

N° d'anonymat :

OLYMPIADES DE LA CHIMIE

21 JANVIER 2015

« CHIMIE, ÉNERGIE, RECYCLAGE ET REVALORISATION »

DURÉE 2 HEURES

CALCULATRICE ET SMARTPHONE NON AUTORISÉS

160 points environ : c'est beaucoup, mais j'ai choisi de ne donner aucun demi point pour simplifier le comptage (ce qui ne veut pas dire que vous ne pouvez pas en mettre). Les notes seront ensuite ramenées sur 60 pts

Première partie : L'éthanol et ses dérivés

Introduction

- 1) Qu'appelle-t-on « énergies renouvelables » ? **1 pt**

Energies telles que la durée de formation (de la source d'énergie) est faible par rapport à la durée de vie humaine.

- 2) Citer deux exemples de provenance de carburants pour alimenter les moteurs thermiques.

1pt

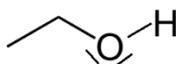
(0,5 pt la source, mais 1 pt maxi à la question : pétrole, cultures agricoles, microalgues...)

- 3) Quel est le taux d'incorporation de biocarburant dans les carburants prévu par le gouvernement en 2015 ?

1 pt

10 %

- 4) Ecrire la formule topologique de l'éthanol. **1 pt (+ 1 pt si doublets non liants)**



- 5) Ecrire l'équation de réaction correspondant à la fermentation des sucres menant à leur transformation en éthanol.



- 6) Quelles sont les enzymes qui interviennent lors de cette fermentation ? Aux variations de quelles grandeurs physiques sont-elles sensibles ?

Saccharomyces 1 pt

Température et degré alcoolique 1 pt (0,5 pt chaque facteur)

- 7) Quel principal avantage présentent les biocarburants 2^{ème} génération (par rapport à ceux de la première génération...) ? **2 pts**

Biocarburants de première génération : seules les racines, et/ou les tubercules et/ou les graines sont utilisés, car c'est là que les végétaux stockent leurs sucres et leurs huiles de réserve.

Biocarburants de : deuxième génération : la plante entière est utilisée (biomasse lignocellulosique constituée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine).

Solution plus écologique, plus équitable et plus durable.

Les 2 points : 1 pt pour la différence, 1 pt pour les avantages. Si ce qui est en italique manque, accorder les points.

Dosage de l'éthanol

Afin d'optimiser la distillation envisagée d'un mélange hydro-alcoolique, on envisage de doser l'éthanol de ce mélange.

Le protocole correspondant au dosage est le suivant :

Dans un erlenmeyer, introduire :

- $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de $(K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)})$ de concentration $c_1 = 6 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $2,0 \text{ mL}$ de la solution hydro-alcoolique à doser.
- environ 10 mL d'acide sulfurique à 5 mol.L^{-1} .
- un barreau aimanté.

Laisser réagir sous agitation pendant 20 minutes.

Au bout des 20 minutes, doser l'excès d'ions permanganate à l'aide d'une solution de sel de Mohr de concentration $C_{Red} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (dans cette solution la concentration en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ vaut $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$).

Soit V_{3E} le volume de solution de sel de Mohr versé à l'équivalence de la réaction de dosage :

$V_{3E} = 10,0 \text{ mL}$.

En résumé : l'éthanol est oxydé par l'ion permanganate MnO_4^- apporté en excès (en 20 min tout l'éthanol a réagi), puis l'excès de permanganate est dosé par réaction d'oxydoréduction avec Fe^{2+} .

Les couples Ox/Réd mis en jeu sont :

Fe^{3+}/Fe^{2+} , $E^0_1 = 0,77 \text{ V}$

MnO_4^-/Mn^{2+} , $E^0_2 = 1,51 \text{ V}$

CH_3COOH/CH_3CH_2OH , $E^0_3 = 0,04 \text{ V}$

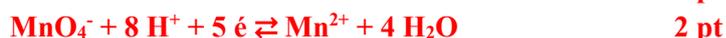
Questions

8) En plus de l'éthanol, quel est l'autre espèce présente dans le mélange étudié ?

1 pt **L'eau**

9) Ecrire les demi-équations relatives aux trois couples Ox/Réd cités précédemment.

(symbole « = », « → » ou « ⇌ » : ne pas être exigeant vis-à-vis d'élèves de terminale)



Accepter les demi-équations justes mais écrites dans l'autre sens

10) Justifier d'après les données que l'ion permanganate peut oxyder spontanément l'ion Fe^{2+} .

1 pt

Le potentiel standard du couple 1 ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) est supérieur à celui du couple 2 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) donc l'oxydant du couple 1 peut réagir spontanément avec le réducteur du couple 2. (partie soulignée exigée sous cette forme ou analogue)

11) Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et les ions $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$.



Accepter $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ou $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ (*)

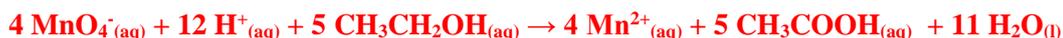
12) En déduire la quantité de matière de $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ dosée.

$n_{\text{Fe}^{2+}} \text{ versé à l'équivalence} = V_{3E} \times c_{\text{réd}} = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ **1pt**

$n_{\text{MnO}_4^-} \text{ dosé} = 10,0 \times 10^{-3} / 5 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ **1 pt**

13) Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanol et l'ion permanganate.

2 pts



IDEM (*)

14) Quelle quantité de matière de permanganate a réagi préalablement avec l'éthanol ?

2 pts

$n_{\text{MnO}_4^-} \text{ apporté} = c_1 V_1 = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{MnO}_4^-} \text{ restant} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{MnO}_4^-} \text{ ayant réagi avec l'éthanol (la différence)} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$

15) Que vaut la concentration molaire en éthanol dans la solution hydro-alcoolique étudiée ?

2 pts

n_{éthanol} ayant réagi avec $3,42 \times 10^{-3}$ mol de permanganate : $5/4 \times 4 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3}$ mol...

Présentes dans 2,0 mL de solution testée, soit une concentration $c = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$

16) Cette solution hydro-alcoolique est-elle (environ) à 15°, 25° ou 35° (titre Gay-Lussac, volumique) en éthanol ?

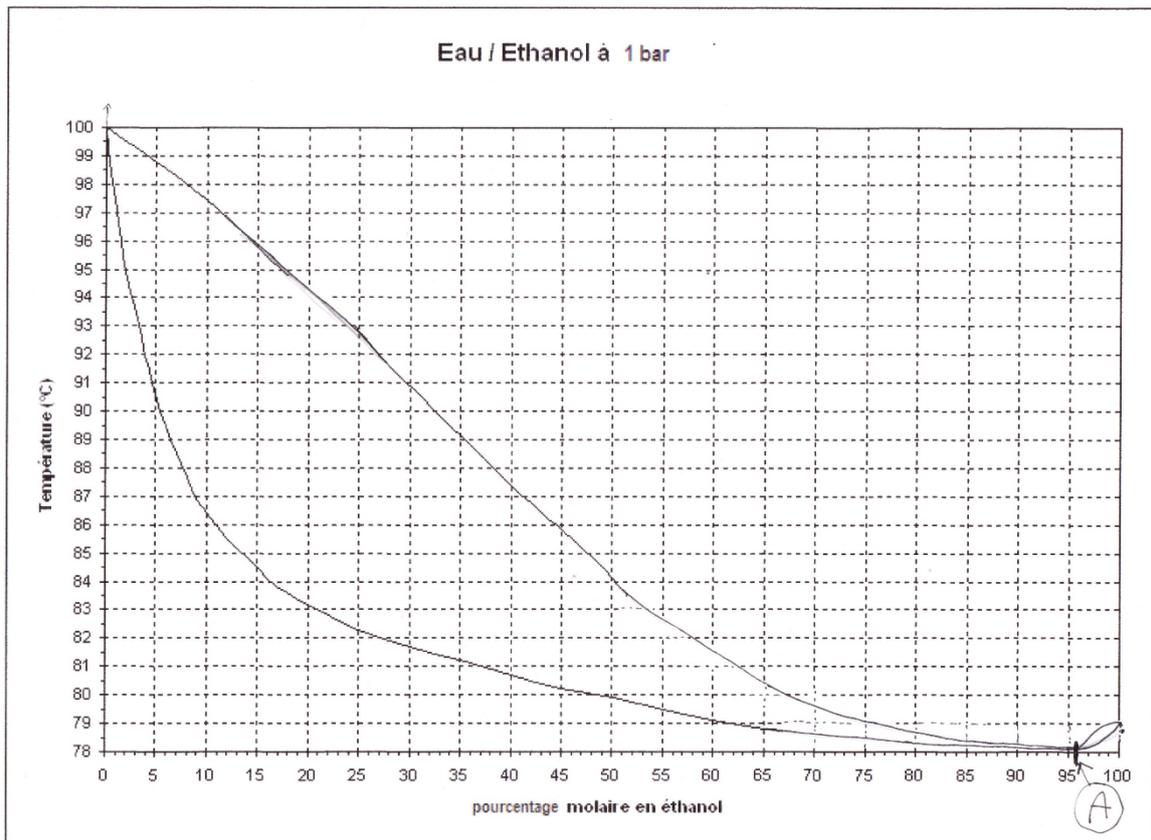
(Données éthanol : masse molaire environ 50 g.mol^{-1} , masse volumique environ $0,8 \text{ g.mL}^{-1}$)

3 pts

$c = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,25 mol dans 100 mL, c'est-à-dire $0,25 \times 50 / 0,8 = 16^\circ$

Distillation d'un mélange éthanol-eau

Le diagramme binaire ci-dessous doit être utilisé pour répondre aux questions associées. Des constructions graphiques peuvent être présentées sur le diagramme et servir de justifications pour certaines réponses.



17) Quelle est la température d'ébullition de l'éthanol à la pression $P = 1 \text{ bar}$?

1 pt

79 °C

On chauffe un mélange de composition A (96% molaire en éthanol) :

18) A quelle température apparaissent les premières vapeurs ?

1 pt **78 °C**

19) Quelle est la composition (en % molaire) de ces vapeurs ?

1 pt **La même que le liquide : 96 %**

20) Quel nom donne-t-on au mélange A ?

1 pt **azéotrope**

On chauffe sous 1 bar un mélange B éthanol/eau à 10 % en éthanol :

21) A quelle température apparaissent les premières vapeurs ?

1 pt **86,5 °C**

22) Quelle est la composition de ces vapeurs (en % molaire d'éthanol) ?

1 pt **43 %**

Le mélange B est placé dans le ballon bouilleur d'un montage de distillation fractionnée :

23) Représenter un schéma du montage tel qu'il doit être réalisé en laboratoire.

4 pts

1 pt en moins si pas de pince indiquée au niveau du col du ballon

1 pt en moins si pas d'élévateur

2 pts en moins si pas de colonne

0 si c'est un autre montage !

24) Proposer, en justifiant votre réponse, une estimation du nombre de plateaux théoriques nécessaire à l'obtention de vapeurs de composition 80 % molaire en éthanol en tête de colonne.

Construction graphe : 4 plateaux 3 pts

2 pts pour la construction 1 pt pour la réponse

25) Quelle partie du montage permettrait d'augmenter le nombre de plateaux théoriques du montage ? Comment ?

1 pt **La colonne**

1 pt **en augmentant sa hauteur (sa longueur)**

26) Peut-on ici envisager d'augmenter le nombre de plateaux théoriques afin de récupérer de l'éthanol pur en tête de colonne ?

1 pt **Non, on ne peut pas obtenir plus riche que l'azéotrope (que A)**

Le chauffage (toujours initialement à partir du mélange B) se poursuit après épuisement de vapeurs de A en tête de colonne. On continue alors de distiller du liquide :

27) Quelle est la nature du liquide distillé après A ?

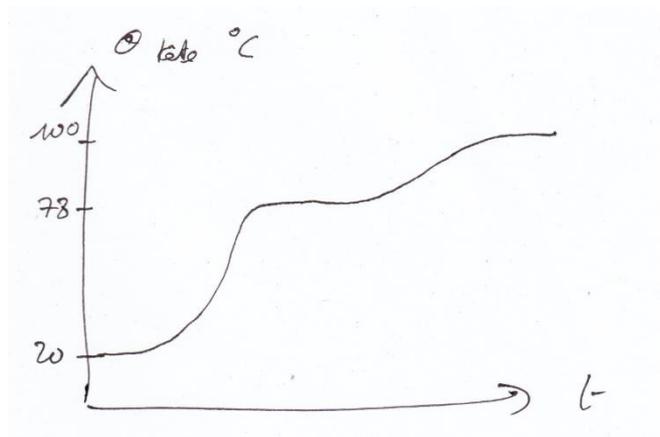
1 pt **De l'eau**

28) Que vaut alors la température de tête ?

1 pt **100 °C**

29) Représenter l'allure de la courbe représentant l'évolution de la température en tête de colonne au cours du temps ($\theta_{(tête)} = f(\text{temps})$) entre les instants $t_1 = 0$ correspondant au début du chauffage et l'instant t_2 correspondant à l'obtention de la dernière goutte de distillat (un résidu de liquide restant alors dans le bouilleur, par sécurité).

3 pts



Le glycol

30) Sa formule semi-développée est $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Donner son nom en nomenclature systématique.

1 pt **éthane-1,2-diol**

Le glycol peut réagir avec l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique, formule $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) pour donner un célèbre polymère : le PET.

31) Qu'appelle-t-on « polymère » ?

1 pt Macromolécule constituée par l'enchaînement covalent, la répétition d'un même petit groupe d'atomes appelé motif

Mots « macromolécule » et « motif » exigés

32) Citer deux avantages majeurs des matières plastiques. **2 pts**

1 pt l'avantage, **2 pts** maxi, parmi :

Longue durée de vie , faible dégradabilité, faible densité, diversité des utilisations, ...

33) Citer un inconvénient majeur des matières plastiques.

1 pt **Source de pollution durable**

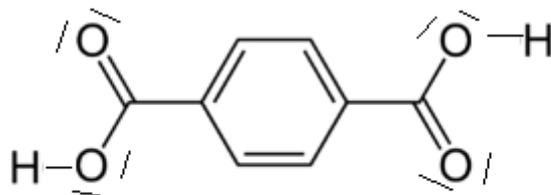
34) Quels sont les deux modes principaux d'élimination des matières plastiques ?

1 pt en tout ou rien : **incinération et recyclage**

35) Présenter la formule topologique de l'acide téréphtalique.

1 pt

+1 pt si doublets non liants (tous justes)



Chaque fois qu'une molécule de glycol réagit avec une molécule d'acide téréphtalique, il se produit une réaction d'estérification entre une fonction alcool (notée X) du glycol et une fonction acide carboxylique (notée Y) de l'acide téréphtalique, cette réaction pouvant être modélisée de façon générale selon l'équation :



36) Identifier les groupes X et Y.

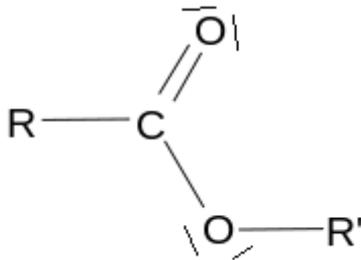
1 pt X : OH

1 pt Y : COOH

37) Identifier la molécule expulsée Z.

1 pt H₂O

38) Proposer une formule développée de la molécule d'ester en gardant les symboles R et R' pour les parties de chaînes moléculaires non impliquées dans la réaction.



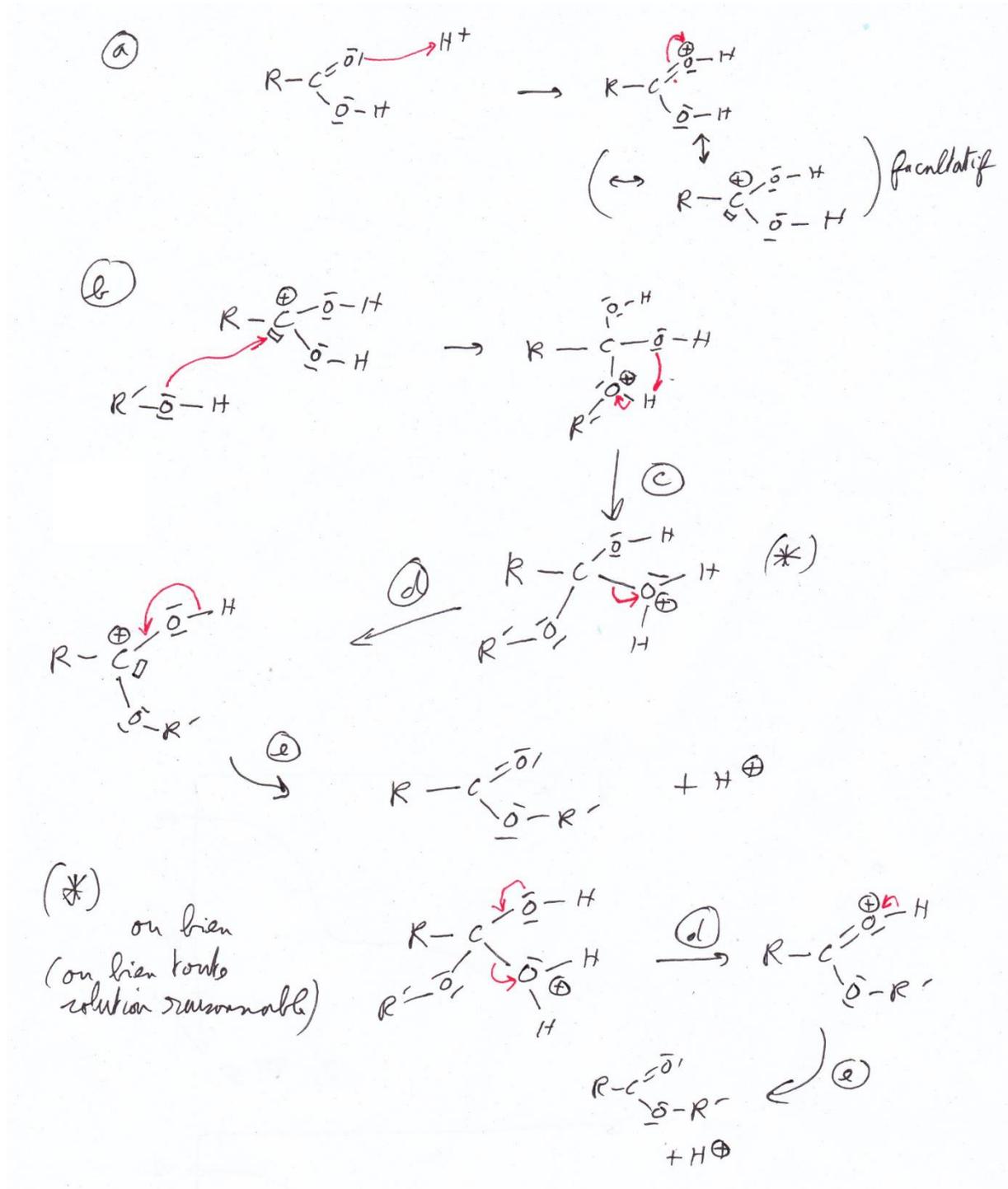
1 pt

39) Mécanisme de l'estérification : maintenant que les groupes X et Y sont identifiés, proposer un mécanisme (à l'aide de flèches courbes traduisant les modifications des nuages électroniques externes) pour la réaction d'estérification en respectant le déroulement ci-après :

- Protonation (fixation d'un proton H^+) sur l'oxygène doublement lié de l'acide carboxylique.
- Attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné (alcool donneur, acide protoné accepteur)
- Prototropie.
- Décrochage d'une molécule d'eau.
- Formation de l'ester avec expulsion d'un proton H^+ .

Votre réponse :

10 pts (2 pts l'étape)



40) Dans le mécanisme décrit, l'ion H^+ est-il un catalyseur ? (justifier)

1 pt **Oui : il se fixe en début de mécanisme et est restitué en fin de mécanisme**

(ce qui est souligné suffit pour attribuer les points)

41) Que signifient les initiales « PET » ?

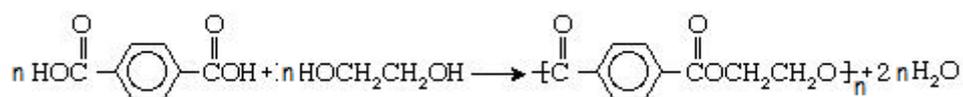
1 pt **Polyéthylène téréphtalate**

42) Ecrire l'équation de polymérisation du PET.

3 pts

Moins 1 si stoechiométrie pas respectée

Moins 1 s'il n'y a pas le n à droite du motif



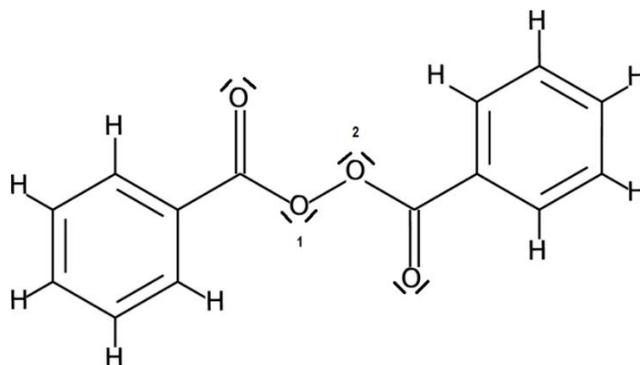
43) Cette réaction est-elle une polyaddition ou une polycondensation ? (justifier)

1 pt **C'est une polycondensation car il y a 2n (petites molécules) H_2O évacuées lors de la réaction de formation du polymère**

Pt accordé s'il y a ce qui est souligné

Suppléments polymères :

Le peroxyde de benzoyle est un initiateur célèbre pour la réalisation de réactions de polymérisation, en particulier celle correspondant à l'obtention du polyéthylène (polyéthène, PE). La formule du peroxyde de benzoyle est donnée ci-dessous.



44) Entourer le groupe caractéristique peroxyde sur la formule ci-dessus.

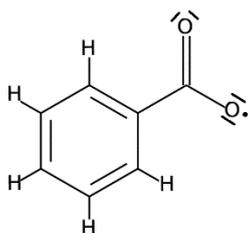
1 pt **juste les oxygènes 1 et 2, pas de C entourés**

45) La liaison entre les atomes d'oxygène 1 et 2 est-elle polaire ? (justifier)

Non : liaison entre deux atomes identiques liés par ailleurs à des structures identiques (ou explication similaire avec la notion de symétrie)

2 pt en tout ou rien, la notion d'atomes identiques ne suffit pas

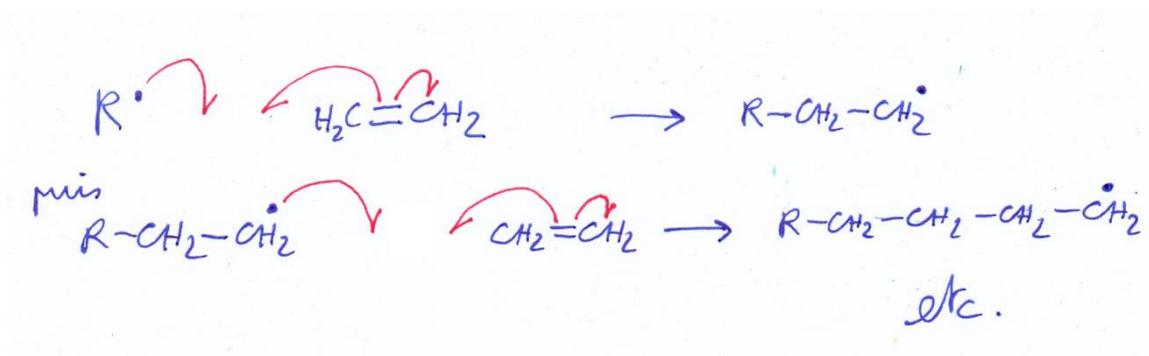
46) Justifier que le peroxyde de benzoyle peut se casser en deux fragments R• identiques de formule :



1 pt Rupture homolytique de la liaison apolaire

47) Proposer un mécanisme d'accrochage de R• sur une molécule d'éthène et expliquer comment la polymérisation va pouvoir se poursuivre.

2 pts



1 pt pour les demi-pointes 1 pt pour la présentation de deux étapes cohérentes

48) A l'exclusion du PET et du PE, nommer un polymère de polyaddition ainsi qu'un polymère de polycondensation et présenter les motifs correspondants.

5 pts

(1 pt le nom, 1 pt le motif juste + 1 pt pour ne pas avoir fait la confusion polyadd/polycond)

Entre autres :



49) Le PET est recyclable, dans la mesure où les interactions entre chaînes moléculaires sont faibles. A quelle propriété physique du matériau peut-on associer cette description?

1 pt Le PET est thermoplastique

50) A quelle catégorie appartiennent les interactions entre chaînes de PET ?

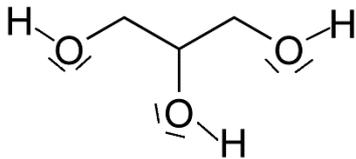
1 pt Liaisons Van der Waals

51) Si l'on remplace le glycol par du glycérol (propane-1,2,3-triol), on peut, par réaction avec de l'acide phtalique, obtenir une résine thermodurcissable. Expliquer.

2 pts

La troisième fonction alcool permet de déclencher une polymérisation dans une nouvelle direction et de finalement raccrocher de manière covalente à une chaîne voisine de polymère : il y a réticulation et tous les atomes de l'ensemble de la structure sont tenus très solidement entre eux.

52) Présenter la formule topologique du glycérol.



2 pts (dont 1 pour les doublets non liants)

Deuxième partie : batteries

Introduction

53) Citer 3 exemples de batteries et une application concrète pour chaque exemple.

4 pts : 1 pt par catégorie citée

+ 1 point global si l'ensemble des utilisations évoquées est cohérent.

Accumulateurs au plomb = démarrage des véhicules auto

Accumulateurs Ni-Cd = appareils portatifs (téléphones, portables...)

Accumulateurs Ni-MH = véhicules hybrides

Accumulateurs au Li = marché de l'électronique portable

54) De manière générale qu'attend-t-on d'une batterie ?

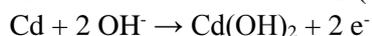
1 pt

Fournir un maximum d'énergie et de puissance pour un minimum de volume et de masse

Une batterie Ni/Cd est en phase de décharge spontanée

Au niveau de l'électrode n°1 (constituée d'un mélange solide hydroxyde de nickel/téflon/graphite pressé sur mousse de nickel) a lieu le processus : $2 \text{NiOOH} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + 2 \text{OH}^-$

Au niveau de l'électrode n°2 (constituée de cadmium solide) a lieu le processus :



L'ensemble baigne dans un électrolyte dans lequel peuvent circuler des ions HO^- et K^+ .

Les deux électrodes sont en cadmium.

55) Quelle électrode est alors l'anode ? Quelle électrode est alors la cathode ? La réponse devra être entièrement justifiée et passera obligatoirement par la définition des termes « oxydation » et « réduction ».

2 pts

L'anode est le lieu de l'oxydation, c'est-à-dire d'un processus de perte d'électrons : électrode n°2. A la cathode, réduction, gain d'électrons : électrode n°1.

56) La batterie fonctionne-t-elle alors comme un générateur ?

1 pt Oui, tout en se déchargeant

57) Donner la représentation symbolique de la batterie.

2 pts (-) Cd(s)/Cd(OH)₂// NiOOH/Ni(OH)₂ (+)

58) Pour quelle principale raison pourra-t-elle être rechargée ?

2 pts Les espèces mises en jeu au cours des transformations électrochimiques sont neutres et solides et restent donc à proximité de l'électrode au lieu de circuler dans l'électrolyte.

59) Comment appelle-t-on un générateur électrochimique qui ne peut pas être rechargé ?

1 pt Une pile

60) Citer un exemple de générateur électrochimique non rechargeable et présenter son équation chimique de fonctionnement.

2 pts

Pile cuivre/zinc



Revenons à notre batterie Ni/Cd en phase de décharge. Au cours d'une phase complète de décharge, la batterie échange $1,8 \cdot 10^{-2}$ faraday.

61) Donner la définition du faraday ($1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$).

1 pt Quantité d'électricité transportée par 1 mol d'électron (ou tout autre définition raisonnable)

Pour les calculs qui suivent, on considèrera que $1 F = 10^5 C$

62) La phase de décharge a duré 5 h et l'intensité du courant est supposée constante durant toute la phase. Déterminer la valeur I de l'intensité et présenter le résultat final en mA.

3 pts

$$I = Q/\Delta t = (1,8 \cdot 10^{-2} \times 10^5) / (5 \times 3600) = 0,1 \text{ A} \quad I = 100 \text{ mA}$$

63) Justifier que le fonctionnement de la batterie durant toute la phase est compatible avec la formation de 1,62 g d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 .

(masse molaire approximative de l'hydroxyde de nickel : $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

2 pts :

A l'électrode n°1, le gain de n mol d'e permet l'obtention de n mol d'hydroxyde de nickel. On envisage donc la formation de $1,8 \cdot 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de nickel, soit une masse $m = 1,8 \cdot 10^{-2} \times 90 = 1,62 \text{ g}$

64) L'électrode n°2 est en cadmium et a une masse initiale de 3 g. Y a-t-il un risque de consommer tout le cadmium solide $\text{Cd}_{(s)}$ au cours d'une phase complète de décharge ?

(Masse molaire atomique approximative de Cd : $110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

2 pts

A l'électrode n°2, il y a consommation de $1,8 \cdot 10^{-2} / 2 = 9 \times 10^{-3}$ mol de Cd, soit une masse $m' = 9 \times 10^{-3} \times 110 = 0,99 \text{ g}$, soit seulement 1/3 de la masse initiale

65) Définir la cyclabilité d'une batterie.

1 pt **Durée de vie, c'est-à-dire le nombre de fois où elle peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle charge**

66) Lorsque l'on charge la batterie Ni//Cd, quelle est la réaction parasite qui a lieu à 1,23 V ?

2 pts : 1 pt pour citer la réaction, 1 pt pour l'écriture de la demi-équation

Il s'agit de l'oxydation de la solution aqueuse de l'électrolyte : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$

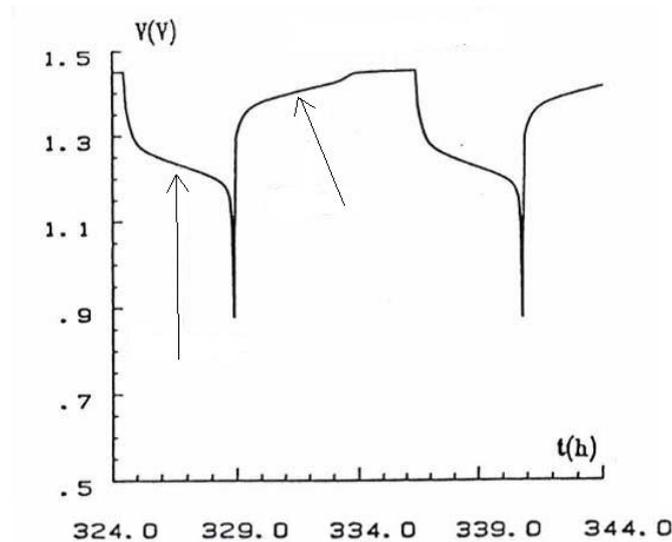
67) Quel est l'impact de cette réaction parasite sur la durée de charge par rapport à la durée de décharge du cycle suivant ? Pourquoi ?

1 pt

Cette réaction parasite consomme de l'énergie ce qui a pour effet d'augmenter la durée de charge par rapport à la durée de décharge du cycle suivant

68) Sur le schéma ci-dessous, indiquer une phase de charge et une phase de décharge.

1 pt



69) Les courbes de cyclage telles que celle représentée précédemment nous permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur les performances d'une batterie. Quelles sont les caractéristiques que l'on peut tirer de la courbe précédente ?

2 pts

Grâce à cette courbe, on obtient la FEM de la pile et le temps de décharge
On cherche à avoir une FEM et un temps de décharge les plus élevés possibles

70) Connaissant le courant i auquel est soumise la batterie, comment détermine-t-on la quantité d'énergie stockée dans la batterie (écrire l'expression littérale) ? Comment la visualise-t-on sur la courbe ?

1 pt **$E = FEM \times I \times \text{durée de décharge}$**

1 pt **Cette énergie est proportionnelle à l'aire sous la courbe de décharge**

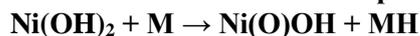
71) Quelle est l'expression littérale de la puissance ? A quoi correspond-elle (par comparaison à la quantité d'énergie évoquée ci-dessus) ?

1 pt **$P = FEM \times I$**

1 pt **La puissance est la quantité d'énergie instantanée/que peut fournir une batterie à une date t .**

(Certaines applications nécessitent des puissances très élevées, par exemple le démarrage d'une voiture)

Le couple $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ est aussi mis en jeu dans des batteries « Ni-MH », « Nickel-métal hydrure ». La réaction de fonctionnement de la batterie lors d'une phase de charge est donnée :



72) Ecrire la demi-équation présentant la réduction du métal M en hydrure métallique MH.



73) Quelle est la formule de l'ion hydrure ?



74) Citer un métal M couramment utilisé dans les batteries Ni-MH.

1 pt

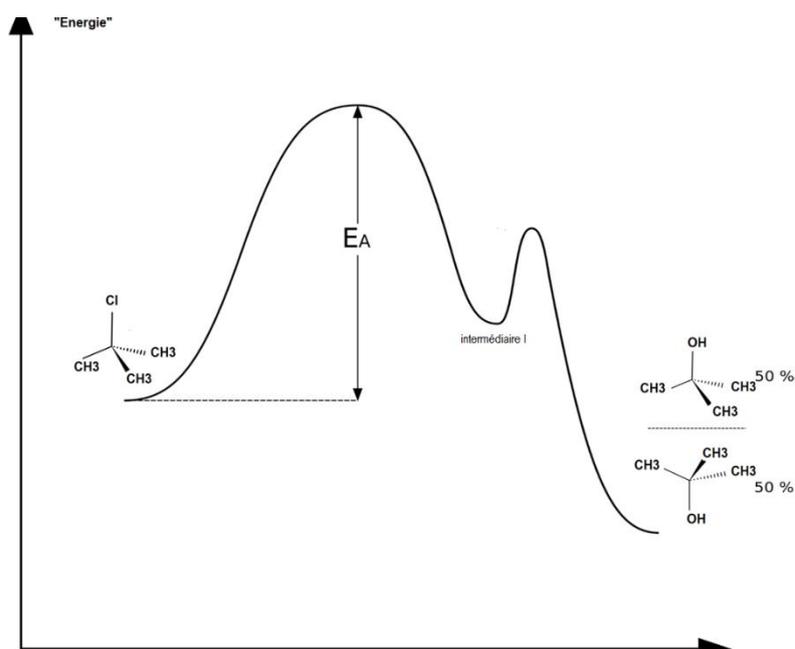
On peut citer pas mal de choses, c'est souvent des alliages, le nickel peut être à nouveau cité (le lanthane, ...)

Troisième partie : étude énergétique d'une réaction lente

Nous considérons la substitution nucléophile : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{Cl}^-$

Données préliminaires :

- Un système est d'autant plus stable que l'énergie qu'il contient est basse.
- Energies de liaisons :
 $\text{C}-\text{Cl} : 331 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{C}-\text{O} : 351 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Le profil énergétique de la réaction est présenté ci-dessous :



Questions

75) Proposer une définition de l'énergie de liaison entre deux atomes.

1 pt L'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison (*non exigé : c'est-à-dire passer de l'état « atomes liés » à l'état « atomes immobiles infiniment éloignés l'un de l'autre »*)

76) Expliquer pourquoi le 2-méthylpropan-2-ol (produit obtenu) est plus stable que le chlorure de tertiobutyle (réactif de départ).

1 pt Parce que l'énergie de la liaison C-O est plus forte que l'énergie de la liaison C-Cl

Bonus 1 pt si une justification du type suivant est proposée : Partant de l'intermédiaire, selon que l'on forme le dérivé chloré ou l'alcool, le système perd alors de l'énergie, se stabilise, et ce d'autant plus que que la liaison formée est forte.

77) Donner la formule topologique de l'intermédiaire.

2 pts dont 1 pour la lacune



78) Justifier que l'intermédiaire est moins stable que les deux espèces de la réaction (réactif de départ et produit obtenu).

2 pts Partant de l'intermédiaire, et formant, par exemple l'alcool, on forme une liaison, donc le système restitue l'énergie de liaison, il perd de l'énergie, il se stabilise.

79) Que veut dire le terme E_A ?

1 pt Energie d'activation

80) Des deux étapes du processus réactionnel, laquelle est la plus rapide (justifier) ?

1 pt La deuxième puisqu'elle demande moins d'énergie d'activation.

81) Considérant l'intitulé de la réaction, quelle est l'espèce nucléophile (justifier) ?

1 pt L'ion hydroxyde HO^-

82) « La température est un facteur cinétique » : expliquez cette proposition en quelques lignes en prenant soin de vous placer au niveau microscopique et d'utiliser E_A dans votre explication.

2 pts

« La température augmente » = l'énergie cinétique des molécules, ions, etc augmente

Ainsi l'énergie mise en jeu au cours d'un choc entre deux entités réactives augmente aussi et dépassera plus souvent la valeur E_A .

Ainsi si T augmente, la barrière énergétique E_A est plus facilement (plus souvent) franchie, la réaction avance plus vite.

83) La réaction étudiée est dite **d'ordre 1** et cette propriété ne sera jamais contredite au cours des questions suivantes. Présenter la relation caractéristique de cette propriété et en déduire l'allure du graphe que l'on obtient si l'on trace v (vitesse volumique de la réaction) en fonction de $[(CH_3)_3C-Cl]$ (concentration en chlorure de tertiobutyle).

1 pt $v = k \times [(CH_3)_3C-Cl]$

1 pt **graphe : droite passant par l'origine**

84) Quelle est alors l'unité de la constante de vitesse ?

1 pt **k est en s^{-1}**

85) Quel est le nom du chlorure de tertiobutyle en nomenclature systématique ?

1 pt **2-chloro-2-méthylpropane**

86) « **La réaction est d'ordre 1** » : que signifie cette proposition en terme de mécanisme de la réaction et de lien avec la vitesse globale de la réaction (on n'est pas obligé ici de détailler le mécanisme pour répondre à la question) ?

2 pts

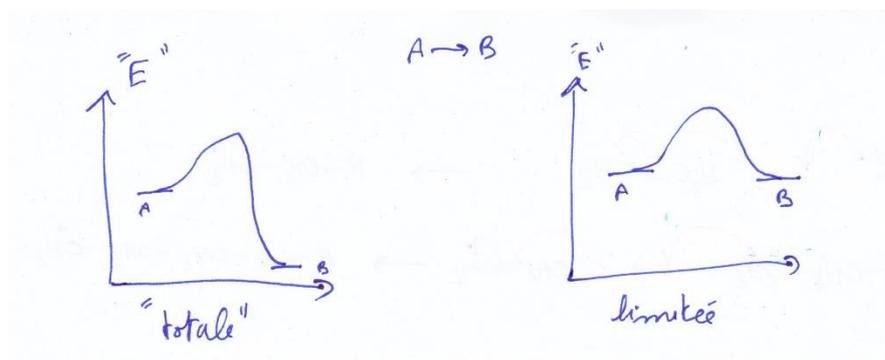
L'étape qui limite globalement la vitesse, l'étape cinétiquement déterminante est la première, or cette étape ne met en jeu qu'une seule espèce et consiste juste en une cassure d'une liaison C-Cl, sans rencontre avec un autre réactif.

87) « **La réaction est d'ordre 1** » : La vitesse globale de la réaction peut-elle être modifiée si l'on change de nucléophile ? (justifier)

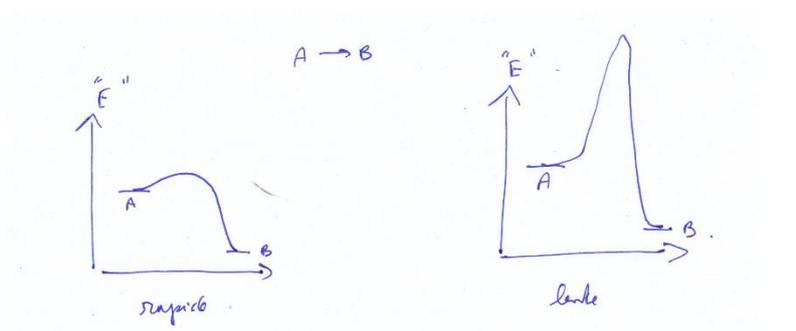
1 pt **Non, puisque l'étape cinétiquement déterminante ne met pas en jeu le nucléophile.**

Suppléments réactions chimiques et énergies

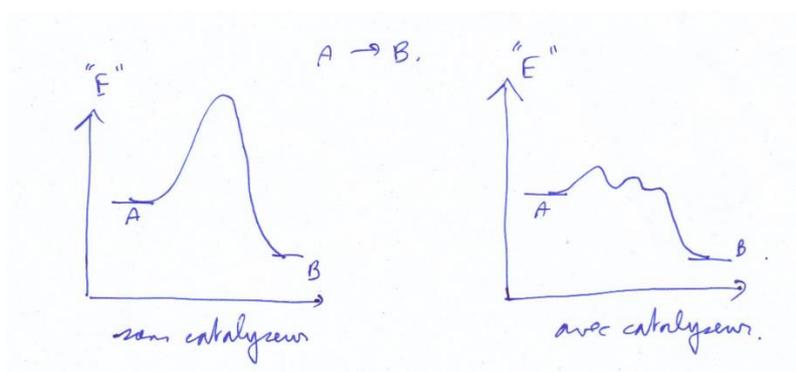
88) Présenter sur un même graphe un exemple d'allure de profil énergétique d'une réaction totale et un exemple d'allure de profil énergétique d'une réaction limitée. **2 pts**



89) Présenter sur un même graphe un exemple d'allure de profil énergétique d'une réaction totale rapide et un exemple d'allure de profil énergétique d'une réaction totale lente. **2 pts**



90) Expliquer le rôle d'un catalyseur en présentant le profil énergétique d'une même réaction avec puis sans catalyseur. **2 pts les graphes**



+ 1 pt l'explication : le catalyseur (en fragilisant la structure sur laquelle il se fixe, non exigé), transforme par exemple un mécanisme lent en 1 étape en un mécanisme rapide en plusieurs étapes.

91) Pensez-vous que la valeur de l'énergie échangée par un système chimique au cours d'une réaction d'oxydoréduction dépend des valeurs de potentiels électriques caractéristiques des couples Ox/Réd mis en jeu pour la réaction ? (justifier)

1 pt Oui, Plus cette différence est grande, plus la réaction est totale.

92) Pensez-vous que la vitesse d'une réaction d'oxydoréduction dépend des valeurs de potentiels électriques caractéristiques des couples Ox/Réd mis en jeu pour la réaction ? (justifier)

1 pt Non, ces valeurs, n'influencent pas la façon dont les réactifs s'approchent les uns des autres pour réagir (énergie cinétique, angle d'approche, etc...)

Pour les deux dernières questions, accorder 1 pt en tout si les deux réponses sont justes mais non (ou mal) justifiées.