

**REPUBLIQUE TUNISIENNE MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA  
FORMATION**

**Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire**

2ème EPREUVE SESSION DE Novembre 2001

**EPREUVE :**  
CHIMIE

- 1-1-8. Donner le diagramme des orbitales moléculaires de  $F_2$ .  
1-1-9. Sous la pression atmosphérique et à la température ambiante,  $Cl_2$  est gazeux alors que  $I_2$  est solide. Justifier cette observation.

### I-2. ACIDE –BASE(13 POINTS)

- 1-2 -1. Définir un acide selon Brönsted.  
1-2 -2. Quand peut-on considérer qu'un acide est fort ?  
1-2 -3. Comparer la force des quatre acides suivants : HF, HCl, HBr et HI.  
1-2 -4. Énoncer et justifier la loi de dilution d'Ostwald.  
1-2 -5. Dans un litre d'eau, on introduit 0,01 mole de fluorure de baryum  $Ba F_2$ . Quelle sera la quantité de solide dissous ?  
Données : Pour  $Ba F_2$ ,  $pK_s = 6$  et pour  $HF / F^-$ ,  $pK_a = 3$ .  
1-2 -6. Quelle quantité d'acide fort faut-il ajouter à la solution précédente pour dissoudre complètement ce précipité ? quel est le pH à la dissolution totale ?  
1-2 -7. Citer une application dans le domaine pharmaceutique des fluorures.

### I-3. CRISTALLOCHIMIE (15 POINTS)

L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées .

- 1-3 -1. Décrire brièvement cette structure.  
1-3 -2. Calculer le paramètre  $a$  de la maille sachant que la masse volumique de l'aluminium est de  $2700 \text{ kg.m}^{-3}$ .  
1-3-3. En déduire la valeur du rayon atomique de cet élément.  
1-3 -4. Comparer les valeurs des rayons atomique et ionique . Expliquer la différence.  
1-3 -5. Dans la structure de l'alumine  $Al_2 O_3$ , les ions oxydes occupent un réseau CFC et les ions  $Al^{3+}$  se positionnent dans les  $2/3$  des sites octaédriques du réseau précédent .  
1-3 -5-a. Représenter la maille de cette structure et déterminer le nombre d'unités formulaires par maille .  
1-3 -1-b. Déterminer la coordinence de chacun des ions dans cette structure.  
1-3 -6. Calculer la masse volumique de l'alumine.

On donne : - Pour l'aluminium,  $M = 27 \text{ g.mol}^{-1}$  et le rayon de  $Al^{3+}$  est de 56 pm.  
- Pour l'oxygène,  $M = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  et le rayon de  $O^{2-}$  est de 140 pm.

### I-4. DIAGRAMME E-pH(12 POINTS)

On se propose de déterminer le diagramme potentiel-pH de l'aluminium pour une concentration totale en élément égale à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et en tenant compte des espèces  $Al$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_3$  et  $Al(OH)_4^-$ .

- 1-4 -1. Écrire les équations des réactions acido-basiques pouvant théoriquement se produire entre les différentes espèces.  
1-4-2. Déterminer en fonction du pH les domaines d'existence ou de prédominance des espèces contenant l'aluminium au degré d'oxydation III.  
1-4-3. Déterminer dans les domaines définis précédemment l'équation des différents segments  $E = f(\text{pH})$  pour les différents couples  $Al(III) / Al(0)$ .  
1-4-4. Tracer alors le diagramme E-pH de l'aluminium.  
1-4-5. Situer dans le diagramme tracé la zone de stabilité de l'eau et conclure.  
On donne : Pour  $Al^{3+} / Al$ ,  $E^0 = -1,66 \text{ V}$  ; pour  $O_2 / H_2O$   $E^0 = 1,20 \text{ V}$  ; pour  $H^+ / H_2$   $E^0 = 0,00 \text{ V}$ .  
Le produit de solubilité  $K_s$  de  $Al(OH)_3$  est tel que  $pK_s = 32$ .  
La constante de formation du complexe  $Al(OH)_4^-$  est  $\beta$  avec  $\log \beta = 33$ .  
On prendra  $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$ .

**PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE**

**(45 POINTS)**

**II-1. CATALYSE ET SYNTHÈSE INDUSTRIELLE**

**(10 POINTS)**

L'alumine peut être utilisée dans la synthèse de l'éthène à partir de l'éthanol.

II-1 -1. Donner l'équation de cette réaction.

II-1 -2. Quel est le rôle de l'alumine dans cette synthèse ?

II-1 -3. L'éthanol peut aussi donner un aldéhyde et ensuite un acide carboxylique.

II-1 -3-a. Décrire brièvement cette synthèse.

II-1 -3-b. Donner les formules de l'aldéhyde et de l'acide carboxylique.

II-1 -3-c. Décrire les tests caractéristiques des aldéhydes et des cétones.

II-1 -4. Donner les principales propriétés d'un catalyseur et montrer que l'alumine est un catalyseur sélectif.

II-1 -5. Citer la technique industrielle la plus utilisée pour la fabrication de l'éthène et donner son principe.

II-1 -6. Quels sont les principaux domaines d'application de l'éthène ?

**II-2 SYNTHÈSE D'UN MÉDICAMENT**

**(25 POINTS)**

L'ibuprofène  $C_{13}H_{18}O_2$  est un antalgique, un antipyrétique et un anti-inflammatoire.

Ce médicament est obtenu par la suite des réactions suivantes :

- L'action du benzène sur le chlorure de l'acide 2-méthylpropanoïque en présence de  $AlCl_3$  donne le produit A.
- En présence de zinc amalgamé et d'une solution d'acide chlorhydrique, le produit A donne le produit B de formule brute  $C_{10}H_{14}$ .
- En présence de chlorure d'éthanoyle et de  $AlCl_3$ , le produit B donne deux composés C et C'.
- C (isomère majoritaire) réagit sur HCN pour donner D de formule  $C_{13}H_{17}NO$ .
- D, en présence d'eau et en milieu acide, donne E.
- E donne par hydrogénation catalytique l'ibuprofène.

II-2-1. Définir les termes soulignés.

II-2-2. Donner le mécanisme d'obtention de A.

II-2-3. Donner les formules développées de A, B, C, D et E.

II-2-4. Détailler le mécanisme d'hydrolyse basique des nitriles.

II-2-5. Détailler le mécanisme d'obtention de C et de C'. Justifier l'orientation de la réaction.

II-2-6. Quel est le nom systématique de l'ibuprofène (Nomenclature internationale) ?

**II-3. ADDITION DU DIBROME SUR UN ALCÈNE**

**(10 POINTS)**

II-3-1. Donner le mécanisme de l'addition du dibrome sur un alcène.

II-3-2. Quels sont les produits de la réaction du dibrome sur les deux configurations Z et E du 4,4-diméthyl pent-2-ène ?

II-3-3. Dans un solvant polaire et dispersant la première étape du mécanisme est cinétiquement limitante.

II-3-3-a. Expliquer pourquoi ?

II-3-3-b. Donner dans ce cas le profil énergétique de la réaction.

II-3-3-c. Quel est alors l'ordre global de la réaction ?