

Préparation à l'oral 2025/2026 - Exemples de questions ouvertes

Q01. La chalcopryrite présente en abondance dans la petite mine d'or de La Gardette (Isère) sous la forme de grands cristaux complexes de 10 cm reste le principal minéral source de cuivre .
Il s'agit d'un sulfure mixte de fer et de cuivre de formule brute CuFe_xS_y .



- Une analyse massique *grossière* du minéral montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse, $\approx 1/3$, $< 1/3$, $> 1/3$ respectivement en Cu, Fe, S).
- La structure cristalline de la chalcopryrite peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} dans laquelle les actions métalliques de fer et de cuivre occupent uniquement une fraction des sites tétraédriques .
- Enfin deux hypothèses ont été formulées :
 - Hypothèse (A), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +III ;
 - Hypothèse (B), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +II.

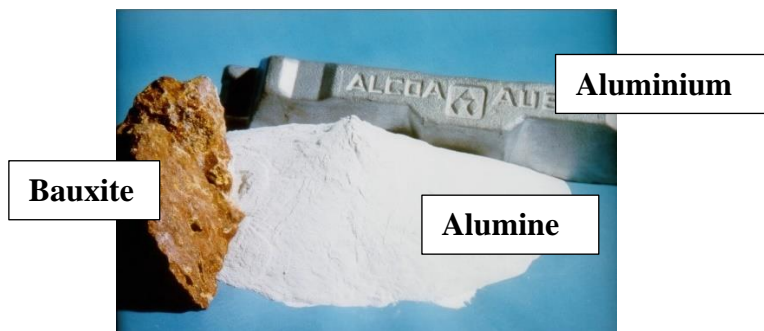
**Analyser l'ensemble des résultats structuraux proposés ci-dessus afin de déterminer la proportion des sites tétraédriques occupés par les cations métalliques dans la maille cristalline .
Déterminer pour chacune des hypothèses le nombre d'oxydation du cuivre et conclure .**

Données :

	Numéro atomique	Masse molaire (gmol^{-1})
Soufre	16	32,0
Fer	26	56,0
Cuivre	29	63,5

Q04. L'aluminium s'obtient industriellement à partir d'un minerai, la bauxite, composé principalement d'oxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ hydrate (40 à 60 %), et d'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, celui-ci lui étant à l'origine de sa couleur rouge .

L'obtention de l'aluminium s'effectue en deux étapes : d'abord l'extraction de l'alumine de la bauxite (procédé BAYER), puis une électrolyse en sel fondu. Quatre tonnes de bauxite sont nécessaires pour obtenir deux tonnes d'alumine, desquelles une tonne d'aluminium est extraite.



Pour la première étape (c'est-à-dire l'extraction de l'alumine à partir du minerai) le procédé de production industrielle a été mis au point en 1887 par le chimiste Karl-Josef BAYER, ; le principe du protocole est décrit ci-dessous :

Après broyage du minerai de bauxite, le dissoudre dans 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Filtrer sur papier filtre, puis ajouter au filtrat quelques gouttes d'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en contrôlant le pH : on observe la formation d'un précipité .

Ce précipité est placé dans des fours à 1000°C (étape de calcination) : une poudre blanche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ est ainsi obtenue.

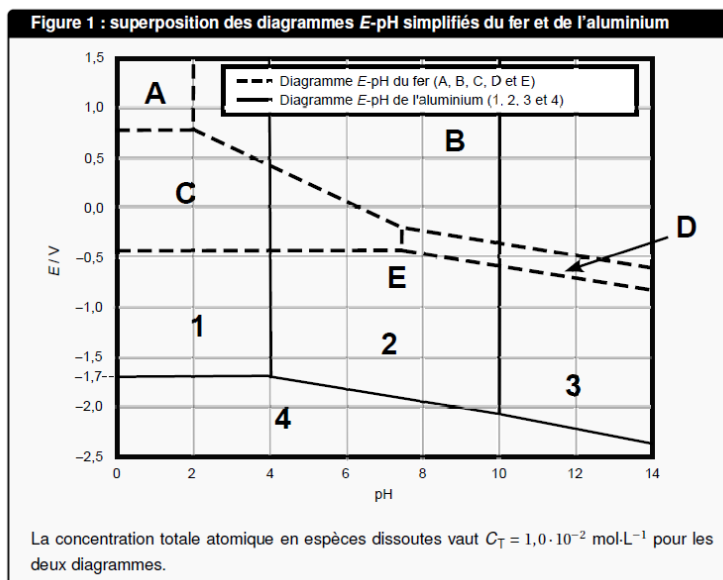
d'après le Bulletin de l'Union des Physiciens no 91 - Janvier 1997 Jean-Louis VIGNES, Thomas DI COSTANZO

Décrire les différentes transformations physico chimiques permettant effectivement d'isoler l'alumine ; justifier en particulier les conditions de pH mises en œuvre .
Des équations bilan sont attendues pour les réactions modélisant les différentes transformations .

Données : diagramme potentiel -pH pour le fer et le cuivre .

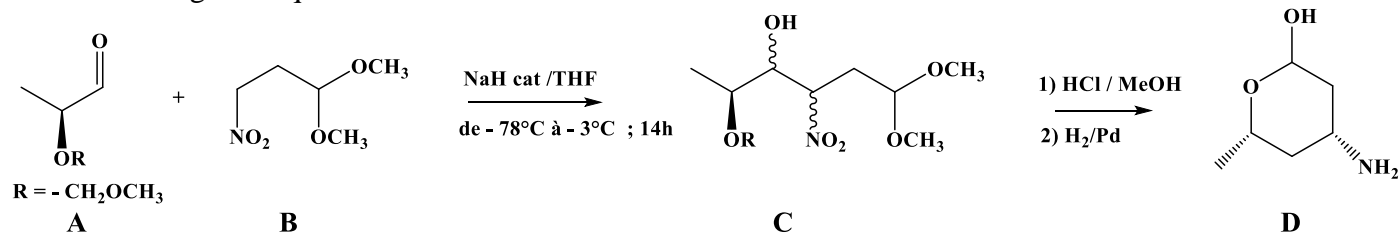
Les espèces prises en compte pour l'élément fer sont : $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$.

Les espèces prises en compte pour l'élément aluminium sont : $\text{Al}(\text{s})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$.



Préparation à l'oral 2025/2026

E1. On envisage la séquence réactionnelle suivante :



Commenter les conditions et proposer un mécanisme réactionnel lorsque c'est possible.

E2. Le chlore est l'élément halogène le plus commun. Il est présent à l'état naturel sous trois isotopes ³⁵Cl, ³⁶Cl et ³⁷Cl.

L'isotope ³⁶Cl est métastable avec une demi-vie de 308 000 ans ; il se désintègre principalement par désintégration β⁻ (émission d'un électron) à 98,1% mais aussi par désintégration ε (capture d'un électron) à 1,9%.

1. Indiquer la position des halogènes dans la classification périodique et en déduire le numéro atomique du chlore sachant qu'il se trouve sur la deuxième période.

2. Donner les équations de désintégrations nucléaires correspondantes à l'isotope ³⁶Cl.

3. L'étude des isotopes radioactifs apporte des informations concernant la durée du transit souterrain d'une eau c'est-à-dire l'âge de la nappe phréatique. Les ions chlorure Cl⁻ (aq) sont presque toujours présents dans les eaux minérales naturelles et ne sont que rarement impliqués dans les interactions eaux-rochers. **Dans les eaux de surface, le « chlore 36 » est renouvelé et la teneur en « chlore 36 » peut être supposée constante, ce qui n'est pas le cas dans les eaux souterraines des nappes phréatiques. Le « chlore 36 », est donc un traceur particulièrement adapté à l'étude des eaux souterraines anciennes.**

Pour dater des eaux plus récentes, on peut utiliser le « carbone 14 », de demi-vie $5,73 \times 10^3$ ans, présent dans les ions carbonate CO₃²⁻ (aq) dissous par exemple.

On considère un échantillon, de volume V donné, d'eau issue d'une nappe phréatique.

On note :

- N₀ le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » présents dans cet échantillon à l'instant de date t₀ = 0 s de la constitution de la nappe.

- N(t) le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » dans l'eau extraite aujourd'hui de cette nappe et donc non renouvelée en « chlore 36 ».

a. Exprimer la relation entre N(t), N₀ et t_{1/2}.

b. On admet que N₀ est égal au nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » présents dans un échantillon de même volume V d'eau de surface.

Déterminer l'âge d'une nappe phréatique dont l'eau non renouvelée ne contient plus que 38% du nombre de noyaux de « chlore 36 » trouvée dans les eaux de surface.

Pourquoi ne pas avoir utilisé le « carbone 14 » pour dater cette nappe phréatique ?

E3. L'éthylèneglycol est industriellement produit selon le procédé décrit dans le schéma ci-dessous .

Q1. Nommer les transformations chimiques mises en oeuvre dans les réacteurs A, B et C.

La transformation chimique mise en oeuvre dans le réacteur C consiste à transformer l'oxyde d'éthylène en éthylèneglycol. Elle s'effectue dans un réacteur alimenté par une solution aqueuse d'acide sulfurique et par une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène.

Les notations « EO » et « EG » symbolisent respectivement l'oxyde d'éthylène et l'éthylèneglycol,

Q2. Décrire succinctement le rôle et le mode d'action de la solution d'acide sulfurique introduite dans le réacteur C.

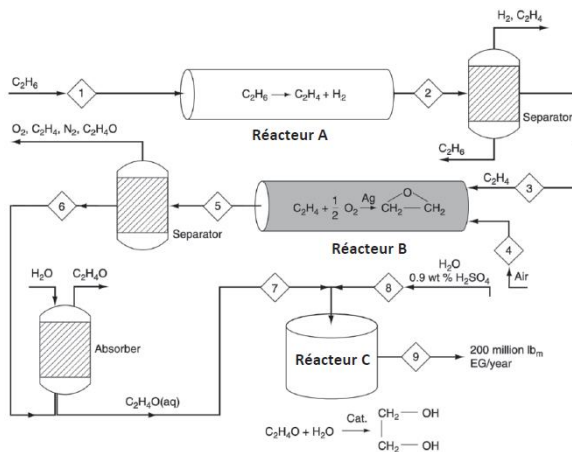


Schéma d'une unité de production industrielle d'éthylèneglycol

Pour déterminer la loi cinétique de la transformation mise en oeuvre dans le réacteur C, deux expériences sont réalisées en mélangeant à 55 °C, 100 mL d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène à 2 mol·L⁻¹ et 100 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,10 mol·L⁻¹ (l'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort). Les deux solutions sont préchauffées à la température de 55 °C avant d'être mélangées.

Dans ces conditions, la loi de vitesse postulée est de la forme $v = k_{app}[EO]$ avec $k_{app} = k [H^+]$.

Le but poursuivi à partir des 2 expériences est de valider l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 1 pour l'oxyde d'éthylène et de déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 55 °C.

Pour la première expérience la transformation est réalisée dans un bécher thermostaté à la température de 55 °C. Pour la deuxième expérience la transformation est réalisée dans un récipient non thermostaté.

Les résultats des mesures de la concentration en EG au cours du temps obtenus pour les deux expériences sont superposés dans la figure 10.

À cette température, la réaction modélisant cette transformation ($EO(aq) + H_2O(l) = EG(aq)$) est associée à une enthalpie standard de réaction $\Delta_rH^\circ = -25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à une énergie d'activation $E_a = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux valeurs seront considérées constantes lors de cette étude.

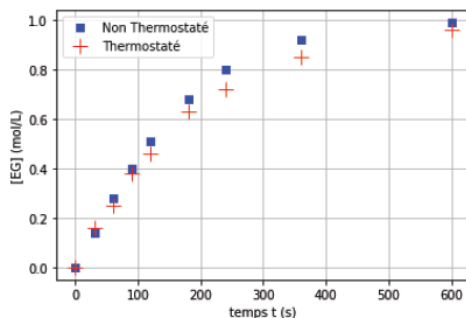


Figure 10 -Evolution de la concentration en éthylèneglycol au cours du temps

Les valeurs de la concentration [EG] au cours du temps pour l'expérience thermostatée sont consignées dans le tableau 2.

t (min)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	10
[EG] (mol.L ⁻¹)	0,00	0,16	0,25	0,38	0,46	0,63	0,72	0,85	0,96

Tableau 2 – Valeurs de la concentration en éthylèneglycol formé au cours du temps (bêcher thermostaté à 55 °C)

3. Montrer qu'une modélisation isotherme entraîne une évolution affine pour la fonction $\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right)$

Une régression linéaire conduite sur les résultats expérimentaux des deux expériences fournit les graphiques de la figure 11.

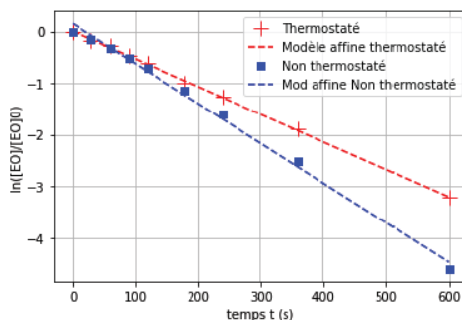


Figure 11 - Courbes $\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right) = f(t)$ et modélisation affine pour les deux expériences

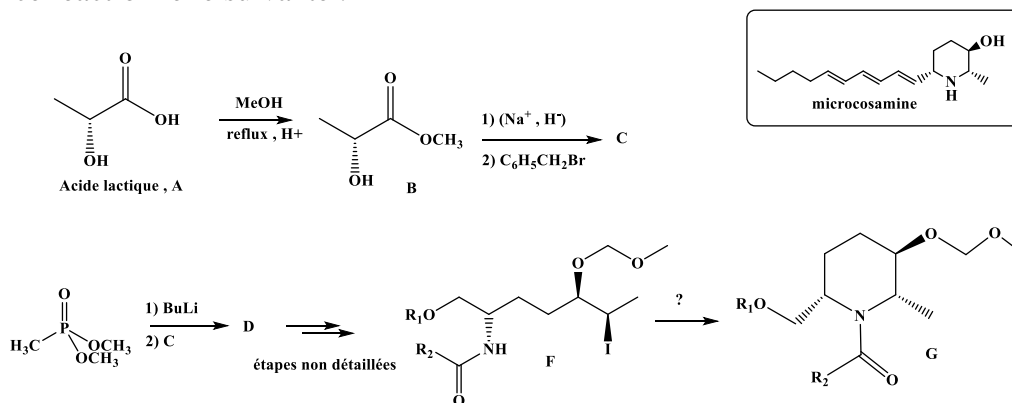
Q4. En exploitant les données du tableau 2, déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} pour la réaction d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène à 55 °C et l'exprimer avec les unités du système international. Critiquer l'utilisation d'un modèle affine pour exploiter les résultats des deux expériences.

Pour l'expérience non thermostatée, on envisage un modèle reposant sur une hypothèse d'adiabaticité afin de rendre compte des écarts entre les résultats expérimentaux et le modèle isotherme.

Q5. En condition adiabatique isobare, montrer que la température du système est reliée à l'avancement volumique x par la relation approchée : $T(x) \approx T_{55} - \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho C} x$

où ρ et C représentent respectivement la masse volumique et la capacité thermique massique du milieu réactionnel, toutes deux assimilées à celles de l'eau. Expliciter les hypothèses utilisées.

E4. L'acide lactique étant une molécule naturelle chirale facilement disponible, il est un point de départ pour de nombreuses synthèses organiques. On s'intéresse ici à quelques étapes de la synthèse de la **microcosamine**, un alcaloïde d'origine naturel possédant des propriétés biologiques et pharmacologiques intéressantes dont la synthèse totale a été réalisée pour la première fois par le groupe de Reddy (*Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 251) selon la séquence réactionnelle suivante :



Q1. Justifier la chiralité de l'acide lactique et proposer un protocole expérimental permettant de la vérifier .

*On s'intéresse aux caractéristiques de la réaction de formation du composé **B** à partir de l'acide lactique **A** . Le protocole expérimental utilisé est décrit dans le document 1 et quelques données thermodynamiques sont indiquées dans le document 2 .*

Document 1 : Protocole de la réaction de formation de **B** à partir de **A** .

A une solution d'acide (-)-lactique (2,79 g, 31,0 mmol) dans le méthanol (100 mL, 2,47 mol) est ajouté de l'acide sulfurique H₂SO₄ (0,17 mL, 3,1 mmol). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 h. Après refroidissement l'excès de méthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu est dissous dans de l'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ puis séchée sur sulfate de magnésium MgSO₄ anhydre. Après filtration et concentration sous pression réduite, le lactate de méthyle est obtenu sous forme d'une huile incolore (3,21 g, 30,8 mmol, rendement > 99 %).

Document 2 : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de la réaction à 298 K	- 1,86 kJmol ⁻¹
Enthalpie libre standard de la réaction à 298 K	- 3,45 kJmol ⁻¹

Q2. Sachant que la plupart des réactions ont des enthalpies standard de réaction de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol⁻¹ (en valeur absolue), commenter la valeur d'enthalpie standard de réaction pour la réaction étudiée et ses conséquences . Expliquer en quoi le chauffage à reflux permet de favoriser la formation du composé **B**.

Q3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 25 °C . En déduire le rendement en lactate d'éthyle dans les deux cas suivant :

1^{er} cas : réactifs (acide lactique et méthanol) introduits en proportions stoechiométriques.

2^{ème} cas : réactifs introduits dans les proportions décrites dans le document 1 .

Q4. Donner la formule du composé **C** et préciser la nature des réactions à l'origine de sa formation .

Q5. Les hydrogènes portés par le groupement méthyle liés à l'atome de phosphore du composé **D** ont un caractère acide (pK_a ≈ 25). Justifier cette relative acidité et proposer un mécanisme réaction pour la formation du composé **E** à partir des composés **C** et **D** .

Q6. L'étape-clé de la synthèse est la réaction de cyclisation du composé iodé **F** pour conduire au composé **G** qui possède le cycle de la microcosamine. Proposer des conditions opératoires permettant d'optimiser cette étape en tenant compte de la stéréochimie .

Indiquer les produits formés lors de l'hydrolyse en milieu acide du composé **G** .

Les groupes R1 et R2 sont des groupes protecteurs dont la structure n'est pas détaillée.