

Corrigé Rattrapage

chimie II

Question de cours: (2,5 pts)

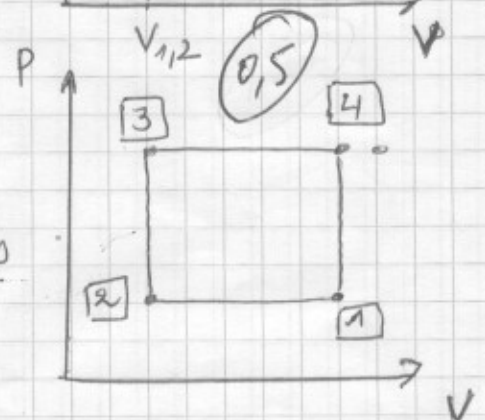
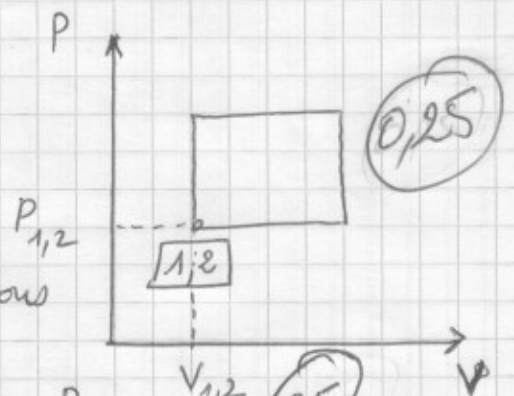
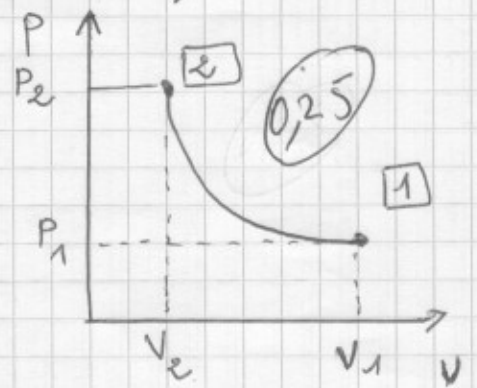
Une transformation, en thermodynamique, est le passage d'un système d'un état (dit initial) à un autre état (dit final).

Cela peut se dérouler de plusieurs manières

0,5 - si l'état final du système est différent de l'état initial la transformation est dite ouverte

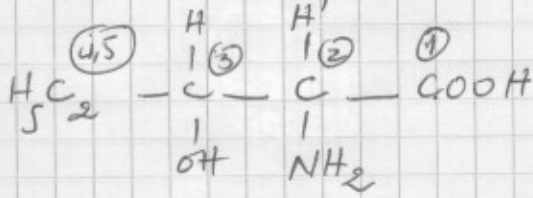
- Une transformation au cours de laquelle, l'état initial coïncide avec l'état final est dite fermée : 0,5

- Un cycle thermodynamique est une suite de transformations ouvertes. C'est une transformation au cours de laquelle, le système subit une série de transformations qui le ramènent à son état initial 0,5



Exercice 01 : (6,5 pts)

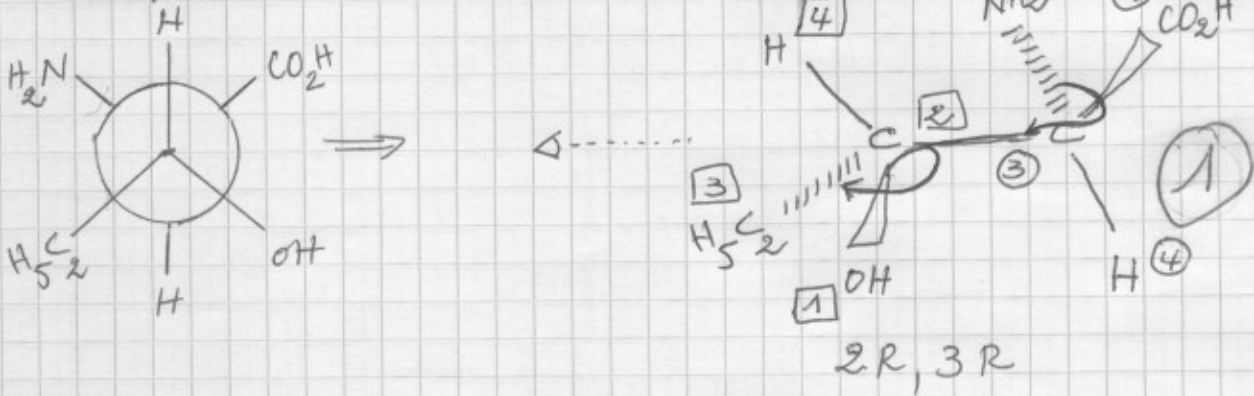
I) - Nom du composé :



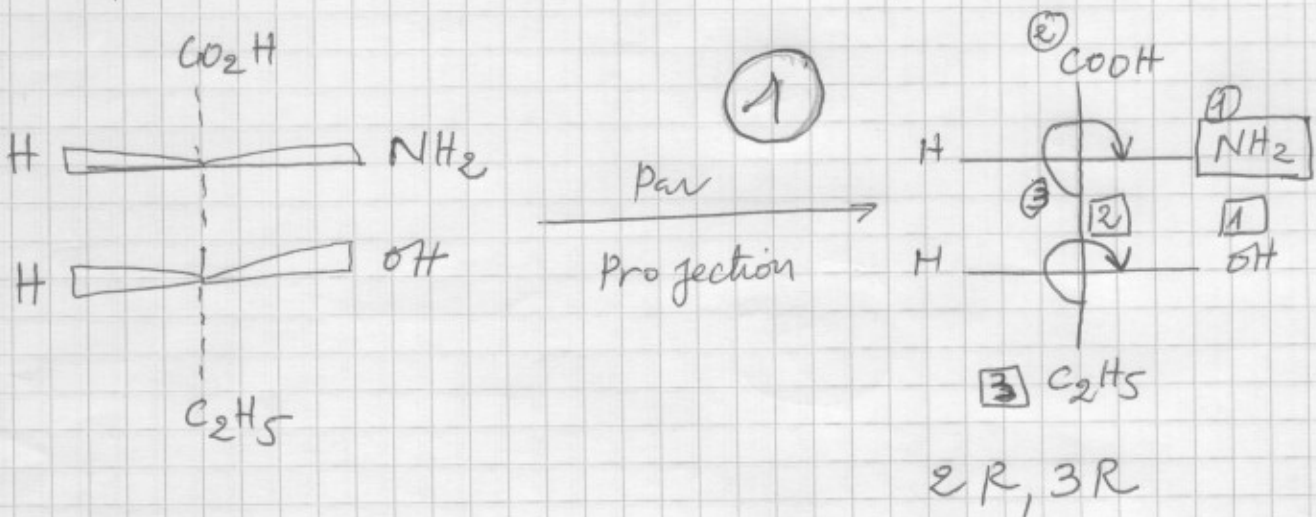
0,5

acide - 2-amino-3-hydroxy pentanoïque

- Configuration absolue (R,S) :



Représentation de Fischer du composé :

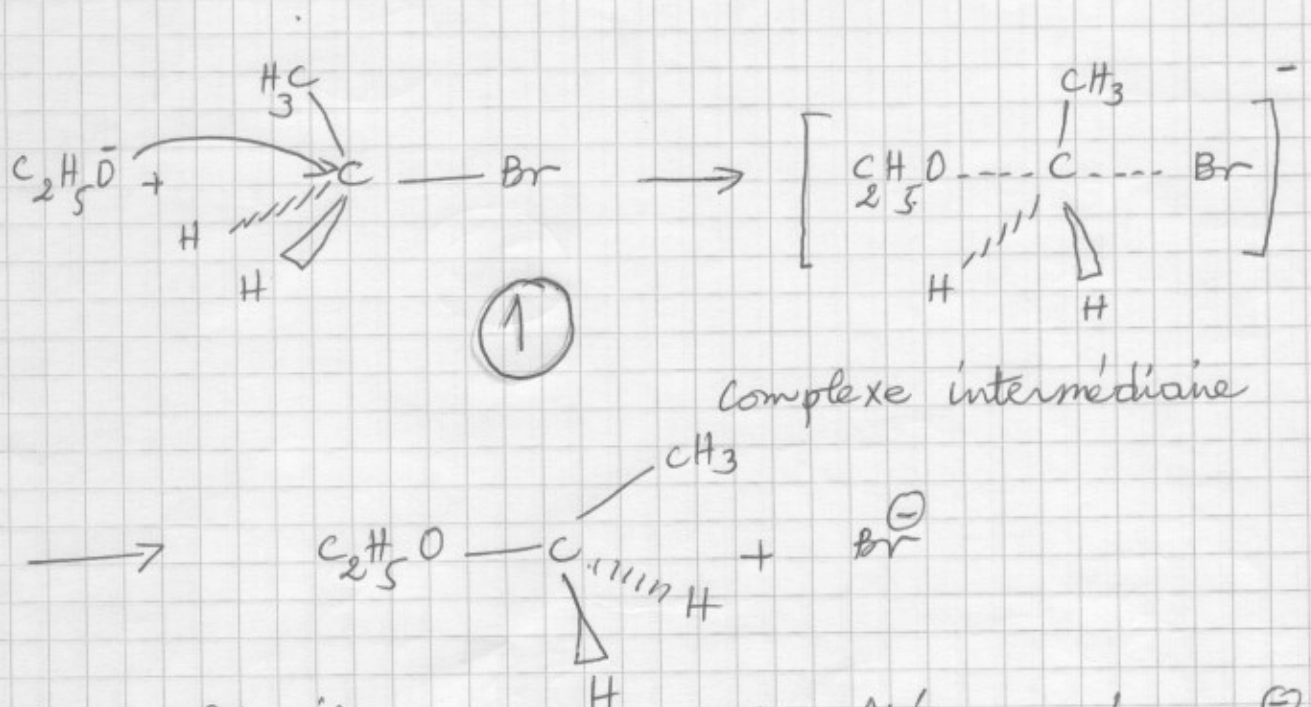


0,5 le premier NH_2 du haut de la chaîne étant à droite il s'agit donc de l'acide (D) - 2-amino-3-hydroxy pentanoïque.

II) - Le substrat (dérivé halogéné) étant primaire, il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2) bien entendu en concurrence avec une élimination de même ordre (E_2). On a en effet une cinétique du deuxième ordre:

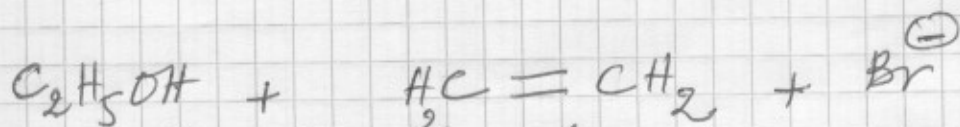
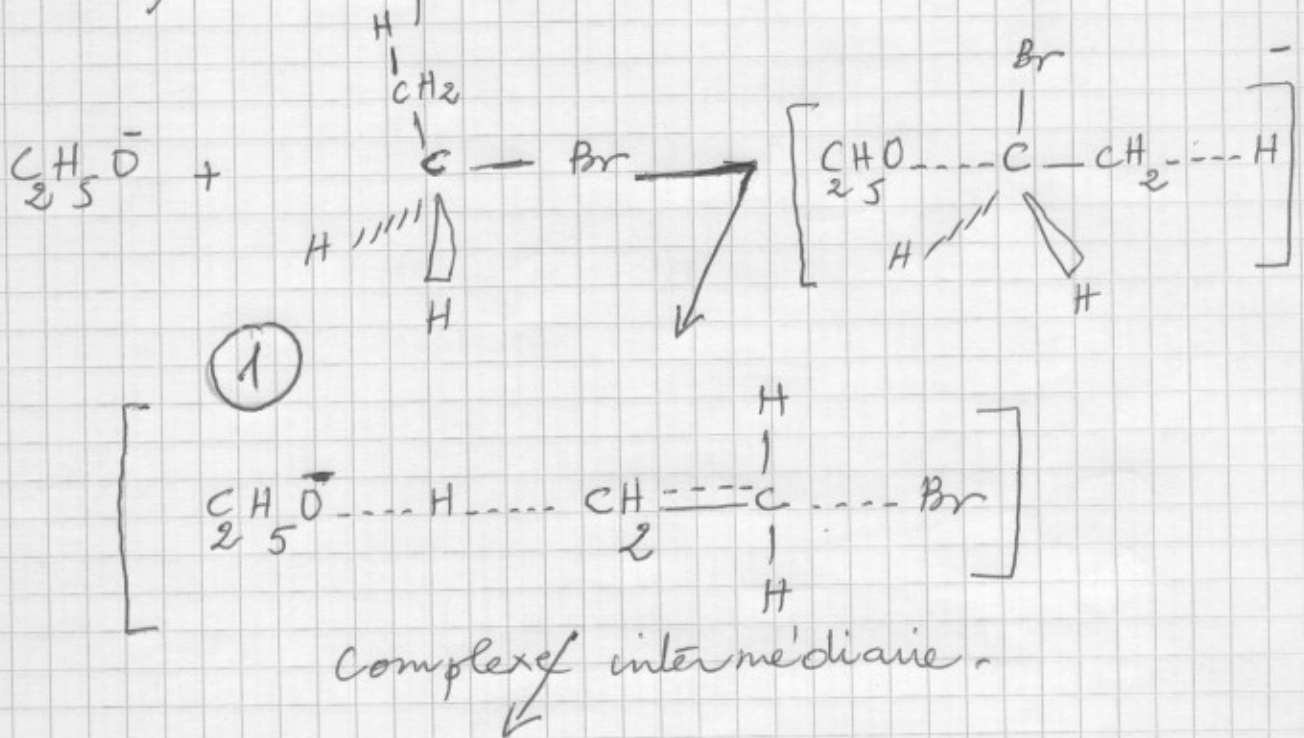
$$v = k [C_2H_5Br]^1 [C_2H_5ONa]^1$$

Mécanisme S_N2 : elle se déroule en une seule étape, le processus est synchrone: le départ du nucléofuge Br^- et son remplacement par le nucléophile $C_2H_5O^-$ sont simultanés:



le nucléophile attaque du côté opposé à Br^- (attaque dorsale) ce qui conduit à une inversion de configuration (inversion de Walden) si le C site de l'attaque était asymétrique.

- Mécanisme E_2 : même chose que SN_2 :
une seule étape.



----- : signifie début de format² ou rupture d'1 liaison.

- On observe que le dérivé halogéné primaire favorise la SN_2 par rapport à E_2 (90% SN_2 contre 10% E_2). Ceci montre l'influence de l'effet stérique sur les réactions SN_2 ; plus l'atome de Carbone qui porte l'halogène (Br) est encombré, plus la SN_2 est difficile, et donc on observe le caractère basique de $C_2H_5O^-$, arrachement d'un proton H^+ selon la règle de Zaytsev, ce qui conduit à un alcène.

Exercice 02 : (4,5 pts)

1. on constate que $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale a car d'après le tableau de valeurs donné, quand a augmente $t_{1/2}$ diminue \Rightarrow caractéristique d'une réaction d'ordre 2. (0,5)

2. Equation de vitesse :

$$v = - \frac{d[C_2H_5I]}{dt} = - \frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{d[C_2H_5OH]}{dt}$$
$$= \frac{d[I^-]}{dt} = k [C_2H_5I]^1 \cdot [OH^-]^1 \quad (1)$$

La réaction est d'ordre partiel un (0,1) par rapport à chacun des réactifs, elle est donc d'ordre global 2.

- La loi de vitesse intégrée :

$$v = - \frac{d[C_2H_5I]}{dt} = k [C_2H_5I] \cdot [OH^-]$$

$$\text{si } [C_2H_5I]_0 = [OH^-]_0$$

$$- \frac{d[C_2H_5I]}{dt} = k [C_2H_5I]^2$$
$$\int_{[C_2H_5I]_0}^{[C_2H_5I]_t} \frac{-d[C_2H_5I]}{[C_2H_5I]^2} = + k \int_0^t dt$$

(0,5)

$$\Rightarrow \frac{1}{[C_2H_5I]_t} = kt + \frac{1}{[C_2H_5I]_0} \quad (0,5) \rightarrow (*)$$

Loi de vitesse intégrée d'une réaction d'ordre deux (02).

- Expression de $t_{1/2}$:

$$\text{à } t=0 \quad \text{on a } [C_2H_5I]_0 = a_0$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \Rightarrow [C_2H_5I]_t = \frac{a_0}{2} \quad (0,5)$$

En remplaçant dans (*) on obtient:

$$\frac{2}{a_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{a_0}$$

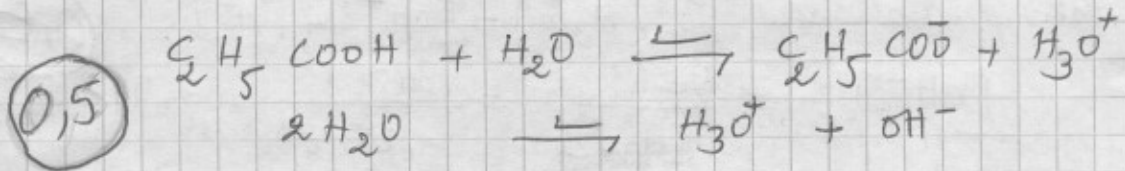
$$\Rightarrow kt_{1/2} = \frac{1}{a_0} \Rightarrow t_{1/2} \text{ varie linéairement avec } 1/a_0 \quad (0,5)$$

- Calcul de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k} = \frac{1}{0,05 \times 0,022} = 909 \text{ min} \quad (0,5)$$

Exercice 03 : (4 pts)

L'acide propanoïque est un acide faible, partiellement dissocié dans l'eau :



0,5

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a) \quad 0,25$$

$$C_a = \frac{n_a}{V_a} = \frac{m_a / M_a}{V_a} = \frac{0,296 / 74}{40 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 10^{-1} \text{ M} \quad 0,25$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,9 - \log 10^{-1}) = 2,9 \quad 0,5$$

- Calcul des $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{HA}]$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{A}^-]$.

1^{ère} méthode : $K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]} \quad 0,5$

cette loi peut s'écrire :

$$2,9 = 4,9 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad 0,25$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{-2} \quad 0,25$$

$$\begin{cases} [\text{A}^-] = 10^{-2} [\text{HA}] \\ [\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_a = 10^{-1} \end{cases} \quad 0,5$$

$$\Rightarrow [\text{HA}] = \frac{C_a}{1 + 10^{-2}} = \frac{10^{-1}}{1 + 10^{-2}} = 99,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad 0,5$$

$$[\text{A}^-] = 10^{-2} \times \frac{10^{-1}}{1 + 10^{-2}} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad 0,5$$

2^{ème} Méthode : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.} \quad (0,5)$$

Bilan électro-neut : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (0,5)$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-3}} = 7,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

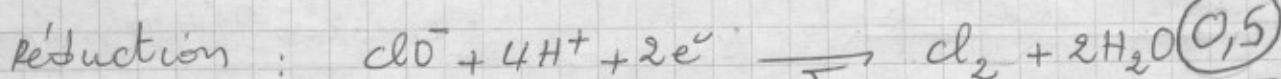
$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.} \quad (0,5)$$

Bilan conservation de masse : $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = C_a \quad (0,5)$

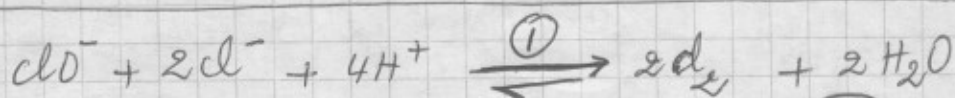
$$[\text{HA}] = C_a - [\text{A}^-] = 10^{-1} - 1,25 \cdot 10^{-3} = 98,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Exercice 04 : (2,5 pts) (0,5)

on constate que : $E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}_2} > E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ (0,5)
Réduction de ClO^- oxydation de Cl^- .



Réaction



Bilan (0,5)

La réaction se déroulera dans le sens d'oxydation du couple à potentiel standard le plus faible ; sens ① ; oxydation sens qui correspond à l'oxydation de Cl^- .

(0,5)