

# Corrigé de l'examen de remplacement (2017)

## Exercice 1 (6 pts)

1 - Si la réaction est d'ordre :

0 :  $[Rcl]_t = -kt + [Rcl]_0 \Rightarrow k = \frac{[Rcl]_0 - [Rcl]_t}{t}$  (0,25)

1 :  $\ln [Rcl]_t = -kt + \ln [Rcl]_0 \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{[Rcl]_0}{[Rcl]_t}$  (0,25)

2 :  $\frac{1}{[Rcl]_t} = +kt + \frac{1}{[Rcl]_0} \Rightarrow k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[Rcl]_t} - \frac{1}{[Rcl]_0} \right)$  (0,25)

k doit être constante en tout point du tableau est cela est vérifié pour l'ordre 1. En effet :

à  $t = 2 \text{ min}$  :  $k = \frac{1}{2} \ln \frac{0,1}{0,087} = 0,069 \text{ min}^{-1}$

à  $t = 4 \text{ min}$  :  $k = \frac{1}{4} \ln \frac{0,1}{0,076} = 0,069 \text{ min}^{-1}$

à  $t = 6 \text{ min}$  :  $k = \frac{1}{6} \ln \frac{0,1}{0,066} = 0,069 \text{ min}^{-1}$

Donc l'ordre de la réaction est 1 et sa constante de vitesse  $k = 0,069 \text{ min}^{-1}$ . (0,5)

2 -  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{0,069} = 10 \text{ min}$  (0,5)

3 -  $[Rcl]_t = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t = \frac{1}{k} \ln \frac{[Rcl]_0}{[Rcl]_t} = \frac{1}{0,069} \ln \frac{0,1}{0,01}$  (0,5)

$t = 33,37 \text{ min}$  (0,5)

4 - à  $T_2 = 25^\circ \text{C}$ ,  $[Rcl]_t = \frac{[Rcl]_0}{2}$  à  $t = 22 \text{ min}$

$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[Rcl]_0}{[Rcl]_t} = \frac{1}{22} \ln \frac{[Rcl]_0}{\frac{[Rcl]_0}{2}} = \frac{1}{22} \ln 2$

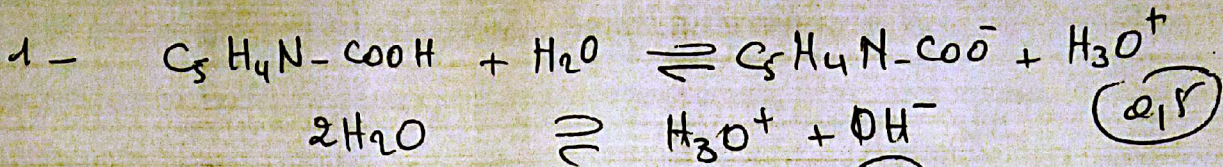
$k_2 = 0,031 \text{ min}^{-1}$  (0,5)

$\begin{cases} k_1 = A e^{-E_a/RT_1} \\ k_2 = A e^{-E_a/RT_2} \end{cases} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$  (0,5)

$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,31 \ln \frac{0,069}{0,031}}{\frac{1}{22} - \frac{1}{10}} = 61055,93 \text{ J/mol}$  (0,5)



## Exercice 2 (6 pts)



les couples acide/base sont :  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOH} / \text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COO}^-)$  et  $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})$  (0,25)

$$2 - \text{pH} = 2,75 \text{ et } \text{pK}_a = 3,94$$

$$\text{pH} < \text{pK}_a \Rightarrow \log \frac{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}]} < 0 \quad (0,25)$$

$\Rightarrow \frac{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}]} < 1 \Rightarrow$  l'acide ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ ) est prédominant. (0,25)

$$3 - \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}]} \quad (0,5)$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} = 10^{2,75 - 3,94}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}]}{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-]} = \frac{1}{10^{-1,19}} = 15,48 \quad (0,5)$$

$$4 - C_m(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}) = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$= 6,25 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 123,103 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (0,5)$$

$$C_m = 7,694 \cdot 10^{-2} \text{ g/l} = 76,94 \text{ mg/l}$$

$\Rightarrow$  la teneur en acide nicotinique dans l'urine du sportif dépasse largement la teneur maximale autorisée qui est de 15 mg/l, donc le sportif est dopé. (0,5)

$$5 - C_a = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}, V_a = 10 \text{ ml}, C_b = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$a - \text{Au point d'équivalence, } C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \quad (0,5)$$

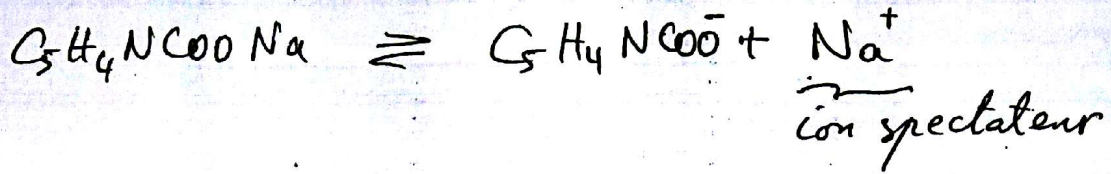
$$\Rightarrow V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2} \times 10}{10^{-2}} = 12,5 \text{ ml} \quad (0,5)$$

b - à la neutralisation totale (point d'équivalence);

(2)



on forme le sel  $C_5H_4NCOONa$



$\Rightarrow$  le pH du mélange = pH<sub>sel</sub> = pH de la base conjuguée faible  $C_5H_4NCOO^-$

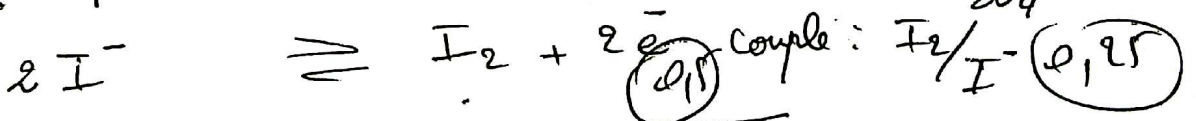
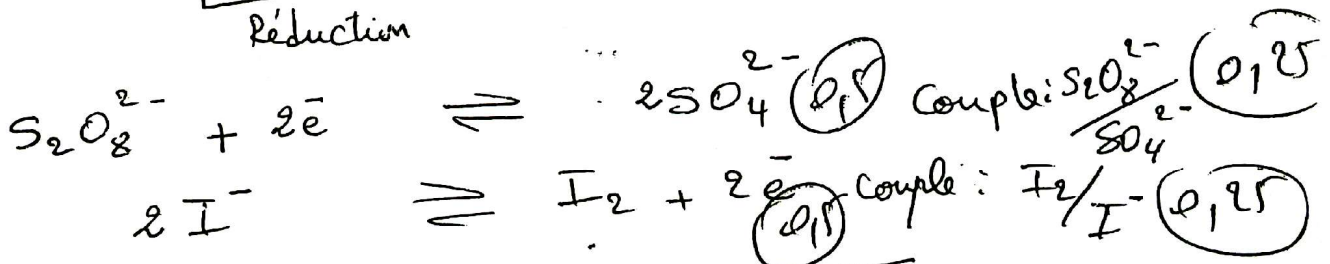
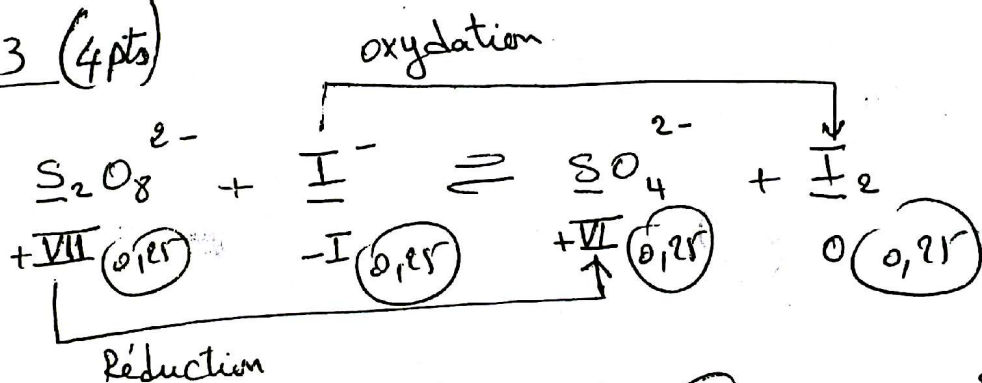
$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pKa + \log [C_5H_4NCOO^-]) \quad (0,5)$$

$$[C_5H_4NCOO^-] = \frac{n_a}{V_{total}} = \frac{C_a \cdot V_a}{10 + 12,5} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{22,5}$$

$$[C_5H_4NCOO^-] = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (0,5)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (3,94 + \log 5,55 \cdot 10^{-3}) = 7,84 \quad (0,5)$$

Exercice 3 (4pts)

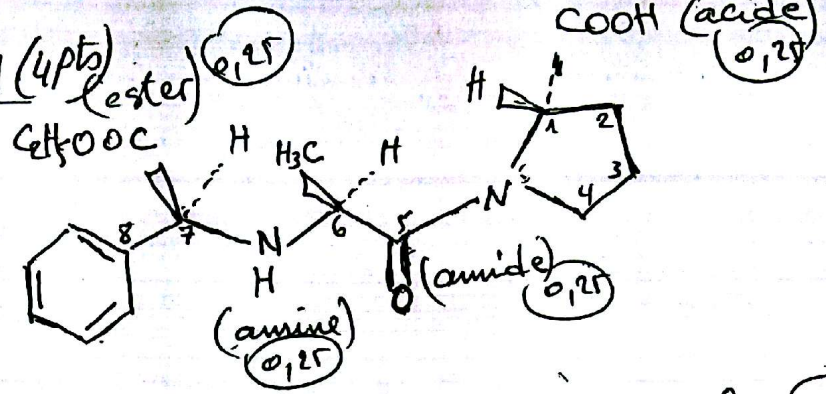


$$E_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})} = E^{\circ}_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[SO_4^{2-}]^2} \quad (0,15)$$

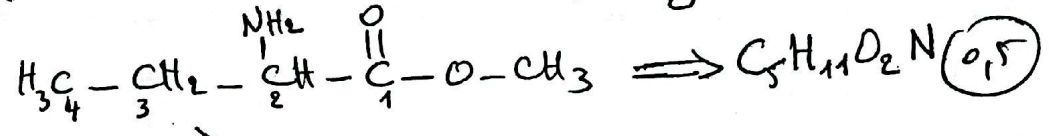
$$E_{(I_2/I^-)} = E^{\circ}_{(I_2/I^-)} + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \quad (0,15)$$

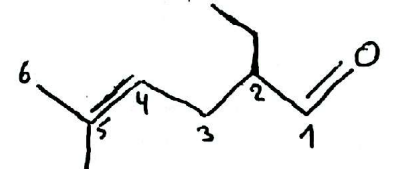
Exercice 4 (4pts) (ester) (0,25)

1-



2- (A) : 2-amino butanoate de methyle (0,15)

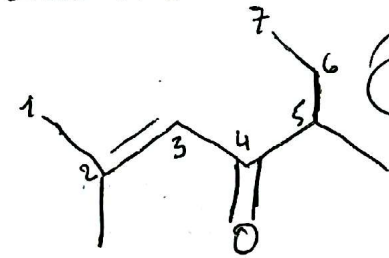


(B)  : 2-ethyl-5-methylhex-4-enal (0,15)

$\Rightarrow$  formule brute :  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (0,15)

3-  $\text{H}_3\text{C}_4 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}_3 - \text{CH}_2_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}_1 - \text{O} - \text{CH}_3$  (0,15)

3-amino butanoate de methyle. (0,25)

 même formule brute que (B) ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ ) (0,25)

2,5-dimethylhept-2-en-4-one (0,25)