

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.**

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.
- log₁₀ : 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 (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 La₂O₃ 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

Potentils chimiques standard des entités à 298K:

| Entité "i" | $\mu_i^\ominus \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ |
|----------------------------------|--|
| La ³⁺ _(aq) | -729,4 |
| La(OH) _{3(s)} | -1309,2 |
| HO ⁻ _(aq) | -157,1 |
| Br _{2(l)} | 0,0 |

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

Température de fusion standard de La₂O₃ : $T_{\text{fus}}^\ominus = 2588 \text{ K}$

Potentils redox standard à 298 K et à pH = 0 :

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

CONVERSIONS

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

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

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

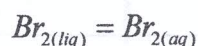
PROBLÈME I : ATOMISTIQUE-CHIMIE DE SOLUTION

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

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

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

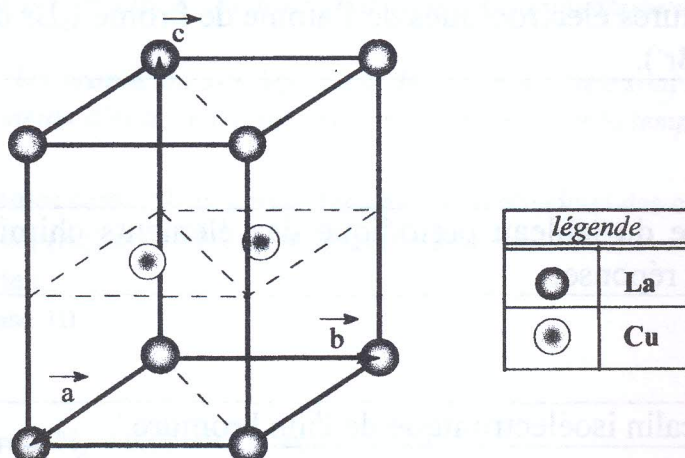
4) Le dibrome liquide est très peu soluble en solution aqueuse, il se dissout dans l'eau selon l'équilibre :



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 : $\mu_{\text{Br}_{2(\text{aq})}}^{\ominus, \infty} = 4,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

PROBLÈME II : CRISTALLOGRAPHIE

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille hexagonale de La_uCu_v .



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

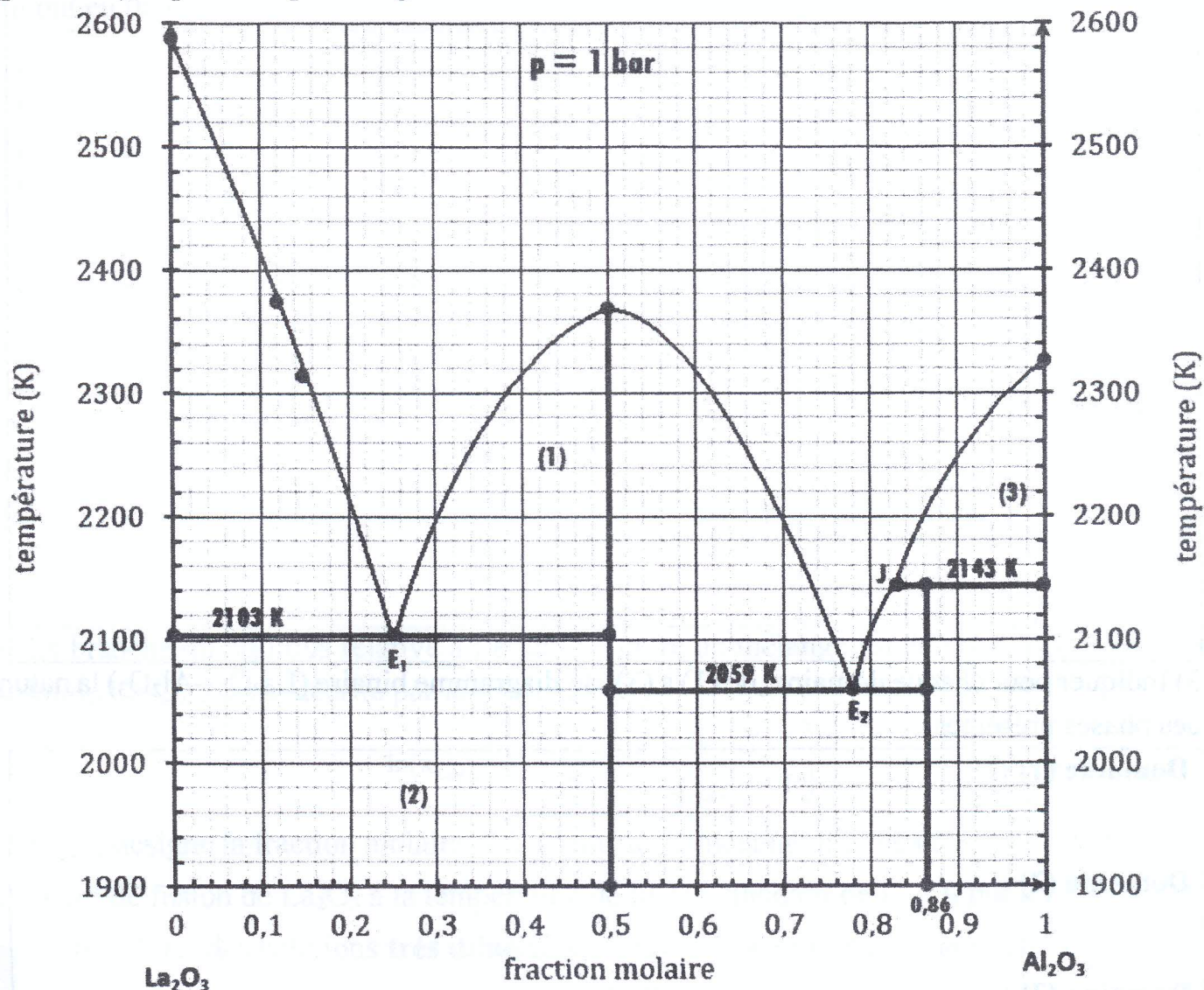
1) Donner les relations liant les différents paramètres de la maille.

2) Déterminer les coefficients u et v .

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.

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 :

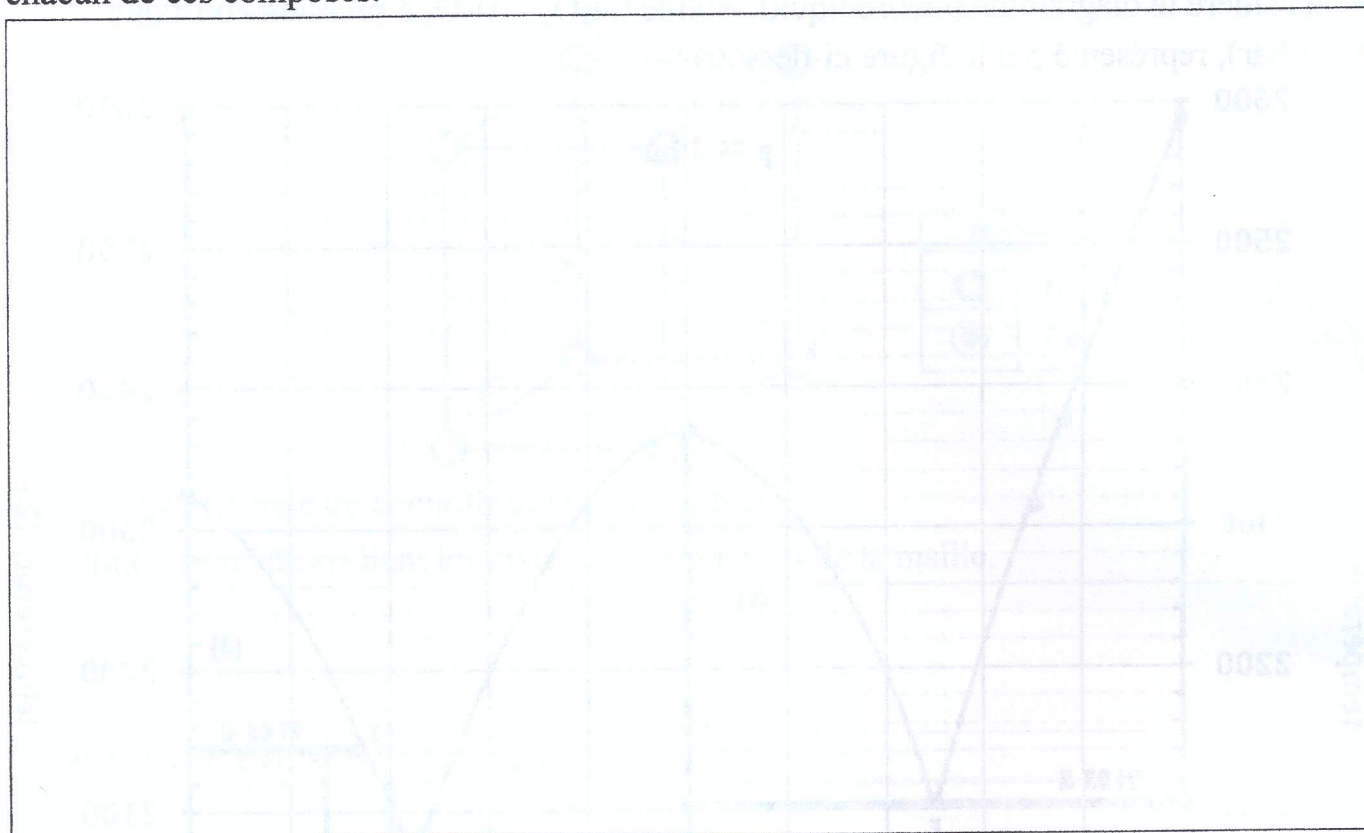


1) Les deux composés Al_2O_3 et La_2O_3 sont-ils totalement miscibles, partiellement miscibles, ou totalement non miscibles ?

• à l'état solide :

• à l'état liquide :

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



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.

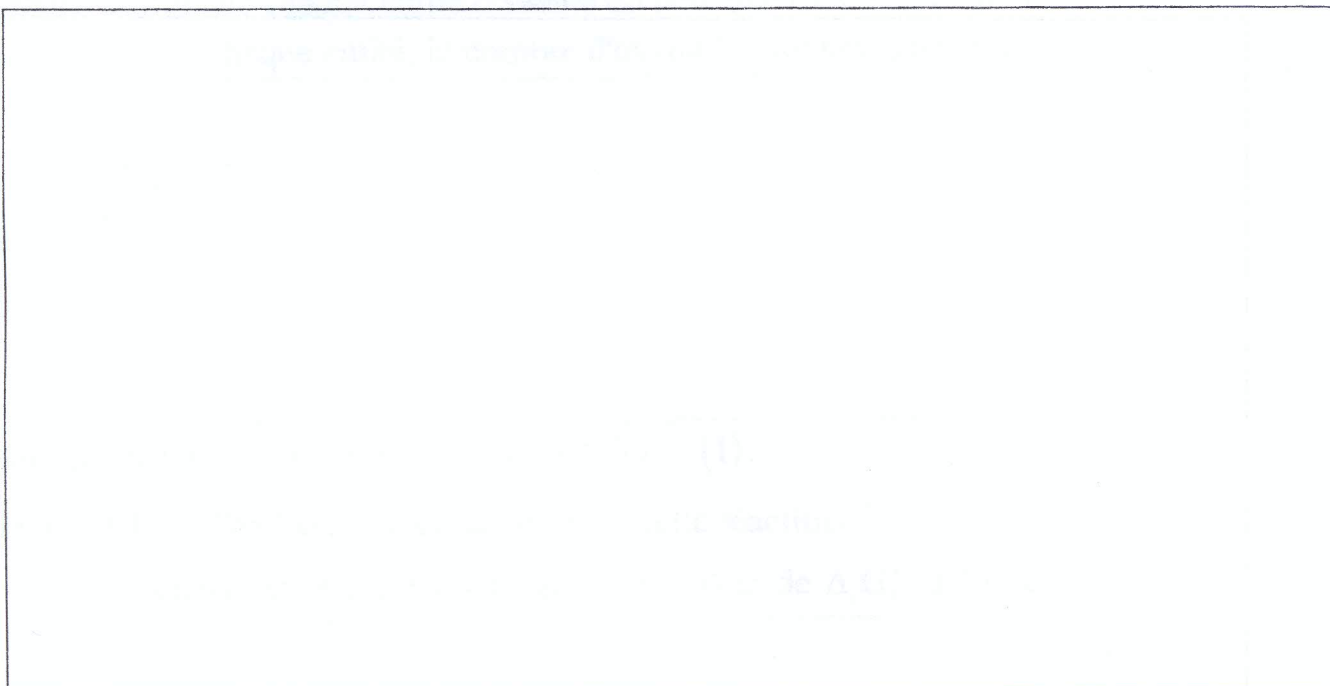
Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

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

5) On considère un mélange constitué de 1,32 g de La_2O_3 et 0,62 g de Al_2O_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 (La_2O_3 et Al_2O_3) et le solide La_2O_3 pur est décrite par la relation :

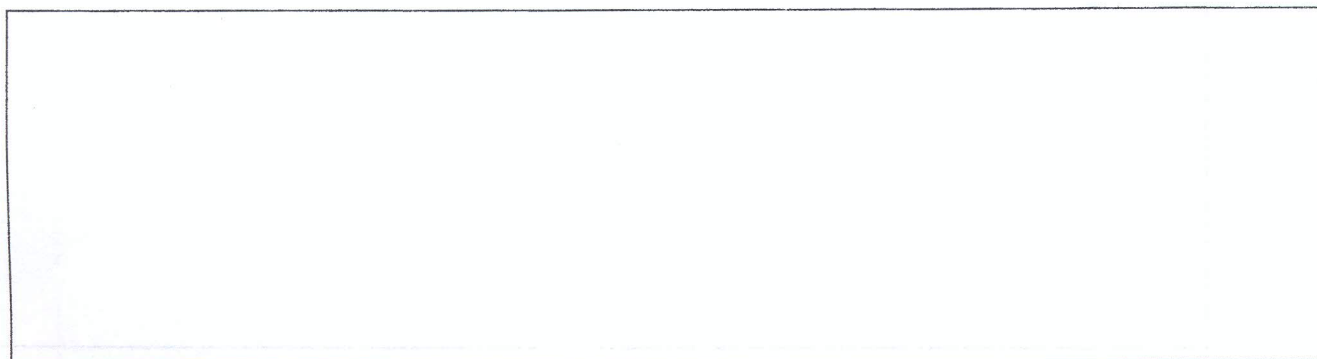
$$\ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}(\text{La}_2\text{O}_3)}^\ominus} - \frac{1}{T} \right)$$

où $x_{\text{La}_2\text{O}_3}$ désigne la fraction molaire de La_2O_3 dans le mélange liquide et $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus$ l'enthalpie standard de fusion de La_2O_3 à la température de fusion standard de La_2O_3 pur à $T_{\text{fus},\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus$.

6-a) Pour des solutions **très diluées** de Al_2O_3 dans La_2O_3 , établir la relation :

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

avec $\Delta T = T_{\text{fus},\text{La}_2\text{O}_3}^\ominus - T$ où T est la température d'apparition des cristaux de La_2O_3 pur lors du refroidissement du mélange (La_2O_3 et Al_2O_3) de fraction molaire $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.



6-b) Pour une solution diluée de Al_2O_3 dans La_2O_3 , montrer que la molalité de Al_2O_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 :

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

6-c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique K_{cr} du solvant La_2O_3 définie par $\Delta T = K_{\text{cr}} \times \mathfrak{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

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".

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.

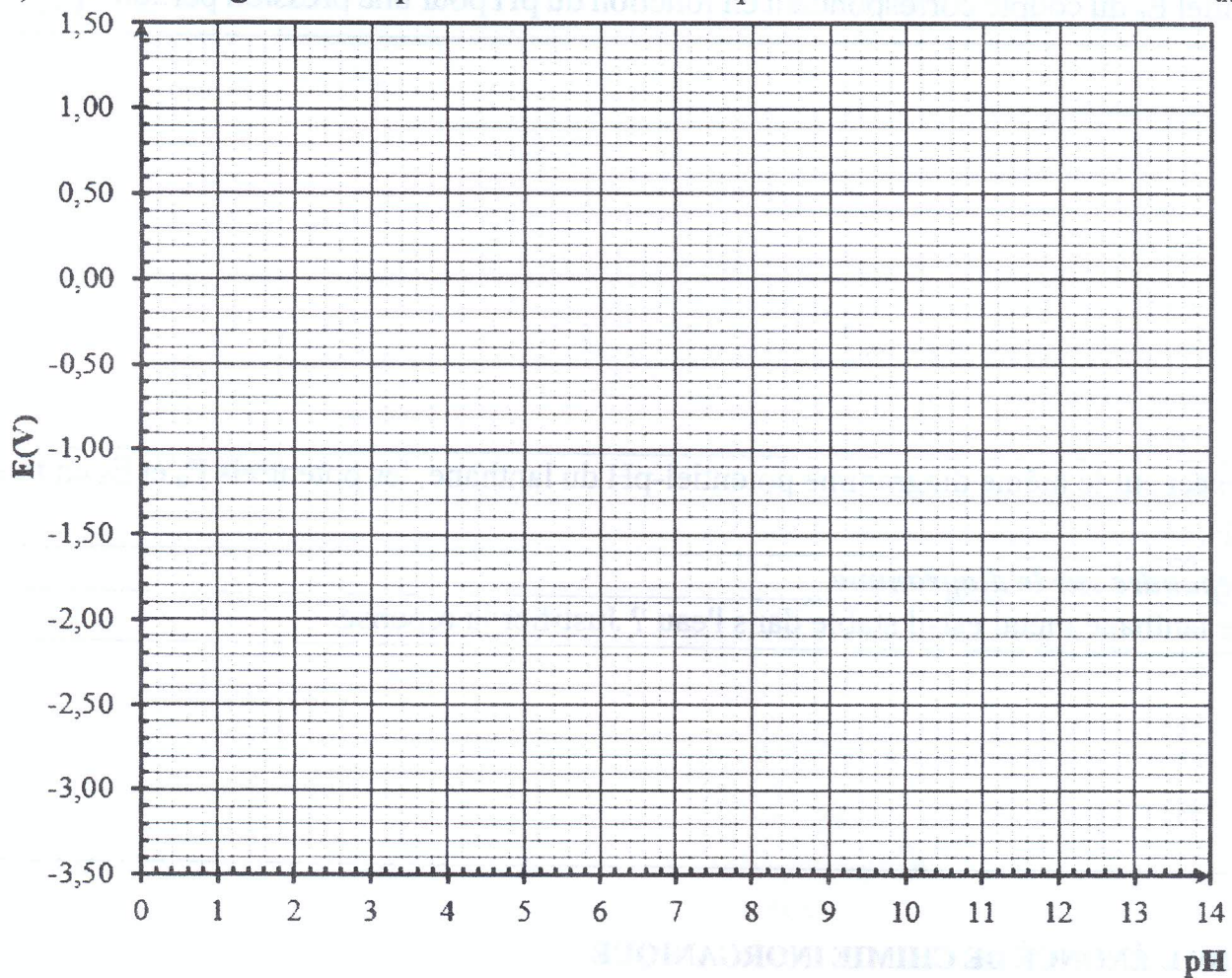
2-b) Montrer que la valeur du pK_s du $\text{La}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est de 18,99 à la température 298 K.

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 La^{3+} à la concentration de tracé C_{tra} .

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

4)

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



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

À répondre sur le diagramme.

5) Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène $O_{2(g)}$ en $H_2O_{(liq)}$ et en déduire l'expression du potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH pour une pression partielle $p_{O_2} = 1$ bar.

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 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

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.

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

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

Partie II : Chimie organique

DONNÉES :

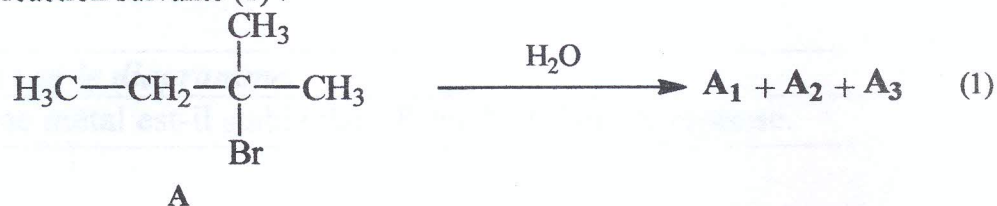
| Élément | H | C | O |
|--------------------------------------|---|----|----|
| Numéro atomique Z | 1 | 6 | 8 |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 1 | 12 | 16 |

TABLE DE DONNÉES DE SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

| Groupement | Liaison | Nombre d'ondes (cm ⁻¹) |
|------------------|------------|------------------------------------|
| 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 A₁, A₂ et A₃ selon l'équation de la réaction suivante (1) :



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

Produit A₁ :

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

Produit A₂ :

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

Produit A₃ :

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

1) En tenant compte de ces résultats et sachant que A₂ et A₃ possèdent la même masse molaire moléculaire égale à 70 g.mol⁻¹.

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.

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

2)

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

| |
|--|
| |
|--|

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.

| |
|--|
| |
|--|

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

| |
|--|
| |
|--|

4) Sachant que les proportions de ces produits sont :

$$A_1 = 60\% \quad A_2 = 32\% \quad A_3 = 8\%$$

Expliquer pourquoi :

4-a) A_1 est majoritaire.

| |
|--|
| |
|--|

4-b) A_2 est obtenu en quantité plus importante que A_3 .

| |
|--|
| |
|--|

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 **B₁**.
- Le 3-chloro-2,2,3-triméthylpentane **C** : on obtient un mélange de trois produits dont un alcool **C₁**.

5-a) Donner les structures des alcools **B₁** et **C₁**.

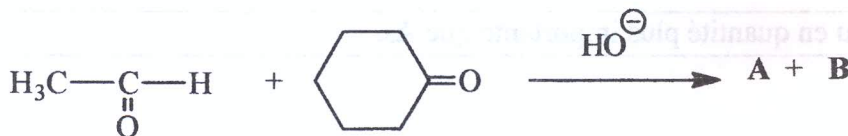
| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

5-b) Comparer la réactivité des trois dérivés halogénés précédents **A**, **B** et **C** dans les réactions de formation des alcools **A₁**, **B₁** et **C₁** (Donner un classement par réactivité croissante). Justifier.

| |
|--|
| |
|--|

EXERCICE 2

On considère la réaction de condensation suivante :



A et **B** sont deux produits isomères de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (**A** est majoritaire par rapport à **B**).

Partie II : Chimie organique

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.

Partie II : Chimie organique

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

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.

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.

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

3^{ème} étape : Synthèse de la D.H.T.

L'aldéhyde de 5 carbones soumis à la suite réactionnelle suivante :

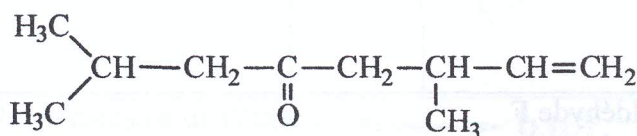
1^{ère} étape : Réduction de l'aldéhyde de 5 carbones en alcool primaire de 5 carbones.

2^{ème} étape : Déshydratation de l'alcool primaire de 5 carbones en aldéhyde de 5 carbones.

3^{ème} étape : Ozonolyse de l'aldéhyde de 5 carbones.

PROBLÈME

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

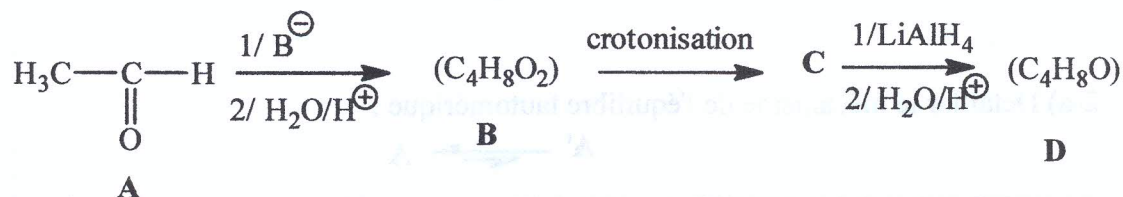


D. H. T.

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

1^{er} procédé : Il comporte les trois étapes suivantes :

1^{ère} étape : Synthèse de l'alcool crotonique D.



Partie II : Chimie organique

1)

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

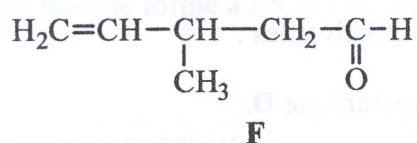
| |
|--|
| |
|--|

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

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

2^{ème} 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 (C₆H₁₀O). Ce dernier subit, après chauffage pendant 30 min à 150°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.

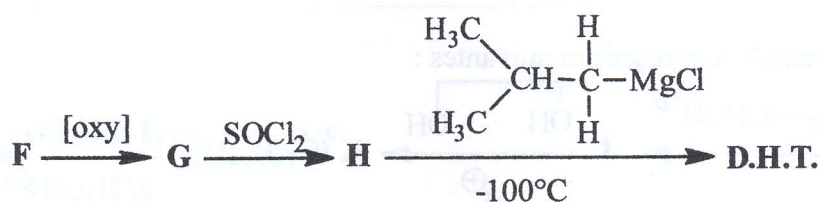
| |
|--|
| |
|--|

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

| |
|--|
| |
|--|

3^{ème} 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.

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

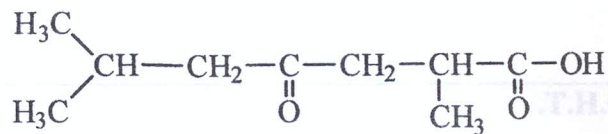
3-b) Détailler le mécanisme de l'étape : $\text{H} \longrightarrow \text{D.H.T.}$

| |
|--|
| |
|--|

Partie II : Chimie organique

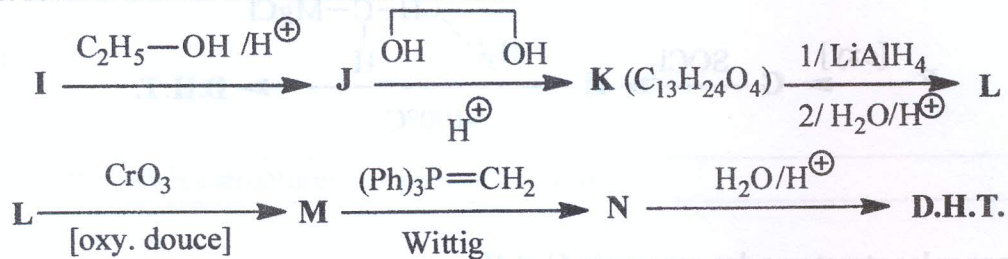
3-c) Donner le nom systématique de la D.H.T.

2^{ème} procédé : Celui-ci fait intervenir, dans une première étape, la synthèse du cétoacide suivant I :



I

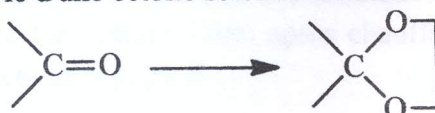
Ce composé est soumis ensuite aux réactions suivantes :



(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.

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

K

L

Partie II : Chimie organique

M

N

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.