

CLASSE : Terminale

EXERCICE 1 : 10 points

VOIE : Générale

ENSEIGNEMENT : physique-chimie

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 0h53

CALCULATRICE AUTORISÉE : Oui sans mémoire, « type collègue »

EXERCICE 1 : vers la synthèse du plexiglas (10 points)

1.

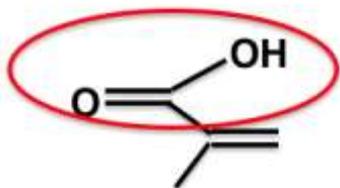
1.1.

Mentions de danger de l'acide méthacrylique :

- Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation.
- Toxique par contact cutané.
- Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
- Peut irriter les voies respiratoires.

Il faut donc porter une blouse, des gants et des lunettes de protection. Nous devons également travailler sous hotte aspirante.

1.2.

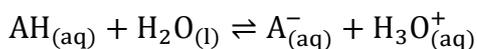


1.3.

L'acide méthacrylique possède un group carboxyle COOH , il est capable de céder un proton H^+ : c'est un acide au sens de Brønsted.

Couple acide base associé : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^-$

1.4.



1.5.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

1.6.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$$

Il nous faut trouver $[\text{H}_3\text{O}^+]$, connaissant C_m et pKa .

Construisons un tableau d'avancement :

	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	$C \times V$	Solvant	0	0
Etat intermédiaire	$C \times V - x$	Solvant	x	x
Etat final	$C \times V - x_f$	Solvant	x_f	x_f

Exprimons K_a en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et c .

D'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^f = x_f$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$n_{\text{A}^-}^f = x_f$$

$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{A}^-}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{AH}}^f = C \times V - x_f$$

$$[\text{HA}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{AH}}^f}{V} = \frac{C \times V - x_f}{V} = \frac{C \times V}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

Donc

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{(C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{(C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0}$$

Remplaçons dans cette équation K_a et C par leur valeurs :

$$K_a = 10^{-\text{pKa}} = 10^{-4,7} = 2,0 \times 10^{-5}$$

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{100}{86,1} = 1,16 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$c^0 = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{(C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0}$$

$$2,0 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{(1,16 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times 1,0}$$

Trouvons $[H_3O^+]_{eq}$:

$$2,0 \times 10^{-5} \times (1,16 - [H_3O^+]_{eq}) \times 1,0 = [H_3O^+]_{eq}^2$$

$$2,32 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-5} [H_3O^+]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}^2$$

$$[H_3O^+]_{eq}^2 + 2,0 \times 10^{-5} [H_3O^+]_{eq} - 2,32 \times 10^{-5} = 0$$

Nous obtenons une équation du second degré:

$$\Delta = b^2 - 4 \times a \times c$$

$$\Delta = (2,0 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-2,32 \times 10^{-5})$$

$$\Delta = 9,28 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{-2,0 \times 10^{-5} + \sqrt{9,28 \times 10^{-5}}}{2 \times 1}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{-2,0 \times 10^{-5} - \sqrt{9,28 \times 10^{-5}}}{2 \times 1}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = -4,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Nous ne gardons que la valeur positive :

$$[H_3O^+]_{eq} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$$

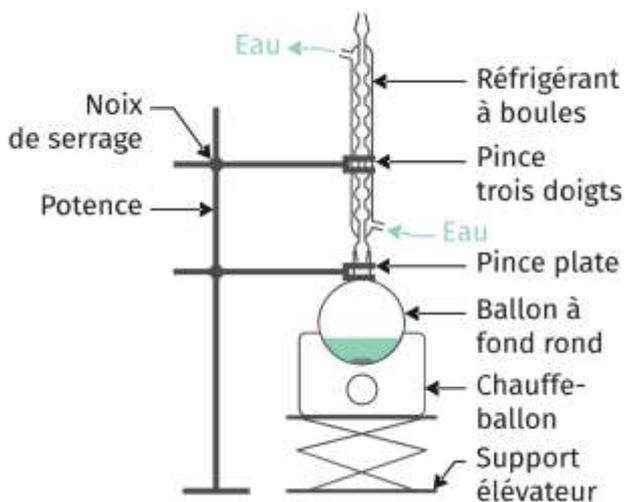
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{4,8 \times 10^{-3}}{1,0}\right)$$

$$\text{pH} = 2,3$$

La valeur est en accord avec celle annoncée.

2.

2.1.



Nom pour cette étape du protocole : transformation chimique de synthèse

2.2.

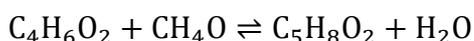
D'après le texte : « Le méthacrylate de méthyle est un ester qui peut être préparé au laboratoire par réaction entre l'acide méthacrylique et le méthanol »... « Sachant que de l'eau est produite au cours de cette transformation. »

Réactifs :

- Acide méthacrylique $C_4H_6O_2$
- Méthanol CH_4O

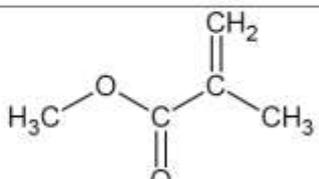
Produits :

- Méthacrylate de méthyle $C_5H_8O_2$
- Eau H_2O



2.3.

Données :

Nom	Formule brute, semi-développée ou topologique	θ_{eb} (°C)	M (g·mol ⁻¹)	Densité à 20°C	Solubilité
Acide méthacrylique	$C_4H_6O_2$	161	86,1	1,02	Soluble dans l'eau
Méthanol	CH_3-OH	65	32,0	0,79	Soluble dans l'eau
Éther diéthylique	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	35	74,1	0,71	Peu soluble dans l'eau
Méthacrylate de méthyle		101	100,1	0,94	Peu soluble dans l'eau Soluble dans l'éther diéthylique

Phase aqueuse : eau $d=1,00$	Phase organique : Éther diéthylique $d=0,71$
Eau Acide méthacrylique Méthanol	Éther diéthylique Méthacrylate de méthyle

$d_{\text{Éther diéthylique}} < d_{\text{eau}}$, la phase organique est au dessus de la phase aqueuse.

2.4.

Étape c. Mettre en place un montage de distillation fractionnée

La distillation fractionnée permet de séparer les constituants d'un mélange qui ont des températures d'ébullition différentes.

Ainsi l'étape c permet de séparer l'éther diéthylique et le méthacrylate de méthyle.

θ_{eb} (éther diéthylique) = 35°C et θ_{eb} (méthacrylate de méthyle) = 101°C

Il faut surveiller la température pour être sûr de récupérer le MMA. Dès que la température atteint 100,1°C, on arrête de chauffer et on récupère le MMA dans le ballon.

2.5.

$$n_{\text{acide méthacrylique}} = \frac{m_{\text{acide méthacrylique}}}{M_{\text{acide méthacrylique}}}$$

$$n_{\text{acide méthacrylique}} = \frac{10,0}{86,1}$$

$$n_{\text{acide méthacrylique}} = 1,16 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}}$$

$$\text{Or } \rho_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{V_{\text{méthanol}}}$$

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{\rho_{\text{méthanol}} \times V_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}}$$

Or

$$d_{\text{méthanol}} = \frac{\rho_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{d_{\text{méthanol}} \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}}$$

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{0,79 \times 1000 \times 35 \times 10^{-3}}{32,0}$$

$$n_{\text{méthanol}} = 8,6 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

2.6.

$$x_{\text{max1}} = \frac{n_{\text{acide méthacrylique}}}{1} = 1,16 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$x_{\text{max2}} = \frac{n_{\text{méthanol}}}{1} = 8,6 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$x_{\text{max1}} < x_{\text{max2}}$$

$$x_{\text{max}} = 1,16 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

Masse maximale de méthacrylate de méthyle qui peut être obtenue :

$$m_{\text{Méthacrylate de méthyle}} = n_{\text{Méthacrylate de méthyle}} \times M_{\text{Méthacrylate de méthyle}}$$

$$m_{\text{Méthacrylate de méthyle}} = x_{\text{max}} \times M_{\text{Méthacrylate de méthyle}}$$

$$m_{\text{Méthacrylate de méthyle}} = 1,16 \times 10^{-1} \times 100,1$$

$$m_{\text{Méthacrylate de méthyle}} = 11,6 \text{ g}$$

2.7.

méthode mise en œuvre pour optimiser la vitesse d'apparition du MMA : le chauffage à reflux et présence d'acide sulfurique (catalyseur).

méthode mise en œuvre pour optimiser le rendement de cette synthèse : on a introduit un des réactif en excès (le méthanol).

3.

3.1.

Polymère :

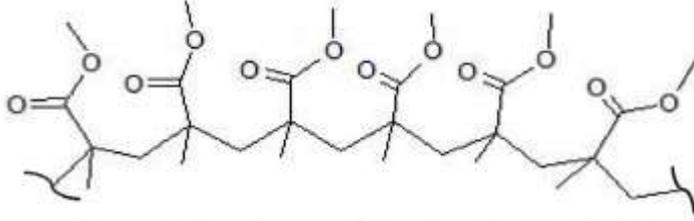
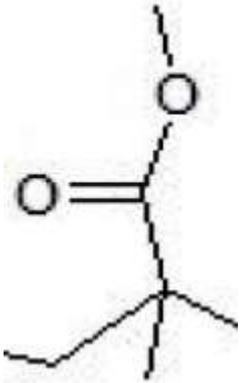


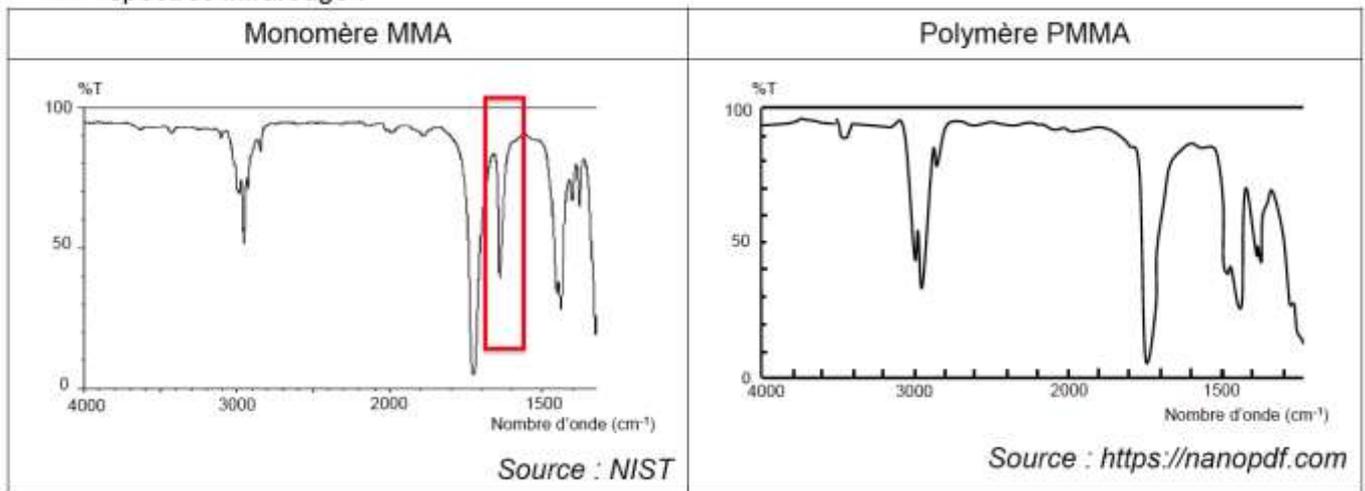
Figure 1. Structure partielle du polymère PMMA.

Motif du polymère :



3.2.

➤ spectres infrarouge :



Une différence existe entre ces 2 spectres : une bande vers 1650 cm^{-1} disparaît lors de la formation du polymère. On peut donc suivre la transformation par spectroscopie infrarouge.

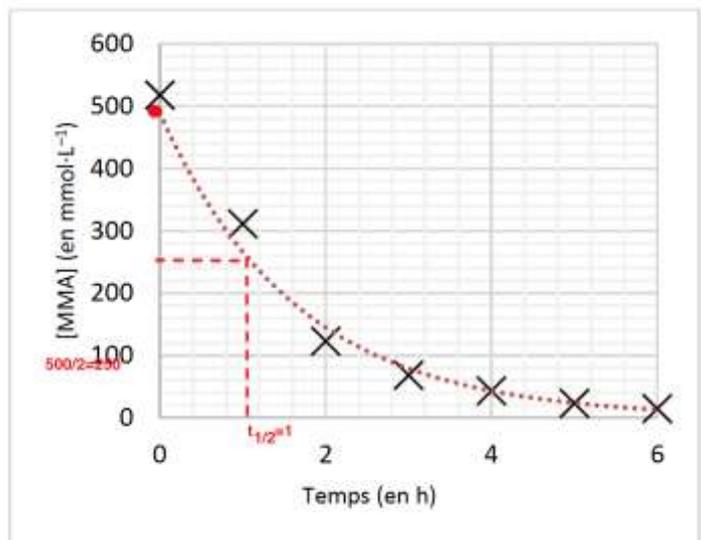
3.3.

$t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que

$$[\text{MMA}]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{MMA}]_0}{2}$$

Graphiquement $t_{1/2} = 1 \text{ h}$

La réaction est une réaction lente.



3.4.

$$v_d = -\frac{d[MMA]_{(t)}}{dt}$$

La dérivée se calcul en trouvant le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe.

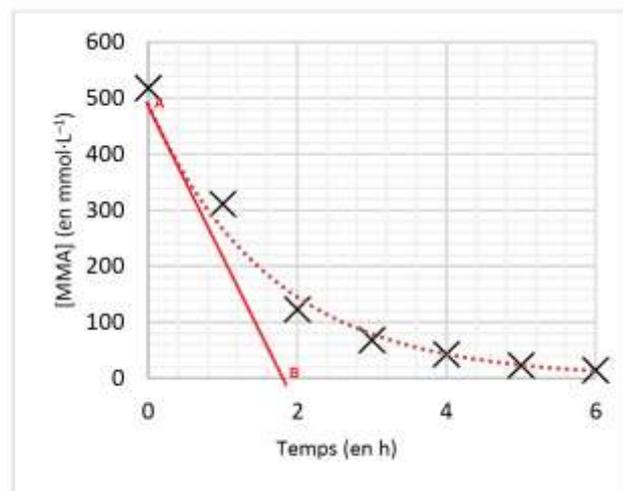
Par exemple pour $t=0h$:

$$k = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$$

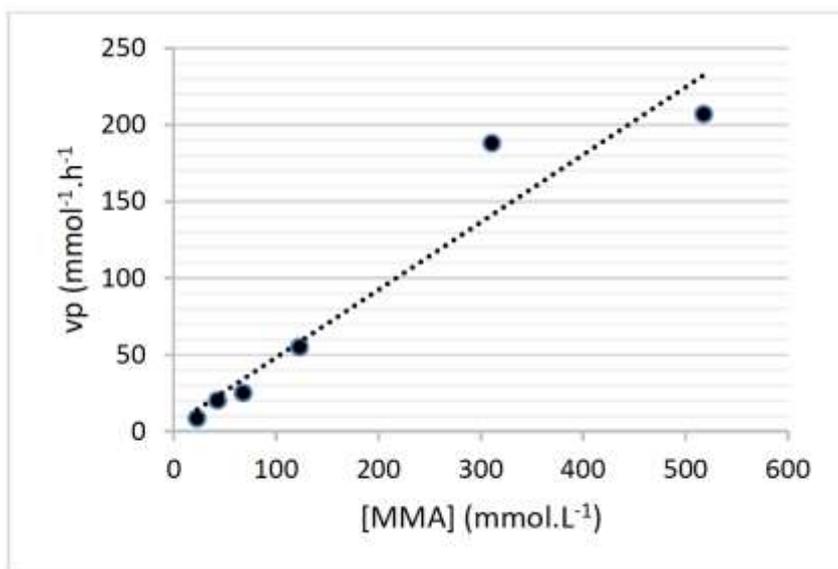
$$k = \frac{0 - 490 \times 10^{-3}}{1,8 - 0} = -0,27 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{t=0h} = -\frac{d[MMA]_{(t)}}{dt} = -k$$

$$v_{t=0h} = 0,27 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$



3.5.



Nous avons une droite qui passe par l'origine donc v_d est proportionnel à $[MMA]_{(t)}$: $v_d = k \times [MMA]_{(t)}$

C'est bien en accord avec une loi de vitesse d'ordre 1.