

# Corrigé du rattrapage chimie II - 2017

12/11

Exercice N° 1

5/5

1/ Pour l'ordre de la réaction il faudrait déterminer  $k$  est

- ordre zéro :

$$[A]_E = [A]_0 - a kt \Rightarrow k = \frac{1}{at} ([A]_0 - [A]_E) \quad (0,25)$$

- ordre un :

$$\ln [A]_E = \ln [A]_0 - a kt \Rightarrow k = \frac{1}{at} \ln \frac{[A]_0}{[A]_E} \quad (0,25)$$

- ordre deux :

$$\frac{1}{[A]_E} = \frac{1}{[A]_0} + a kt \Rightarrow k = \frac{1}{at} \left( \frac{1}{[A]_E} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (0,25)$$

Donc :

- ordre zéro :  $k_1 = \frac{10^{-3}}{2 \times 30} (4 - 3,6) = 6,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_2 = \frac{10^{-3}}{2 \times 60} (4 - 3,27) = 6,08 \cdot 10^{-6} \text{ "}$

$k_3 = \frac{10^{-3}}{2 \times 90} (4 - 3) = 5,55 \cdot 10^{-6} \text{ "}$  (0,25)

on constate que  $k_1 \neq k_2 \neq k_3 \Rightarrow$  la réaction n'a pas d'ordre 0

- ordre un :  $k_1 = \frac{1}{2 \times 30} \ln \frac{4}{3,6} = 0,052 \text{ s}^{-1}$

$k_2 = \frac{1}{2 \times 60} \ln \frac{4}{3,27} = 0,016 \text{ "}$

$k_3 = \frac{1}{2 \times 90} \ln \frac{4}{3} = 0,015 \text{ "}$  (0,25)

on constate que  $k_1 \neq k_2 \neq k_3 \Rightarrow$  la réaction n'a pas d'ordre 1

- ordre deux :  $k_1 = \frac{10^3}{2 \times 30} \left( \frac{1}{3,6} - \frac{1}{4} \right) = 4,62 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_2 = \frac{10^3}{2 \times 60} \left( \frac{1}{3,27} - \frac{1}{4} \right) = 4,63 \cdot 10^{-1} \text{ "}$

$k_3 = \frac{10^3}{2 \times 90} \left( \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) = 4,62 \cdot 10^{-1} \text{ "}$  (0,25)

on constate que  $k_1 = k_2 = k_3 \Rightarrow$  la réaction est d'ordre 2

1

2/ Dans l'hypothèse la plus simple on a: (0,5)

$$v = k [HI]^\alpha [HI]^\beta = k [HI]^{\alpha+\beta} = k [HI]^2$$

$\alpha$  et  $\beta$  ordres partiels par rapport au réactif (HI)

$n = 2$  ordre global de la réaction

$$\alpha + \beta = n \Leftrightarrow \text{ordre partiel} = \text{ordre global} = 2$$

3/ selon la question 1/ on a  $k = 4,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  (0,5)

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} \quad ; \quad a = 2 \quad ; \quad [A]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

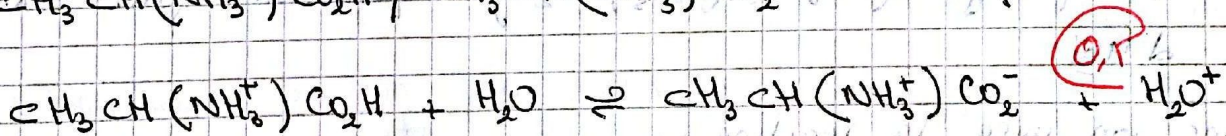
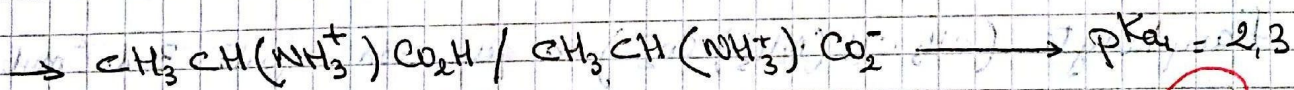
$$\text{AN/} \quad t_{1/2} = \frac{1}{2 \times 4,6 \cdot 10^{-1} \times 4 \cdot 10^{-3}} = \frac{10^4}{36,96} = 2,7 \cdot 10^2 \text{ s} \quad \text{(0,5)}$$

4/ La constante de vitesse  $k$  est indépendante de la concentration du réactif, elle ne dépend que de la température. Selon la relation d'Arrhenius on a: (1)

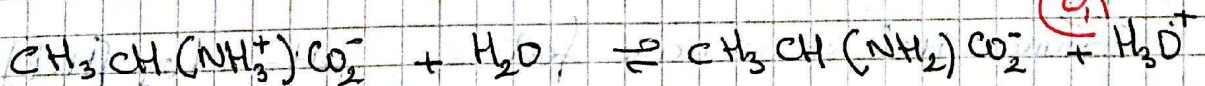
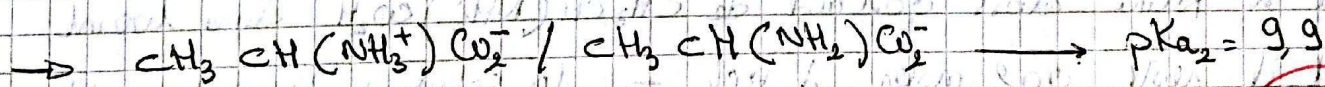
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

### Exercice 2: (6/6)

1/ Dissolution de l'alanine, selon les couples acide / Base donnés:



$$K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{CO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{CO}_2\text{H}]} \quad \text{(0,25)}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{CO}_2^-]} \quad \text{(0,25)}$$

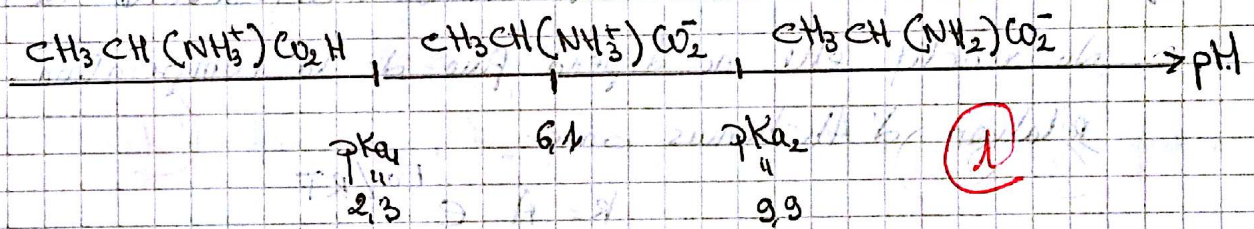
2) Lorsqu'on dissout l'alanine dans l'eau, elle est essentiellement présente sous forme d'ion dipolaire  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$  qui joue un double rôle; une fois comme une base (dans le 1<sup>er</sup> couple) et une seconde fois comme un acide (dans le 2<sup>nd</sup> couple).  
 cette forme est dite ampholyte et la solution comme amphotère.

3) Le pH d'une solution amphotère:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

AV/  $\text{pH} = \frac{1}{2} (2,3 + 9,9) = 6,1$

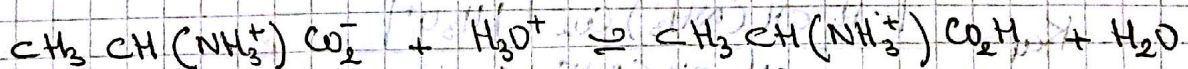
4) Diagramme de prédominance des différentes espèces présentes en solution:



Au pH calculé (6,1) est bien l'espèce  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$  qui prédomine.

5) Dans 100 ml de la solution on a initialement 0,01 mol de l'ampholyte ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$ ) à qui on ajoute  $3 \cdot 10^{-2}$  mol d'HCl

Donc on aura la réaction:



il se forme alors 0,02 mol de  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2\text{H}$  dans 100 ml et il reste 0,02 moles d'HCl → la solution devient acide

Comme HCl est un acide fort ⇒  $\text{pH} = -\log [\text{HCl}]_{\text{restant}}$

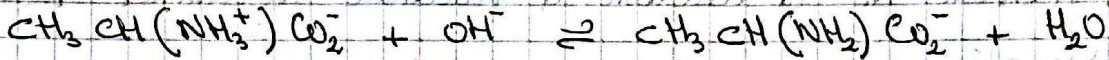
$$[\text{HCl}]_{\text{restant}} = 0,02 / 0,1 = 0,2 \text{ M}$$

AN/

pH = 9,7

0,25

Dans le cas ou on ajoute 0,05 mol de NaOH on aura la réaction:



il se forme alors 0,05 mol de CH3CH(NH2)CO2- (dans 100 ml) et il reste 0,04 mol de NaOH -> la solution devient basique Comme NaOH est une base forte =>

pH = 14 + log [NaOH] restant

pH = 14 + log [OH-] restant

[OH-] restant = 0,04 / 0,1 = 0,4 M

0,1

AN/

pH = 14 + log 0,4 = 13,6

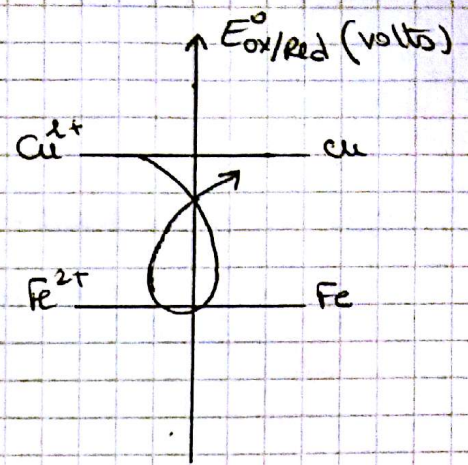
0,25

### Exercice 3

5/5

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$



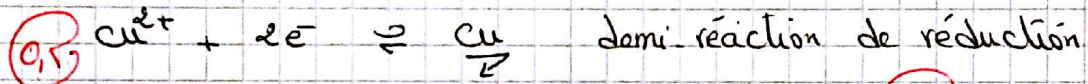
Selon la méthode  $\chi$  on constate que :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

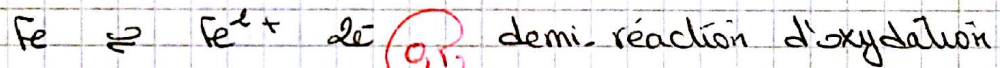
Ce qui permet de conclure que  $\text{Cu}^{2+}$  est l'oxydant le plus fort et Fe le réducteur le plus fort.

Ainsi :

→ L'électrode de cuivre joue le rôle de la cathode  $\Leftrightarrow$  pôle (-)



→ L'électrode de fer joue le rôle de l'anode  $\Leftrightarrow$  pôle (+)



$$f_{em} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cathode}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Cu}| \rightarrow 1}$$

$$E_{\text{anode}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe}| \rightarrow 1}$$

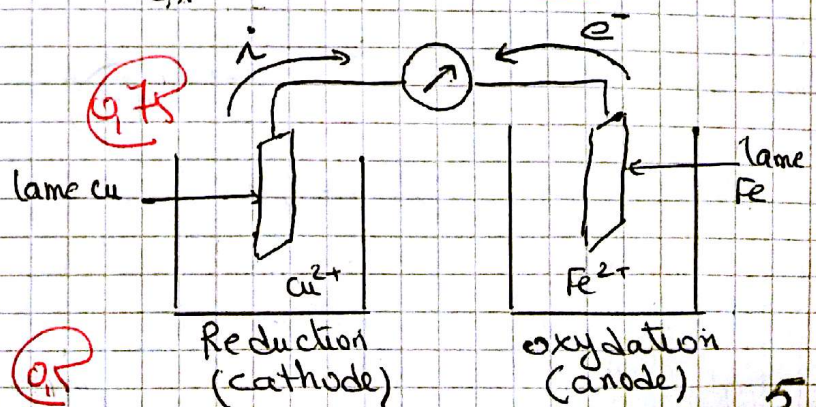
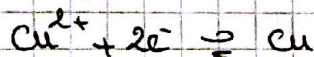
Donc :

$$f_{em} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}) + 0,03 \log \frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

$$\text{AN/ } f_{em} = (0,34 - (-0,44)) + 0,03 \log \frac{0,1}{0,1} = 0,78 \text{ volts}$$

2) Schéma de la pile

Réaction globale :



Exercice 4

4/4

1)

(A)



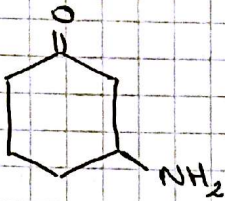
présence de 2 fonctions acide :  $-CO_2H$   
et une fonction alcène :  $C=C$

0,25

Acide but-2-en-1,2-dioïque

0,25

(B)



présence d'une fonction cétone :  $-C(=O)-$   
et une fonction amine :  $-NH_2$

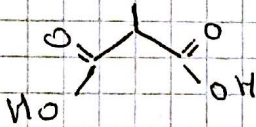
0,25

0,25

3-amino cyclohexanone

2) Formule Topologique

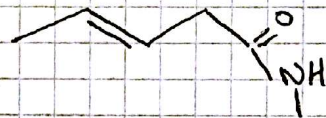
(C)



Acide 2-méthylpropanoïque

0,25

(D)



N-méthylpent-3-énamide

0,25

3) Pour qu'il existe une isomérisie plane il faudrait que les composés aient la même formule brute.

(A) :  $C_4H_4O_4$

(C) :  $C_4H_6O_4$

les formules brutes sont différentes

$\Rightarrow$  il n'existe aucune isomérisie plane entre les 2 composés.

0,5

(B) :  $C_6H_{11}ON$

(D) :  $C_6H_{11}ON$

même formule brute  $\Rightarrow$   $\exists$  isomérisie plane

entre les deux composés il y a une isomérisie de chaîne et de fonction.

0,5