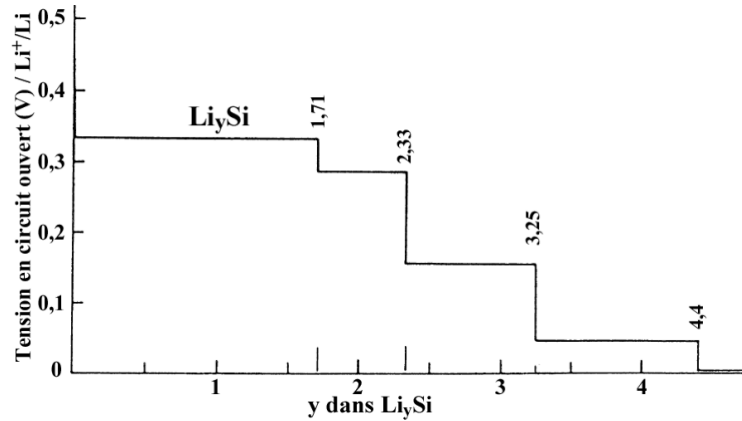


Figure 3 – Courbe de lithiation électrochimique du silicium à 415 °C, la tension est donnée par rapport au cas de Li^+/Li choisi comme référence

31. En réalité, lors de l'insertion électrochimique du lithium dans le silicium à température ambiante, le composé ultime formé est $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. À partir de la position du point représentatif de ce composé dans le diagramme binaire de la **Figure 2**, préciser la nature des phases solides en présence correspondant à la formule brute $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.
32. Le silicium cristallise dans un réseau cfc avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par des atomes de Si (structure diamant). Étudier sans développement excessif si le composé précédent $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est un alliage d'insertion et/ou de substitution.
33. Connaissant les paramètres de maille du composé initial (Si, $a_{\text{Si}} = 540$ pm) et final ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $a_{\text{Li-Si}} = 1070$ pm), estimer la variation relative du volume de maille subi par le silicium. Comparer le comportement des deux électrodes de cette cellule lors de l'insertion du lithium, en s'appuyant sur les résultats de la question 25.

Un constructeur de batteries souhaite comparer les performances et gains obtenus en passant d'un système classique C // Li-MnO₂ à un système Si // Li-MnO₂.

34. D'après les données relatives aux matériaux d'électrodes utilisés figurant dans le **Tableau 1** et les données commerciales fournies dans le **Tableau 2**, déterminer la capacité exprimée en Ah de chacun des deux systèmes concurrents. Étudier la cohérence des résultats pour chaque système. En déduire l'énergie emmagasinée en Wh par ces deux batteries, et commenter les résultats.

	Batterie de format 18650 C // Li-MnO ₂		Batterie de format 18650 Si // Li-MnO ₂	
	C	Li-MnO ₂	Si	Li-MnO ₂
Masse matériau actif (g)	2,96	6,47	0,39	9,50
Volume batterie (cm ³)	16,5		16,5	

Tableau 2 – Données commerciales de deux types de batteries Li-ion

35. Les batteries contenant une électrode en lithium sont progressivement remplacées par les batteries utilisant la technologie d'insertion des ions lithium. Expliquer si l'étude qui vient d'être décrite conforte ce choix. Etayer la réponse en quelques lignes.

Annexe

Document 1 – Extraction du lithium : traitement des saumures du salar (désert de sel) de Atacama au Chili, premier exportateur mondial de lithium

Les saumures brutes qui contiennent majoritairement (concentrations massiques décroissantes) les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , et Li^+ sont directement pompées à partir du lac souterrain situé sous une croûte superficielle dont la profondeur peut atteindre 45 m. Le fort ensoleillement qui règne dans le désert d'Atacama permet de concentrer par évaporation les sels dissous des saumures dans des bassins artificiels. Les saumures provenant des puits sont rassemblées dans un canal à partir duquel elles sont envoyées dans des bassins dits de halite (NaCl) où est ajouté CaCl_2 en faible quantité. La halite est périodiquement récoltée pour être stockée en tas qui peuvent atteindre 10 m de haut. Quand les bassins de halite sont saturés en chlorure de potassium, les saumures sont envoyées vers les bassins dits de sylvinite, qui est une solution solide de sylvine (KCl) et de halite. La sylvinite est récoltée et stockée en tas, avant d'être chargée sur des camions afin d'alimenter l'usine de Coya Sur (Chili) qui réalise la transformation en nitrate de potassium. Les saumures sortant des bassins de sylvinite alimentent ceux de précipitation de bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) puis de carnallite ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). À la sortie du bassin de carnallite, les saumures sont transportées par camion à l'usine du salar de Carmen (Chili) et stockées pour la séparation de Li, B, et Mg.

Dans les saumures exploitées pour le lithium, le bore présent sous forme d'acide borique, constitue une impureté majeure mais aussi un sous-produit valorisable. Il existe plusieurs solvants plus ou moins efficaces pour extraire l'acide borique (H_3BO_3). Dans le cas des saumures chiliennes, le bore est extrait par des polyols dissous dans du kérosène. La réextraction à partir de la phase organique est effectuée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique. La solution de réextraction passe sur du charbon actif pour éliminer les traces de solvant, puis elle est évaporée pour cristalliser l'acide borique, récupéré par centrifugation. Après récupération du bore, le magnésium est éliminé par précipitation (ajout préalable de CaO et de Na_2CO_3). La solution épurée obtenue, enrichie en lithium, traverse des échangeurs de chaleur qui augmentent sa température. Elle est alors traitée par du carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans des réacteurs agités revêtus de caoutchouc pour faire précipiter le carbonate de lithium (Li_2CO_3). La suspension de carbonate de lithium est filtrée ou centrifugée. Le carbonate est ensuite séché et briqueté. Le **Schéma 1** résume les opérations depuis les saumures jusqu'au carbonate de lithium.

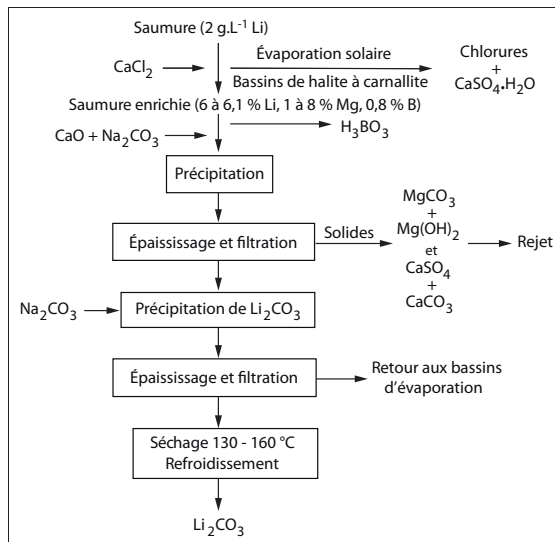


Schéma 1 – Diagramme d'extraction du lithium ; les pourcentages donnés sont massiques.

Document 2 – Purification du carbonate de lithium et transformation en chlorure de lithium (LiCl)

L'obtention du lithium métal se fait en utilisant le chlorure de lithium obtenu à partir du carbonate de lithium. Le carbonate de lithium est d'abord purifié afin d'enlever les impuretés gênantes pour l'électrolyse et pour la pureté du lithium final, en particulier les ions sodium, calcium, magnésium et sulfates. Le procédé le plus utilisé est le procédé au dioxyde de carbone (CO_2). Il consiste à solubiliser le lithium sous forme d'hydrogencarbonate par ajout de dioxyde de carbone en opérant sur une suspension de carbonate de lithium dans l'eau. Après une filtration qui élimine les impuretés solides, on précipite le lithium du filtrat sous forme de carbonate par décomposition thermique à $90\text{ }^\circ\text{C}$ de l'hydrogencarbonate. Le carbonate purifié est transformé en chlorure par réaction avec l'acide chlorhydrique. Par suite de la forte corrosion résultant de cette réaction, les réacteurs sont en aciers

spéciaux ou en titane. Le chlorure de lithium est cristallisé, essoré puis séché. Il est extrêmement hygroscopique et un séchage final supplémentaire est nécessaire, juste avant l'électrolyse.

Document 3 – Procédé pour la préparation continue de lithium par électrolyse du chlorure de lithium (extrait de brevet)

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus ; l'appareillage utilisé pour la mise en œuvre dudit procédé est représenté sur le **Schéma 2**. La présente invention vise pour la réalisation de cette électrolyse un procédé simplifié qui présente les caractéristiques suivantes :

- il est mis en œuvre en continu ;
- on sort dudit électrolyseur un mélange constitué du lithium métallique et des sels fondus. Si l'on désire récupérer le lithium pur, il convient de mettre en œuvre des techniques connues de séparation de ce métal d'avec les sels fondus.
- l'anode en graphite est entourée par la cathode en acier inoxydable ;
- on effectue l'électrolyse sans utilisation d'un diaphragme entre l'anode et la cathode, mais en réalisant dans l'espace compris entre l'anode et la cathode, une circulation naturelle rapide ($0,5$ à 5 cm.s^{-1}) du milieu d'électrolyse ;
- enfin, on protège l'anode contre une attaque éventuelle du lithium surnageant à la surface du milieu d'électrolyse et contre une éventuelle réoxydation directe du lithium sur l'anode en gainant ladite anode dans sa partie surmontant la surface du bain d'électrolyse et jusqu'au-dessous de celle-ci avec un matériau réfractaire isolant (alumine) ;

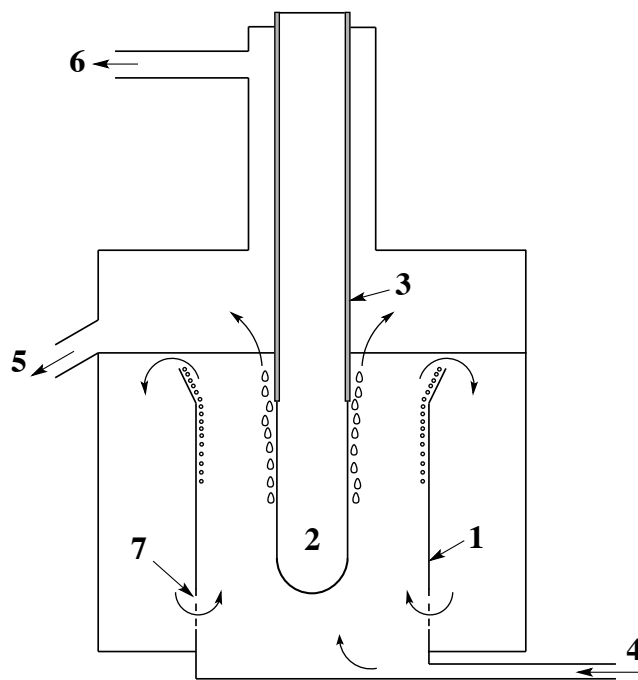


Schéma 2 – Schéma de l'électrolyseur

- par ailleurs le dichlore produit par l'électrolyse est soutiré en continu sans dilution par un gaz inerte ce qui permet son utilisation industrielle immédiate.

Le milieu d'électrolyse est constitué d'un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et d'au moins un autre chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux qui, avec le chlorure de lithium, forment un mélange eutectique fondant à une température comprise entre 320 et 360 °C environ. On étudie plus précisément le cas où le mélange liquide de sels fondus soumis à l'électrolyse est constitué de chlorure de lithium et de chlorure de potassium. L'électrolyse devant être réalisée à une température comprise entre 400 et 500 °C environ, et de préférence aux environs de 450 °C, il convient que le mélange de sels fondus alimentant l'électrolyseur ait une composition assez voisine de la composition eutectique du mélange utilisé, avec un excès en chlorure de lithium. Pour le cas du mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, on considère qu'à 450 °C environ, la quantité de chlorure de lithium dudit mélange pourra varier de 69 % en mole à l'entrée de l'électrolyseur à 56 % en mole à la sortie de l'électrolyseur. Dans ce cas, le chlorure de lithium peut être dans un excès allant jusqu'à 10 % en mole par rapport à la composition eutectique du mélange de sels fondus chlorure de lithium-chlorure de potassium.

Document 4 – Principe de la technologie au « lithium-ion », représentée sur le **Schéma 3**

Les batteries « lithium-ion » fonctionnent par principe comme des cellules galvaniques, toutefois sans survenue de réaction chimique des matériaux actifs. Pendant la charge et la décharge, les ions lithium sont en quelque sorte échangés entre matériaux des deux électrodes.

Pendant le processus de charge, les ions lithium se déplacent en traversant l'électrolyte, pour venir s'intercaler entre les niveaux de graphite constituant l'une des électrodes.

Lors de la décharge de la batterie, les ions lithium retournent dans l'oxyde métallique de l'autre électrode. La formation d'une couche de recouvrement protectrice sur l'électrode en graphite est essentielle pour le fonctionnement de l'intercalation. Elle doit être perméable aux petits ions Li^+ , mais imperméable aux molécules de solvants. Si la couche de recouvrement est insuffisamment formée, les molécules de solvants s'intercalent avec les ions Li^+ , entraînant une destruction irréversible de l'électrode en graphite.

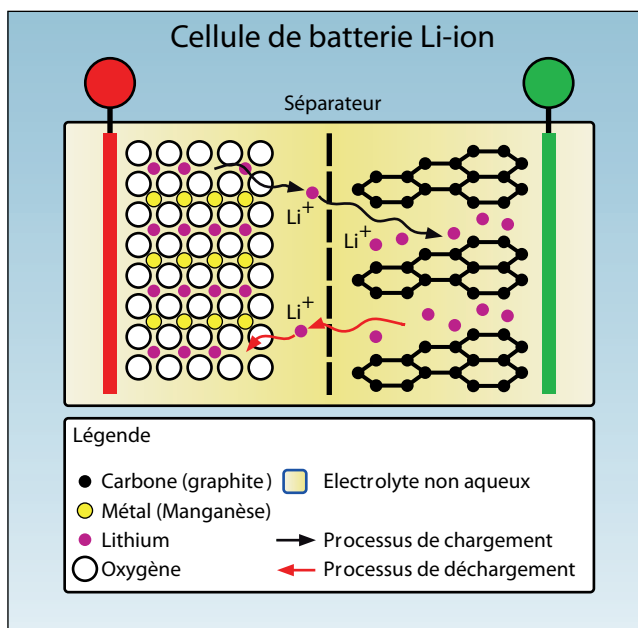


Schéma 3 – Représentation d'une cellule de batterie Li-ion

Document 5 – Données physico-chimiques

A 298 K, $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atome	Li	C	O	Si	Mn
Masse atomique molaire (g.mol^{-1})	7	12	16	28	55

Produits de solubilité dans l'eau à 298 K

Espèce	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCl_2	Halite	Sylvine	Bischofite	Carnallite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	MgCO_3
Log K_s	- 4,9	11,5	1,6	0,9	4,5	4,3	- 1,4	- 3,4

Solubilité de Li_2CO_3 : 13 g.L^{-1} (298 K) ; 7 g.L^{-1} (373 K)
 Solubilité de LiHCO_3 : 94 g.L^{-1} (298 K) ; 190 g.L^{-1} (373 K)
 Solubilité de CO_2 : 0,15 g.L^{-1} (298 K) ; 0,06 g.L^{-1} (333 K) ; 0 g.L^{-1} (373 K)

Constante d'acidité à 298 K : $\text{p}K_a = 9,28$ pour le couple $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$

Enthalpies molaires standard de formation, entropies molaires standard et capacités thermiques molaires standard à 298 K

Espèce	$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{LiCl}(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{K}(\text{s})$	$\text{KCl}(\text{s})$
$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol^{-1})	- 1175	- 409	- 92	- 394	- 286	- 242		- 328
S^0 ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	90	59	187	214	70	189		83
$C_{P,m}^0$ ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	96	48	29	37	75	35		51
T_f ($^{\circ}\text{C}$)	723	610					63	771

$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{LiCl}(\text{s})) = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $T_{\text{Eb}}(\text{K}) = 759 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K en volts (par rapport à l'électrode standard à hydrogène)

$\text{MnO}_4^-/\beta\text{-MnO}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\lambda\text{-MnO}_2/\text{Li-MnO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{Li}^+(\text{C})/\text{LiC}_6$	$\text{Li}^+(\text{Si})/\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	Li^+/Li
1,7	1,2	1,2	0,5	- 2,5	- 2,6	- 3

Acide oxalique, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; acide fumarique, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Deuxième problème

AUTOUR DES ALLÈNES

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels : les formules utilisées dans les réponses aux questions portant un astérisque (*) après leur numéro devront obligatoirement être des formules de Lewis et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Pour décrire le mécanisme dans les schémas réactionnels, l'écriture des molécules pourra être simplifiée à leur partie pertinente (abréviation avec le sigle R ou R' par exemple).

Première partie : structure et réactivité des allènes

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 4** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons $-(C=C)_n-$ avec $n > 1$. Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel $R^1=R^2=R^3=R^4=H$. Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH₂ sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 4**.

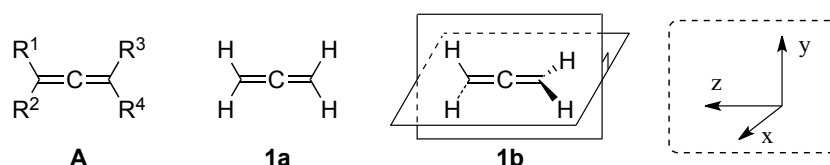


Figure 4 – Structure de l'allène **A** et des configurations possibles **1a** et **1b** du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2\text{---}CH_2]$ – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH₂ dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 5**.

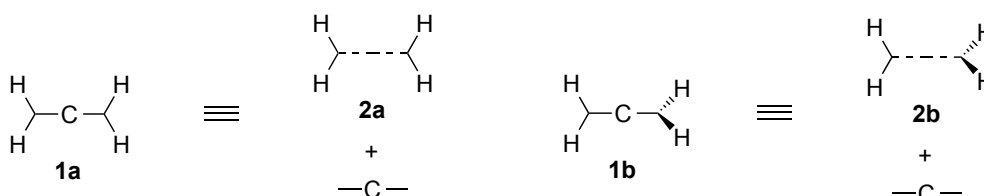


Figure 5 – Construction des configurations **1a** et **1b** par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle de la **Figure 5**, sont proposés en **Figure 7** en page suivante. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH₂ les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 6** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM de valence seront à prendre en compte.

36. Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH₂ en expliquant la démarche ($Z_C = 6$).
37. Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées en justifiant les réponses. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

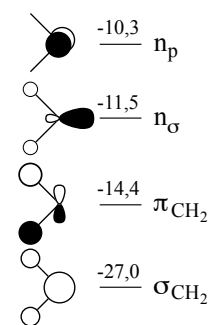


Figure 6 – OM du fragment CH₂

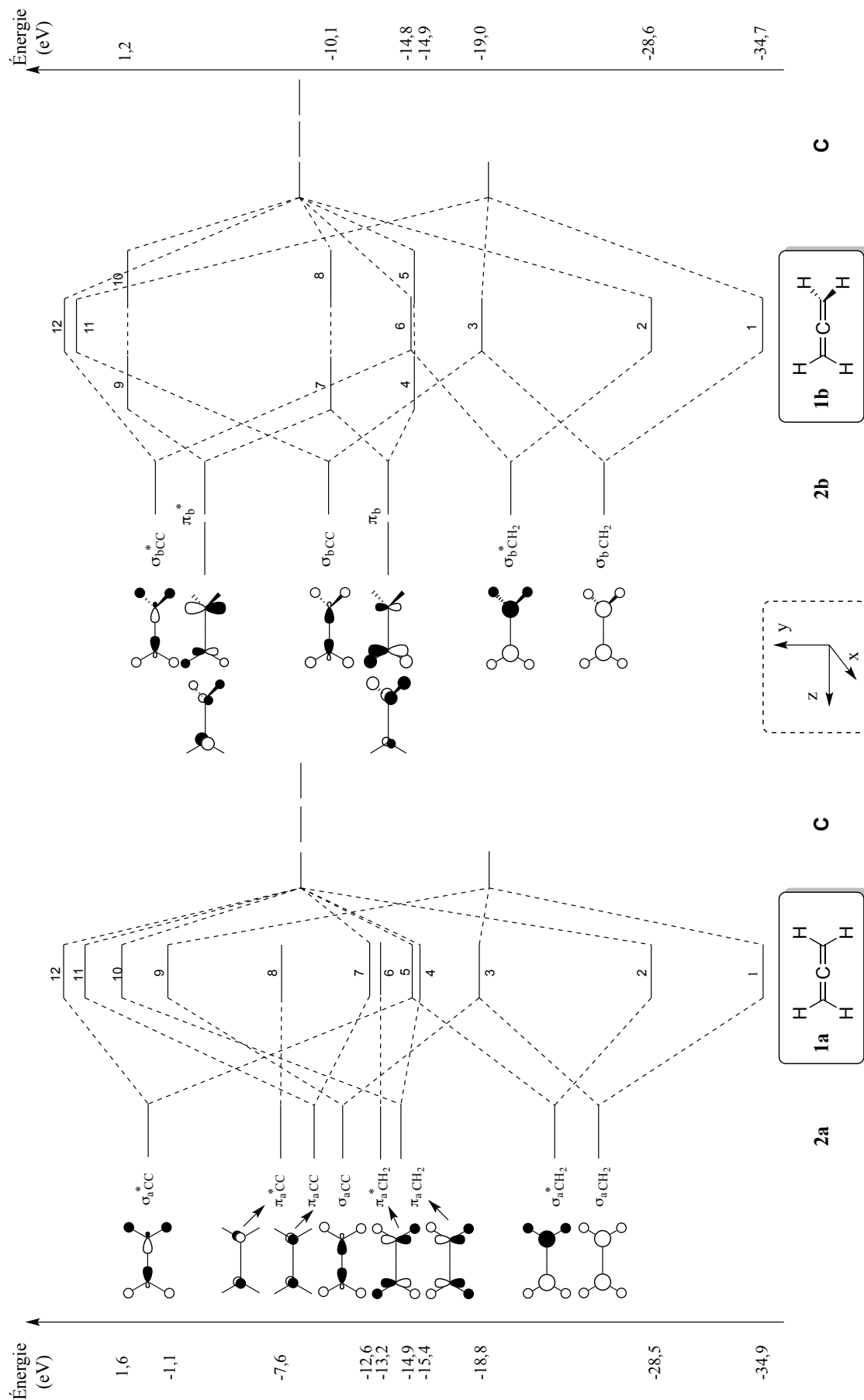


Figure 7 – Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM de **1a** et **1b**

Les énergies des niveaux des OM numérotés 1 à 10 sont indiquées pour les deux configurations **1a** et **1b**

38. Commenter brièvement la structure de l'une des OM de **2a**, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH₂.
39. Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**, OA 2s et 2p), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans nodaux yz, xz, et xy.

Dans le **Tableau 3** sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_{a\text{CC}}^*$	S	S	A
$\pi_{a\text{CC}}^*$	A	S	A
$\pi_{a\text{CC}}$	A	S	S
$\sigma_{a\text{CC}}$	S	S	S
$\pi_{a\text{CH}_2}^*$	S	A	A
$\pi_{a\text{CH}_2}$	S	A	S
$\sigma_{a\text{CH}_2}^*$	S	S	A
$\sigma_{a\text{CH}_2}$	S	S	S

Tableau 3 – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée **2a** par rapport aux plans nodaux

40. En comparant ces symétries avec celles trouvées à la question 39, retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de **1a** de la **Figure 7**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitaux qui ont lieu entre les OM *liantes* de type π de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 3**) avec les OA p du carbone.
41. En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la **Figure 7**, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.
42. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM *occupées* de **1b** (notées OMj et OMk), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la **Figure 8**.

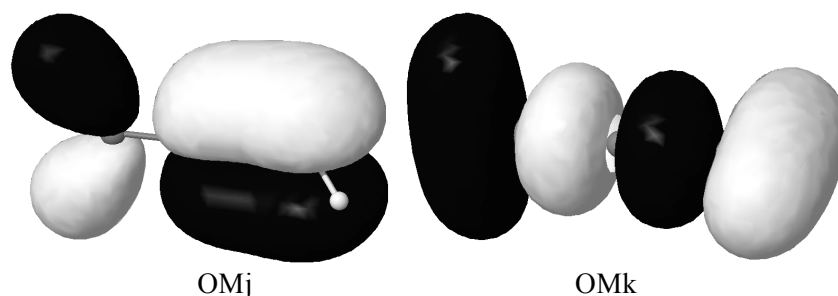


Figure 8 – Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de **1b**

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM3 = -0,28C(1)_{2s} + 0,42C(1)_{2pz} + 0,43C(2)_{2s} - 0,28C(3)_{2s} - 0,42C(3)_{2pz} - 0,27 \sum_{i=1}^4 H(i)_{1s}$$

La notation $C(2)_{2s}$ y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

43. D'après la **Figure 7** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.

Les allènes par l'intermédiaire de leurs doubles liaisons peuvent donner des réactions de Diels-Alder. L'utilisation de cette cycloaddition avec les allènes est intéressante car sa mise en œuvre conduit alors à des produits cycliques possédant une double liaison exocyclique aisément fonctionnalisable.

44. Donner la structure du produit susceptible d'être obtenu par chauffage d'un mélange stœchiométrique de propa-1,2-diène et de cyclopenta-1,3-diène dont la structure est représentée sur la **Figure 9**. En réalité le chauffage modéré de ce mélange conduit à la formation du dimère du cyclopenta-1,3-diène. Préciser la structure de ce dimère, puis expliquer grâce à un schéma simple pourquoi il se forme préférentiellement au composé attendu. Les énergies de la HO et de la BV du propa-1,2-diène calculées par le logiciel Orbimol ont pour valeurs respectives -10,1 et 1,2 eV.

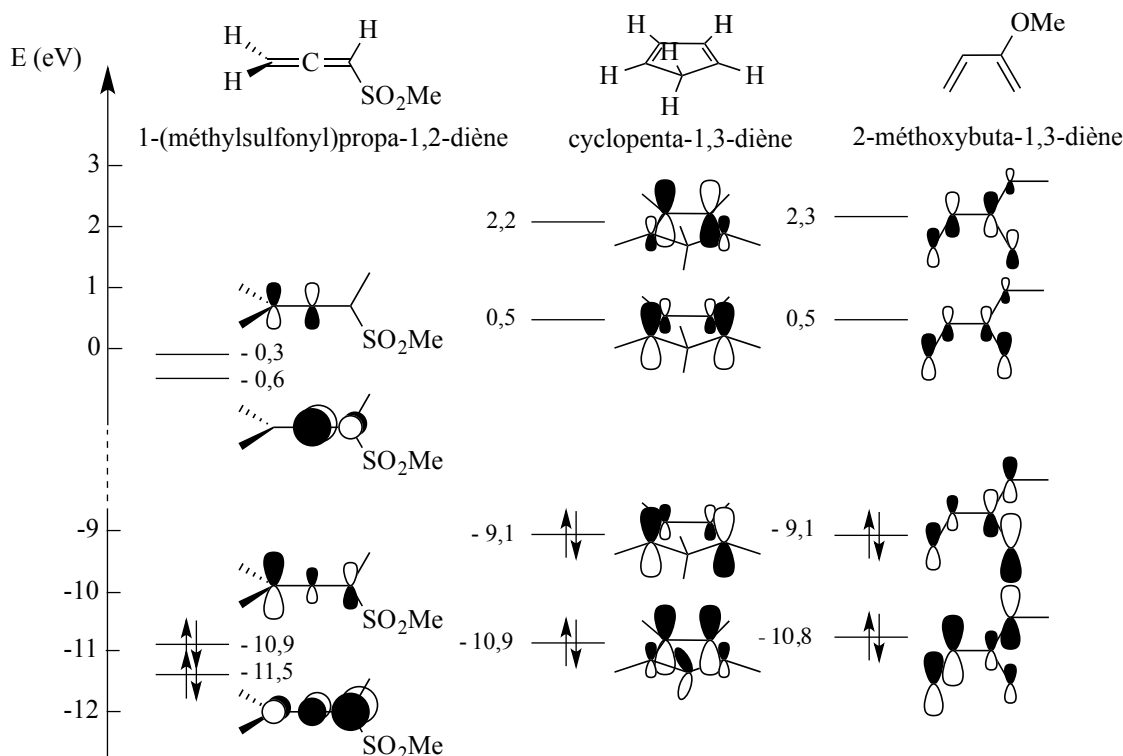


Figure 9 – Énergies et représentations simplifiées des quatre orbitales frontières du 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diène, du cyclopenta-1,3-diène et du 2-méthoxybuta-1,3-diène

45. Dans une autre expérience, le 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diène, représenté sur la **Figure 9**, est opposé au cyclopenta-1,3-diène à 160 °C. Il réagit complètement pour conduire à deux composés stéréoisomères. Ecrire la structure de Lewis du groupe sulfonyle du 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diène, puis envisager l'interaction entre le groupement SO_2Me et le système allénique de type π . Dédire une conséquence sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières du 1-(méthylsulfonyl)-propa-1,2-diène et les comparer à ceux des orbitales frontières du propa-1,2-diène.
46. En utilisant les diagrammes d'OM simplifiés de la **Figure 9**, et l'étude de la question 45, donner la structure de ces stéréoisomères. Indiquer quel(s) produit(s) pourrai(en)t être formé(s) par chauffage du 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diène avec le 2-méthoxybuta-1,3-diène, également représenté sur la **Figure 9**. Expliquer précisément la régiochimie et/ou la stéréochimie du(es) produit(s) majoritairement formé(s) dans ce cas.

Deuxième partie : synthèse de l'aplysiallène

Le motif allène, quoique singulier, est présent dans la structure de plusieurs molécules naturelles d'origine marine ayant des propriétés thérapeutiques remarquables. Le (-)-aplysiallène représenté en

Figure 10 montre ainsi une activité notable pour le traitement de certaines arythmies cardiaques. Le groupement actif de ce produit naturel est en réalité un motif bromoallène dont la préparation délicate a mobilisé l'imagination des chimistes de synthèse. Des données utiles pour l'ensemble de cette partie figurent dans le **Document 6** à la page 16.

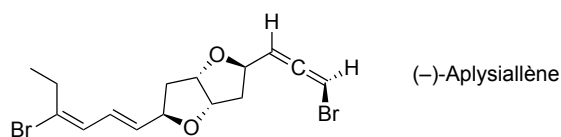


Figure 10 – Structure du (-)-aplysiallène

L'aplysiallène a été isolé au début des années 2000 à partir de *A. Kurodai*, un mollusque récolté près de la ville de Fukui (Japon). Sa structure particulière qui comporte un bicyclic formé de deux cycles tétrahydrofurane accolés et un groupement bromoallène, a rapidement attiré l'intérêt des chercheurs. Quelques années après sa découverte, une équipe canadienne en a proposé une première synthèse totale. La stratégie de synthèse choisie par le professeur canadien B.L.P. et son équipe, consiste à tout d'abord construire le motif bis-tétrahydrofuranique (les deux cycles à cinq accolés), à poursuivre par l'ajout de la chaîne latérale bromodiène, puis à terminer par la formation de la partie bromoallénique.

47. La première partie de la synthèse du (-)-aplysiallène utilise le tartrate de diéthyle **A** protégé comme substrat de départ selon la voie décrite sur la **Figure 11**. Proposer des réactifs et des conditions opératoires pour obtenir **A** à partir du tartrate de diéthyle [(2*R*,3*R*)-2,3-dihydroxybutanedioate de diéthyle] de manière quantitative. Commenter ce dernier point.

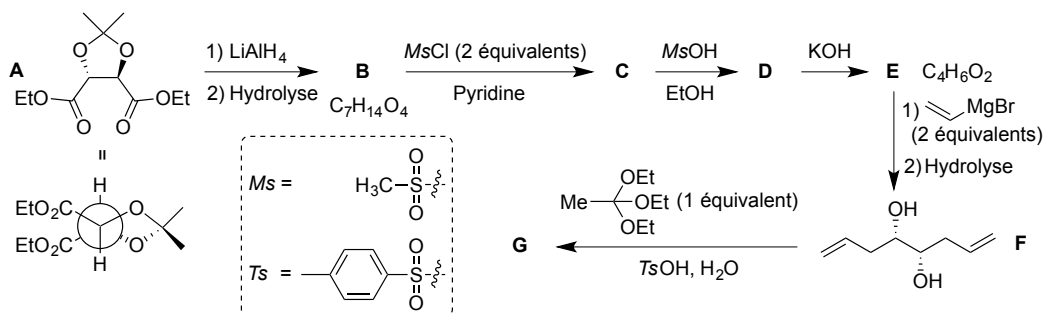


Figure 11 – Début de la synthèse du (-)-aplysiallène : préparation de l'intermédiaire **G**

48. Identifier les composés **B** et **C** de la **Figure 11**, sachant que le spectre infra-rouge (IR) de **B** – issu de la réduction de **A** par l'hydruire complexe LiAlH_4 – contient une bande très large et très intense à 3276 cm^{-1} . Préciser le rôle de la pyridine lors de la transformation de **B** en **C**.
49. *Le composé **C** est ensuite traité par l'acide méthanesulfonique (MsOH , acide fort) dans l'éthanol. Cette réaction conduit à deux produits dont l'un est $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OEt})_2$, et l'autre celui qui serait obtenu par hydrolyse de la seule fonction cétaol de **C**. Donner un mécanisme plausible pour cette étape, puis déterminer la structure de **D**.
50. Le spectre IR du composé **E** isolé dans l'étape suivante ne présente aucune bande dans la région $1800\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$. Proposer une structure pour le produit **E**, puis préciser la configuration absolue de ses centres stéréogènes. Le spectre RMN du proton de **E** contient trois multiplets intégrant dans un rapport 1/1/1 ; commenter ce résultat.
51. *Expliquer l'obtention de **F** à partir de **E**.

Le passage de **F** à **G** se fait par l'action d'un équivalent d'orthoacétate de triéthyle [$\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$] en milieu acide. Ces conditions reviennent à traiter le composé **F** par un équivalent de chlorure d'éthanoyle (CH_3COCl). Le spectre IR du produit **G** obtenu comporte en particulier une bande d'absorption intense à 1730 cm^{-1} et une bande large à 3440 cm^{-1} .

52. *Déterminer la structure de **G**, puis attribuer les deux bandes observées en IR. Donner l'équation bilan de formation de **G**, puis proposer un mécanisme acido-catalysé plausible expliquant cette formation.

53. Cette dernière transformation porte le nom de réaction de désymétrisation. Justifier brièvement cette appellation, et indiquer son intérêt.

L'étape suivante de la synthèse est une réaction d'oxydation du composé **G** en **H**. Cette oxydation dite de Mukaiyama, se fait en présence d'un sel de cobalt, d'hydroperoxyde de *tert*-butyle (*t*-BuOOH) et sous atmosphère de dioxygène. Son mécanisme général est explicité sur la **Figure 12**. Le rôle de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle dans l'étape (1) est mal connu et ne sera pas détaillé ici.

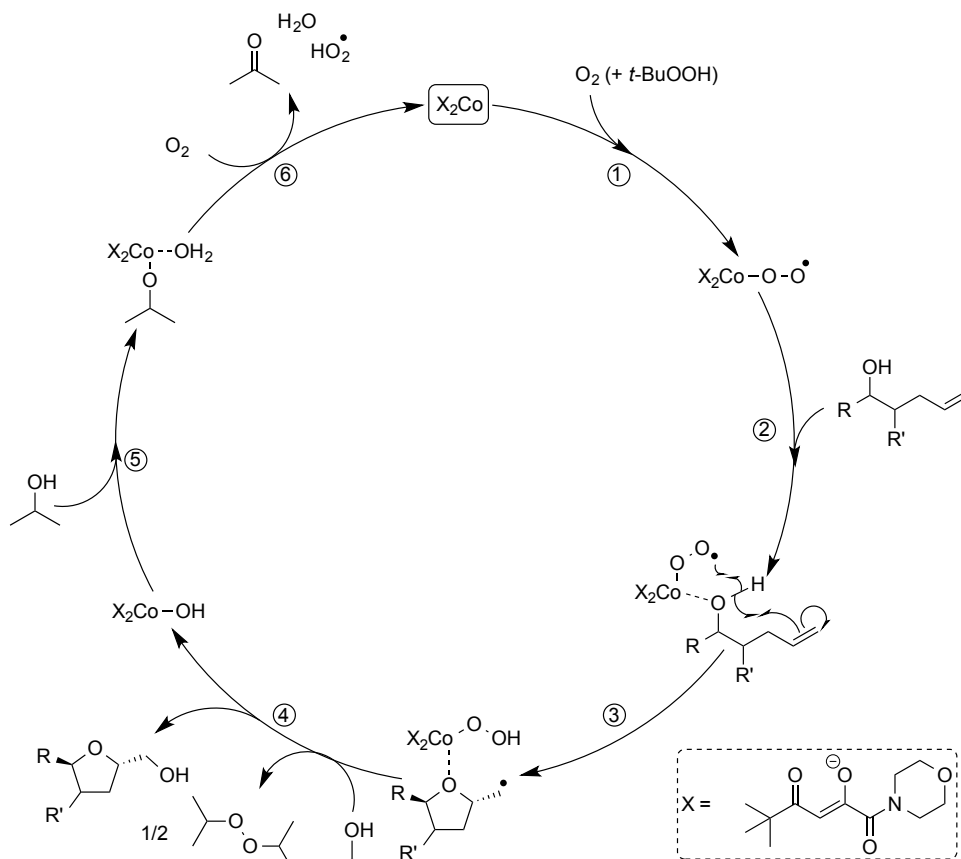


Figure 12 – Cycle catalytique décrivant l'oxydation de Mukaiyama

54. Donner la variation du nombre d'oxydation du cobalt au cours des étapes (1), (2), et (6) du cycle catalytique de la **Figure 12**. Proposer un nom générique pour ces mêmes étapes.

55. D'après le schéma du cycle catalytique, identifier l'étape qui contrôle la stéréosélectivité et préciser s'il s'agit d'énantiosélectivité ou de diastéréosélectivité.

56. Citer le couple oxydo-réducteur dans lequel est impliqué la molécule de propan-2-ol (solvant) dans l'étape (4). Dédurre le rôle du propan-2-ol au cours de cette étape.

57. À partir de ce cycle catalytique, déterminer la structure du composé **H**, sans donner d'importance à la stéréochimie.

Le composé **K** est ensuite préparé en trois étapes selon la séquence réactionnelle de la **Figure 13**. Le groupement *tert*-butyldiméthylsilyle (*TBS*) introduit dans l'étape **H** → **I** est un bon groupement protecteur des alcools, et l'on admettra qu'il n'est pas touché lors des étapes ultérieures.

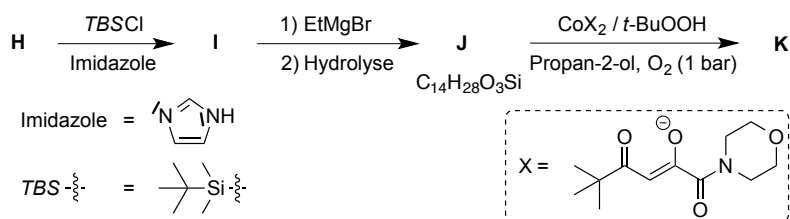


Figure 13 – Formation du squelette bicyclique de l’aplysiallène

58. Donner les structures des composés **I**, **J** et **K**. Préciser le rôle de EtMgBr dans le passage de **I** à **J**.

La synthèse se poursuit par la fonctionnalisation du bicycle précédemment obtenu, schématisée sur la **Figure 14**.

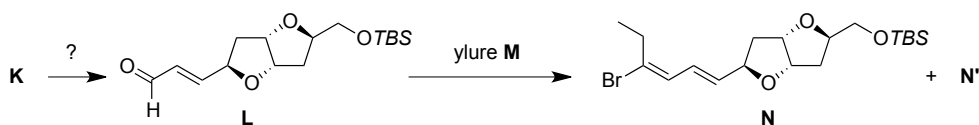


Figure 14 – Ajout de la chaîne diénique de l’aplysiallène

59. Proposer une séquence réactionnelle permettant de transformer **K** en **L**. On pourra utiliser dans cette séquence l’ylure $(C_6H_5)_3P=CHCHO$ qui conduit uniquement au composé de configuration *E*. Indiquer comment il peut être obtenu à partir de 2-chloroéthanal, en précisant les conditions.

60. Expliciter la structure de l’ylure **M** qui doit être mis en réaction avec **L** pour préparer **N**.

61. Lors de cette conversion, un produit **N'** de même formule brute que **N** est obtenu en quantité équivalente. Donner la relation d’isomérisie entre **N** et **N'**. Sachant qu’il est possible de séparer ces deux derniers composés, proposer une suite de transformations permettant de réutiliser **N'**.

Le composé **N** est ensuite converti par une séquence réactionnelle non décrite ici en un produit **O** finalement transformé en (–)-aplysiallène en deux étapes décrites sur la **Figure 15**.

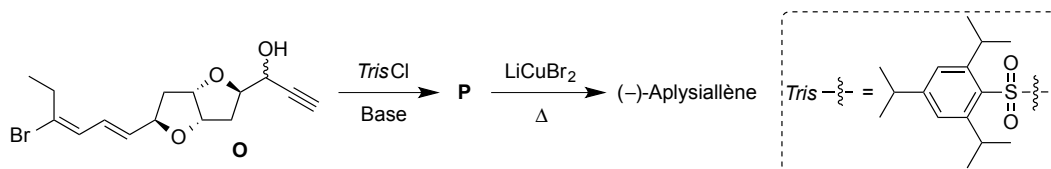


Figure 15 – Fin de la synthèse du (–)-aplysiallène

62. *Sachant que LiCuBr_2 est un donneur d’ion bromure Br^- , proposer un mécanisme pour expliquer la formation du (–)-aplysiallène à partir de **P**, en remarquant que *OTris* est un analogue d’un groupe partant connu (il n’est pas demandé de discuter la stéréochimie).

Pour vérifier que le produit obtenu est bien l’allène souhaité, on étudie la zone 6,5 – 5,3 ppm de son spectre RMN ^1H mesuré à 600 MHz dans le deutériochloroforme (**Tableau 4**). On indique que sa formule brute obtenue à partir de son spectre de masse haute résolution est $C_{15}H_{18}Br_2O_2$.

Entrée	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité du signal	Constantes de couplage (Hz)	Intégration
1	6,41	d	$J = 11,1$	1H
2	6,33	ddd	$J = 14,6 ; J = 11,1 ; J = 1,2$	1H
3	6,09	dd	$J = 6,0 ; J = 2$	1H
4	5,61	dd	$J = 14,6 ; J = 6,7$	1H
5	5,38	dd	$J = 6,1 ; J = 6,0$	1H

Tableau 4 – Zone 6,5 – 5,3 ppm du spectre RMN ^1H du (–)-aplysiallène (d = doublet)

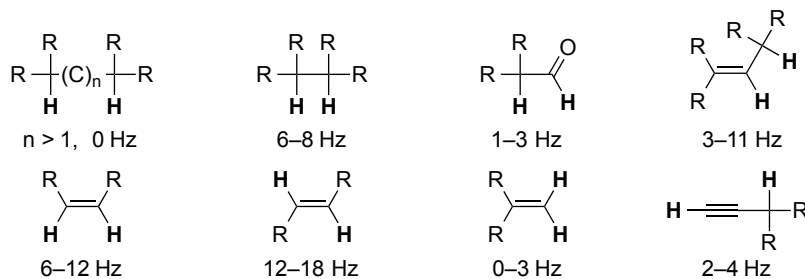
63. En détaillant le raisonnement utilisé, attribuer les différents signaux du **Tableau 4** aux protons du (-)-aplysiallène concernés, puis indiquer entre lesquels de ces protons ont lieu les couplages observés. Justifier finalement que l'allène bromé désiré a bien été obtenu.

Document 6 – Données spectroscopiques

Tables de spectroscopie RMN ¹H

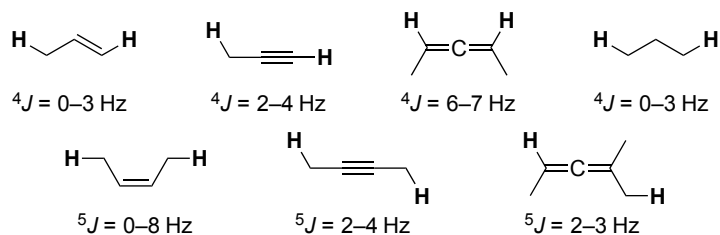
Substituant	-C=C-H	CH ₂ =C=CH ₂	BrCH=C=CH ₂	-CH-C=C-	-CH-O- (cycle à 5)
Déplacement chimique	4,5 – 7,0	4,6	CH = 5,9 CH ₂ = 4,8	2,4 – 2,9	3,5 – 4,9

Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)



Constantes de couplage typiques en RMN du proton

Le couplage proton-proton au-delà de trois liaisons est généralement trop petit pour être détecté (< 1 Hz). Cependant, il existe un certain nombre de situations où ce couplage est présent. Sa valeur peut alors fournir des informations utiles sur la structure du composé étudié. Les couplages passant par des motifs comportant des liaisons de type π sont les exemples les plus courants de couplages 4J . On peut citer notamment les couplages allyliques, propargyliques ou encore alléniques. Les couplages sur quatre liaisons dans des systèmes ne comportant que des carbones saturés ou des hétéroatomes sont plus rares et ne sont généralement observés que dans le cas d'un alignement favorable de la chaîne H-C-C-C-H (« couplage en W »). Des couplages plus longs (5J et plus) sont aussi parfois observés, particulièrement dans le cas des éthyne et des allènes.



Exemples de couplages proton-proton lointains : constantes 4J et 5J

Données INFRAROUGE

Liaison	O-H	C-H	C=O	C=C
σ (cm ⁻¹)	3600 – 3250	2970 – 2910	1750 – 1680	1620 – 1580

Nombres d'onde σ de vibration de bandes caractéristiques en IR

* *
*