

## INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
  - La première partie (chimie inorganique 50% de la note) comporte 10 pages (p2-p12) + p13 vide.
  - La deuxième partie (chimie organique 50% de la note) comporte 13 pages (p14-p23) + p24 vide.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- En cas de besoin utiliser la page vide à la fin de chaque partie. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 24. PAGES  
NUMEROTÉES 1 sur 24, 2 sur 24,....., 24 sur 24.**

# Concours Biologie et Géologie

**La première partie du sujet traite les chapitres suivants :**

**I. Atomistique-chimie de solution**

**II. Cristallographie**

**III. Diagrammes binaires – propriétés colligatives**

**IV. Diagramme potentiel-pH**

**NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES**

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à 298 K.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

**NOTATIONS :**

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$  : logarithme népérien.
- $\log_{10}$  : logarithme à base 10.

**CONSTANTES PHYSIQUES :**

- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  à 298 K.
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .

**DONNÉES NUMÉRIQUES :**

**Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :**

Lanthane (La) = 138,91 ; aluminium (Al) = 26,98 ; cuivre (Cu) = 63,55 ; et oxygène (O) = 15,99.

**Enthalpie standard de fusion** à la température de fusion standard de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur :

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus = 78 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Numéros atomiques Z :** Sodium = 11 ; Krypton = 36 ; Rubidium = 37

**Potentiels chimiques standard des entités à 298K :**

Entité "i"	$\mu_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$
$\text{La}^{3+}(\text{aq})$	-729,4
$\text{La}(\text{OH})_3(\text{sd})$	-1309,2
$\text{HO}^-(\text{aq})$	-157,1
$\text{Br}_2(\text{liq})$	0,0

**Produit ionique de l'eau à 298 K :**  $K_e = 10^{-14}$ .

**Température de fusion standard de  $\text{La}_2\text{O}_3$  :**  $T_{\text{fus}}^\ominus = 2588 \text{ K}$

**Potentiels redox standard à 298 K et à pH = 0 :**

couples	$\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{sd})$	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
$E^\ominus (\text{V})$	-2,52	0,00	1,23

**CONVERSIONS**

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$



**PROBLÈME I : ATOMISTIQUE-CHIMIE DE SOLUTION**

1) Donner les structures électroniques de l'atome de brome  ${}_{35}\text{Br}$  dans son état fondamental et de l'ion bromure ( $\text{Br}^-$ ).

$\text{Br} (Z = 35) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$  ou  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$  0,25

L'ion  $\text{Br}^-$  a la configuration du Krypton :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$  0,25

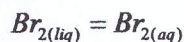
2) À quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient l'atome de brome ? Justifier la réponse.

La couche de valence s'écrit  $ns^2 np^5$ . le brome appartient à la famille des halogènes 0,25

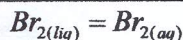
3) Quel est l'ion alcalin isoélectronique de l'ion bromure ?

Cet ion est isoélectronique de l'ion  $\text{Rb}^+$  0,25

4) Le dibrome liquide est très peu soluble en solution aqueuse, il se dissout dans l'eau selon l'équilibre :



Calculer la solubilité du dibrome dans l'eau pure à 298 K, sachant que la valeur du potentiel chimique standard du dibrome (à dilution infini) dans l'eau vaut :  $\mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}}^{\ominus, \infty} = 4,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



$$\mu_{\text{Br}_{2(\text{liq})}} = \mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}} \quad 0,25$$

$$\mu_{\text{Br}_{2(\text{liq})}}^{\ominus} = \mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}}^{\ominus, \infty} + R \times T \times \ln \left( \frac{[\text{Br}_2]}{C^{\ominus}} \right) = 0 \quad 0,25$$

$$\mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}}^{\ominus, \infty} + R \times T \times \ln \left( \frac{s}{C^{\ominus}} \right) = 0$$

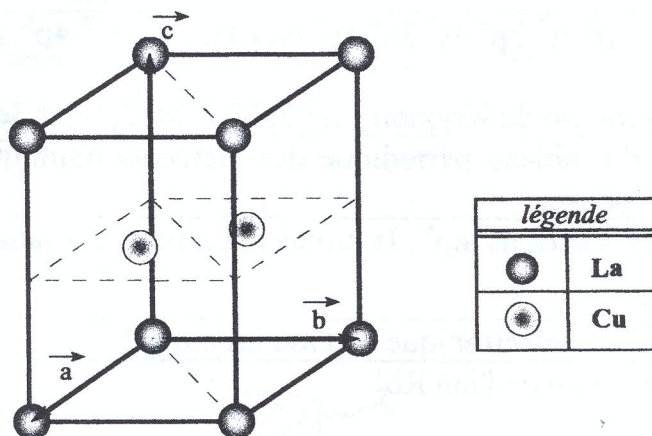
$$s = C^{\ominus} \times \exp \left( -\frac{\mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}}^{\ominus, \infty}}{R \times T} \right) \quad 0,25$$

**Application numérique :**

$$s = C^{\ominus} \times \exp \left( -\frac{4,11}{8,314 \times 10^{-3} \times 298} \right) = 0,19 \text{ mol.L}^{-1} \quad 0,25$$

## PROBLÈME II : CRISTALLOGRAPHIE

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille hexagonale de  $\text{La}_u\text{Cu}_v$ .



Les vecteurs de base de la maille sont notés  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

1) Donner les relations liant les différents paramètres de la maille.

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

0,25

0,25

2) Déterminer les coefficients  $u$  et  $v$ .

$$n_{\text{atom}}(\text{Cu}) = 2$$

$$n_{\text{atom}}(\text{La}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

0,25

La formule du composé sera  $\text{LaCu}_2$

0,25

3) Sachant que les paramètres de la maille  $a$  et  $c$  sont respectivement de 434 pm et 382 pm, donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{La}) \times M_{\text{La}} + n_{\text{atom}}(\text{Cu}) \times M_{\text{Cu}}}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

0,5

Application numérique :

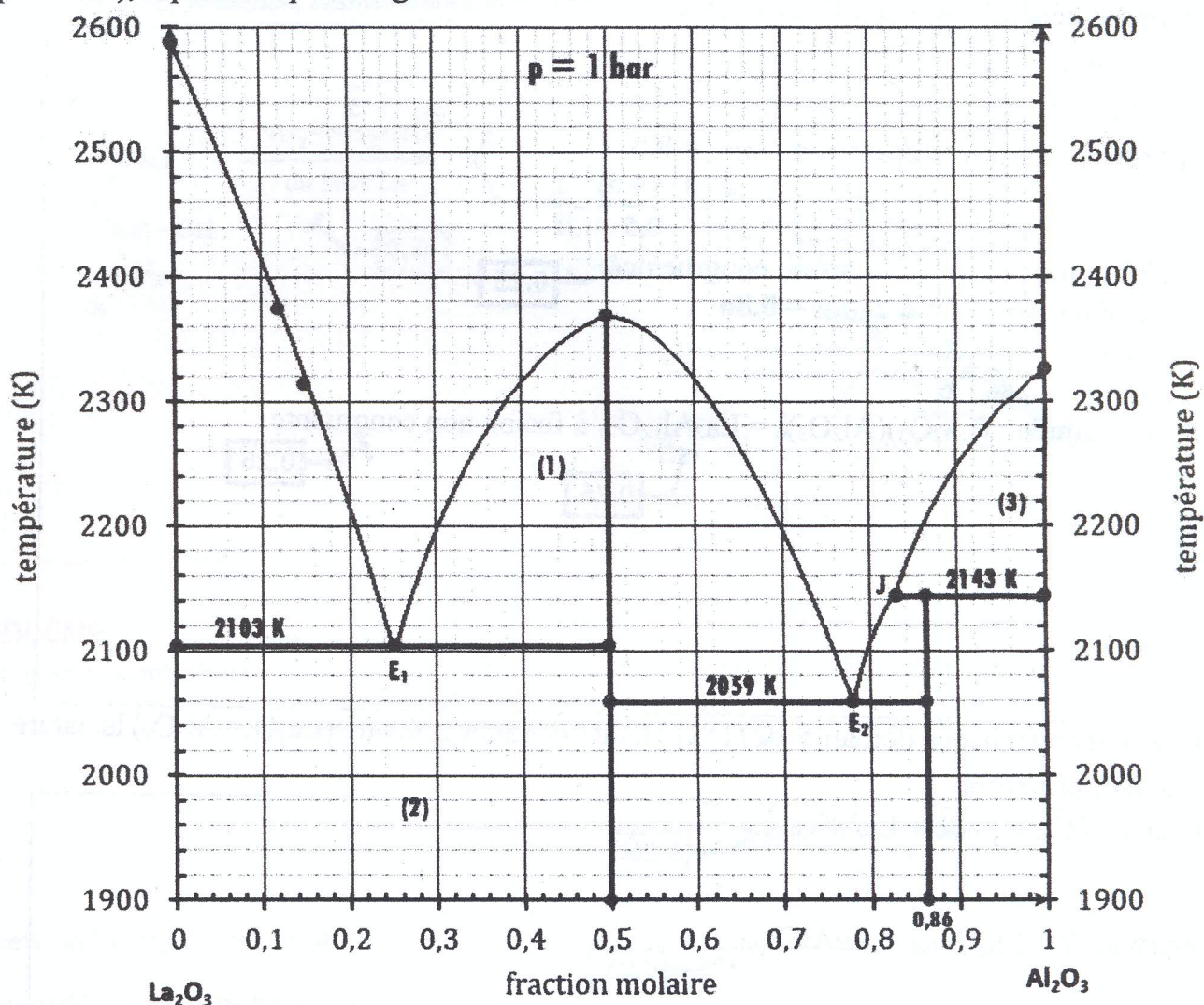
$$\rho = \frac{1 \times 138,91 + 2 \times 63,55}{6,02 \times 10^{23} \times (434 \times 10^{-10})^2 \times 382 \times 10^{-10} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 7,09 \text{ g.cm}^{-3}$$

0,5



**PROBLÈME III : DIAGRAMMES BINAIRES-PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES**

On considère le diagramme binaire liquide-solide  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  à pression constante ( $p = 1 \text{ bar}$ ), représenté par la figure ci-dessous :



1) Les deux composés  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont-ils totalement miscibles, partiellement miscibles, ou totalement non miscibles ?

- à l'état solide :

totalement non miscibles

0,25

- à l'état liquide :

totalement miscibles

0,25

2) Déterminer les formules des composés intermédiaires et préciser la nature de fusion de chacun de ces composés.

La formule générale est :  $(\text{La}_2\text{O}_3)_u(\text{Al}_2\text{O}_3)_v$

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + n_{\text{La}_2\text{O}_3}} = \frac{v}{v+u} \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{(1-x_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

**Le premier composé apparaît à  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5$**

$$\frac{u}{v} = \frac{(1-0,5)}{0,5} = \frac{1}{1}$$

D'où la formule :  $\text{LaAlO}_3$  à fusion congruente

**Le deuxième apparaît à  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,86$**

$$\frac{u}{v} = \frac{(1-0,86)}{0,86} = \frac{0,14}{0,86} = \frac{1}{6}$$

D'où la formule :  $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_6 = \text{La}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{21}$  à fusion non congruente.

3) Indiquer pour chaque domaine ,de (1) à (3), du diagramme binaire ( $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) la nature des phases présentes.

Domaine (1) : liquide +  $\text{LaAlO}_{3(\text{sd})}$

Domaine (2) :  $\text{La}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$  +  $\text{LaAlO}_{3(\text{sd})}$

Domaine (3) : liquide +  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$

4) Identifier les segments invariants du diagramme et donner les équations-bilans des transformations correspondantes.

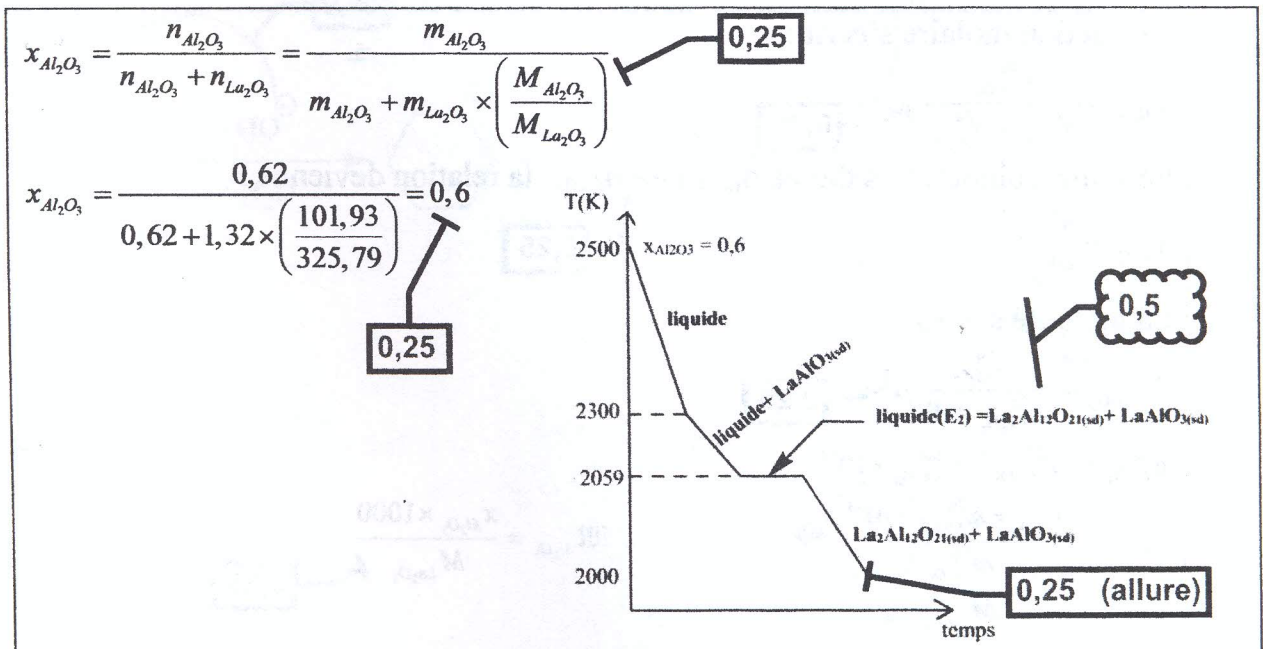
À  $T = 2103\text{K}$  :  $\text{Liquide}(E_1) \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_{3(\text{sd})} + \text{LaAlO}_{3(\text{sd})}$

À  $T = 2059\text{K}$  :  $\text{Liquide}(E_2) \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{21(\text{sd})} + \text{LaAlO}_{3(\text{sd})}$

À  $T = 2143\text{K}$  :  $\text{La}_2\text{O}_{3(\text{sd})} + \text{Liquide}(J) \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{21(\text{sd})}$



5) On considère un mélange constitué de 1,32 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et 0,62 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange à partir de la température 2500 K jusqu'à la température 2000 K. Préciser pour chaque tronçon les phases présentes et les transformations qui ont eu lieu.



6) La branche du liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide ( $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le solide  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur est décrite par la relation :

$$\ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3)} - \frac{1}{T} \right)$$

où  $x_{\text{La}_2\text{O}_3}$  désigne la fraction molaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans le mélange liquide et  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus$  l'enthalpie standard de fusion de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à la température de fusion standard de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur à  $T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3)$ .

6-a) Pour des solutions **très diluées** de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans  $\text{La}_2\text{O}_3$ , établir la relation :

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus}{R} \times \frac{\Delta T}{(T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3))^2}$$

avec  $\Delta T = T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3) - T$  où  $T$  est la température d'apparition des cristaux de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur lors du refroidissement du mélange ( $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de fraction molaire  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

$$x_{\text{La}_2\text{O}_3} = 1 - x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Pour une solution très diluée :  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \ll 1 \rightarrow \ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3}) = -x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

$$D'où x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus}{R} \times \frac{\Delta T}{(T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3))^2}$$

$$T \cong T_{\text{fus}}^\ominus(\text{La}_2\text{O}_3)$$

6-b) Pour une solution diluée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans  $\text{La}_2\text{O}_3$ , montrer que la molalité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) s'écrit en fonction de la fraction molaire  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  selon l'équation :

$$\mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 1000}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}}$$

La fraction molaire s'écrit :

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} + n_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Pour une solution très diluée  $n_{\text{La}_2\text{O}_3} \gg n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  la relation devienne :

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}}{n_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

La molalité s'écrit :

$$\mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}}{m_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} \times 10^{-3}} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} = \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times m_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times m_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} \times 10^{-3}}{\frac{m_{\text{La}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}}} \rightarrow \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 1000}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

6-c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique  $K_{\text{cr}}$  du solvant  $\text{La}_2\text{O}_3$  définie par  $\Delta T = K_{\text{cr}} \times \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

$$\Delta T = \frac{R \times (T_{\text{fus, La}_2\text{O}_3}^\ominus)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus} \times x_{\text{NaF}} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$\Delta T = \frac{R \times (T_{\text{fus, La}_2\text{O}_3}^\ominus)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus} \times \left( \frac{\mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times M_{\text{La}_2\text{O}_3}}{1000} \right) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$\Delta T = \left( \frac{R \times (T_{\text{fus, La}_2\text{O}_3}^\ominus)^2 \times M_{\text{La}_2\text{O}_3}}{1000 \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus} \right) \times \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta T = K_{\text{cr}} \times \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

D'où

$$K_{\text{cr}} = \left( \frac{R \times (T_{\text{fus, La}_2\text{O}_3}^\ominus)^2 \times M_{\text{La}_2\text{O}_3}}{1000 \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus} \right) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

**Application numérique :**

$$K_{\text{cr}} = \left( \frac{8,314 \times 10^{-3} \times (2588)^2 \times 325,82}{1000 \times 78} \right) = 232,6 \text{ K.kg.mol}^{-1} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$



### PROBLÈME IV : DIAGRAMME POTENTIEL –pH (E-PH)

Le diagramme potentiel-pH du lanthane fait intervenir les entités suivantes :  $\text{La}^{3+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  et  $\text{La}_{(\text{sd})}$ .

La concentration de chaque entité dissoute du lanthane est égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Donner, pour chaque entité, le nombre d'oxydation du lanthane "La".

Dans  $\text{La}^{3+}$  : n.o(La) = +III 0,25

Dans  $\text{La}(\text{OH})_3$  : n.o(La) = +III 0,25

Dans  $\text{La}$  : n.o(La) = 0 0,25

2) Soit la réaction :  $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})} = \text{La}^{3+} + 3\text{HO}^-$  (1).

On note  $\Delta_r G_1^\ominus$ , l'enthalpie libre standard de cette réaction.

2-a) Donner l'expression puis calculer la valeur de  $\Delta_r G_1^\ominus$  à 298K.

$\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})} = \text{La}^{3+} + 3\text{HO}^-$  0,25

$$\Delta_r G_1^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus$$

$$\Delta_r G_1^\ominus = \mu_{\text{La}^{3+}}^\ominus + 3 \times \mu_{\text{HO}^-}^\ominus - \mu_{\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})}}^\ominus$$
 0,5

**Application numérique :**

$$\Delta_r G_1^\ominus = -729,4 + 3 \times (-157,1) + 1309,2 = 108,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
 0,25

2-b) Montrer que la valeur du  $\text{pK}_s$  du  $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  est de 18,99 à la température 298 K.

$$\Delta_r G_1^\ominus = -R \times T \times \ln(K_s)$$
 0,5

$$-\ln(K_s) = \frac{\Delta_r G_1^\ominus}{R \times T}$$

$$-\log_{10}(K_s) = \text{pK}_s = \frac{\Delta_r G_1^\ominus}{2,3 \times R \times T}$$
 0,25

**Application numérique :**

$$\text{pK}_s = \frac{108,3}{2,3 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298} = 18,99$$
 0,25

2-c) Donner l'expression puis calculer la valeur du pH de début de précipitation de  $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  pour une solution contenant des ions  $\text{La}^{3+}$  à la concentration de tracé  $C_{\text{tra}}$ .

À l'équilibre :  $K_s = [\text{La}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3$  0,25

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{La}^{3+}]) - \log_{10}([\text{HO}^-]^3)$$

$$\text{p}K_s = -\log_{10}([\text{La}^{3+}]) - \log_{10}\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]}\right)^3$$

$$\text{p}K_s = -\log_{10}([\text{La}^{3+}]) - 3 \times \log_{10}(K_e) + 3 \times \log_{10}([\text{H}^+])$$

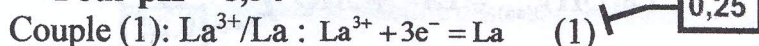
$$\text{p}K_s = -\log_{10}([\text{La}^{3+}]) - 3 \times \log_{10}(K_e) - 3 \times \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \times (\text{p}K_s + \log_{10}([\text{La}^{3+}]))$$
 0,25

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{3} \times (18,99 + \log_{10}(10^{-2})) = 8,34$$
 0,25

3) Déterminer les équations des lignes frontières délimitant les domaines de stabilités des différentes entités.

• Pour  $\text{pH} < 8,34$

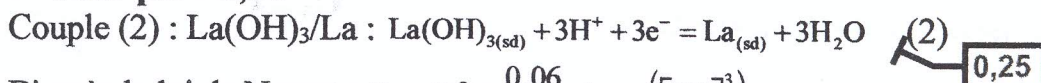


D'après la loi de Nernst :  $E_1 = E_1^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{La}^{3+}])$

$$[\text{La}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E_1 = -2,52 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(10^{-2}) = -2,56 \text{ V}$$
 0,25

• Pour  $\text{pH} > 8,34$



D'après la loi de Nernst :  $E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{H}^+]^3)$

$$E_2 = E_2^\ominus - 0,06 \times \text{pH}$$

Détermination de  $E_2^\ominus$  :

À  $\text{pH} = 8,34$

$$-2,56 = E_2^\ominus - 0,06 \times 8,34$$

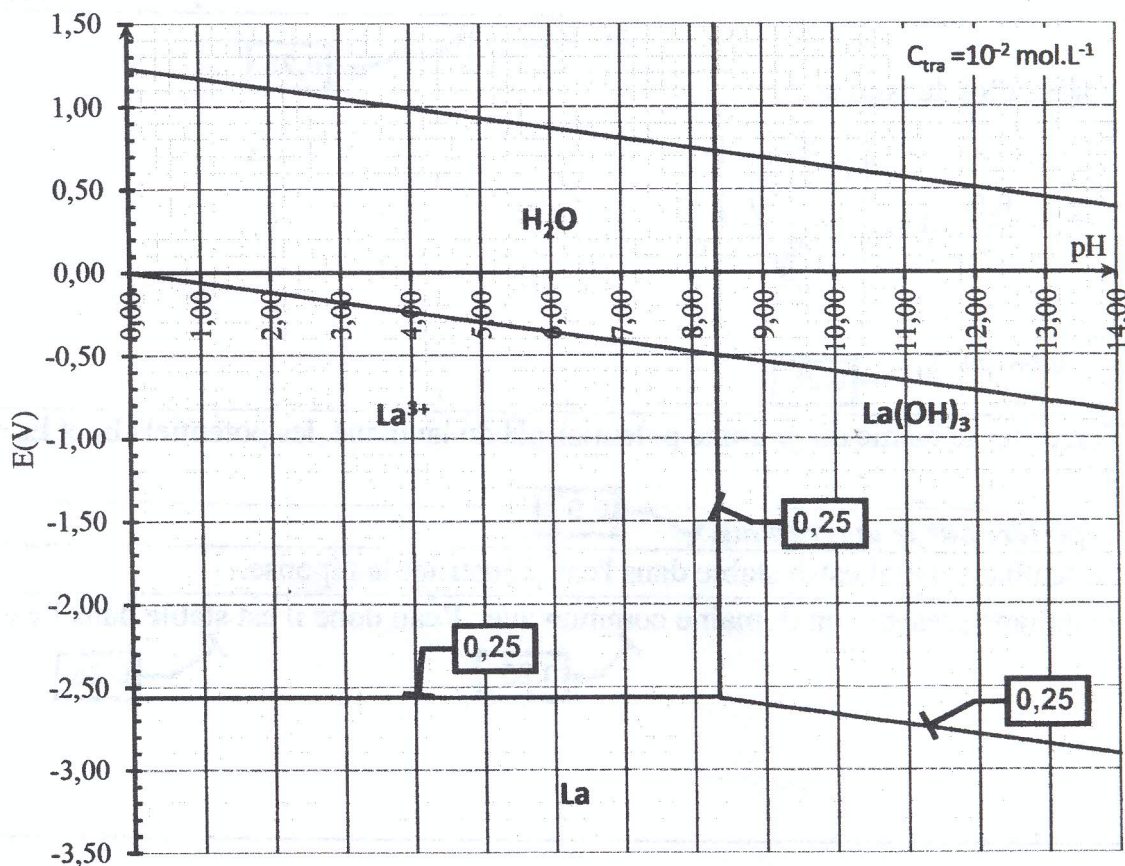
$$E_2^\ominus = -2,56 + 0,06 \times 8,34 = -2,06 \text{ V}$$

Donc :  $E_2 = -2,06 - 0,06 \times \text{pH}$  0,25



4)

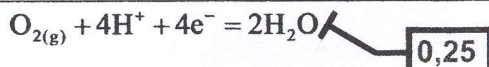
4-a) Tracer le diagramme E-pH du lanthane « La » pour la concentration de tracé  $C_{\text{tra}}$ .



4-b) Indiquer sur ce diagramme les formes prédominantes dans les différents domaines.

À répondre sur le diagramme 0,75

5) Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène  $\text{O}_{2(\text{g})}$  en  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  et en déduire l'expression du potentiel  $E_a$  du couple correspondant en fonction du pH pour une pression partielle  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ .



D'après la loi de Nernst :

$$E_a = E_a^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \times \left( \frac{[\text{H}^+]}{C^\ominus} \right)^4 \right)$$

$$E_a = 1,23 - 0,06 \times \text{pH} \quad 0,25$$

6) Écrire la demi-équation de réduction de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  en  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et en déduire l'expression du potentiel  $E_b$  du couple correspondant en fonction du pH pour une pression partielle  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$  0,25

D'après la loi de Nernst :

$$E_b = E_b^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left( \frac{[\text{H}^+]}{C^\ominus} \right)^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}} \right)$$

$E_b = -0,06 \times \text{pH}$  0,25

7) Tracer sur le même diagramme potentiel-pH du lanthane, les potentiels  $E_a$  et  $E_b$  en fonction du pH.

À répondre sur le diagramme.

0,5

8) Le lanthane métal est-il stable dans l'eau ? Justifier la réponse.

Le lanthane présente un domaine commun avec l'eau donc il est stable dans l'eau.

0,25

0,25

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE



**page vide**

## Partie II : Chimie organique

### DONNÉES :

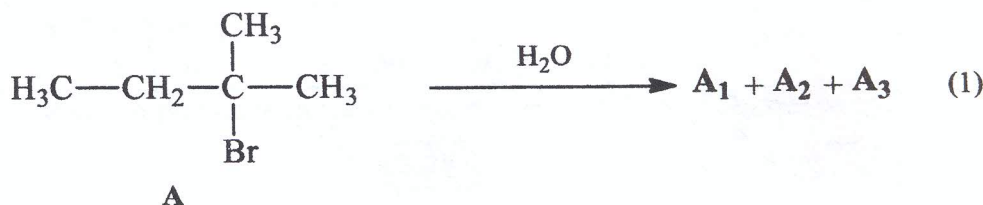
Élément	H	C	O
Numéro atomique Z	1	6	8
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1	12	16

TABLE DE DONNÉES DE SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Groupement	Liaison	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )
Alcools	OH libre	3650-3590
Alcools	OH associé	3400-3200
Amines primaires	N-H	3500
Aldéhydes	C=O	1740-1720
Cétones	C=O	1725-1705
Alcènes	C=C	1675-1645

### EXERCICE 1

On réalise à 25°C l'hydrolyse du bromure de tertio-pentyle A : on isole alors trois produits A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> selon l'équation de la réaction suivante (1) :



Les analyses spectroscopiques de ces trois produits ont donné les résultats suivants :

Produit A<sub>1</sub> :

- Masse molaire moléculaire = 88 g.mol<sup>-1</sup>.
- Spectre IR : une bande d'absorption vers 3600 cm<sup>-1</sup>.
- Spectre RMN du <sup>1</sup>H : absence de proton éthylénique.

Produit A<sub>2</sub> :

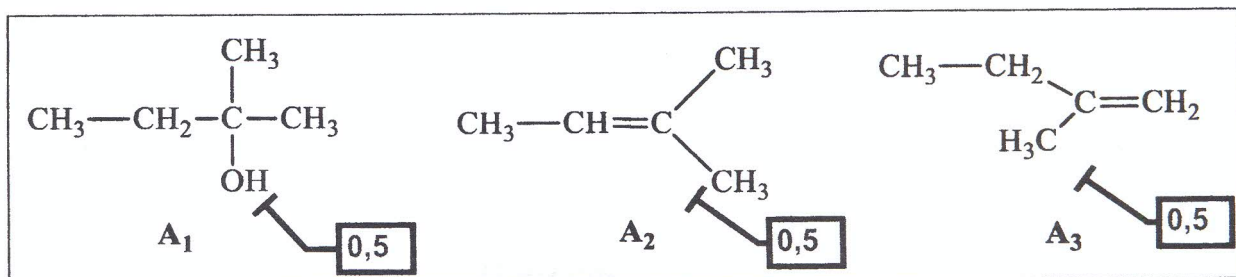
- Spectre IR : une bande d'absorption faible vers 1670 cm<sup>-1</sup>.
- Spectre RMN du <sup>1</sup>H : présence d'un seul proton éthylénique.

Produit A<sub>3</sub> :

- Spectre IR : une bande d'absorption intense vers 1650 cm<sup>-1</sup>.
- Spectre RMN du <sup>1</sup>H : présence de deux protons éthyléniques.

1) En tenant compte de ces résultats et sachant que A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> possèdent la même masse molaire moléculaire égale à 70 g.mol<sup>-1</sup>.

1-a) Identifier les structures correspondant à ces trois produits.





## Partie II : Chimie organique

1-b) Attribuer chacune des bandes d'absorption des spectres IR aux liaisons correspondantes.

**Produit A<sub>1</sub>** : la bande vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  est relative à la liaison O-H libre.

**Produit A<sub>2</sub>** : la bande vers  $1670\text{ cm}^{-1}$  est relative à la liaison C=C.

**Produit A<sub>3</sub>** : la bande vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  est relative à la liaison C=C.

0,25

0,25

2)

2-a) Préciser les types de réaction correspondant à la formation de chacun de ces produits.

Formation de A<sub>1</sub> : réaction de substitution nucléophile

0,25

Formation de A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> : réaction d'élimination

0,25

2-b) Sachant que la cinétique de leurs formations ne dépend que de la concentration en bromure A, déduire les noms des mécanismes correspondants. Justifier.

Dans ces conditions, la vitesse des deux réactions s'écrit :  $v = k \times [R-Br]$  c'est-à-dire que les réactions sont d'ordre 1.

0,5

Pour A<sub>1</sub> : mécanisme S<sub>N</sub>1

0,25

Pour A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> : mécanisme E<sub>1</sub>.

0,25

3) Préciser le type d'isomérisie, s'il existe, dans chacun des trois produits formés.

Il n'existe aucun type d'isomérisie.

0,5

4) Sachant que les proportions de ces produits sont :

A<sub>1</sub> = 60%

A<sub>2</sub> = 32%

A<sub>3</sub> = 8%

Expliquer pourquoi :

4-a) A<sub>1</sub> est majoritaire.

A<sub>1</sub> est majoritaire car en opérant à froid ( $25^{\circ}\text{C}$ ), on favorise la substitution par rapport à l'élimination.

0,25

4-b) A<sub>2</sub> est obtenu en quantité plus importante que A<sub>3</sub>.

A<sub>2</sub> est majoritaire par rapport à A<sub>3</sub> car A<sub>2</sub> est un alcène tri substitué et A<sub>3</sub> est un alcène disubstitué (règle de Zaytsev).

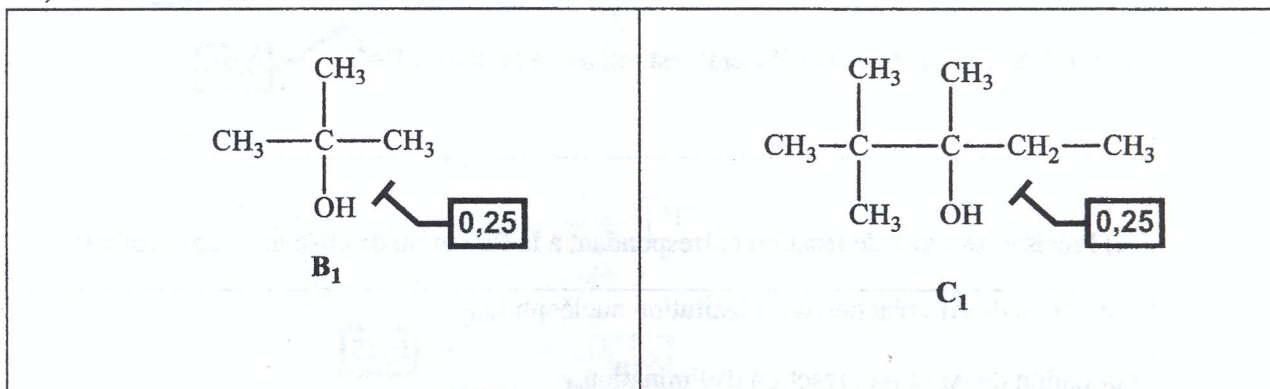
0,25

## Partie II : Chimie organique

5) En traitant, dans les mêmes conditions de la réaction (1) :

- Le 2-bromo- 2-méthylpropane **B** : on obtient un mélange de deux produits dont un alcool **B<sub>1</sub>**.
- Le 3-chloro-2,2,3-triméthylpentane **C** : on obtient un mélange de trois produits dont un alcool **C<sub>1</sub>**.

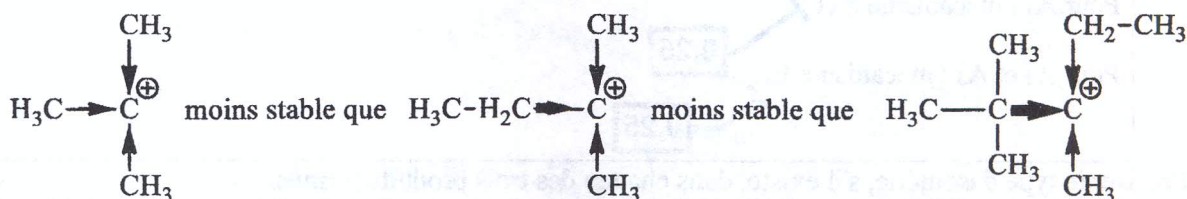
5-a) Donner les structures des alcools **B<sub>1</sub>** et **C<sub>1</sub>**.



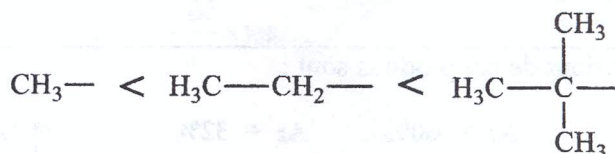
5-b) Comparer la réactivité des trois dérivés halogénés précédents **A**, **B** et **C** dans les réactions de formation des alcools **A<sub>1</sub>**, **B<sub>1</sub>** et **C<sub>1</sub>** (Donner un classement par réactivité croissante). Justifier.

Le classement est : **B < A < C**

En effet, il s'agit de comparer la stabilité des carbocations correspondant à chaque alcool.

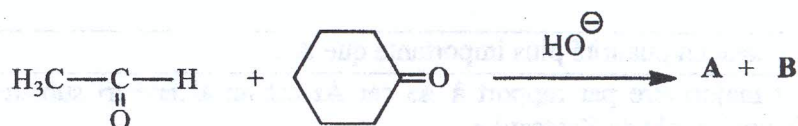


Ceci s'explique par le fait que le classement de groupes par effet inductif donneur (+I) par ordre croissant est le suivant :



### EXERCICE 2

On considère la réaction de condensation suivante :



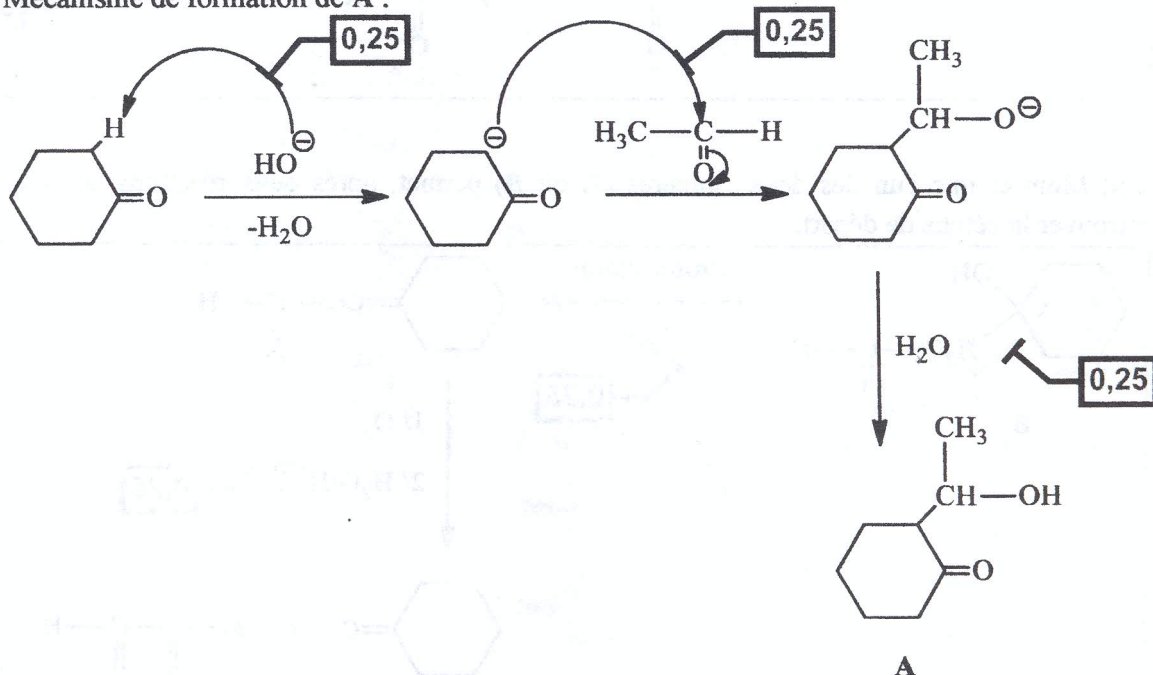
**A** et **B** sont deux produits isomères de formule brute **C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>** (**A** est majoritaire par rapport à **B**).



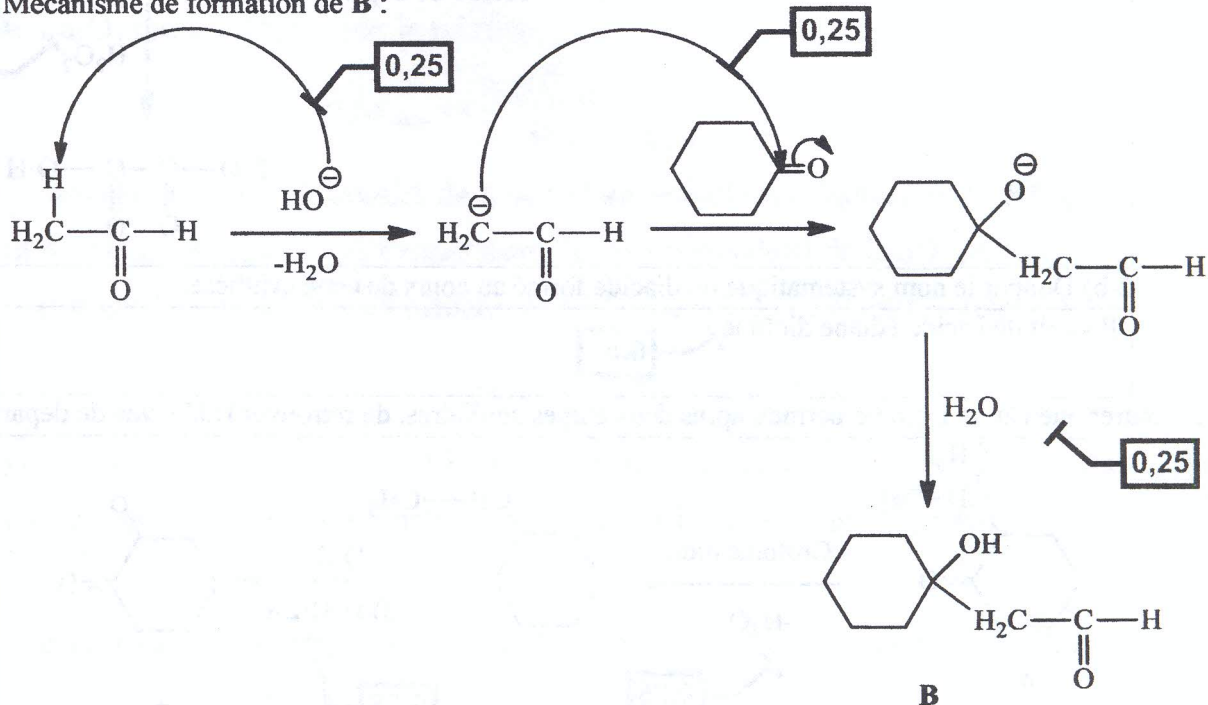
1)

1-a) Détailler les mécanismes de formation des deux produits A et B.

Mécanisme de formation de A :



Mécanisme de formation de B :



1-b) Donner le nom de cette condensation.

Il s'agit d'une réaction de cétoalimination.

0,25

## Partie II : Chimie organique

1-c) Expliquer pourquoi A est majoritaire par rapport à B.

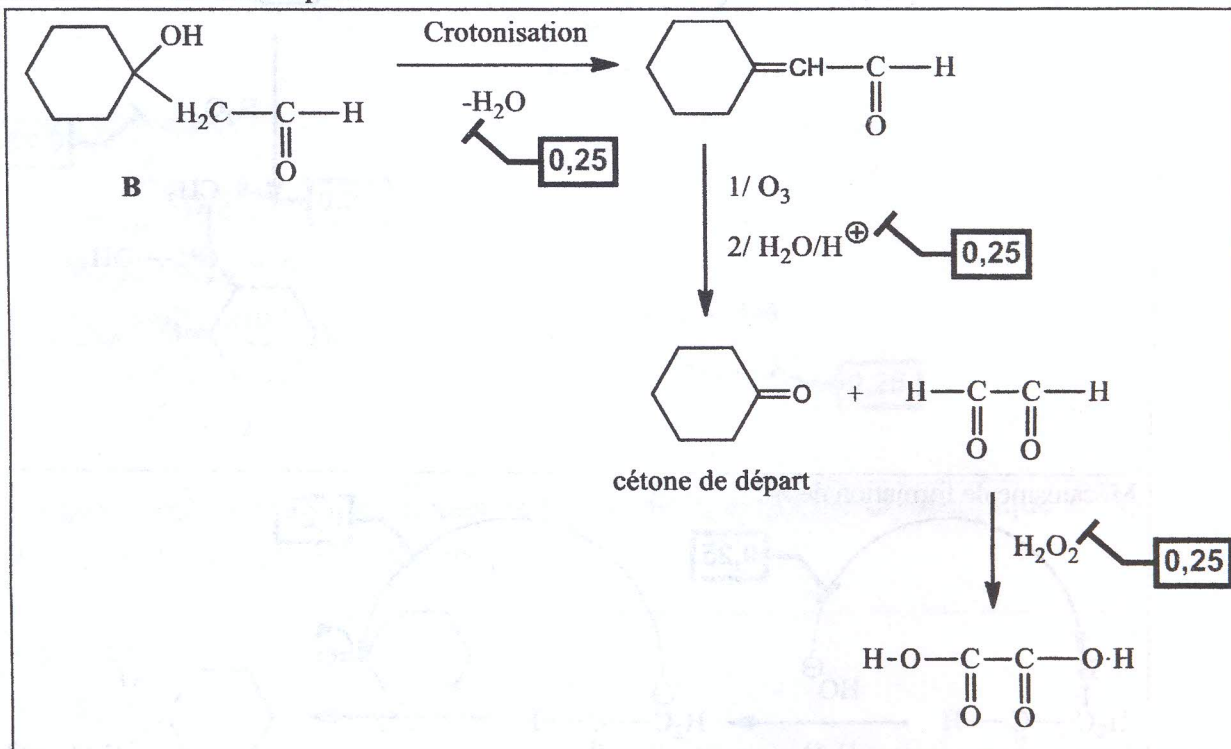
Le carbonyle d'un aldéhyde est toujours plus réactif que celui d'une cétone vis-à-vis d'une addition nucléophile



0,25

2)

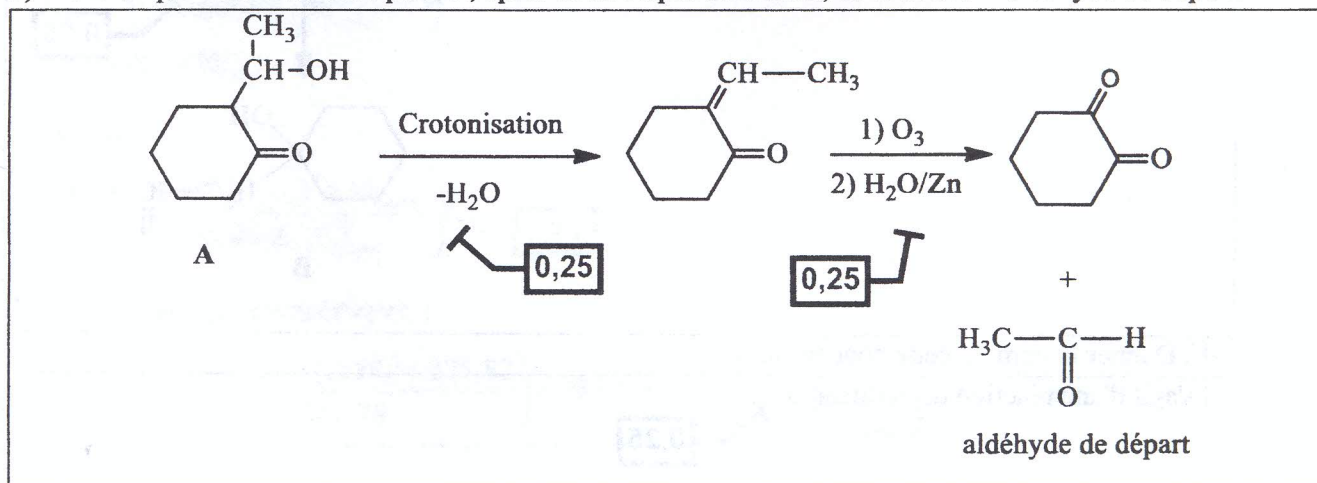
2-a) Montrer que l'un des deux isomères (A ou B) permet, après deux réactions successives, de retrouver la cétone de départ.



2-b) Donner le nom systématique du diacide formé au cours de cette synthèse.

Il s'agit de l'acide éthane dioïque (0,5)

3) Montrer que l'autre isomère permet, après deux étapes similaires, de retrouver l'aldéhyde de départ.

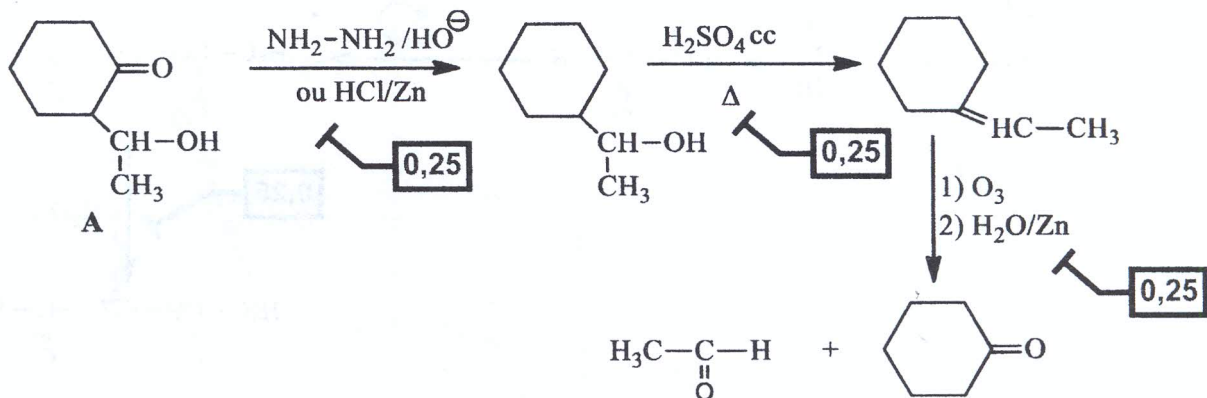




## Partie II : Chimie organique

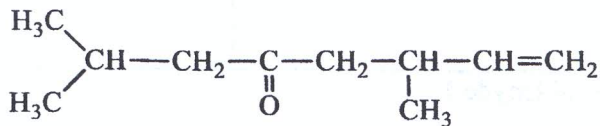
4) L'isomère majoritaire A permet, après trois étapes, de retrouver majoritairement la cétone et l'aldéhyde de départ.

Détailler cette suite réactionnelle tout en précisant les réactifs nécessaires (**Indication** : utiliser dans l'ordre suivant les réactions de réduction, déshydratation et ozonolyse).



## PROBLÈME

On se propose de synthétiser une cétone insaturée appelée la dihydrotagétone (**D.H.T.**) et dont la formule est :

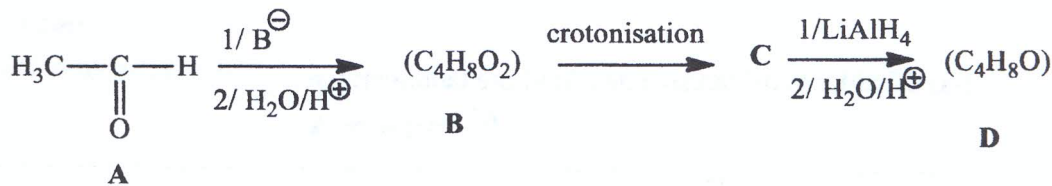


**D. H. T.**

Pour cela, on fait appel à l'un des deux procédés suivants :

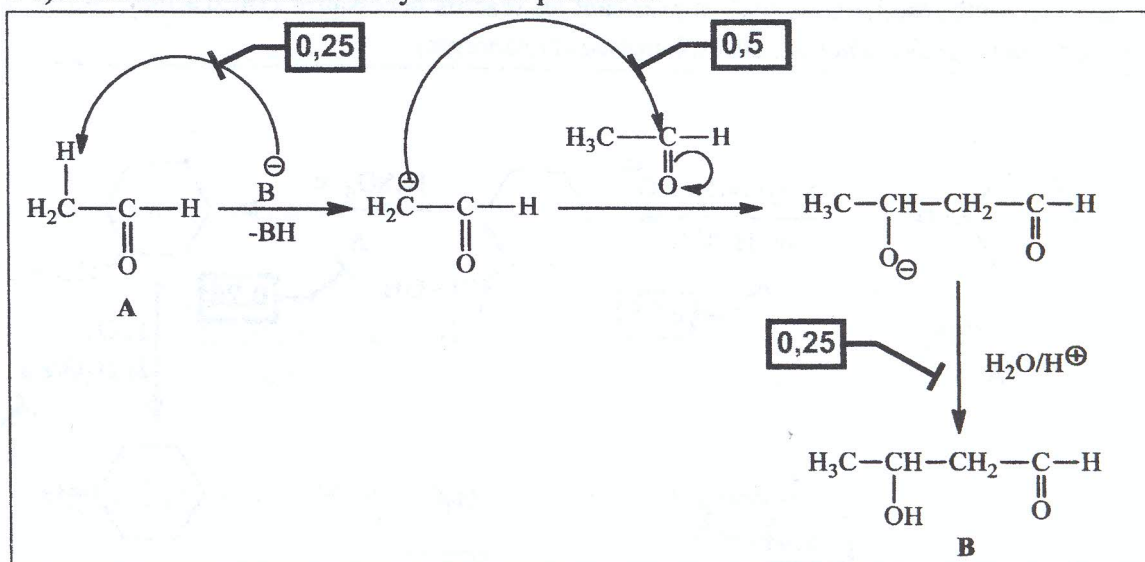
**1<sup>er</sup> procédé :** Il comporte les trois étapes suivantes :

### 1<sup>ère</sup> étape : Synthèse de l'alcool crotonique D.

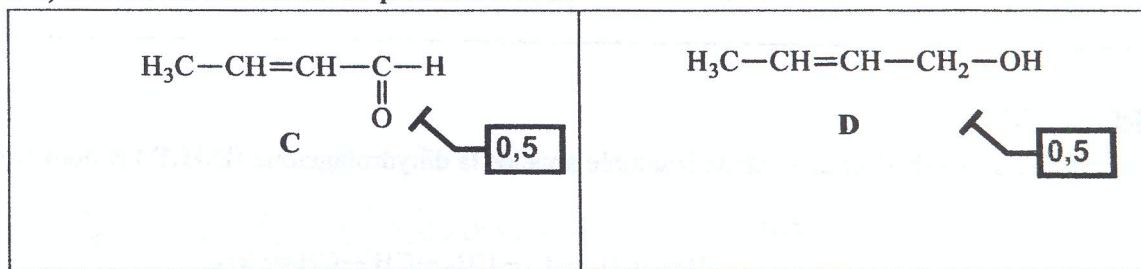


1)

1-a) Détailler le mécanisme de synthèse du produit B.

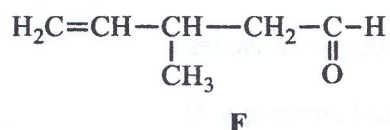


1-b) Donner les structures des produits C et D.



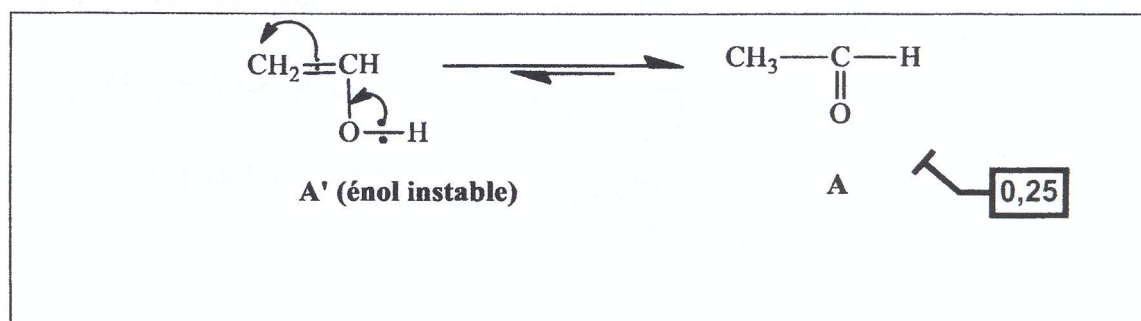
2<sup>ème</sup> étape : Synthèse de l'aldéhyde F.

La condensation de l'alcool crotonique **D** et de la forme énolique **A'** (tautomère de **A**) donne après déshydratation l'éther **E** ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ). Ce dernier subit, après chauffage pendant 30 min à  $150^\circ\text{C}$ , un réarrangement donnant lieu à l'aldéhyde suivant **F** :



2)

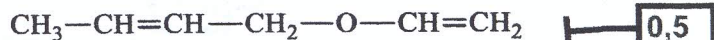
2-a) Détailler le mécanisme de l'équilibre tautomérique :



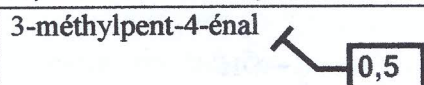


## Partie II : Chimie organique

2-b) Donner la structure de l'éther E.

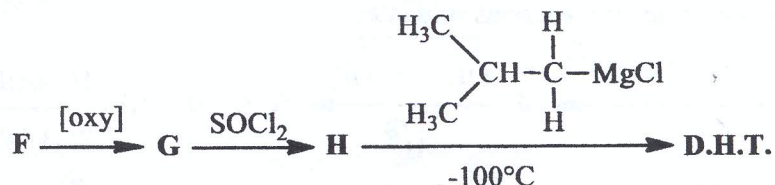


2-c) Donner le nom systématique de l'aldéhyde F.



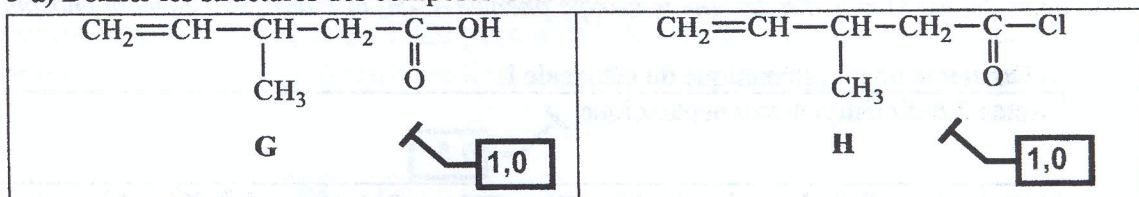
### 3<sup>ème</sup> étape : Synthèse de la D.H.T.

L'aldéhyde **F** est enfin soumis à la suite réactionnelle suivante :

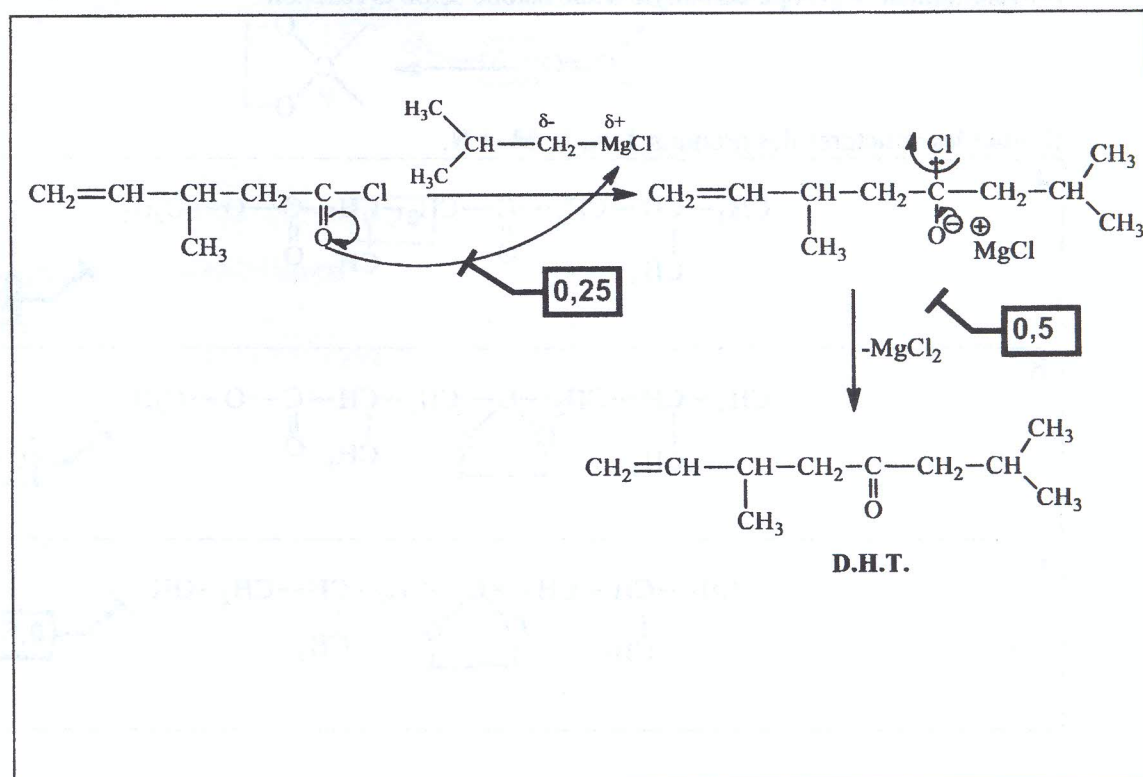


3)

3-a) Donner les structures des composés G et H.



3-b) Détailler le mécanisme de l'étape :  $H \longrightarrow D.H.T.$



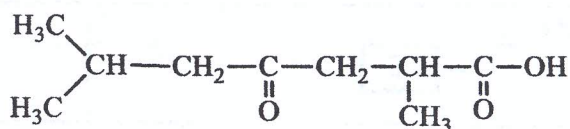
## Partie II : Chimie organique

3-c) Donner le nom systématique de la D.H.T.

2,6-diméthyl-oct-7-ène-4-one

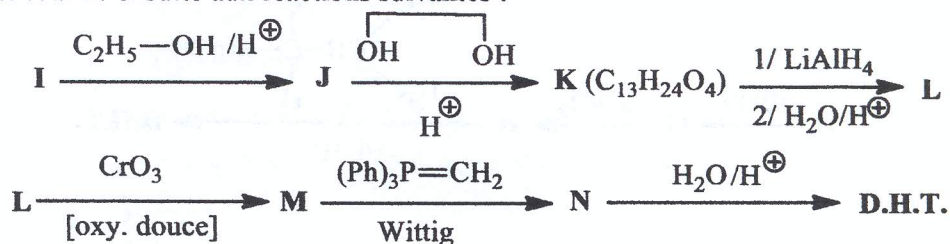
0,5

**2<sup>ème</sup> procédé** : Celui-ci fait intervenir, dans une première étape, la synthèse du cétoacide suivant I :



I

Ce composé est soumis ensuite aux réactions suivantes :



(N.B : Dans l'étape  $\text{M} \rightarrow \text{N}$ , Ph désigne le groupe phényle  $-\text{C}_6\text{H}_5$  et P désigne l'élément phosphore).

4) Donner le nom systématique du cétoacide I.

Acide 2,6-diméthyl 4-oxo heptanoïque

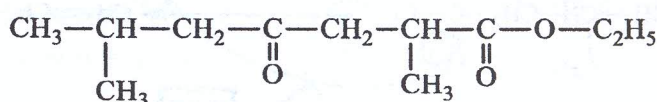
0,5

5) Sachant que l'éthylène glycol  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  (étape  $\text{J} \rightarrow \text{K}$ ) sert à protéger provisoirement le groupe carbonyle d'une cétone selon la réaction :



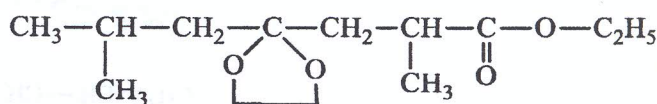
Donner les structures des produits J, K, L, M et N.

**J**



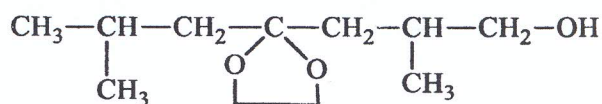
0,5

**K**



0,5

**L**

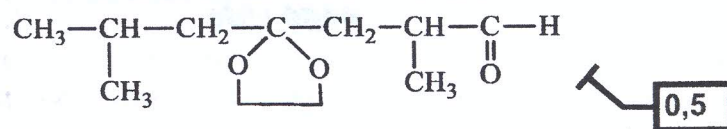


0,5

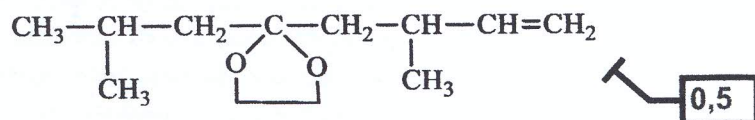


**Partie II : Chimie organique**

**M**



**N**



**FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.**