

OLYMPIADES DE LA CHIMIE
Concours Régional
Bordeaux - Bayonne - Pau
27 Janvier 2016
2 heures
CHIMIE ET ENERGIE



CONSIGNES DE TRAVAIL

- **Le sujet comporte 59 questions pour un total de 102 points (mais on peut dire sur 100)**
- La calculatrice est autorisée ;

Les données suivantes vous seront utiles :

Quelques masses molaires atomiques en grammes par mole, :

Hydrogène, H, 1,0 ; Carbone, C, 12,0 ; Azote, N, 14,0 ; Oxygène, O, 16,0 ; Sodium, Na, 23 ; Soufre, S, 32 ; Nickel Ni ou Cobalt Co, environ 59 ; anion hydroxyde, HO⁻, 17 ; anion nitrate, NO₃⁻, 60 ; molécule d'eau, H₂O, 18.

Histoire de se mettre en confiance avec la pile Daniell

Rien de plus banal que l'étude de cette pile Daniell. C'est, ici, l'occasion de faire le point avec vos connaissances de base.

Les potentiels standards des couples mis en jeu sont les suivants :

- Couple Cu²⁺/Cu : 0,34 V ;
- Couple Zn²⁺/Zn : -0,76 V ;

1) **(1 point)** Définir ce qu'est un réducteur.

« donneur d'électron » ou toute autre formulation cohérente en tout ou rien.

2) **(2 points)** Écrire les deux demi-équations des couples concernés puis l'équation d'oxydoréduction mise en jeu ;

1 pt chaque ½ équation :



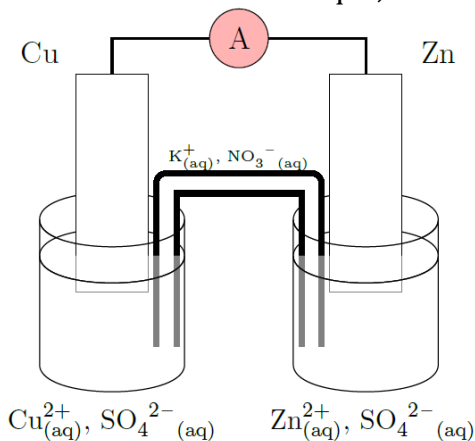
3) **(2 points)** Dans quel bécher y a-t-il oxydation ? Et celui où il y a réduction ? Et, par là même, dire quel métal représente la cathode et l'anode.

Réduction dans bécher « cuivre », oxydation dans bécher « zinc » : 1 pt

Cathode : électrode sur laquelle se réalise la réduction

Anode : oxydation (1pt)

4) **(2 points)** Sur le schéma et proprement indiquez clairement le sens conventionnel du courant électrique, le sens de circulation des électrons ainsi que celui des ions.



0.5 pt en moins par erreur ou oubli.

0 à partir de trois erreurs ou oublis.

I de l'électrode de Cu à celle de Zn par le fil (électrons en sens opposés, de droite à gauche)

Ions positifs dans le même sens que I (de droite à gauche dans les électrolytes-ne pas oublier le pont salin), ions négatifs dans le même sens que les électrons (l'inverse...)

5) **(1 point)** Si l'on doit mesurer la tension entre les bornes métalliques, quelle valeur sommes-nous en droit d'attendre (les concentrations effectives en ions est de 1,0 mol/L) ? **1,10 V en tout ou rien mais sans être regardant sur le nombre de chiffres significatifs.**

6) **(1 point)** Quel est le rôle du pont salin ?
Permet de « fermer le circuit », « relier électriquement les deux demi-piles, compartiments », etc. (toute formulation cohérente acceptée) : 0,5 pt
Evite le mélange direct entre réactifs : 0,5 pt

7) Si l'on remplaçait le pont salin par un fil de cuivre :
a) **(1 point)** Mesurerait-t-on toujours une différence de potentiel ?

Non, car les liens nécessaires au fonctionnement n'existent plus (les ions qui seraient susceptibles d'arriver sur ce fil de cuivre ne vont pas donner lieu à une transformation permettant de produire des électrons).

Je propose 0,5 pt pour la réponse « non » et 0,5 pt pour une justification acceptable...

b) **(1 point)** D'après vous, que va-t-il se passer ?

Peut-on envisager une transformation chimique directe dans un des compartiments : Cu attaqué par Zn^{2+} ? C'est justement celle qui ne se réalise pas spontanément d'après les valeurs de potentiels. Donc il ne se passe rien. (on espère ne pas tomber sur la réponse Cu^{2+} réagit avec Cu... qui du coup peut être acceptée...)

Piles au plomb puis au lithium

1) **(1 point)** En quelle année ont été mises au point les premières piles au lithium ?

1970

2) Lors de la charge d'un accumulateur au plomb $Pb|PbSO_4||H_2SO_{4(aq)}||PbSO_4|PbO_2$, il se produit une dismutation.

a) **(1 point)** Donnez la définition d'une dismutation.

Réaction au cours de laquelle une espèce chimique qui est à la fois Ox1, l'oxydant d'un couple Ox1/Réd1 et Réd 2, le réducteur d'un couple Ox2/réd2 réagit avec elle-même pour donner Ox2 et Réd 1. (ou toute formulation raisonnable)

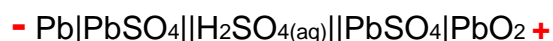
b) **(1 point)** Écrire l'équation de dismutation caractérisant le fonctionnement de l'accumulateur en charge (on pourra passer par l'écriture de demi-équations).



Des écritures de réaction ou de demi réaction avec Pb^{2+} au lieu de $PbSO_4$ ne doivent pas être acceptées.

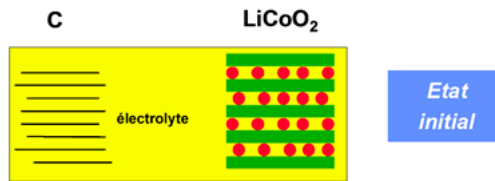
Par contre l'utilisation des formules H_2SO_4 ou SO_4^{2-} et $2 H^+$ peut être acceptée indifféremment.

c) **(1 point)** Lorsque l'accumulateur se décharge, la réaction inverse de la dismutation se produit spontanément. En déduire la polarité de l'accumulateur (indiquez-là ci-dessous).



Accumulateurs lithium-ion

Le schéma ci-dessous présente l'état initial d'une batterie lithium-ion.

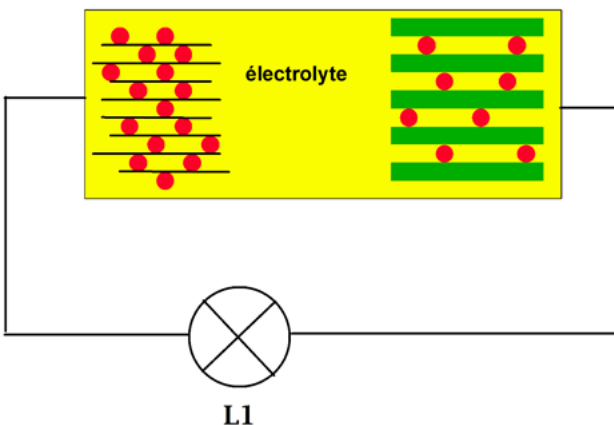


À gauche : le pôle en graphite, c'est-à-dire constitué d'atomes de carbone. À droite : les barres horizontales représentent le composé LiCoO_2 et les cercles entre ces barres des ions Li^+ . Au milieu l'électrolyte dans lequel peut circuler l'ion Li^+ .

- 1) **(1 point)** Lorsque l'on charge cette batterie, on réalise une réduction sur l'électrode de graphite modélisée par la demi-équation $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}$: . Proposer une demi-équation modélisant l'oxydation qui se produit simultanément au niveau de l'autre électrode.



- 2) La batterie chargée est connectée aux bornes d'une lampe L1. Le courant circule, la batterie se décharge.
- a) **(1 point)** Indiquer sur le schéma les sens de circulation du courant, des électrons et des ions Li^+ .



C'est la décharge, donc il y a maintenant oxydation à gauche (électrode de graphite), des électrons quittent cette électrode. Le courant circule de droite à gauche dans la lampe. Les ions Li^+ circulent de gauche à droite dans l'électrolyte.

- b) **(1 point)** Écrire l'équation globale de la réaction de décharge.



Vous vous souvenez de votre confection d'une batterie à l'hydroxyde de nickel ?

1) **(1 point)** Écrire l'équation de dissolution dans l'eau du nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$.
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$
Tout ou rien, indices « (s) » et « (aq) » exigés.

2) L'hydroxyde de nickel et cobalt consiste en l'association d'ions hydroxyde, d'ions du nickel issus d'une solution de nitrate de nickel et d'ions $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$. La formule de l'hydroxyde est : $(\text{Co}_x \text{Ni}_y (\text{OH})_{2,0,3+} (\text{CO}_3^{2-})_{0,15})$ avec $x + y = 1$

a) **(1 point)** Expliquer pourquoi il est obligatoire que la structure $\text{Co}_x \text{Ni}_y (\text{OH})_{2,0,3+}$ porte une charge positive (d'où l'association avec des anions carbonate afin de disposer d'un composé solide électriquement neutre) ?

La charge de deux ions hydroxyde est 2-, la charge de x ions Co^{3+} et y ions Ni^{2+} est obligatoirement supérieure à 2+ si $y + x = 1$ ($2x + 2y = 2$ donc $3x + 2y > 2$)

b) **(2 points)** Déterminer x et y.

D'après la formule on peut poser : $3x + 2y = 2,3$.

On a aussi $x + y = 1$

Solution du système : $x = 0,3$ et $y = 0,7$

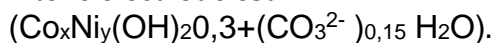
3) **(1 point)** Lorsque l'on charge une batterie « Ni//Cd », il se produit sur l'électrode d'hydroxyde de nickel la réaction suivante :



Cette électrode constituera-t-elle le pôle positif ou négatif de la batterie ? (justifier)

Quand on la charge, on y réalise l'oxydation (1). Lors de la décharge il s'y réalisera une réduction, des électrons vont arriver sur cette électrode : pôle +.

4) **(1 point)** La formule complète de l'hydroxyde de nickel/cobalt présent dans une telle électrode est :



Les pourcentages massiques de métaux présents dans l'hydroxyde sont : 34,4 % pour Ni et 14,8 % pour Co. Retrouver les valeurs de x et y demandées précédemment.

Masse totale : $(x+y) \times 59 + 2 \times 17 + 0,15 \times 60 + 18 = 120 \text{ g.mol}^{-1}$ ($x+y = 1$, on le rappelle)

Expression des pourcentages :

$$0,148 = \frac{x \times 59}{120} \text{ pour Co, ce qui mène à } x = \frac{0,148 \times 120}{59} = 0,3$$

$$0,344 = \frac{y \times 59}{120} \text{ pour Ni, ce qui mène à } y = \frac{0,344 \times 120}{59} = 0,7$$

5) **(2 points)** L'électrode est finalement fabriquée en combinant 100 mg d'hydroxyde Co/Ni, à du graphite et du téflon. Pour l'hydroxyde de nickel et de cobalt, on admettra que le nombre d'électrons échangés par mole de cation (nickel et cobalt réunis) est de 1,2. Que vaut la capacité de l'électrode ? (on exprimera d'abord le résultat en C, puis en mA.h)

100 mg de l'hydroxyde (de masse molaire précédemment calculée 120 g.mol^{-1}), cela fait $n = 8,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Dans n mol d'hydroxyde, il y a en tout (puisque $x + y = 1$) n mol de cation. Il pourra donc s'échanger $1,2n = 1,2 \times 8,3 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'électron.

Soit $Q = 1,0 \times 10^{-3} \times 96500 = 96,5 \text{ C}$

Où $Q = 2,7 \times 10^{-2} \text{ A.h}$ $Q = 27 \text{ mA.h}$

Titre alcoolique d'un vin

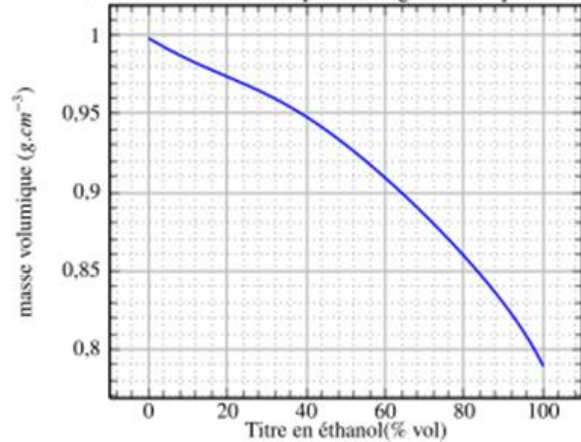
On procède à la distillation de 100 mL d'un vin blanc. Lorsque l'on a obtenu 40 mL de distillat, on décide d'arrêter la distillation, considérant que tout l'éthanol présent dans le vin a été distillé. On mesure alors la densité du distillat : $d = 0,96$.

Tout l'éthanol présent dans 5,0 mL de distillat réagit avec $1,83 \times 10^{-2}$ mol d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dans le cadre d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Quelques données utiles :

- La masse molaire de l'éthanol $M_{\text{ethanol}} = 46 \text{ g/mol}$;
- La masse volumique de l'éthanol est disponible dans la courbe d'étalonnage qui suit :

Masses volumiques en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de mélanges eau-éthanol à 20°C
en fonction du titre en pourcentage volumique à 20°C



1) **(1 point)** Quel critère a permis de décider que tout l'alcool était distillé ?

La température de tête valant 100 °C on a constaté la distillation d'eau et considéré que tout l'alcool était passé.

2) **(1 point)** Que vaut le degré alcoolique du vin déduit sans le dosage ?

D'après la valeur de densité, le distillat est à 32 ° alcooliques.

On a donc récupéré $0,32 \times 40 = 12,8$ mL d'éthanol.

Ces 12,8 mL étaient présents dans 100 mL de vin, donc vin à 12,8 ° alcooliques.

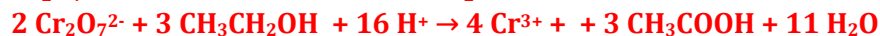
On accorde 0,5 pt si le candidat exploite correctement la courbe de densité.

3) **(2 points)** Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le dichromate.

Sauf réaction apprise par cœur, ils n'éviteront pas les demi-équations...

0,5 pt par demi-équation

1 pt en tout ou rien pour l'équation globale



4) **(1 point)** En déduire le nombre de mol d'éthanol présent dans les 5,0 mL de distillat.

D'après la stoechiométrie de la réaction précédente, $\frac{3}{2} \times 1,83 \times 10^{-2}$ mol d'éthanol ont réagi : $2,75 \times 10^{-2}$ mol.

5) **(2 points)** En déduire le degré alcoolique du distillat...Puis à nouveau celui du vin.

Dans 5,0 mL de distillat, on a $V = \frac{46 \times 2,75 \times 10^{-2}}{0,79} = 1,6 \text{ mL}$ (la valeur 0,79 est sur la courbe...)

Soit un degré alcoolique dans le distillat : $\frac{1,6 \times 100}{5} = 32^\circ$ alcooliques.

On reprendra ensuite le raisonnement déjà utilisé dans une question précédente :

On a donc récupéré $0,32 \times 40 = 12,8 \text{ mL}$ d'éthanol.

Ces 12,8 mL étaient présents dans 100 mL de vin, donc vin à 12,8° alcooliques.

Distiller de l'air...

Le dioxygène pur peut être obtenu à partir de l'air, on le sépare du diazote par distillation fractionnée d'air liquide. L'air est ici considéré comme un mélange d'environ un cinquième de dioxygène et quatre cinquièmes de diazote.

La distillation d'un mélange O₂/N₂ peut être étudiée théoriquement à l'aide du schéma 1, diagramme binaire du mélange O₂/N₂ à pression constante (ici à pression atmosphérique environ égale à 1 bar). Certaines réponses aux questions suivantes peuvent être données sous la forme de construction graphique directement réalisées sur le schéma 1.

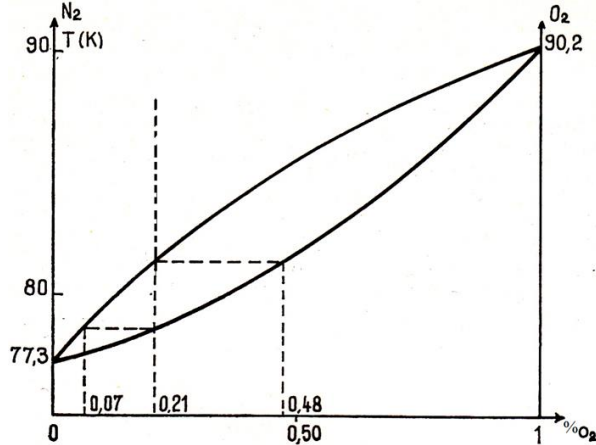


Schéma 1

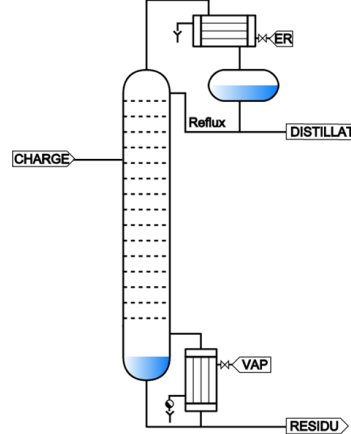


Schéma 2

1) **(1 point)** On refroidit de l'air initialement à l'état gazeux sous pression atmosphérique. À quelle température apparaît la première goutte de liquide ? Quelle est sa composition (exprimée en %) ?

Environ 82 K (0,5 pt)

48 % d'O₂ (et 52 % de N₂) (0,5 pt)

2) **(1 point)** On chauffe de l'air liquide initialement 70K ($\ominus (^{\circ}\text{C}) = T_{(\text{K})} + 273$). À quelle température se forment les premières bulles de gaz ? Quelle est leur composition ?

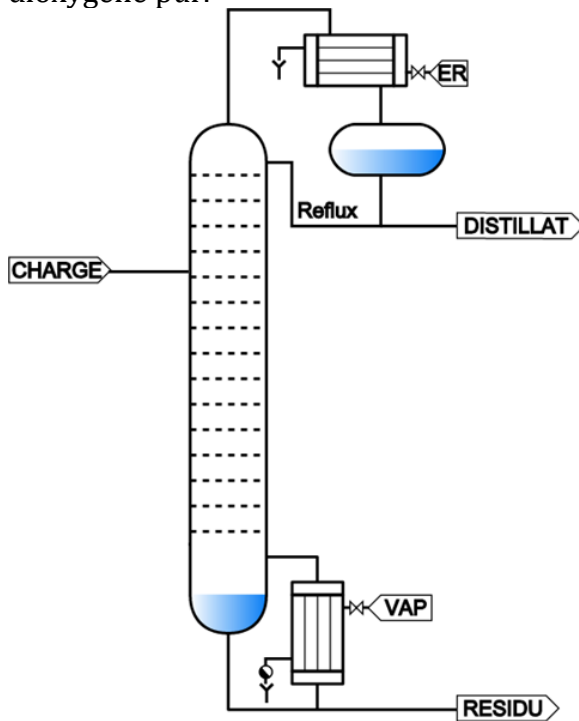
Environ 78,5 K (0,5 pt)

7 % d'O₂ (0,5 pt)

3) **(1 point)** Au cours de la distillation sous pression atmosphérique, à quelle température maximale doit être amené l'air avant de l'envoyer vers la colonne de distillation ?

Il faut que l'air soit entièrement liquide pour pouvoir procéder à la distillation : la température de la question précédente constitue le maximum officiel : environ 78 K histoire d'avoir de la marge...

- 4) **(1,5 point)** Sur le schéma de principe d'une distillation fractionnée en continu (schéma 2), indiquez où se trouve les différentes parties : air apporté, diazote pur, dioxygène pur.



(0,5 pt chaque)

L'air apporté c'est la charge.

Le diazote pur sort en tête de colonne et va constituer le distillat.

Le dioxygène pur doit constituer le résidu.

- 5) **(1 point)** Dans ce dispositif, comment se fait l'apport énergétique nécessaire au chauffage du mélange ?

Chauffage à la vapeur (0,5 pt) dans l'échangeur situé en bas à droite du dispositif (0,5 pt).

- 6) **(1,5 point)** Sur le schéma 2 (dans la question 4), indiquez le sens des fluides suivants : le reflux(a), les vapeurs en tête de colonne(b) et l'air en ébullition en pied de colonne(c). **(0,5 pt chaque)**

(a) : flèche vers la gauche dans la canalisation reflux et verticale vers le bas dans la colonne.

(b) : flèche verticale vers le haut (tête de colonne et canalisation verticale au-dessus de la colonne.

(c) : flèche vers la gauche au dessus dans la canalisation au-dessus de l'échangeur et vers le haut en pied de colonne.

- 7) **(1 point)** En considérant d'une part les nombres de plateaux théoriques nécessaires (estimés en première approximation à l'aide du schéma 1), et d'autre part l'objectif de séparer quasiment complètement O_2 et N_2 , la position de la charge sur le schéma 2 est-elle cohérente, justifier ?

Il faut environ 3-4 plateaux théorique pour obtenir N_2 à peu près pur et il y a justement 4 plateaux au dessus de la zone de charge.

Il faut environ 6 plateaux théoriques pour obtenir O_2 liquide à partir d'air distillé, il y en a une dizaine en-dessous de la zone de charge.

Donc, oui, position cohérente.

8) **(3 points)** Réaliser le schéma d'un montage de distillation fractionnée utilisé au laboratoire de chimie organique.

Pas de pince pour tenir le ballon : 1 pt en moins

Pas de support élévateur : 1 pt en moins

Pas de colonne : 1 pt en moins.

Les autres erreurs peuvent être payées moins cher.

Si le montage ne peut pas fonctionner : 0

Facultatif : les clips, l'allonge de recette, le bain glacé pour le récipient de recette.

9) **(2 points)** Indiquez les différences essentielles entre le montage proposé à la question précédente et le montage en continu (schéma 2) ?

Contrôle du reflux (1 pt)

Apport d'une charge en continu en même temps qu'il y a évacuation du distillat et du résidu (1 pt)

10) **(1 point)** À quoi sert le reflux en tête de colonne dans le dispositif en continu (schéma 2) ?

Aide à maintenir une température de tête constante et à choisir sa valeur.

11) **(1 point)** Existe-t-il un autre moyen de liquéfier de l'air que celui consistant à le refroidir ?

Augmenter sa pression

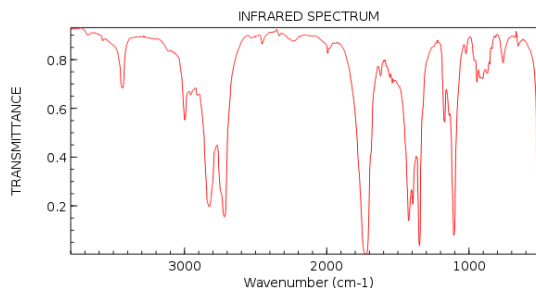
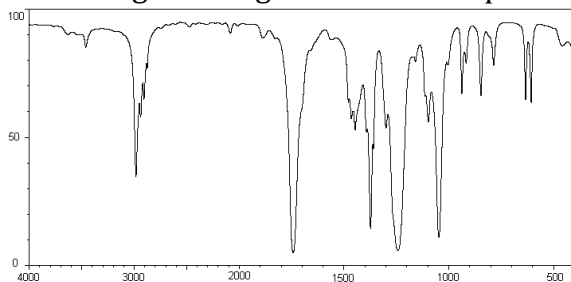
Préliminaires spectroscopie IR

Associez sous forme d'une ligne les reliant les domaines d'un spectre IR traditionnel aux différentes catégories de vibration présentés ci-dessous : **2 points (0,5 chaque, s'il y a une erreur, il y en a forcément 2), c'est remis en ordre ci-dessous**

σ en	type de vibration
> 3000 •	• Allongement O-H ou N-H
Autour de 3000 •	• Allongement C-H
Autour de 1700 •	• Allongement C=O
Autour de 1400 •	• déformation-CH ₃
< 1000 •	• Déformation de plans de cycles

Quelques spectres infrarouges pour identifier des molécules

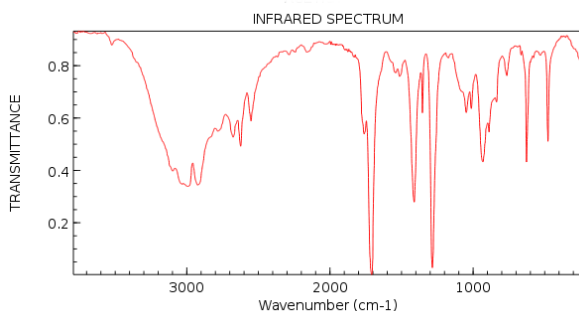
- 1) (4 points) Attribuer les quatre spectres IR suivants aux molécules correspondantes : ETHANOL, ETHANAL, ACIDE ETHANOÏQUE et l'ETHANOATE D'ETHYLE. Sur chaque spectre désigner le signal caractéristique et indiquer quelle vibration il caractérise.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

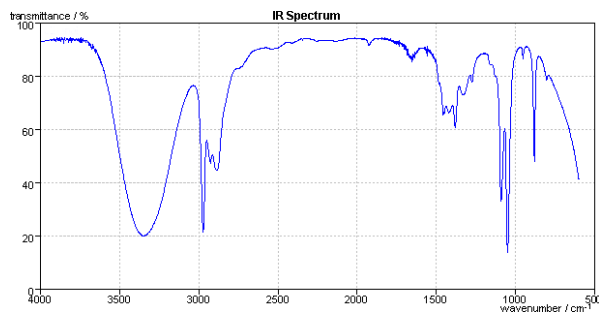
Molécule : **éthanoate d'éthyle**
Vibration(s) : **C=O allongement 1700**
C-O allongement 1250 et 1050

Molécule : **éthanal**
Vibration(s) : **C=O allongement 1700**
C-H aldehyde all 2750 et 2900
(la 2900 pas exigée)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Molécule : **Acide éthanoïque**
Vibration(s) : **O-H allongement acide**
carboxylique très étalé 2400-3400

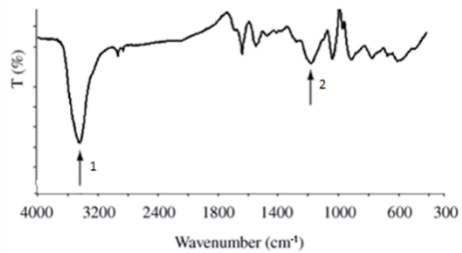


Molécule : **éthanol**
Vibration(s) : **O-H all alcool lié typique**
3200-3400

0,5 pt par identification, 0,5 pt par description cohérente de signaux caractéristiques

Spectroscopie du polypyrrole

- 1) (2 points) Sur le spectre IR du polypyrrole ci-dessous, identifiez les vibrations caractérisées par les signaux fléchés 1 et 2.



1 : allongement N-H (1 pt)

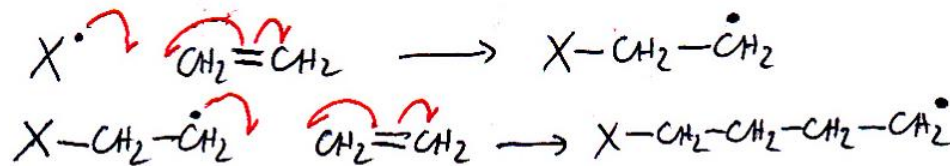
2 : allongement C-N (1 pt)

Questions autour de la polymérisation

La polymérisation radicalaire la plus célèbre

- 1) (2 points) En confrontant un initiateur radicalaire noté à un ensemble de molécules d'éthène (ou éthylène), détailler le mécanisme permettant d'obtenir la structure suivante :

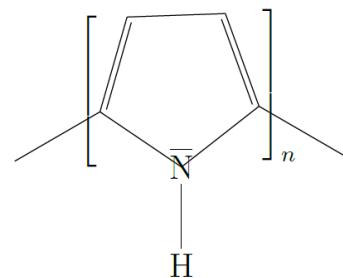
$X-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^*$ (début de la formation d'une chaîne de polyéthylène)



1 pt par étape, mais pas de demi pointe : -1 pt

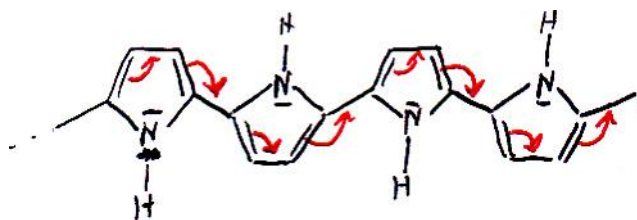
Le polypyrrole

- 1) (1 point) Dans un polymère en général, comment appelle-t-on le groupe d'atomes présenté entre les deux crochets de la formule (comme dans la formule ci-dessus) ?

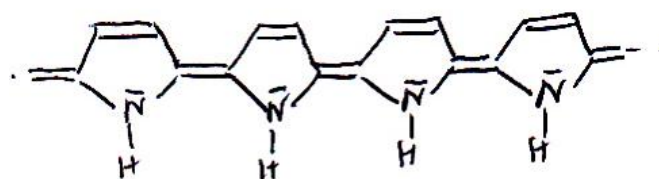


Motif ou unité de répétition (« monomère » non accepté)

- 2) **(1 point)** Détailler la formule topologique de la succession de 4 entités telles que celle présentée entre crochets. On veillera à respecter tous les angles de liaison.



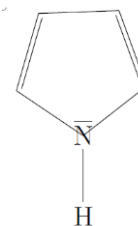
- 3) **(2 points)** Présenter le caractère conjugué de la structure précédente en délocalisant certains électrons, c'est-à-dire en proposant une autre formule limite (la forme quinoïde). Les flèches courbes traduisant le passage d'une forme à l'autre sont exigées.



1 pt la formule

1 pt pour les flèches courbes qui sont dans la formule réponse à la question précédente...

- 4) **(1 point)** Quelle est la formule brute du pyrrole ?



- 5) **(1 point)** Écrire la demi-équation d'oxydation de n mol de pyrrole en 1 mol de polypyrrole.

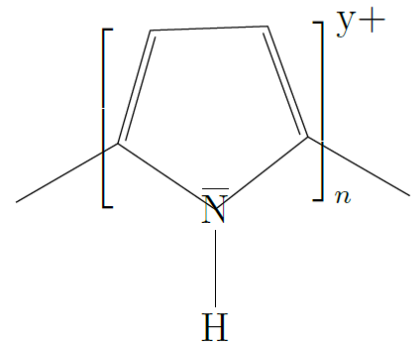


6) **(1 point)** La formule du polypyrrole, conducteur électrique, est en fait :

Avec y valant environ 0,3. Le groupe d'atomes présents entre les deux crochets sera désormais nommé pyr. La charge positive de la structure est le résultat d'électrons arrachés, ce qui se traduit par la présence régulière d'électrons célibataires, le long de la chaîne.

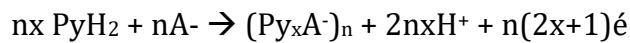
Combien d'entités « pyr » doit-on parcourir en moyenne pour trouver un électron non apparié (justifier) ?

Environ 3 : $3 \times 0,3 \approx 1$ charge élémentaire positive apparaissant suite au départ d'un électron.

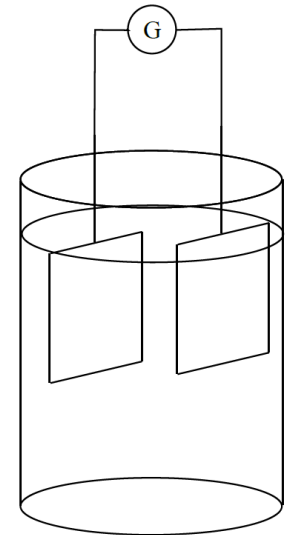
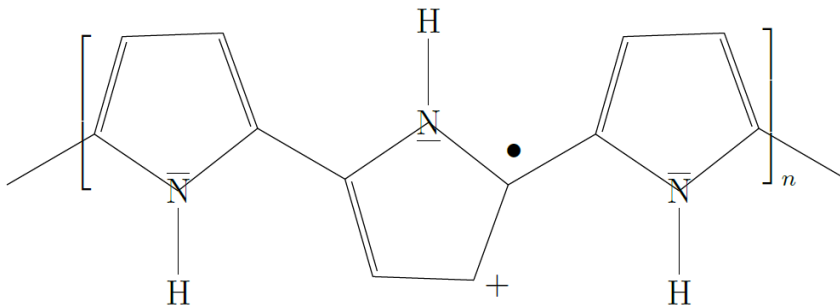


7) On souhaite, cette fois, faire une électrosynthèse du polypyrrole, en présence de dodécylsulfate de sodium, SDS, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ et avec des électrodes carrées de 30 cm^2 de surface comme le montre le schéma ci-contre :

À l'anode se déroule la réaction suivante :



Cette réaction se déroule n fois et on admettra que $x = 3$ ce qui donne lieu au trimère suivant, dont la longueur est estimée à 1nm.

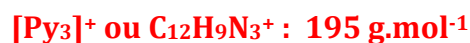


a) **(1 point)** Réécrire l'équation d'électrosynthèse sur l'anode en adoptant $n = 1$ et $x = 3$.



b) **(1 point)** Quelle est la masse molaire de l'anion dodécylsulfate, noté A^- ?
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$: 265 g.mol^{-1}

c) **(1 point)** Quelle est la masse molaire du trimère pyrrolinium proposé ?



d) **(1 point)** Le polymère à base de polypyrrole intègre l'anion A^- , en déduire, donc, la masse molaire moléculaire du duo trimère- A^- ?



- e) Sachant que la charge électrique d'une mole d'électrons, le faraday, vaut $F = 96500 \text{ C}$ et que la charge Q d'électrons mis en circulation est en étroite relation avec l'intensité du courant électrique et la durée de circulation : $Q = I \times \Delta t$.
- (1 point)** En adoptant $I = 10 \text{ mA}$ et une durée de fonctionnement $\Delta t = 2 \text{ heures}$, donnez la valeur de la quantité de matière d'électrons mis en jeu. $n_e = \frac{I \times \Delta t}{F} = 7,46 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 - (1 point)** Quelle est la masse de polypyrrole, alors, synthétisée ?

D'après l'équation de la question a) : $m = \frac{1}{7} \times n_e \times M_{\text{Py3A}} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ g}$

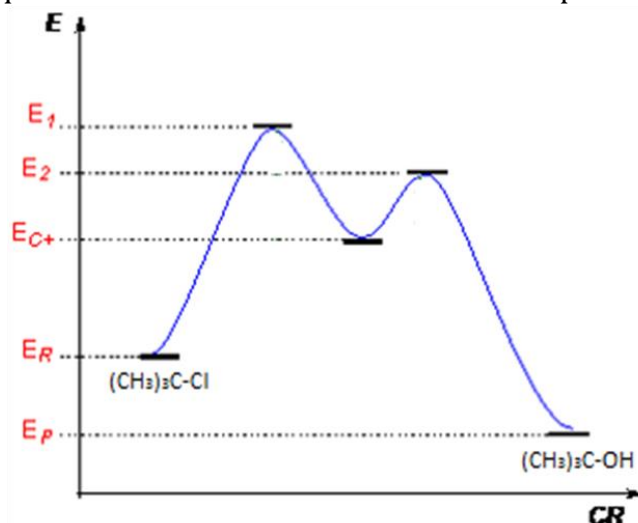
- (2 points)** La masse volumique du polypyrrole est $\rho = 1,48 \text{ g/mL}$, en déduire l'indice de polymérisation n et l'épaisseur du film produit en μm .

$$\text{Volume } V = \frac{m}{\rho} = \frac{4,9 \times 10^{-2}}{1,48} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mL, soit } 3,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \quad (1 \text{ pt})$$

$$\text{Epaisseur } e = \frac{V}{S} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{30} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ cm} \quad e = 11 \mu\text{m} \quad (1 \text{ pt})$$

Réaction chimique et énergies

Le profil énergétique d'une réaction de substitution nucléophile est donné ci-dessous.



- (1 point)** Expliquez pourquoi la réaction a lieu en deux étapes.
Parce que l'on note deux passages par des maxima d'énergie ainsi qu'un minimum correspondant à l'espèce intermédiaire obtenue à la suite de la première étape.
- La réaction est pourtant qualifiée de SN1
 - (1 point)** Définir le terme « SN1 ».
Substitution nucléophile d'ordre 1 (tout ou rien)

b) **(1 point)** Écrire l'équation de la réaction correspondant à la première étape.



3) En fonction des valeurs d'énergies présentées le long de l'axe des ordonnées, exprimer :

a) **(1 point)** L'énergie d'activation de l'étape 1 ;
 $E_1 - E_R$

b) **(1 point)** L'énergie d'activation de l'étape 2 ;
 $E_2 - E_{C^+}$

c) **(1 point)** L'énergie totale échangée au cours de la transformation.
 $E_R - E_P$

4) **(1 point)** L'énergie totale échangée correspond-elle à de l'énergie libérée ou à de l'énergie absorbée par le système chimique au cours de sa transformation ?

$E_P < E_R$, le système a perdu de l'énergie (il s'est stabilisé), ... en tout cas la réponse est « énergie libérée »

5) **(1 point)** Expliquer la notation « EC+ »

Parce que l'intermédiaire de réaction est un carbocation (terme « carbocation » exigé, point en tout ou rien)

6) Le protocole de mise en œuvre de cette transformation indique en particulier :

- Équation de la réaction : $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Quantités apportées : 75 mL d'eau ; 1 mL de 2-chloro-2-méthylpropane (100% pur) ; éthanol pour obtenir un milieu homogène. Le volume total de solution, $V_{sol} = 100$ mL sera considéré comme constant tout au long de la transformation.
- Densités : $d_{eau} = 1,0$ et $d_{((\text{CH}_3)_3\text{CCl})} = 0,85$
- Masses molaires : $M_{eau} = 18$ g/mol et $M((\text{CH}_3)_3\text{CCl}) = 92,5$ g/mol .
- La réaction est totale.

a) **(1 point)** Quel est le réactif limitant ?

$$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} : n_1 = \frac{0,85 \times 1}{92,5} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} : n_2 = \frac{75}{18} = 4,2 \text{ mol}$$

Le dérivé chloré est limitant.

Je propose d'accorder le point à un candidat qui sans aucun calcul constate la grosse différence de volume (pas compensée par la différence-moindre- de masse molaire) et désigne ainsi le dérivé chloré.

b) **(1 point)** Déterminer l'avancement final.

La réaction est totale $x_f = x_{\max} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

7) L'avancement est suivi par mesures de la conductivité σ (en mS/cm) de la solution au cours du temps. À la date choisie comme origine (ajout du dernier réactif dans le mélange), la conductivité est très faible. Au bout de 2 h, la conductivité est constante et vaut

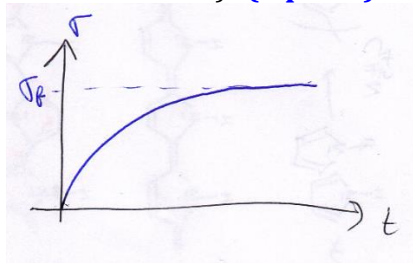
$$\sigma_{\text{finale}} = 3,8 \text{ mS/cm}$$

a) **(1 point)** Justifier que la conductivité de la solution est proportionnelle à l'avancement (si l'on néglige la valeur initiale de σ par rapport aux valeurs suivantes).

L'équation de la réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ montre l'absence d'ions dans les réactifs mais la formation de ceux-ci dans les produits. Bref :

$$\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{x}{V_{\text{sol}}}, \quad \sigma \text{ est bien proportionnelle à } x.$$

b) **(1 point)** Présenter l'allure de la courbe $\sigma = f(t)$.



c) **(1 point)** Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

A $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_f}{2}$ ou toute formulation juste (mais pas : « à $t_{1/2}$, on a consommé la moitié du réactif limitant » qui n'est pas valable pour les réactions limitées)

d) **(1 point)** Que vaut σ à la date $t = t_{1/2}$?

Etant donnée la relation de proportionnalité précédemment évoquée,
à $t = t_{1/2}$, $\sigma = \frac{\sigma_f}{2} = 1,9 \text{ mS.cm}^{-1}$

e) **(1 point)** Expliquer la conductivité non nulle à $t = 0 \text{ s}$.

Autoprotolyse (très limitée) de H_2O

8) Les courbes obtenues ont permis de modéliser l'évolution de l'avancement x de la réaction sous la forme : $x = x_{\text{final}} \times (1 - e^{-kt})$

a) **(2 points)** Justifier qu'à la date $t = t_{1/2}$ on ait $e^{-kt} = 0,5$.

$$x_f/2 = x_f \times (1 - e^{-kt_{1/2}}) \quad 0,5 = 1 - e^{-kt_{1/2}} \quad \text{etc.}$$

- b) **(2 points)** $t_{1/2}$ vaut 4 min. Démontrer que la constante de vitesse k vaut 0,17 et préciser l'unité de k .

Il faut que le candidat démontre que $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (1pt)

puis $k = \frac{\ln 2}{4} = 0,17$ (0,5 pt) min^{-1} (0,5 pt)

On rappelle que la fonction exponentielle e est la fonction inverse de la fonction logarithme népérien \ln . Autrement dit, si $y = \ln x$, alors $x = e^y$. Une propriété intéressante du logarithme : $\ln ab = \ln a + \ln b$; $\ln \frac{a}{b} = \ln a - \ln b$.

On en termine avec quelques questions de culture et de bon sens en chimie

- 1) **(1 point)** L'ion carbonate est impliqué dans un couple acide/base, lequel ?
 $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

- 2) **(1 point)** Si l'on acidifie fortement une solution d'ions carbonate, on observe un dégagement gazeux. Écrire l'équation de réaction correspondante.
 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Ou :
 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- 3) **(1 point)** Les masses molaires de Ni et Co sont très proches. Positionnez ces deux éléments l'un par rapport à l'autre dans la classification périodique.

Côte à côte sur la même ligne

- 4) **(1 point)** Le numéro atomique de Ni est $Z = 28$. Quelle est la position de cet élément dans la classification périodique ?

4^{ème} ligne (0,5pt) 10^{ème} colonne (0,5 pt)

- 5) **(1 point)** L'ion hydroxyde est la base d'un couple acide-base célèbre, lequel ? Que vaut le pK_A de ce couple ?

$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ (0,5 pt) $\text{pK}_A = 14$ (0,5 pt)

- 6) **(1 point)** Donner la définition de l'absorbance.

$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ tout ou rien

- 7) **(1 point)** Citer un prix Nobel de chimie Français.

Jean marie Lehn, Pierre-Gilles de Gennes, Paul Sabatier, etc.

- 8) **(1 point)** Quelle est la concentration de l'eau dans l'eau ?

55,6 mol.L⁻¹