

depart

Coverigé de l'Examen de chimie II. (2017)

Exercice 1. 4/4

$T_1 = 298 \text{ K}$, $K = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 108,37 \text{ KJ.mol}^{-1}$

1) ordre de la réaction:

l'ordre de la réaction est un ($n=1$) 0,25
Car l'unité de K correspond à cet ordre un 0,5

2) temps de demi-réaction: ($\alpha = 1$)

$n=1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{3,6 \cdot 10^{-5}} = 19,254 \cdot 10^3 \text{ s}$ 0,25 0,5

3) temps nécessaire pour l'hydrolyse de 70% de saccharose à $T_2 = 308 \text{ K}$.

ordre 1: $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - Kt$ 0,25

$\Rightarrow t = \frac{1}{K} \cdot \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right)$ 0,25

à $T = 308 \text{ K}$ la constante de vitesse K_2 est différente de $K = 3,6 \cdot 10^{-5}$.

à $T = 308 \text{ K} \Rightarrow t = \frac{1}{K_2} \cdot \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right)$

70% hydrolysé \Rightarrow 30% restant $\Rightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = 30\% = 0,3$ 0,25

Calcul de K_2 : on utilise la loi d'Arrhénius.

$K = K_1 = A \exp(-E_a / R \cdot T_1)$

$K_2 = A \exp(-E_a / R \cdot T_2)$ 0,25

$\Rightarrow K_2 = K_1 \cdot \exp \left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \right) = 3,6 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{108,37 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) \right)$

$K_2 = 14,90 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 0,25

$t = \frac{1}{K_2} \cdot \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = \frac{1}{14,9 \cdot 10^{-5}} \ln \left(\frac{1}{0,3} \right) = 8077,13 \text{ s}$ 0,5

4) facteur de fréquence A de la réaction

$A = \frac{K_1}{\exp(-E_a / RT_1)} = \frac{K_2}{\exp(-E_a / RT_2)} = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{\exp \left(\frac{-108,37 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} \right)}$

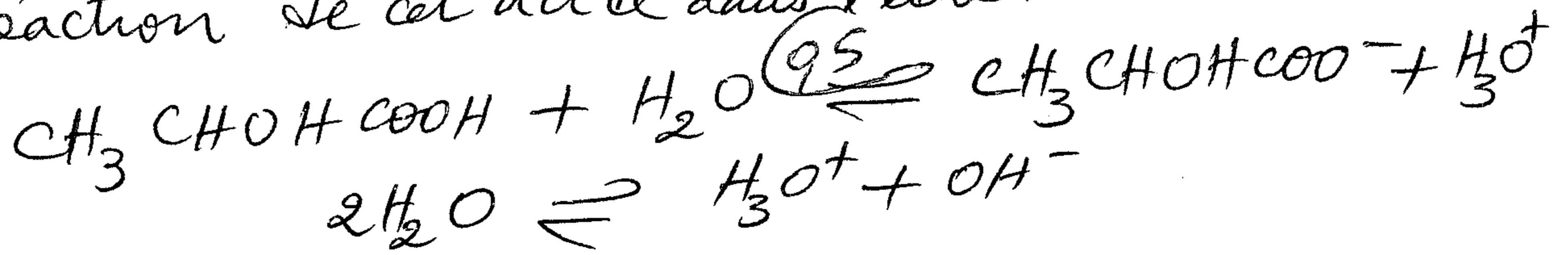
$A = 3,63 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 0,5

(1)

Exercice 2. $\frac{6,5}{6,5}$

L'Acide Lactique: $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$ est un acide faible.

1 - Réaction de cet acide dans l'eau.



les couples (A/B): $\frac{0,25}{0,25}$ ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} / \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$)

$\frac{0,25}{0,25}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$)

2 - La solution (A)

$V_A = 100 \text{ mL}$, $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 2,6$ à 25°C .

a) Concentrations des espèces en solution:

les espèces sont: AH , A^- , OH^- , H_3O^+

• $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,6} = 25,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\frac{0,25}{0,25}$

• $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{25,12 \cdot 10^{-4}} = 3,98 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ $\frac{0,25}{0,25}$

• électricité neutre $\Rightarrow \sum \oplus = \sum \ominus \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
 $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 25,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\frac{0,25}{0,15}$

• Conservation des espèces: $C_A = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$
 $[\text{AH}] = C_A - [\text{A}^-] = 5 \cdot 10^{-2} - 2,512 \cdot 10^{-3} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\frac{0,15}{0,15}$

b) la valeur du pK_A :

AH est un acide faible $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C_A)$ $\frac{0,25}{0,25}$

$\Rightarrow \text{pK}_A = 2\text{pH} + \log C_A = 5,2 + \log 5 \cdot 10^{-2} = 3,9$

c) L'espèce prédominante

ou compare pH à pK_A

$\text{pH} = 2,6 < \text{pK}_A = 3,9$ $\frac{0,25}{0,25}$

donc $[\text{AH}] > [\text{A}^-] \Rightarrow$ la forme acide $[\text{AH}]$ est $\frac{0,25}{0,25}$ prédominante dans la solution.

3 - Solutions (B) et (C)

a - Les pH des solutions (B) et (C)



Le pH dépend de la nature des espèces dans la solution du mélange de AH et NaOH donc d'acide faible et de Base forte.

Solution (B): $C_{AH} \cdot V_{AH} = n_{AH} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. } (0,25)$

$C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = n_{NaOH} = 0,1 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } (0,25)$
 $V_E = 125 \text{ mL}$

$n_{NaOH} = \frac{n_{AH}}{2} \Rightarrow NaOH \text{ neutralise à moitié AH}$

dans la solution finale reste AH et A^- (équimolaire) $(0,25)$

l'acide AH et sa base conjuguée A^-

$pH_{(B)} = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_A + \log \left(\frac{\frac{n_{AH}}{2} / V_E}{\frac{n_{AH}}{2} / V_E} \right) = pK_A = 3,9$ $(0,25)$

(solution tampon).

Solution (C):

$n'_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V'_{NaOH} = 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } (0,25)$

$n'_{NaOH} = n_{AH}$ et $V'_E = 150 \text{ mL}$.

La base NaOH neutralise totalement l'acide AH et la solution finale est constituée d'un sel: la base conjuguée A^- et de l'eau

donc c'est une solution de base faible A^- $(0,25)$

$pH_{(C)} = pH_{A^-} = pH_{\text{base faible}} = 7 + \frac{1}{2} (pK_A + \log [A^-]) = 7 + \frac{1}{2} (3,9 + \log (3,33 \cdot 10^{-2}))$

$[A^-] = \frac{n_{A^-}}{V_E} = \frac{n_{AH}}{V'_E} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-3}} = 3,333 \cdot 10^{-2} \text{ M } (0,25)$

$pH_{(C)} = 8,21$ $(0,5)$

b - La différence entre les solutions (B) et (C) c'est que:

la solution (B) est une solution tampon (pH acide), $(0,5)$

et la solution (C) est une solution saline de base faible (pH basique),

③

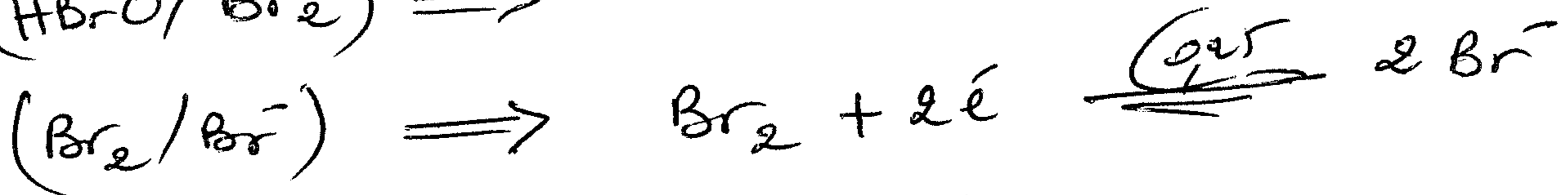
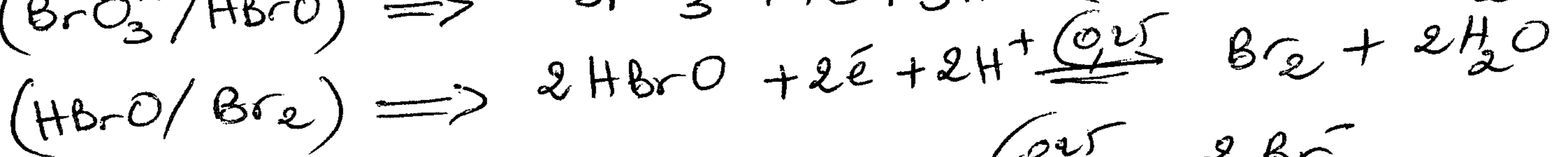
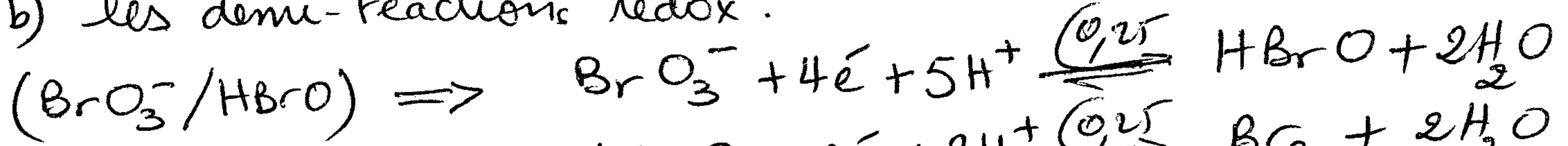
(5,25)
 1/5,25 Exercice 3: couples redox.

1- ($\text{BrO}_3^- / \text{HBrO}$) ; 2- ($\text{HBrO} / \text{Br}_2(\text{aq})$) ; 3- ($\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-$)

a) Nombre d'oxydation

	BrO_3^-	HBrO	$\text{Br}_2(\text{aq})$	Br^-
N. O.	+V (0,25)	+I (0,25)	0 (0,25)	-I (0,25)

b) les demi-réactions redox.



c) Expression des potentiels redox.

$$E_1 = E^\circ(\text{BrO}_3^- / \text{HBrO}) + \frac{906}{4} \log \left(\frac{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^5}{[\text{HBrO}]} \right) \quad (0,25)$$

$$E_2 = E^\circ(\text{HBrO} / \text{Br}_2) + \frac{906}{2} \log \left(\frac{[\text{HBrO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Br}_2(\text{aq})]} \right) \quad (0,25)$$

$$E_3 = E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) + \frac{906}{2} \log \left(\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \right) \quad (0,25)$$

Les couples dont le potentiel dépend du pH sont ceux qui font intervenir $[\text{H}^+]$ dans l'expression du potentiel

(ou H^+ dans la réaction équilibrée) (0,5)

donc: ($\text{BrO}_3^- / \text{HBrO}$) ; ($\text{HBrO} / \text{Br}_2$)

2- Réaction de dismutation

a- Les couples qui peuvent former une réaction de dismutation sont ceux qui possèdent une espèce qui est oxydant dans un couple et reducteur dans l'autre couple (0,25)

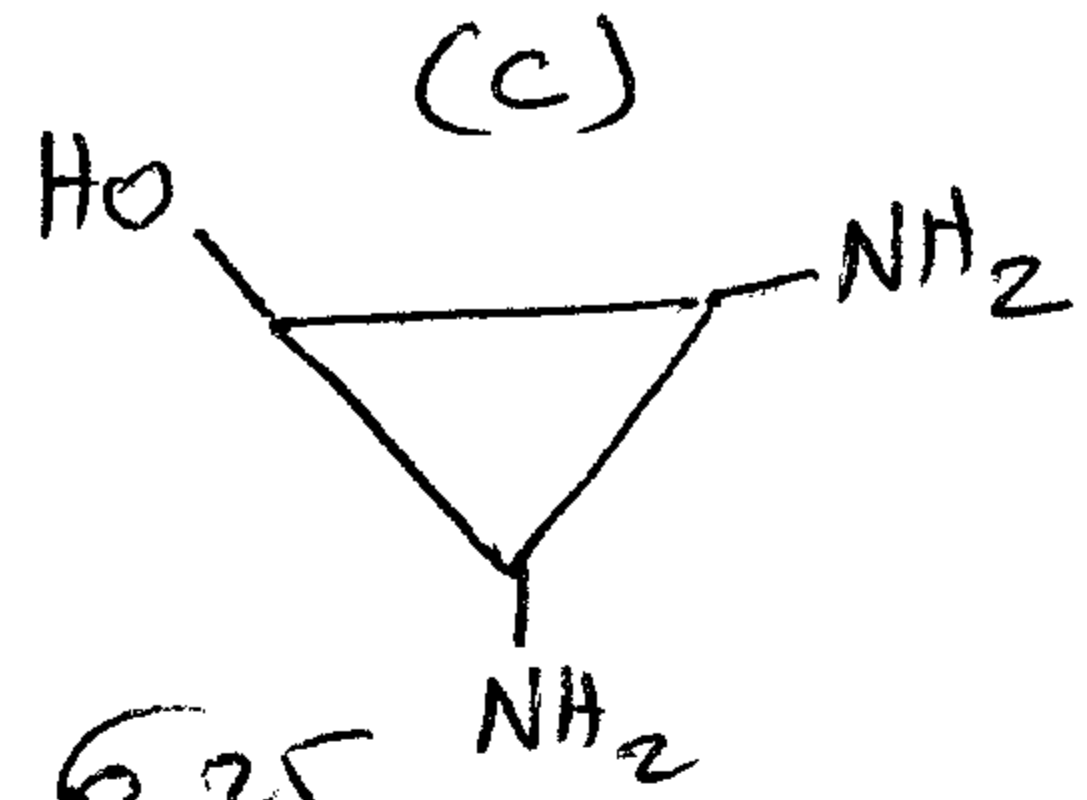
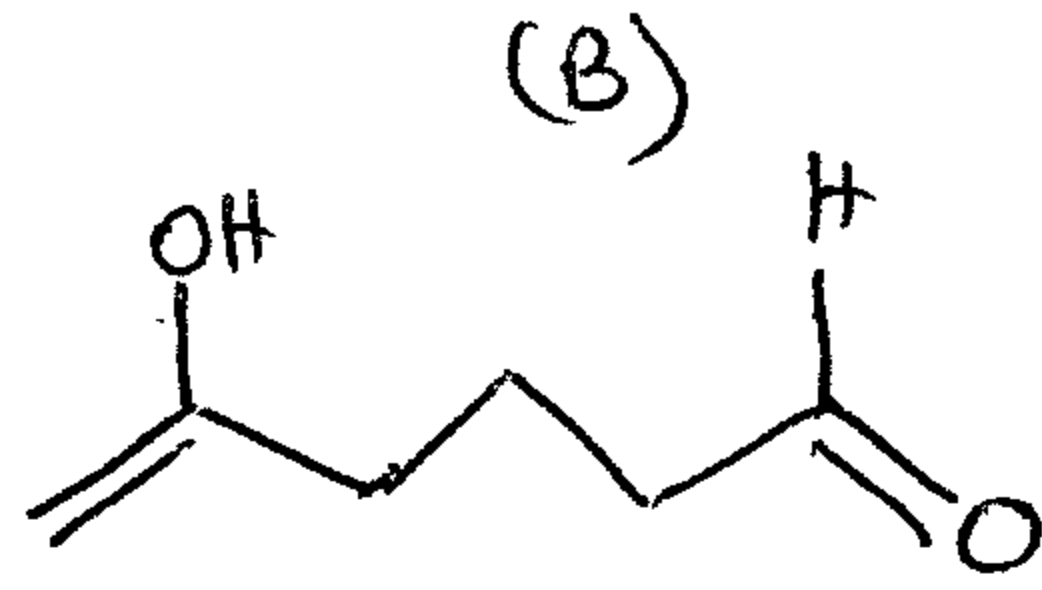
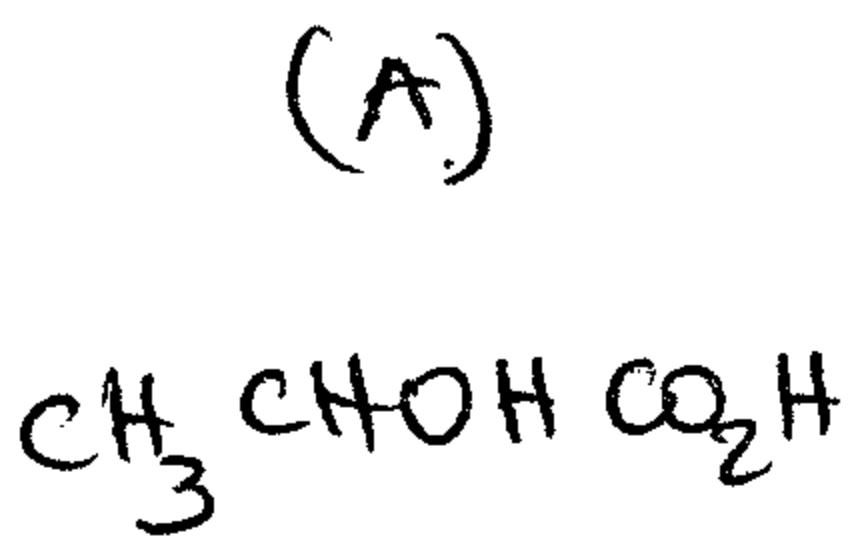
donc: - ($\text{HBrO} / \text{Br}_2$) avec ($\text{BrO}_3^- / \text{HBrO}$) (0,25)

et - ($\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-$) avec ($\text{HBrO} / \text{Br}_2(\text{aq})$) (0,25)

Exercice 04

4,0 / 4,25

1- Nomenclatures et formules Brutes

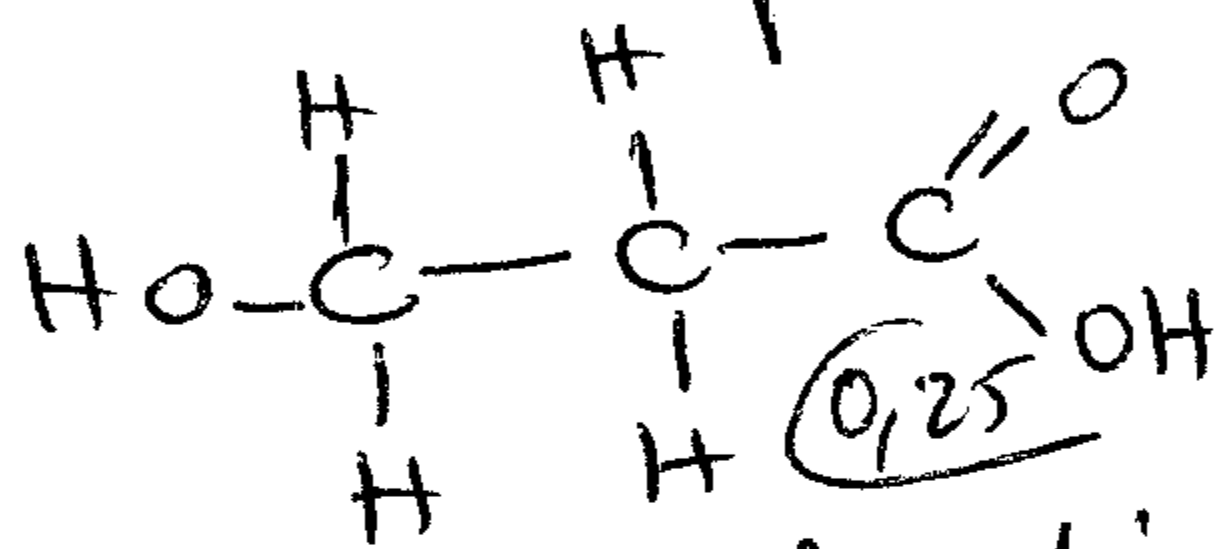


A) Acide 2-hydroxypropanoïque (0,5) ($C_3H_6O_3$) (0,25)

B) 5-hydroxyhex-5-énal (0,5) ($C_6H_{10}O_2$) (0,25)

C) 2,3-diaminocyclopropanol (0,5) ($C_3H_8ON_2$) (0,25)

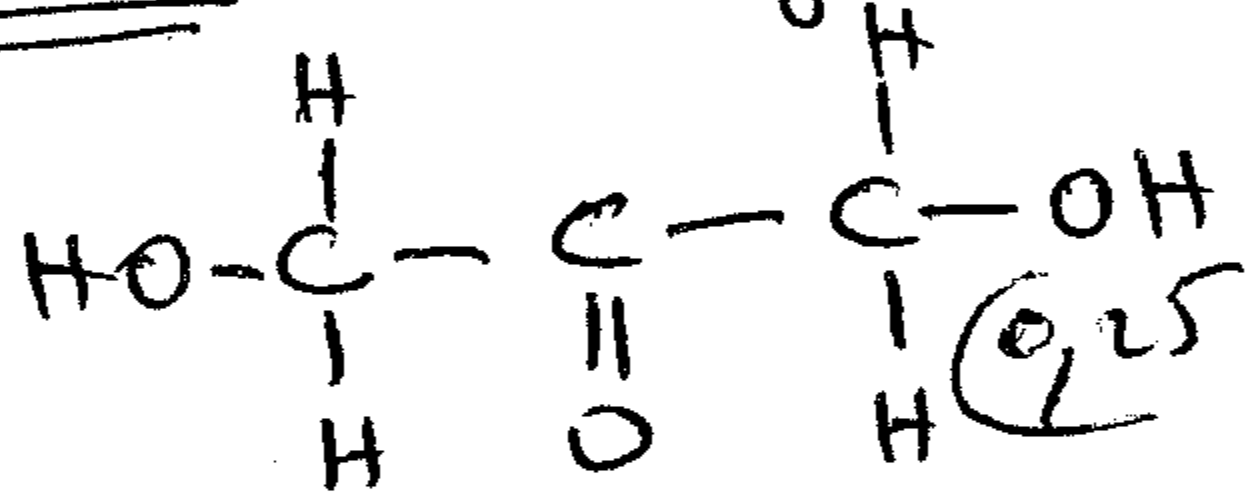
2- Isomère de position du composé (A) = (même formule brute)



Acide 3-hydroxypropanoïque ($C_3H_6O_3$) (0,25)

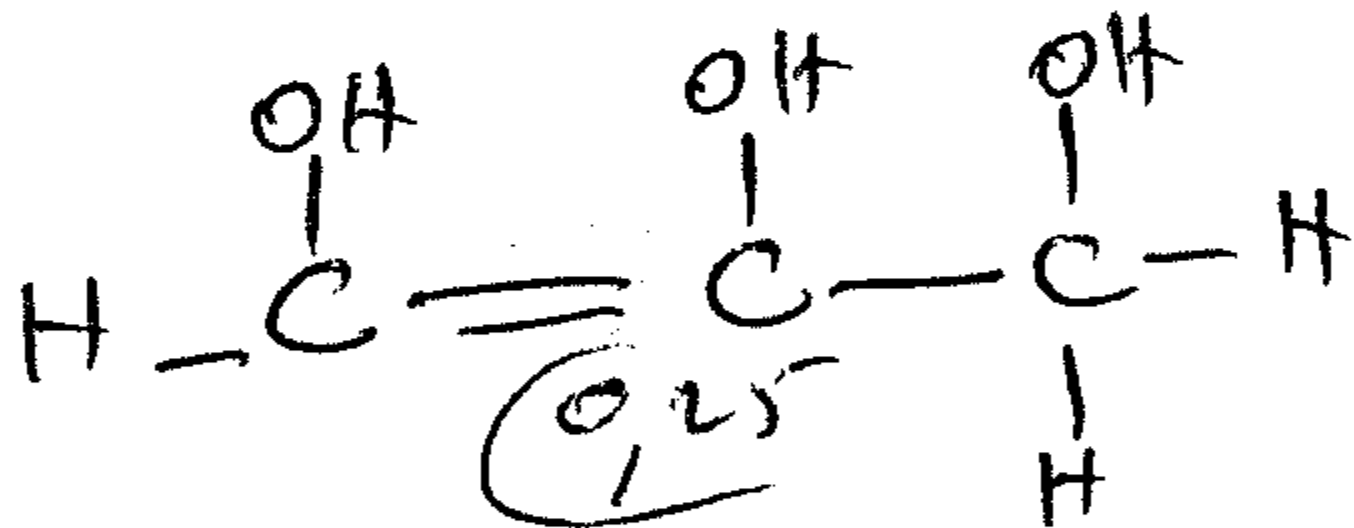
3- 2 Isomères de fonction du composé (A): ($C_3H_6O_3$)

Cétone:
 $C_3H_6O_3$



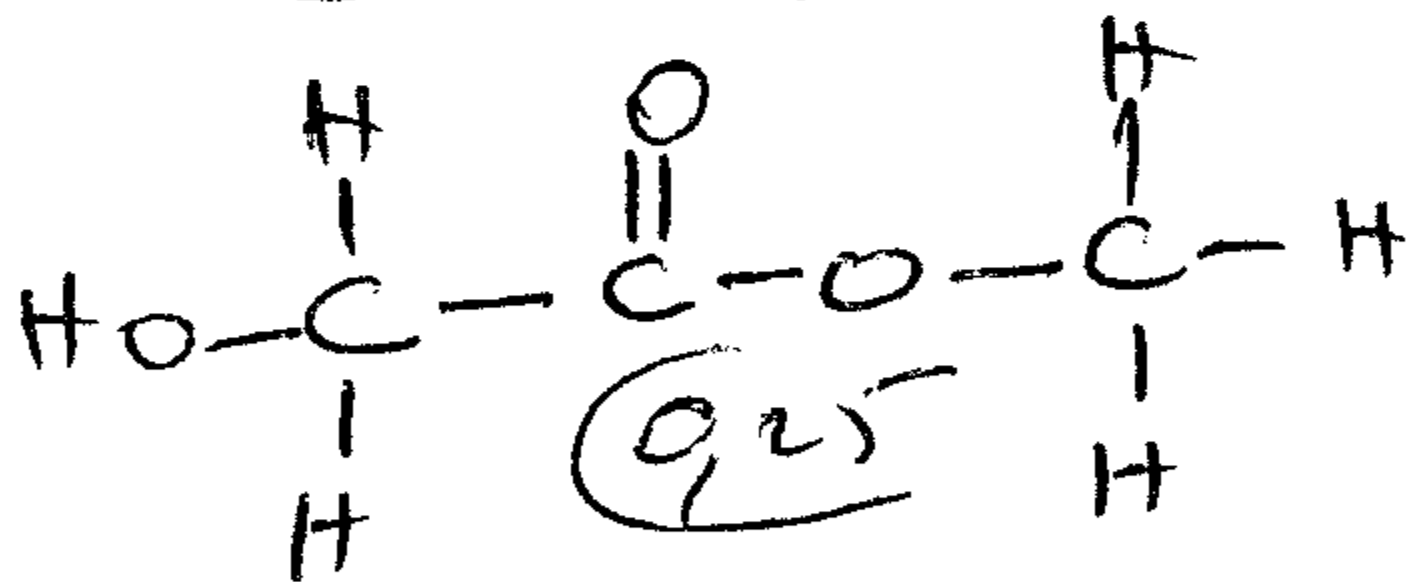
1,3-dihydroxypropan-2-one (ou 1,1-dihydroxypropan-2-one) (0,5)

Alcool:
 $C_3H_6O_3$



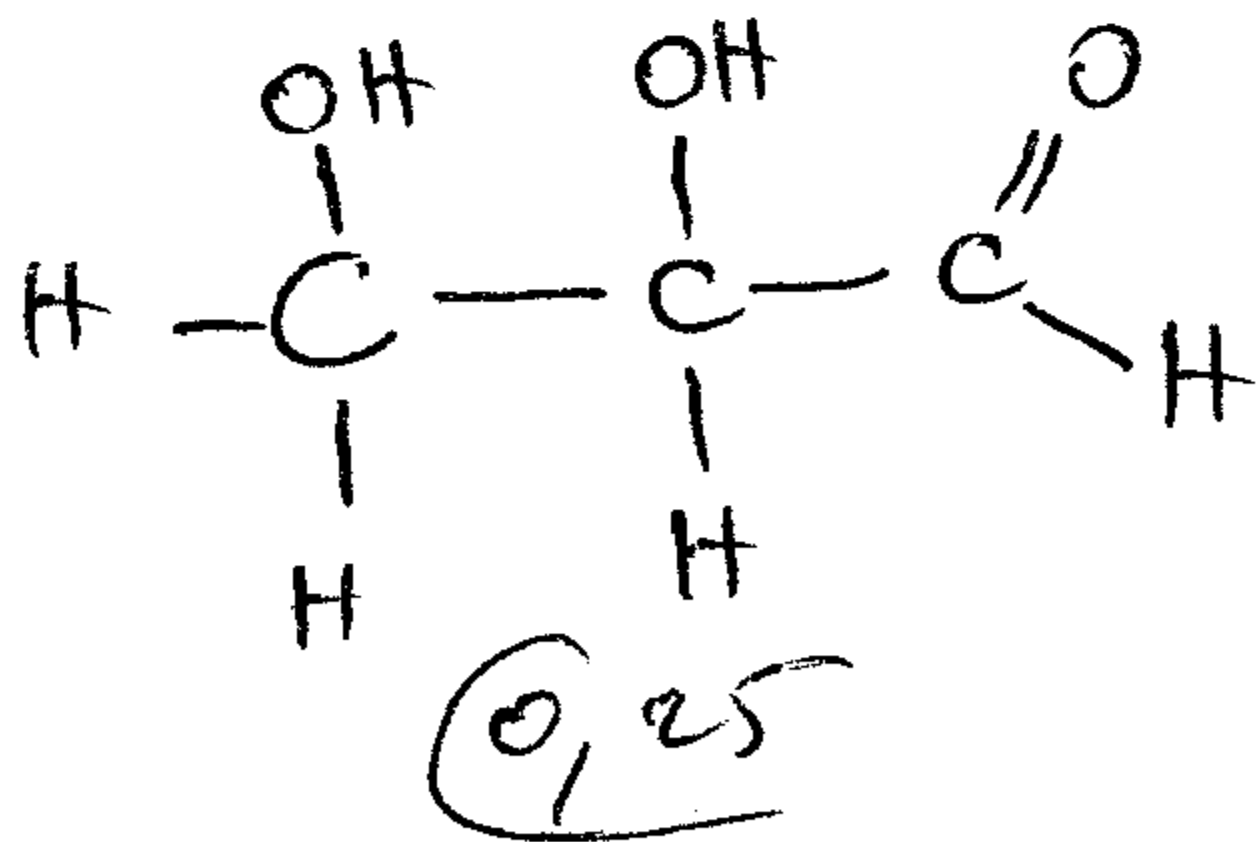
prop-1-èn-1,2,3-triol (0,5)

Ester:
 $C_3H_6O_3$



2-hydroxyéthanoate de Méthyle (0,5)

Aldéhyde:
 $C_3H_6O_3$



2,3-dihydropropanal (ou composé équivalent) (0,5)