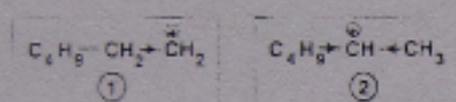
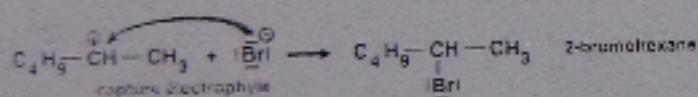


- Dans l'ion 1, la charge + est portée par un carbone primaire
- Dans l'ion 2, la charge + est portée par un carbone secondaire
- Comme un ion carbénium est très instable, très réactionnel et à courte durée de vie, la réaction évolue selon la voie qui forme l'ion carbénium le plus stable.



- Comme les liaisons C-H sont polarisées, un groupement alkyle fixé sur un site appauvri en électrons exerce un effet inductif donneur d'électrons I+.
- Comme l'importance de l'effet I+ croît avec le degré de ramification, un ion carbénium porté par un carbone secondaire est stabilisé par effet I+ par deux groupements alkyles et est plus stable qu'un ion carbénium porté par un carbone primaire stabilisé par effet I+ d'un seul groupement alkyle.
- La réaction s'achève par capture électrophile de l'anion Br- par l'ion carbénium.

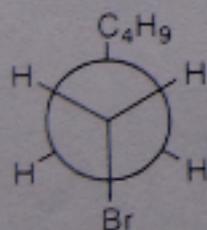


1-bromohexane : produit minoritaire B
 2-bromohexane: produit majoritaire A

d) isomérisie de position

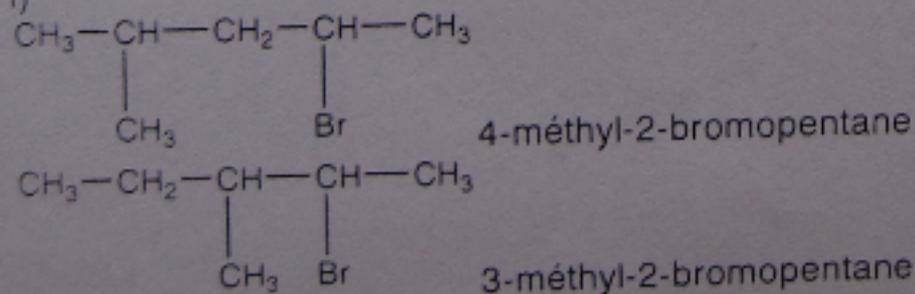
ANN1

e)



ANN1

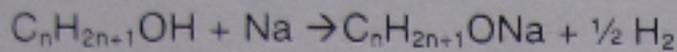
f)



ANN2

1.

a)



ANN2

b)

Masse moléculaire de l'alcoolate de Na en fonction de n: $14n + 40$

Calcul de n :

$$\%Na = \frac{23}{14n + 40} = 0,2396$$

$$\Leftrightarrow 23 = 0,2396 \cdot (14n + 40)$$

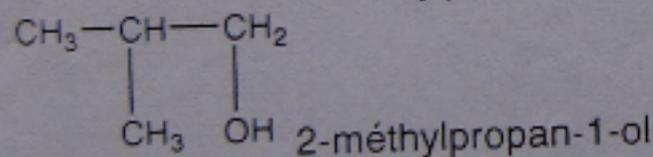
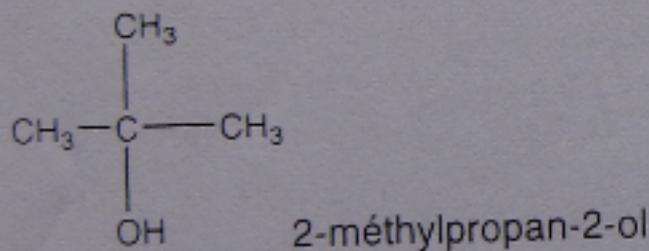
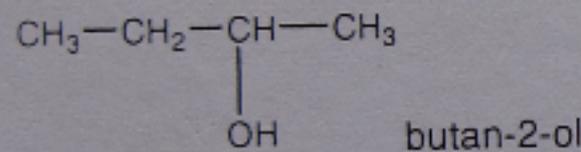
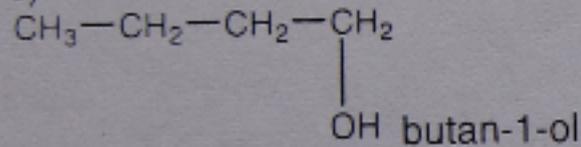
$$\Leftrightarrow 3,3544n = 23 - 9,584$$

$$\Leftrightarrow n = \frac{13,416}{3,3544} = 4$$

Formule de l'alcool : C_4H_9OH (formule brute : $C_4H_{10}O$)

AN3

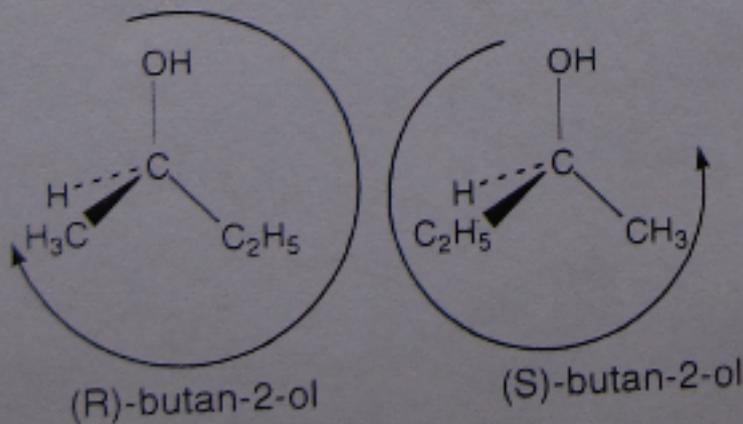
c)



ANN4

d)

« C » est le butan-2-ol



ANN2

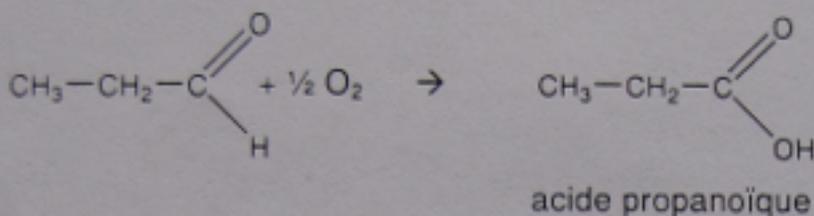
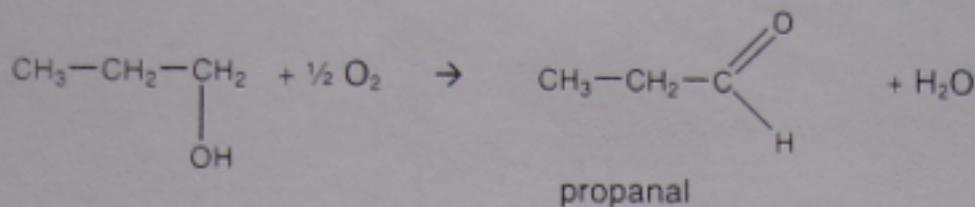
2.

a)

Il y a formation d'un acide *carboxylique* alcool primaire. Il s'agit du propan-1-ol

ANN2

L'alcool « D » est un

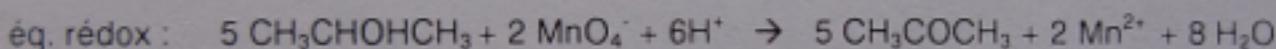
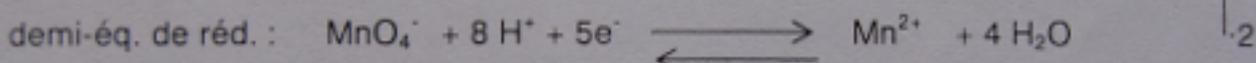
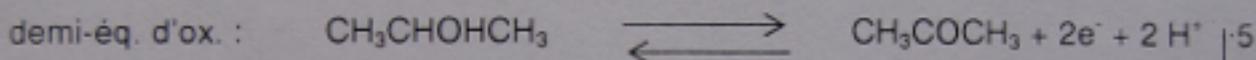


b)

ANN3

L'isomère du propan-1-ol est le propan-2-ol, alcool secondaire.

Le propan-2-ol est oxydé par le permanganate de potassium en propanone.



c)

ANN1

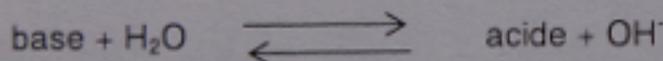
Pas de virage. Le réactif de Schiff ne réagit pas avec les cétones.

IV. Acides, bases et sels

7 pts (AN7)

1.

AN2



$$K_b = \frac{[\text{acide}][\text{OH}^-]}{[\text{base}]}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{10^{-\text{pOH}}}{10^{-\text{pKb}}}$$

avec $\text{pOH} = 14 - 7,40 = 6,60$
et $\text{pKb} = 14 - 8,95 = 5,05$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \frac{10^{-6,6}}{10^{-5,05}} = 2,82 \cdot 10^{-2}$$

2.

AN2

Concentration de la solution après évaporation de 200 mL d'eau.

$$c = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,25 - 0,2} = 0,05 \text{ mol/L}$$

NaOH est une base forte, donc

$$\text{pOH} = -\log 0,05 = 1,3$$

$$\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$$

3.

Masse de 60 mL de la solution de HNO₃ à 65% :

$$m_{sol} = \rho \cdot V = 60 \text{ mL} \cdot 1,4 \text{ g/mL} = 84 \text{ g}$$

Masse de HNO₃ pur :

$$m_{HNO_3} = m_{sol} \cdot \%_{HNO_3} = 84 \text{ g} \cdot 0,65 = 54,6 \text{ g}$$

Quantité de matière de HNO₃ :

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \frac{54,6 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}} = 0,867 \text{ mol}$$

Concentration molaire de la solution diluée :

$$c_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{V} = \frac{0,867 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 0,578 \text{ mol/L}$$

HNO₃ est un acide fort donc,

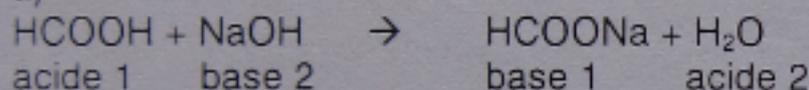
$$\text{pH} = -\log 0,578 = 0,24$$

V. Titrage

13 pts (ANN3 ; AN10)

1.

a)



AN1

$$\text{pKa}_1 = 3,75$$

$$\text{pKa}_2 = 15,74$$

$$\Delta \text{pKa} = 15,74 - 3,75 = 11,99 > 3$$

La réaction est totale.

b)

Le point d'équivalence est atteint après addition de 15 mL de NaOH 0,1 M :

$$c_{acide} = \frac{c_{base} \cdot V_{base}}{V_{acide}} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,03 \text{ mol/L}$$

La solution initiale est diluée 5 fois :

$$c_0 = 5 \cdot 0,03 \text{ mol/L} = 0,15 \text{ mol/L}$$

AN2

c)

Solution initiale : $c_0 = 0,15 \text{ mol/L}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{10^{-3,75}}{0,15}} = 0,034$$

Après dilution : $c = 0,03 \text{ mol/L}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-3,75}}{0,03}} = 0,077$$

AN2 + ANN1

Par dilution, le degré de dissociation augmente, car d'après le principe de Le Chatelier l'équilibre de dissociation acide est déplacé vers la droite (dissociation de l'acide). A dilution extrême, α tend vers 1 et l'acide faible se comporte en acide fort.

d)

Au point de demi-équivalence, $V_{NaOH} = 7,5 \text{ mL}$ et $\text{pH} \approx 3,75$

$$\Rightarrow \text{pKa} = 3,75$$

ANN1

e)

AN3

Au point d'équivalence, l'acide est complètement neutralisé et transformé en sa base conjuguée, l'anion méthanoate.

Concentration de l'anion méthanoate au point d'équivalence:

$$n_{\text{HCOO}^-} = n_{\text{HCOOH}} = 0,15 \text{ mol/L} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,0015 \text{ mol}$$

$$c_{\text{HCOO}^-} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L} + 15 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

HCOO^- est une base faible.

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c = 0 \quad \text{avec } K_b = 10^{-10,25} = 5,62 \cdot 10^{-11} \text{ et } x = [\text{OH}^-]$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot x - 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 5,62 \cdot 10^{-11} \cdot x - 1,30 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$\Delta = 5,2 \cdot 10^{-12}$$

$$x = 1,14 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log 1,14 \cdot 10^{-6} = 5,94$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 5,94 = 8,06$$

f)

AN2

A gauche du point d'équivalence, l'acide n'est que partiellement neutralisé. Il faut calculer le pH d'une solution tampon.

Quantités de matière de HCOOH et HCOO^- après addition de 10 mL de NaOH 0,1M :

$$n_{\text{HCOO}^-} = n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,0015 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,0005 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n_{\text{HCOO}^-}}{n_{\text{HCOOH}}} = \text{pKa} + \log \frac{0,001}{0,0005} = 3,75 + 0,301 = 4,05$$

ANN1

g)

Le rouge de phénole est le mieux adapté car son domaine de virage se situe entre pH 6,9 et 8,9