

L'épreuve, focalisée sur la **chimie du vanadium**, comporte quatre parties indépendantes. La première est consacrée au vanadium métallique. La deuxième est centrée sur l'étude de deux alliages à base de vanadium. La troisième s'intéresse à la copolymérisation de l'éthylène et du propylène catalysée par le trichlorure de vanadyle. Enfin, la dernière partie propose une synthèse de la (-)-mésembrine.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras : **[7]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.

Le vanadium – découvert de façon certaine en 1830 par Nils Gabriel Sefström – entre dans la composition de nombreux alliages destinés aux industries de pointe et au matériel d'armement. Il est présent dans certains aciers et fontes. Il est un des principaux éléments d'addition dans les alliages de titane à hautes caractéristiques mécaniques, utilisés dans les industries aéronautiques et spatiales. Quant aux composés du vanadium, leur principal domaine d'application, en tonnage, est la catalyse chimique à base d'oxydes.

PREMIÈRE PARTIE

LE VANADIUM MÉTALLIQUE

Structure et propriétés

Le vanadium, de numéro atomique 23, est un élément de transition possédant de nombreux degrés d'oxydation.

A1*a. Rappeler précisément chacune des règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

A1*b. Écrire la configuration électronique de l'atome de vanadium dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence. Expliquer pourquoi le vanadium fait partie des éléments de transition.

A1*c. Donner la configuration électronique des ions V^{2+} et V^{3+} dans leur état fondamental.

Le vanadium métallique possède une structure cristalline de type cubique centré. La masse volumique du corps simple est : $\rho = 6110 \text{ kg.m}^{-3}$.

A2*a. Dessiner la maille conventionnelle de la structure cristalline du vanadium et déterminer puis calculer la valeur théorique de sa compacité.

A2*b. Calculer le paramètre de maille, noté a . En déduire la valeur du rayon atomique $R_{(V)}$ du vanadium.

Le carbure de vanadium est utilisé pour l'élaboration de certains alliages spéciaux. À l'état pur, il cristallise avec une structure de type NaCl et le paramètre de maille vaut 417 pm. Les atomes métalliques occupent les nœuds d'un réseau CFC alors que les atomes de carbone se placent dans les sites interstitiels octaédriques.

A3*a. Dessiner la maille conventionnelle de la structure cristalline de ce carbure.

A3*b. Calculer le rayon du vanadium dans ce carbure en supposant que les atomes de carbone et de vanadium sont tangents. Comparer la valeur de ce rayon à celle obtenue à la question **A2*b**.

Métallurgie du vanadium

Le vanadium est extrait du minerai VS_4 (patronite), renfermant également des sulfures de fer et de nickel ; après des opérations d'enrichissement par flottation, le minerai est grillé afin d'isoler le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 (ou oxyde de vanadium V), puis une réduction permet d'obtenir le vanadium.

La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 et 1500 K, associé au couple V_2O_5/V (tracé (a), pour une mole de dioxygène).

A4*a. Rappeler l'approximation d'Ellingham.

A4*b. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du vanadium en pentaoxyde de vanadium (réaction notée [1]). (le coefficient stoechiométrique du dioxygène sera pris égal à l'unité)

A4*c. Préciser le phénomène physique à l'origine du changement de pente observé au point A. Justifier qualitativement le signe de cette variation de pente.

A4*d. À l'aide des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau en annexe, retrouver les équations des segments de droite correspondant au couple V_2O_5/V entre 300 et 1500 K.

A4*e. Calculer la pression de corrosion du vanadium à 300 K, sachant que la pression de référence vaut $p^\circ = 1$ bar. En déduire la forme stable du vanadium à 300K, sous une pression de dioxygène de 0,2 bar.

A4*f. Le vanadium peut-il être obtenu par simple chauffage du pentaoxyde de vanadium sous une pression de dioxygène de 0,2 bar ? Justifier votre réponse. *La température maximale envisagée sera 2023 K, température de décomposition du pentaoxyde de vanadium.*

La méthode permettant de produire un vanadium pur à 99,5 % à l'échelle industrielle consiste à réduire du pentaoxyde de vanadium V_2O_5 par le calcium à 1223 K.

Au diagramme d'Ellingham associé au couple V_2O_5/V , est ajouté, sur la figure 1, le tracé (b), relatif au couple CaO/Ca (pour une mole de dioxygène). Les équations des portions de droite correspondantes s'écrivent :

- pour $T < 1115$ K : $\Delta_r G_2^\circ(T) = -1270 + 0,212.T$ (kJ.mol⁻¹)
- pour $T > 1115$ K : $\Delta_r G_2^\circ(T) = -1287 + 0,227.T$ (kJ.mol⁻¹).

A5*a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction du pentaoxyde de vanadium à partir du calcium (réaction notée [3]) et discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de cette réduction.

A5*b. Quelles sont les conséquences d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre ? Justifier et proposer une raison pour laquelle la réaction est effectuée à 1223 K.

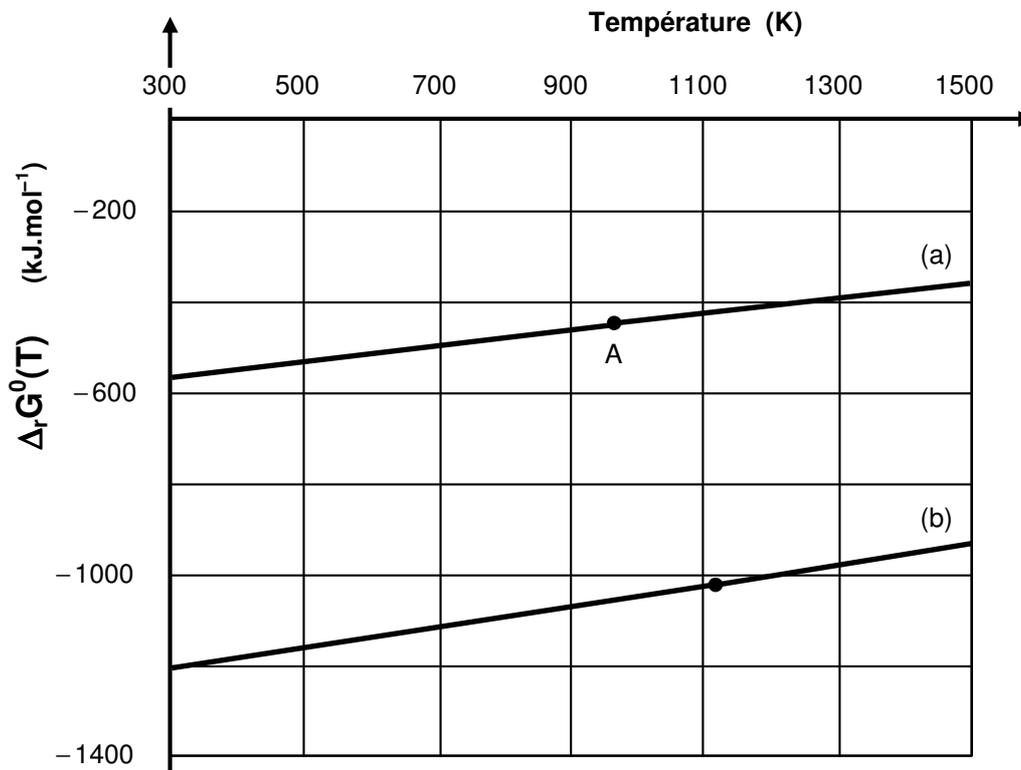


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham des couples V_2O_5/V , courbe(a) et CaO/Ca , courbe(b).

DEUXIÈME PARTIE ALLIAGES DU VANADIUM

Alliage titane-vanadium

Les alliages de titane et de vanadium sont utilisés dans le secteur aéronautique, pour la réalisation des réacteurs et des trains d'atterrissage.

Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié et limité aux hautes températures est représenté à la *figure 2* sous une pression $p^{\circ} = 1 \text{ bar}$, avec en abscisse la fraction massique en vanadium, w_v , et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :

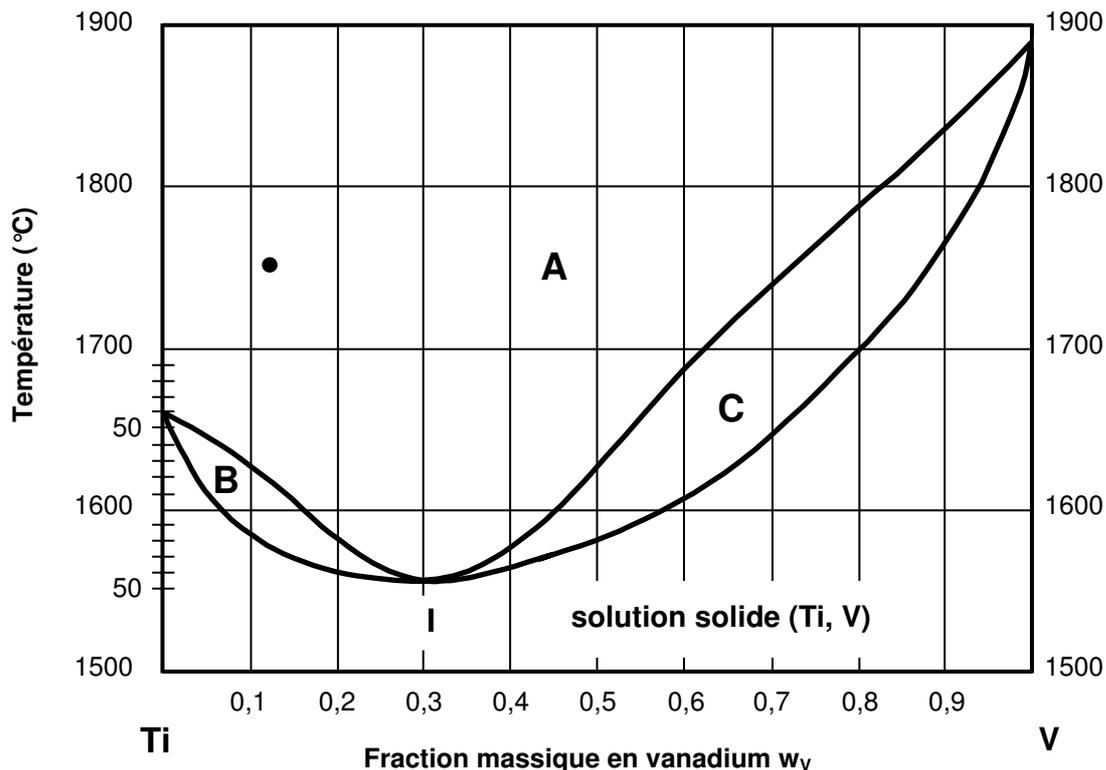


Figure 2 : Diagramme de phase simplifié vanadium-titane limité aux hautes températures.

- B1*a.** Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines **A**, **B** et **C**.
- B1*b.** Un point remarquable **I** apparaît sur ce diagramme binaire pour une fraction massique en vanadium $w_v = 0,3$ et une température $T = 1560^{\circ}\text{C}$. Préciser la propriété physique remarquable du mélange correspondant.
- B2.** Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions massiques en vanadium respectivement de $w_v = 1,0$, $w_v = 0,1$ et $w_v = 0,3$. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.
- B3.** Lors du refroidissement, à partir de 1750°C , du mélange représenté sur le diagramme par le point (•), donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer la composition en fraction massique de ce premier cristal de solide.
- B4.** Un mélange liquide titane-vanadium est préparé à partir de 100 kg de vanadium et de 900 kg de titane. Ce mélange est porté à 1600°C . Indiquer la nature et la composition en fraction massique des phases en équilibre à cette température. Calculer les masses de titane et de vanadium dans chacune des phases.

TROISIÈME PARTIE

COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE/PROPYLÈNE

Les copolymères à base d'éthylène (ou éthène) et de propylène (ou propène) sont des produits amorphes ayant d'intéressantes propriétés élastomériques. Ils sont notamment employés pour la fabrication de tuyaux pour le transport d'eau ou de produits chimiques, de joints ou de feuilles d'étanchéité. Les systèmes catalytiques les plus fréquemment utilisés pour préparer ces copolymères font appel à un catalyseur à base de vanadium, tel VOCl_3 , et à un cocatalyseur, un alkylaluminium comme $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

C1*a. Donner la structure de Lewis du catalyseur VOCl_3 et prévoir sa géométrie d'après le modèle VSEPR. Indiquer la valeur de l'angle entre les liaisons prévue par ce modèle.

C1*b. En réalité, l'angle entre une liaison V–O et une liaison V–Cl vaut 111° , tandis que l'angle entre deux liaisons V–Cl est de 108° . Proposer une explication.

C2*a. Représenter la structure de copolymères alternés éthylène/propylène.

C2*b. Justifier l'inertie de ce matériau vis-à-vis de nombreux produits chimiques.

Les propriétés des copolymères dépendent très fortement de la composition chimique et de la nature des enchaînements des unités monomères. Elles font notamment varier le taux de cristallinité et la température de transition vitreuse, et par conséquent la facilité de mise en œuvre de ce matériau.

La figure 3 représente les variations du taux de cristallinité et de la température de transition vitreuse du copolymère éthylène/propylène en fonction de la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.

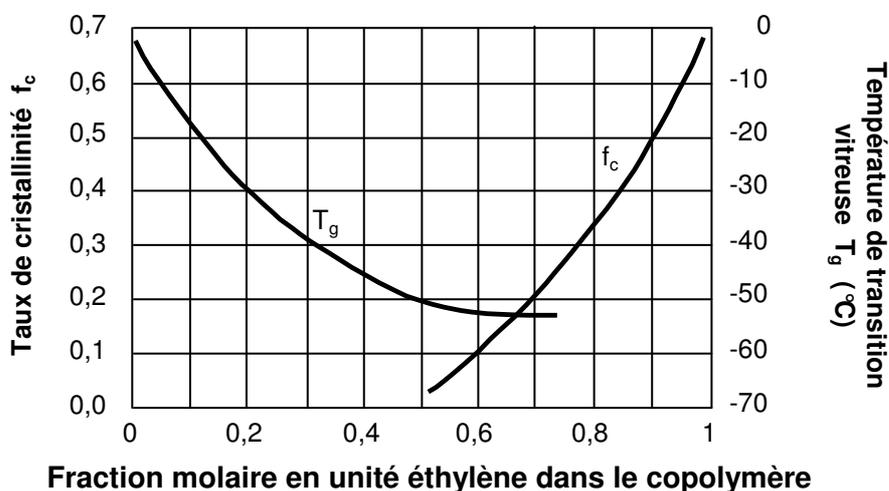


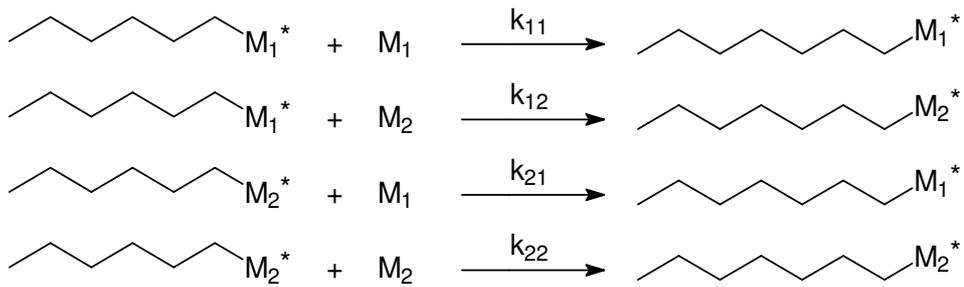
Figure 3 : Influence de la composition du copolymère sur le taux de cristallinité et sur la température de transition vitreuse

C3*a. Justifier l'augmentation du taux de cristallinité avec la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.

Afin d'obtenir un matériau ayant une bonne tenue aux basses températures, les copolymères éthylène/propylène utilisés ont une température de transition vitreuse voisine de -50°C .

C3*b. Rappeler la définition de la température de transition vitreuse et indiquer quelle doit être la fraction molaire en unité éthylène pour que le copolymère ait une température de transition vitreuse de -50°C .

Pour obtenir le copolymère possédant les propriétés souhaitées, il est important de pouvoir décrire et prévoir la composition d'un copolymère à partir du mélange précurseur. Pour établir l'équation de composition, nous supposons que le modèle terminal peut s'appliquer à la copolymérisation de l'éthylène et du propylène en présence de catalyseurs de type Ziegler-Natta. Ce modèle postule que la réactivité des centres actifs, notés par la suite par un astérisque (*), ne dépend que de la nature de l'unité terminale et que les chaînes ont une masse moléculaire relativement élevée. Dans ce cas, la composition du copolymère formé est exclusivement fixée par la phase de propagation, constituée des quatre réactions suivantes :



k_{11} , k_{12} , k_{22} et k_{21} désignant les constantes de vitesse des différentes réactions. À l'instant t , la concentration en monomères M_1 et M_2 et en espèces intermédiaires actives $\text{---}M_1^*$ et $\text{---}M_2^*$ sont notées respectivement $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1^*]$ et $[M_2^*]$.

C4*a. Exprimer les vitesses de disparition des monomères M_1 et M_2 en fonction des concentrations $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1^*]$, $[M_2^*]$ et des différentes constantes de vitesse. En déduire l'expression de $X = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$.

C4*b. En postulant l'existence d'un état quasi-stationnaire pour les espèces intermédiaires actives, établir une relation entre $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1^*]$, $[M_2^*]$ et certaines constantes de vitesse.

C4*c. En déduire l'expression de X en fonction de $x = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ et des rapports de réactivité $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$

$$\text{et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}.$$

Communément, la fraction molaire du monomère M_1 dans le mélange de monomères est notée f_1 , tandis que la fraction molaire en unités monomères M_1 dans le copolymère est désignée

$$\text{par } F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}.$$

C4*d. Exprimer f_1 et F_1 en fonction de x et X .

C4*e. Établir l'équation de composition en exprimant F_1 en fonction de f_1 et des rapports de réactivité.

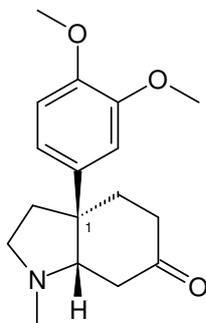
Pour le système catalytique $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, les rapports de réactivité de la copolymérisation de l'éthylène M_1 et du propylène M_2 sont $r_1 = 12,1$ et $r_2 = 0,018$.

C4*f. À l'aide de l'équation de composition, déterminer la composition du mélange de monomère permettant d'obtenir un copolymère ayant une température de transition vitreuse de -50°C .

QUATRIÈME PARTIE

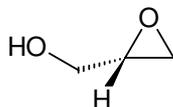
SYNTHÈSE DE LA (-)-MÉSEMBRINE

La (-)-mésebrine est un alcaloïde présent dans de nombreuses plantes de la famille des Aizoaceae, principalement le *Sceletium tortuosum* originaire d'Afrique du Sud. Inhibiteur spécifique de la recapture de la sérotonine, cet alcaloïde présente un potentiel antidépresseur intéressant.



- D1*a.** Préciser la signification de (-) dans la dénomination du composé. Rappeler le savant qui fut le premier à réaliser la séparation des énantiomères d'un mélange racémique.
- D1*b.** Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration de cette molécule (leur représentation n'est pas demandée) et donner, en la justifiant, la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique noté 1 de cette molécule.

La synthèse envisagée permet d'obtenir la mésebrine énantiosélectivement à partir de (2S)-2,3-époxypropan-1-ol **[1]** :



Le 2,3-époxypropan-1-ol peut être obtenu par époxydation du prop-2-èn-1-ol par ^tBuOOH en présence d'un catalyseur à base de vanadium.

- D2.** Proposer un autre réactif permettant d'obtenir un époxyde à partir d'un dérivé éthylénique.

[1] est mis en présence d'hydruure de sodium (NaH) ; puis l'addition de 1-bromo-1-phénylméthane fournit un composé **[2]** de formule brute C₁₀H₁₂O₂.

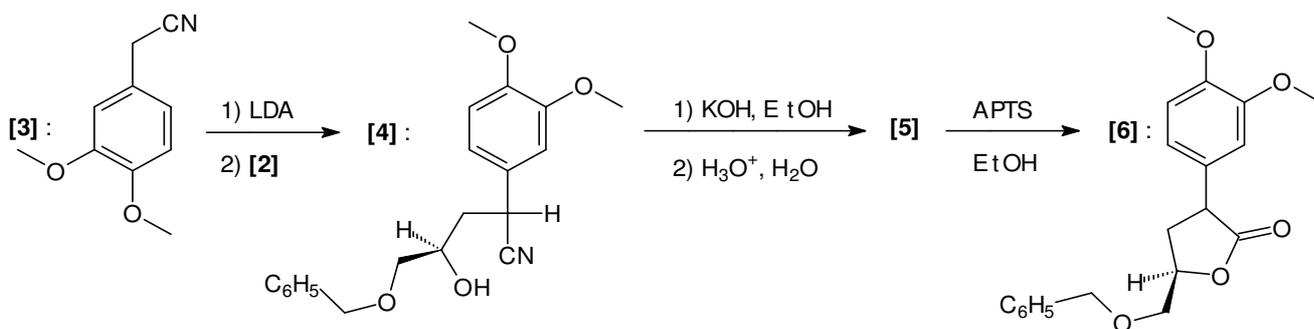
Le spectre RMN du proton du composé **[2]** présente les signaux suivants :

- un signal à 7,3 ppm d'intensité relative 5,
- un singulet à 4,5 ppm d'intensité relative 2,
- un doublet vers 3,6 ppm d'intensité relative 2,
- un multiplet mal défini vers 3,1 ppm d'intensité relative 1,
- un doublet vers 2,6 ppm d'intensité relative 2.

- D3*a.** Déterminer la structure du composé **[2]** et interpréter toutes les données spectroscopiques fournies, relatives à **[2]**.

- D3*b.** Indiquer la nature des réactions permettant d'obtenir le composé **[2]** à partir de **[1]**.

Le 2-(3,4-diméthoxyphényl)-acétonitrile **[3]** est traité par le diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le tétrahydrofurane (THF) à -78 °C. L'ajout du composé **[2]** à cette solution conduit, après hydrolyse, au dérivé **[4]**. Ce dernier est ensuite chauffé à reflux d'un mélange eau-éthanol en présence de potasse en excès. Après acidification, il se forme le composé **[5]**. En présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS), **[5]** est enfin converti en une lactone **[6]**.



D4*a. Écrire l'anion qui se forme par action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur le 2-(3,4-diméthoxyphényl)-acétonitrile [3]. Justifier sa stabilité particulière.

D4*b. Proposer un schéma réactionnel expliquant la formation du composé [4].

D4*c. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental permettant d'effectuer un chauffage à reflux et préciser l'intérêt de cette technique.

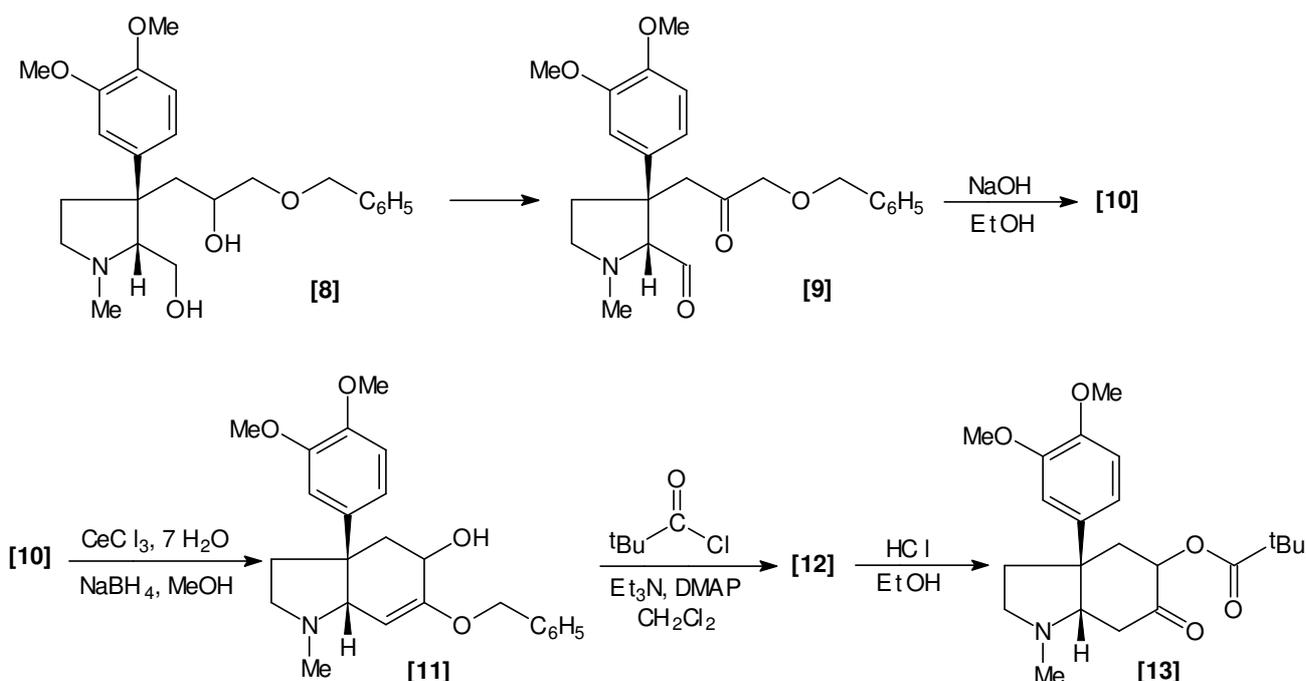
D4*d. Donner la structure du composé [5].

D4*e. Écrire le mécanisme de formation du composé [6] à partir de [5].

Opposé à LiAlH₄ dans le THF à 0 °C pendant 40 minutes, [6] conduit au composé [7].

D5. Indiquer la structure du composé [7].

[7] subit une suite de transformations (non étudiées ici) conduisant au composé [8]. Ce dernier est ensuite oxydé en [9]. Placé en présence de NaOH dans l'éthanol, [9] se transforme en énone [10]. Ce composé est traité à 0 °C par le borohydrure de sodium (NaBH₄) dans le méthanol en présence de CeCl₃. Il se forme [11] qui réagit ensuite avec le chlorure de 2,2-diméthylpropanoyle tBuCOCl dans du dichlorométhane en présence de triéthylamine et de N,N-diméthylaminopyridine DMAP (catalyseur) afin d'obtenir le composé [12]. Chauffé à 60 °C en présence d'acide chlorhydrique, [12] est transformé en [13].



D6*a. Proposer un réactif permettant de transformer le composé [8] en [9].

D6*b. Donner la structure de l'espèce [10] et écrire le mécanisme de sa formation à partir de [9].

D7*a. Indiquer la nature de la réaction [10] → [11].

D7*b. Donner la représentation topologique du composé [12] et proposer un mécanisme pour sa formation. Préciser le rôle de la triéthylamine.

D7*c. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation de [13] à partir de [12].

[13] est enfin traité par du lithium dans l'ammoniac liquide pour conduire à la (-)-mésebrine.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : $\ln x = 2,3 \log x$

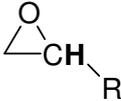
Elément	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol ⁻¹)	Rayon atomique (pm)
Hydrogène	H	1	1,00	
Carbone	C	6	12,0	77
Azote	N	7	14,0	
Oxygène	O	8	16,0	
Calcium	Ca	20	40,1	
Titane	Ti	22	47,9	
Vanadium	V	23	50,9	

Données thermodynamiques

Espèce	V _(s)	V ₂ O _{5(s)}	O _{2(g)}	Ca _(s)	CaO _(s)
Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	- 1550,6	0	0	- 634,9
Entropie molaire standard à 298 K S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28,9	131,0	205,2	41,6	38,1
Température de fusion (K)	2163	963		1115	2853
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	21,5	64,5		8,5	59,0

Données spectroscopiques

Domaine de déplacement chimique de quelques protons (en ppm) adapté aux produits analysés :
Le proton du groupe de protons concerné est en gras ; R et R' sont des groupes alkyles, Ph est un groupe phényle. Pour la commodité de l'écriture, certaines liaisons simples ne sont pas indiquées mais les atomes de carbone sont bien entendus tétravalents.

Type de proton			R-CH-OR'	Ph-H
Domaine de déplacement chimique (ppm)	2,5 à 2,7	3,0 à 3,2	3,4 à 4,5	6,5 à 9,0

FIN DE L'EPREUVE