

$$c_0 = \frac{x^2}{K_b} + x = \frac{10^{-4}}{10^{-3,3}} + 10^{-2} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Concentration de la méthylamine après la dilution :

$$c_0' = 0,21 \frac{25}{200} = 0,0262 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

pH de la solution diluée :

$$x^2 + K_b \cdot x + K_b \cdot c_0 = 0 \quad x = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

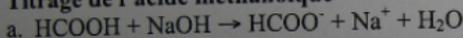
$$\text{pH} = 11,53$$

$$\text{Degré de dissociation avant la dilution : } \alpha = \frac{10^{-\text{pOH}}}{c_0} = \frac{10^{-2}}{0,21} = 0,0477$$

$$\text{Degré de dissociation après la dilution : } \alpha = \frac{10^{-\text{pOH}}}{c_0'} = \frac{10^{-2,47}}{0,0262} = 0,129$$

Le degré de dissociation basique augmente avec la dilution.

VI. Titrage de l'acide méthanoïque



b. A l'équivalence :

$$c_0(\text{HCOOH}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCOOH})} = \frac{0,2 \cdot 14 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,28 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

c. pH de la solution d'acide méthanoïque avant le titrage :

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0 \quad x = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2,16$$

d. Il faut 14 ml de solution de NaOH jusqu'au point d'équivalence. On est en présence de 6 ml de NaOH en excès.

Le volume total de la solution vaut : $10 + 20 = 30 \text{ ml}$

$$c_{\text{OH}^-} = 0,2 \cdot \frac{6}{30} = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1,40 \quad \text{pH} = 12,60$$

e. Volume total de la solution au point d'équivalence : $10 + 14 = 24 \text{ ml}$

$$\text{Au PE, on est en présence HCOO}^-: c_0(\text{HCOO}^-) = \frac{0,28 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{24 \cdot 10^{-3}} = 0,117 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_0 = 0 \quad x = 2,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5,59 \quad \text{pH} = 8,41$$

$$\text{f. } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_0(\text{HCOO}^-)}{n_0(\text{HCOOH})}$$

$$= \text{pK}_a + \log \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{c_0(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH}) - c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{c_0(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH}) \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}{(1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}) \cdot c_0(\text{NaOH})}$$

$$= \frac{0,28 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{5-3,75}}{(1 + 10^{5-3,75}) \cdot 0,2}$$

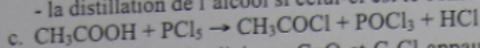
$$= 0,0133 \text{ l}$$

Déplacement de l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse par :

- l'addition d'un excès d'eau

- la neutralisation de l'acide par une base

- la distillation de l'alcool si celui-ci est le constituant le plus volatil



La polarisation des liaisons C=O et C-Cl appauvrit considérablement l'atome de carbone en électrons et le transforme en puissant centre électrophile.

d.



IV. Propriétés de composés organiques

a. La volatilité des alcools est nettement réduite par rapport aux hydrocarbures.

La différence diminue toutefois à mesure que la chaîne carbonée s'allonge.

Cette réduction de la volatilité s'explique par la polarité du groupement OH.

Alors que les molécules des hydrocarbures, apolaires, s'associent seulement

par les faibles forces de Van der Waals, la forte différence d'électronégativité

entre O et H du groupement hydroxyle fait apparaître des charges partielles

qui permettent une association dipôle-dipôle par ponts H.

Les aldéhydes sont moins volatils que les hydrocarbures de masse moléculaire

comparable, mais sont plus volatils que les alcools correspondants. La

polarisation de la liaison C=O explique les forces d'attraction

intermoléculaires dans les aldéhydes. Cette association dipôle-dipôle est

cependant moins efficace que l'association par ponts H dans les alcools. Les

associations par ponts H des alcools sont plus fortes à cause de la petite taille

de l'atome H qui rend la charge partielle positive particulièrement dense.

b. Les amines primaires sont plus basiques que l'ammoniac, à cause de l'effet I+

du radical alkyle qui augmente la densité électronique sur l'atome d'azote,

rendant ainsi le doublet électronique plus disponibles pour la capture d'un

proton.

Pour les amines secondaires, l'effet I+ est encore plus prononcé : les amines

secondaires sont des bases plus fortes que les amines primaires.

Bien que les amines tertiaires comportent 3 radicaux alkyle à effet I+, leur

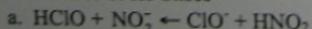
force basique est inférieure à celle des amines secondaires et primaires. La

diminution de la force basique s'explique par l'encombrement stérique dû aux

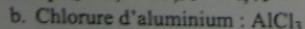
trois volumineuses chaînes carbonées qui réduit l'angle d'accès du donneur de

proton au double libre de l'azote.

V. Les acides et les bases



$$\Delta pK_a = 3,14 - 7,55 = -4,41 < -3 \quad \text{pas de réaction}$$



L'anion chlorure est la base conjuguée très faible de l'acide fort HCl et n'a pas de comportement acido-basique.

Le cation aluminium hydraté $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ présente un comportement acide.

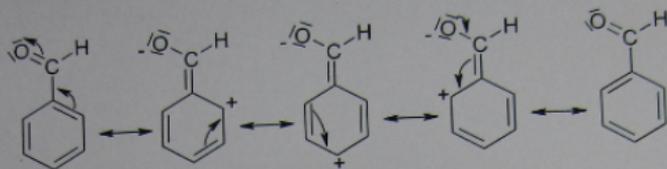
En conséquence, la solution de chlorure d'aluminium est acide.

c. Concentration de la méthylamine avant la dilution :

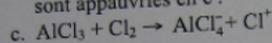
$$K_b = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad \text{où : } x = 10^{-p\text{OH}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

I. Réactivité des cycles aromatiques

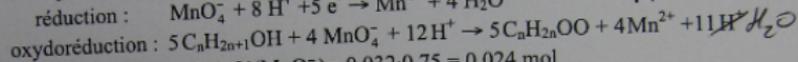
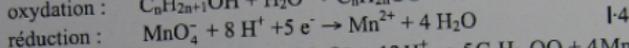
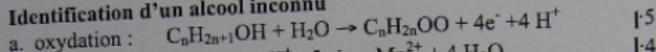
a.



b. Le substituant chloro occupe la position méta, car les positions ortho et para sont appauvries en e⁻.



II. Identification d'un alcool inconnu



b. $n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) = 0,032 \cdot 0,75 = 0,024 \text{ mol}$

$n(\text{alcool}) = 5/4 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5/4 \cdot 0,024 = 0,03 \text{ mol}$

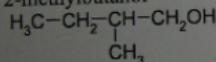
$M(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{n(\text{alcool})} = \frac{2,64}{0,03} = 88 \text{ g/mol}$

$M(\text{alcool}) = 12n + 2n + 1 + 17 = 88$

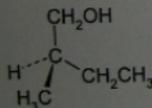
$n = 5$

formule brute de l'alcool : $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

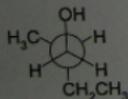
c. 2-méthylbutanol



d.



e.



III. Estérification

a.



b. Déplacement de l'équilibre dans le sens de la condensation par :

- l'addition d'un excès d'acide ou d'alcool
- la distillation de l'ester si celui-ci est le constituant le plus volatil
- l'addition d'un déshydratant qui fixe l'eau