

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

QO1. La chalcopirite 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 minerais 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 minerais 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 chalcopirite 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 (g mol^{-1})
Soufre	16	32,0
Fer	26	56,0
Cuivre	29	63,5

S'appropriier - Analyser

↳ Rappel des connaissances sur une structure cfc , caractéristiques d'une maille : nombre d'ions S^{2-} par maille , localisation et nombre de sites tétraédriques .

↳ La réponse à la question « proportion des sites occupés nécessite de connaître les valeurs de x et y . La seule information fournie exploitable est celle de l'analyse massique .

Bien comprendre ce que représente une proportion en masse pour un élément , cette grandeur est définie par $w_E = \frac{m_E}{m_{totale}}$ où m_E est la masse de l'élément E présente dans un échantillon de masse totale m_{totale}

Si on prend comme échantillon la mole et pour formule CuFe_xS_y

$$w_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{M} \quad w_{Fe} = \frac{x M_{Fe}}{M} \quad \text{et} \quad w_S = \frac{y M_S}{M}$$

↳ Pour le nombre d'oxydation du cuivre , il suffit de revenir à l'électroneutralité qui peut s'exprimer selon $\text{do}(\text{Cu}) - 2y + x \text{do}(\text{Fe}) = 0$

Réaliser

- Exploitation de l'analyse massique

Pour déterminer les valeurs de x , y , il suffit d'exprimer la fraction massique en élément fer et soufre en se ramenant à une mole :

On note M la masse molaire de la chalcopryrite : $M = 63,5 + 56x + 32y$

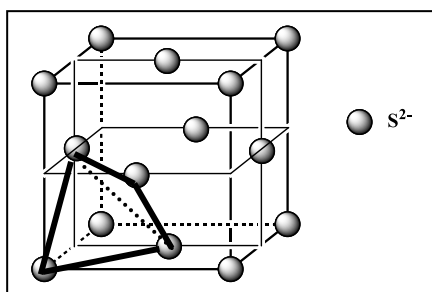
Elément	Cu	Fe	S
Expression de w	$\frac{63,5}{M}$	$\frac{56x}{M}$	$\frac{32y}{M}$
Valeur approchée de w	$\approx 1/3$	$< 1/3$	$> 1/3$

On en déduit :

$$M \approx 3 \cdot 63,5 = 190,5, \quad \frac{56x}{M} < \frac{1}{3} \quad \text{soit } x < \frac{M}{3 \cdot 56} \quad \text{soit } x < 1,13 \quad \text{et de même } y > 1,98$$

En considérant des **entiers** les plus proches : $x = 1$ et $y = 2$ **formule de la chalcopryrite : Cu Fe S₂**

- Représentation de la maille



Les sites tétraédriques sont inscrits dans les cubes intérieurs à la maille principale d'arête $a/2$. On en compte **8 par maille**.

Or dans une maille cfc on compte

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = \mathbf{4 \text{ ions sulfure}}$$

2 sites tétraédriques pour un ion sulfure

En se référant à la formule CuFeS_2 , dans une maille on doit compter 2 ions du fer et 2 ions du cuivre, ce qui correspond à une occupation de $2/8 = 1/4$ des sites tétraédriques

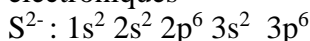
Proportion des sites tétraédriques occupés par Fe : 25 %
Proportion des sites tétraédriques occupés par Cu : 25 %

- Le respect de l'électroneutralité pour le solide conduit aux relations suivantes ; do désignant le nombre d'oxydation du cuivre

Hypothèse A : $2 \cdot (-2) + 3 + do = 0$ soit $do = +1$: ion cuivreux Cu^+

Hypothèse B : $2 \cdot (-2) + 2 + do = 0$ soit $do = +2$: ion cuivrique Cu^{2+}

- pour choisir entre les 2 hypothèses, s'interroger sur la stabilité des ions, on utilise les configurations électroniques



Cu^+ est l'ion le plus stable : toutes les sous couches sont totalement remplies



Fe^{3+} est l'ion le plus stable : sous couche d à moitié remplie

Conclusion : l'hypothèse A est celle conduisant à la stabilité maximale pour les ions

Questions supplémentaires

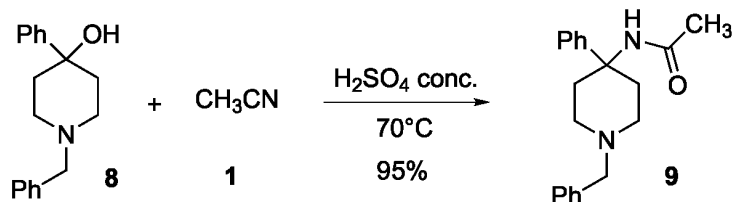
Méthode de détermination d'une structure cristalline

Définition d'un solide cristallisé, d'une maille, d'un site interstitiel, nature des autres sites possibles

Questions autour des structures électroniques, des métaux de transition, de la position des éléments fer et cuivre dans la classification périodique.

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

QO2 . La réaction de Ritter permet de transformer un alcool en amide. Pour cela, l'alcool est traité par un nitrile en milieu acide fort. Ainsi, par exemple, l'alcool **8** mis en solution dans l'acétonitrile **1** (CH_3CN) en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré conduit, après quelques heures à 70°C , à l'amide **9** avec un excellent rendement.



Interpréter ces résultats : proposer un mécanisme pour cette transformation et préciser les propriétés chimiques mises en jeu pour l'acétonitrile .

Indication : lorsque l'alcool **8** est chauffé en présence d'acide sulfurique, un intermédiaire réactionnel chargé est formé.

S'appropriier - Analyser

↳ Analyse des modifications structurales lors du passage du réactif au produit

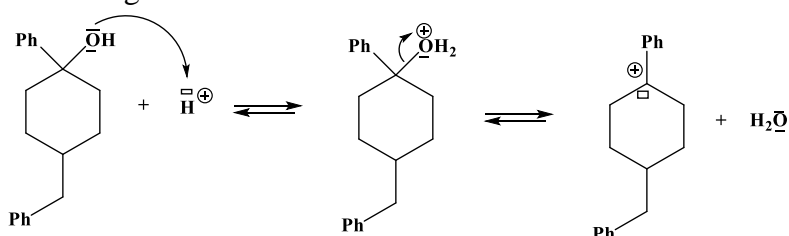
- Perte d'un groupe « OH » : nécessité de le transformer en bon groupe partant , la méthode la plus classique consiste à le protoner .
- Création d'une liaison C – N , c'est à ce niveau qu'intervient l'acétonitrile .
N plutôt site nucléophile aussi l'atome de carbone doit être plutôt à caractère électrophile .

↳ Analyse des conditions opératoires : milieu acide et température élevée : conditions classiques d'une déshydratation d'alcool via la formation d'un carbocation après protonation .

Le carbocation constitue un intermédiaire réactionnel chargé , ce qui est en accord avec l'indication et par ailleurs le carbone porteur de la lacune est bien électrophile ...

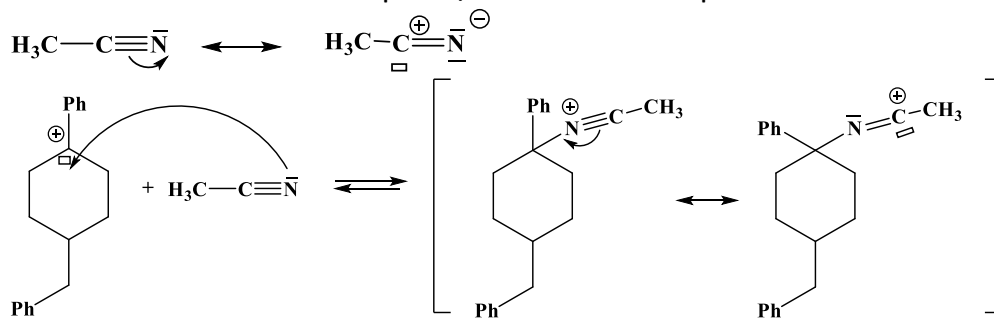
Réaliser

- Chauffage en milieu acide :

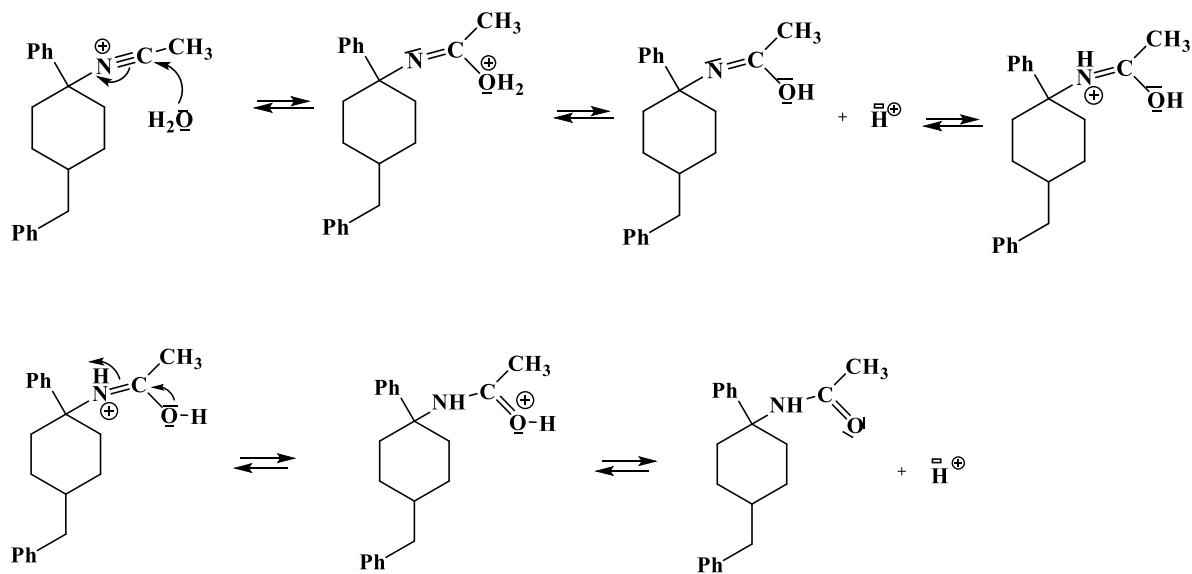


☞ *Discuter de la stabilité du carbocation*

- Introduire l'azote nucléophile / addition nucléophile sur le carbocation



- Introduire l'oxygène : addition nucléophile d'eau



Questions supplémentaires

Postulat de Hammond : Enoncé et application

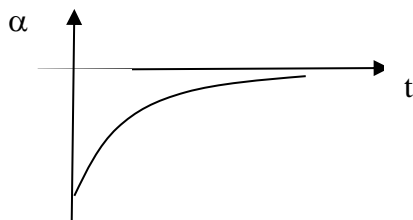
Autres exemples de nucléophile azoté ; l'amide formée est-elle un nucléophile azoté ?

Peut-on parler de catalyse acide ?

Sous produits possibles ?

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

Q03 . Le pouvoir rotatoire du (-) 1-chloro 1-phényléthane en présence de pentachlorure d'antimoine (SbCl_5) évolue au cours du temps selon le graphe donné ci-dessous :



Commenter l'allure de cette courbe , proposer une interprétation .

Proposer une modélisation de la transformation observée et indiquer comment à partir de ce graphe sa constante cinétique peut être déterminée .

S'appropriier - Analyser

L Analyse de la courbe

▪ $\alpha (t=0) < 0$ en accord avec le caractère lévogyre du (-) 1-chloro 1-phényléthane : on peut considérer qu'initialement il est présent sous forme énantiomériquement pure .

▪ L'augmentation du pouvoir rotatoire peut être interprétée par une **conversion du (-) 1-chloro 1-phényléthane en son énantiomère qui a un pouvoir rotatoire positif** .

A un instant t : $\alpha = \alpha_{\text{levogyre}} + \alpha_{\text{dextrogyre}}$

Introduction de la loi de Biot $\alpha = [\alpha_{\text{levogyre}}] \ell C_l + [\alpha_{\text{dextrogyre}}] \ell C_d$

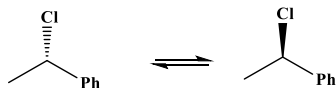
$$\alpha = [\alpha_{\text{levogyre}}] \ell (C_l - C_d) = [\alpha_{\text{levogyre}}] \ell (C_0 - C_d - C_d) = [\alpha_{\text{levogyre}}] \ell (C_0 - 2 C_d)$$

$$\alpha = \alpha_0 - 2[\alpha_{\text{levogyre}}] \ell C_d > \alpha_0$$

▪ La valeur nulle finale montre qu'il y a eu **racémisation** : $C_d \text{ finale} = C_l \text{ finale}$

Réaliser, Interpréter

▪ Racémisation :



Attention : il n'y a pas de lien entre signe du pouvoir rotatoire et descripteurs stéréochimique : il faudra le préciser et dire que pour la simplification des représentations , on suppose que l'isomère lévogyre de départ est choisi tel qu'il est représenté arbitrairement .

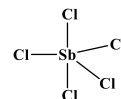
Structure du SbCl_5

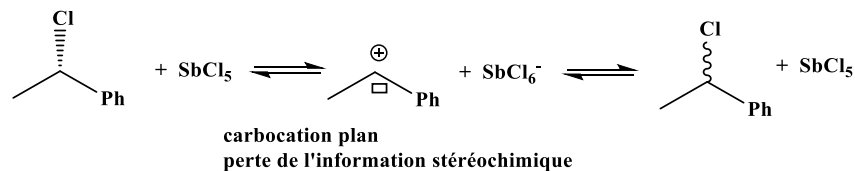
Structure du SbCl_5

Sb , $Z = 51$, situé dans la 15^{ème} colonne comme l'azote , structure de la couche de valence $5s^2 5p^3$

Cl plus électronégatif que Sb : caractère électrophile pour l'antimoine .

Structure de Lewis

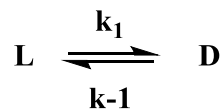


Mécanisme :

Commentaires sur la stabilité du carbocation , écriture de formes mésomères

▪ Aspect cinétique :

Modélisation : 1 réaction inversable avec étape directe et inverse associées à priori chacune à une constante de vitesse k



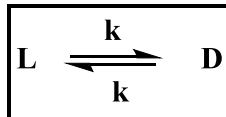
On a alors $\frac{d[L]}{dt} = -k_1[L] + k_{-1}[D]$

Au bout d'un temps infini , on peut considérer que l'équilibre est atteint , ce qui conduit à

$$0 = -k_1[L]_{\infty} + k_{-1}[D]_{\infty} \text{ soit } \frac{[L]_{\infty}}{[D]_{\infty}} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

Mais au bout d'un temps infini le graphe a permis de conclure que $\frac{[L]_{\infty}}{[D]_{\infty}} = 1$

Ainsi , la constante de vitesse est identique pour la réaction directe et inverse . On considère donc le modèle :



Expression du pouvoir rotatoire en fonction du temps

En introduisant l'avancement volumique de la réaction , conformément à ce qui précède, on obtient

$$\alpha_0 = [\alpha_{\text{levogyre}}] \ell C_0$$

$$\alpha = \alpha_0 - 2[\alpha_{\text{levogyre}}] \ell x \quad \text{ou} \quad \alpha = \alpha_0 - 2\alpha_0 \frac{x}{C_0} \quad \frac{x}{C_0} = \frac{-\alpha + \alpha_0}{2\alpha_0}$$

Or d'après le modèle proposé : $\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x) - kx = kC_0 - 2kx$ ou $\frac{dx}{dt} + 2kx = kC_0$

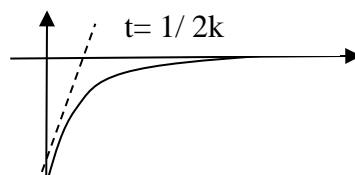
D'où $\frac{d\alpha}{dt} = -2\frac{\alpha_0}{C_0} \frac{dx}{dt} = -2\frac{\alpha_0}{C_0} (kC_0 - 2kx) = 2k\alpha_0 - 4k\frac{\alpha_0}{C_0} \frac{-\alpha + \alpha_0}{2\alpha_0}$

La résolution conduit à $x = \frac{C_0}{2} (1 - e^{-2kt})$ et $\alpha = \alpha_0 - 2\alpha_0 \frac{1}{2} (1 - e^{-2kt})$ $\alpha = \alpha_0 e^{-2kt}$

(On peut aussi déterminer directement l'équation différentielle vérifiée par α :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -2\frac{\alpha_0}{C_0} \frac{dx}{dt} = -2\frac{\alpha_0}{C_0} (kC_0 - 2kx) = -2\frac{\alpha_0}{C_0} (kC_0 - 2kC_0 \frac{-\alpha + \alpha_0}{2\alpha_0}) \\ &= -2\frac{\alpha_0}{C_0} (kC_0 - kC_0 + kC_0 \frac{\alpha}{\alpha_0}) \\ &\quad \frac{d\alpha}{dt} = -2k\alpha \end{aligned}$$

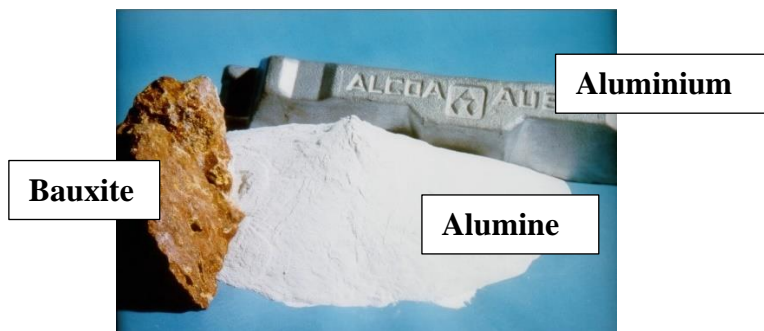
Conclusion : détermination de k :



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

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.

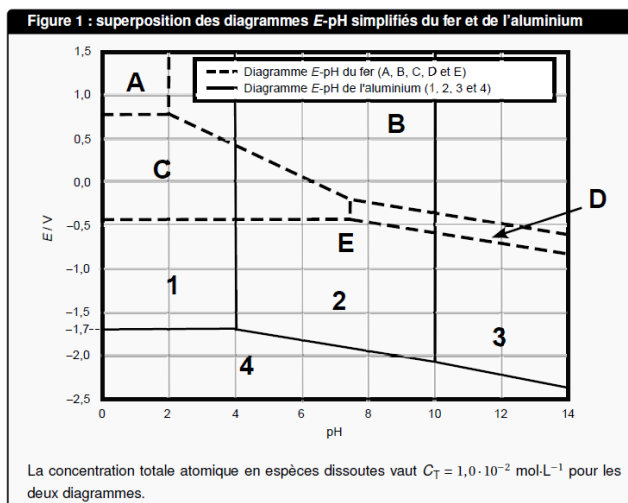
d'après le Bulletin de l'Union des Physiciens no 91 - Janvier 1997 Jean-Louis VIGNES, Thomas DI COSTANZO

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 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$.



S'appropriier - Analyser

↳ S'interroger sur le principe, l'intérêt de l'étape de dissolution du minerai en phase aqueuse : cette étape permet d'entraîner en solution aqueuse les éléments métalliques sans qu'il y ait modification de degré d'oxydation : la solution obtenue contient Al (+III) et Fe (+III)

↳ La question suivante est relative à la forme sous laquelle se trouvent Al(III) et Fe(III) : il faut attribuer les espèces aux domaines des diagrammes E-pH :

Pour le fer : A : Fe^{3+} B : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ C : Fe^{2+} D : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ E : Fe
 Pour l'aluminium : 1 : Al^{3+} 2 : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 3 : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 4 : Al

, l'intérêt de l'étape de dissolution du minerai en phase aqueuse : cette étape permet d'entraîner en solution aqueuse les éléments métalliques sans qu'il y ait modification de degré d'oxydation : la solution obtenue contient Al (+III) et Fe (+III)

A ce niveau, on comprend l'importance du pH de la solution

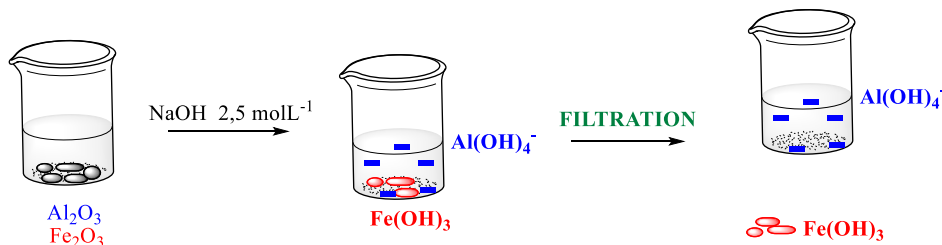
↳ Séparer deux solides n'est pas facile : si on veut séparer l'aluminium et le fer, il serait judicieux qu'ils soient dans des états physiques différents .

L'étape de filtration suppose qu'il y a un solide

↳ Réfléchir à la nature chimique de la calcination : le précipité dont est issu l'alumine doit contenir l'élément aluminium et en se basant sur le diagramme E-pH, le seul solide à base d'aluminium (différent de Al!) est $\text{Al}(\text{OH})_3$

Réaliser

↳ Solution de soude très concentrée, dans le cadre des calculs usuels des solutions aqueuses
 $\text{pH} = 14 + \log C = 14,4$ commenter cette valeur, non acceptable dans le cadre usuel
 Néanmoins, on peut considérer que la solution est très basique, $\text{pH} > 10$
 Alors



Contrôle du pH nécessaire : il faut $\text{pH} > 10$ pour éviter d'avoir l'aluminium sous forme solide
 A ce niveau les deux éléments métalliques sont séparés : reste à reformer Al_2O_3

↳ Acidification : $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Contrôle du pH nécessaire : il ne faut pas atteindre un pH trop faible sinon on obtiendrait Al^{3+} et non $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, en se basant sur le diagramme, il faut que le pH reste supérieur à 4 .

Nouvelle filtration : on isole $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

↳ Calcination $2 \text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Questions supplémentaires

Domaines de passivation et de corrosion de Fe, Al

Retrouver la valeur de β ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) à partir du diagramme / Expression de la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction du pH

Mesure d'un potentiel