

CLASSE : Terminale

VOIE : Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h45

EXERCICE 1 : commun à tous les candidats (10 points)

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ: PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : Oui « type collègue »

EXERCICE 1 commun à tous les candidats
L'ACIDE MÉTHANOÏQUE (10 points)

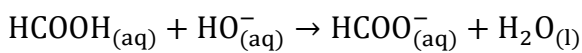
1. Propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque

Q1.

Acide méthanoïque HCOOH

Hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$)

Équation de la réaction support du titrage :



Q2.

L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs pour la réaction mis en jeu. A l'équivalence, il y a changement du réactif limitant.

V_{eq} trouvé à l'aide de la méthode des tangentes parallèles : $V_{\text{eq}} = 11,0 \text{ mL}$

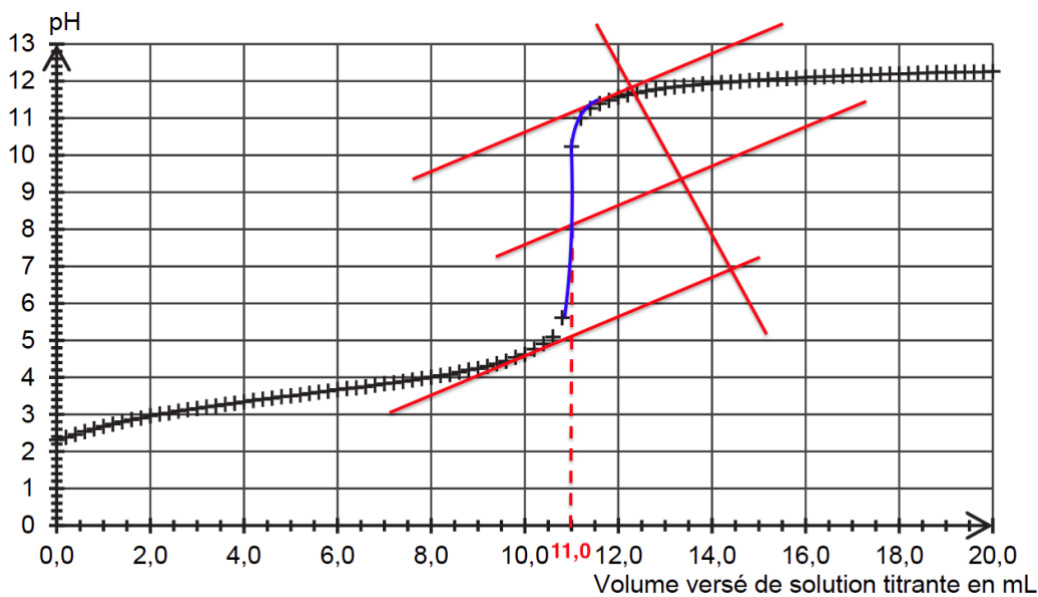


Figure 1. Courbe expérimentale du titrage par suivi pH-métrique

A l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{HCOOH}}^i}{c_S \times V} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{c_B \times V_{\text{eq}}}$$
$$c_S = \frac{c_B \times V_{\text{eq}}}{V}$$
$$c_S = \frac{0,20 \times 11,0 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}}$$
$$c_S = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q3.

D'après l'énoncé : S est préparée à partir de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré commercial dilué dans une fiole jaugée de 250 mL.

C'est une dilution :

$$n = n_S$$

$$c \times V = c_S \times V_S$$

$$c = \frac{c_S \times V_S}{V}$$

$$c = \frac{8,8 \cdot 10^{-2} \times 250 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-3}}$$

$$c = 22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le titre massique ou pourcentage massique est défini par :

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

Or

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M}$$

$$\frac{m_{\text{soluté}}}{M} = n_{\text{soluté}}$$

$$m_{\text{soluté}} = n_{\text{soluté}} \times M$$

D'où

$$w = \frac{n_{\text{soluté}} \times M}{m_{\text{solution}}}$$

Or

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$$

$$\frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} = \rho_{\text{solution}}$$

$$m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}$$

D'où

$$w = \frac{n_{\text{soluté}} \times M}{\rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}}$$

Or

$$c = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$$\frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = c$$

$$n_{\text{soluté}} = c \times V_{\text{solution}}$$

D'où

$$w = \frac{c \times V_{\text{solution}} \times M}{\rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}}$$

$$w = \frac{c \times M}{\rho_{\text{solution}}}$$

Or

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} = d$$

$$\rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}}$$

D'où

$$w = \frac{c \times M}{d \times \rho_{\text{eau}}}$$

$$w = \frac{22 \times 46,0}{1,19 \times 1000}$$

$$w = 0,85$$

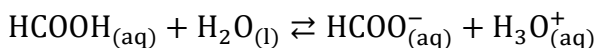
$$w = 85\%$$

D'après l'énoncé : sur l'étiquette du flacon de l'acide méthanoïque concentré commercial utilisé, on lit que le titre massique minimum est de 85 %.

Le titre massique d'acide méthanoïque mesuré est en accord avec la mention de l'étiquette.

Q4.

Équation de la réaction dont la constante thermodynamique d'équilibre correspond à la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate :



Q5.

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

$$\text{PK}_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times c^0}\right)$$

$$\text{PK}_a = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$$

$$\text{PK}_a = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{PK}_a + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}\right)$$

Lorsque $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}$ alors $\text{pH} = \text{PK}_a$

D'après la figure 2 $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}$ pour un volume versé de solution titrante $V = 5,5 \text{ mL}$

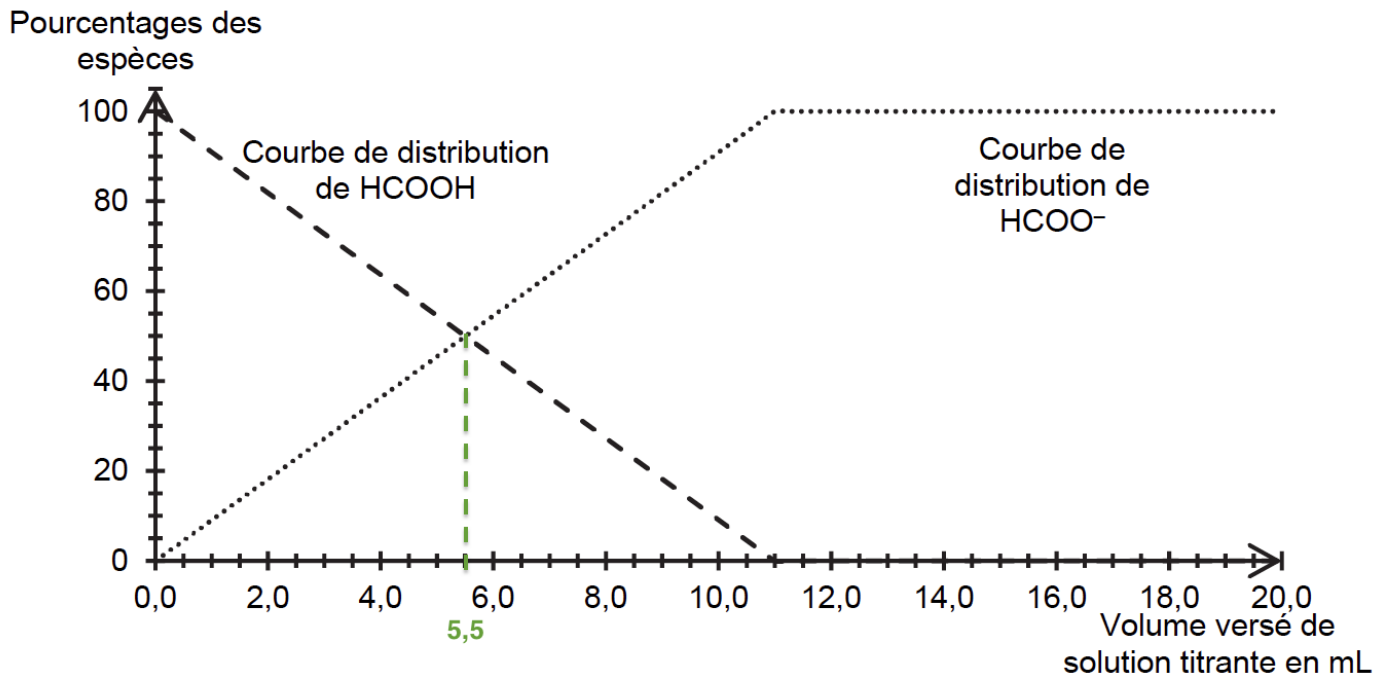


Figure 2. Courbes de distribution obtenues à partir des mesures de pH effectuées lors du titrage

D'après la figure 1 pour un volume versé de solution titrante $V = 5,0 \text{ mL}$: $\text{pH} = 3,6$

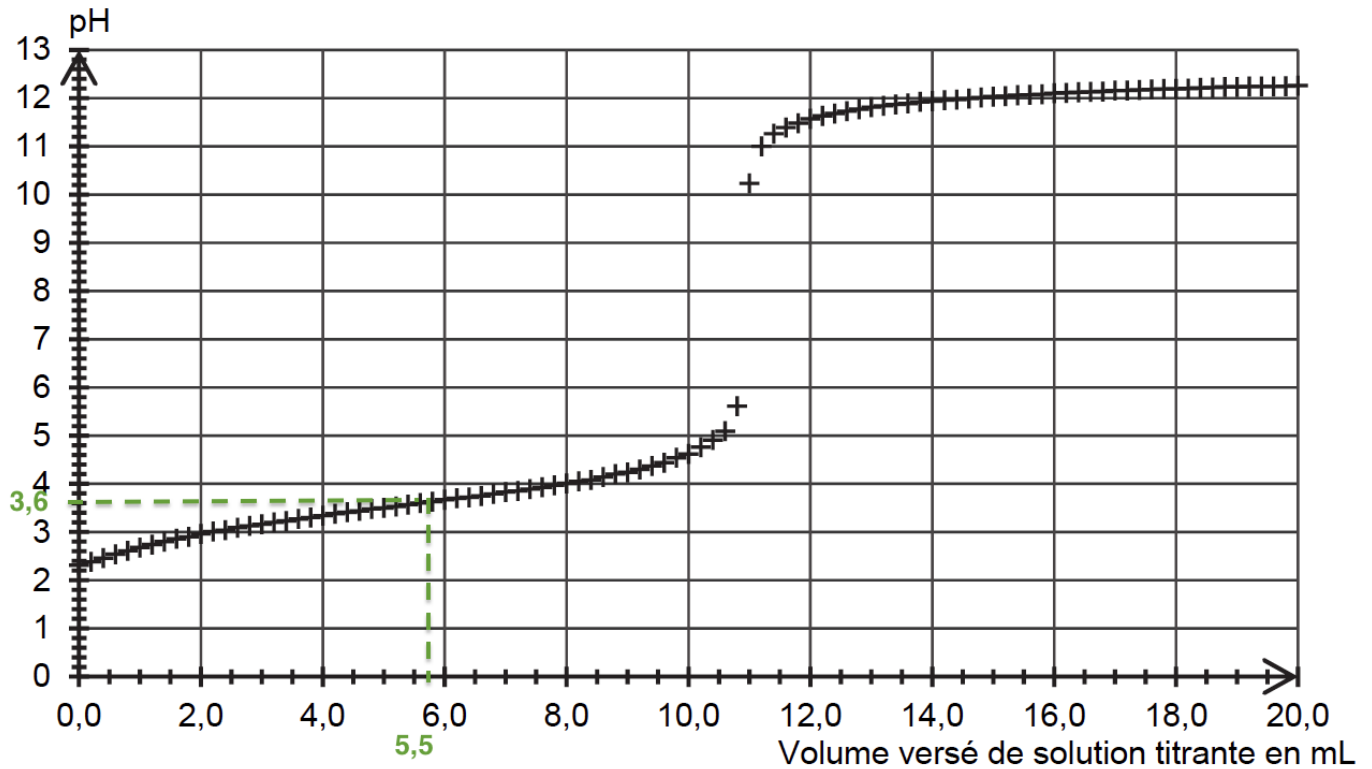


Figure 1. Courbe expérimentale du titrage par suivi pH-métrique

Donc $\text{PKa} = 3,6$

$$K_a = 10^{-\text{PKa}}$$

$$K_a = 10^{-3,6}$$

$$K_a = 2,5 \times 10^{-4}$$

Q6.

La valeur tabulée de la constante d'acidité associée à ce couple est égale à $1,75 \times 10^{-4}$ à 25 °C. Cette valeur est donnée pour une température de 25 °C. Or la température n'est pas mesurée dans notre cas.

Une température différente peut être l'une des causes expliquant l'écart entre la valeur tabulée et la valeur calculée à la question Q5

Q7.

	$\text{HCOOH}_{(aq)}$	$+\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons$	$\text{HCOO}^-_{(aq)}$	$+\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Etat initial	$c_A V$	Solvant	0	0
Etat intermédiaire	$c_A V - x$	Solvant	x	x
Etat final	$c_A V - x_{eq}$	Solvant	x_{eq}	x_{eq}

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{x}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{V}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{c_A V - x}{V}$$

$$[\text{HCOOH}] = c_A - \frac{x}{V}$$

Ainsi :

$$\text{➤ } [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{➤ } [\text{HCOOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$Q_r = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] \times c^0}$$

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{(c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]) \times c^0}$$

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]) \times c^0}$$

Q8.

$$K_A = Q_{r,eq}$$

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

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

$$c_A V - x_{max} = 0$$

$$x_{max} = c_A V$$

$$x_{eq} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{eq}$$

$$x_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \times V$$

$$\tau_f = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times V}{c_A V}$$

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{c_A}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \tau_f \times c_A$$

D'où

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{(c_A - [H_3O^+]_{eq}) \times c^0}$$

$$K_A = \frac{(\tau_f \times c_A)^2}{(c_A - \tau_f \times c_A) \times c^0}$$

$$K_A = \frac{\tau_f^2 \times c_A^2}{c_A \times (1 - \tau_f) \times c^0}$$

$$K_A = \frac{\tau_f^2 \times c_A}{(1 - \tau_f) \times c^0}$$

Q9.

D'après l'énoncé : Le taux d'avancement τ_f vérifie une équation du 2nd degré de la forme :

$$A \cdot \tau_f^2 + B \cdot \tau_f + C = 0$$

Mettons l'équation trouvé à la question 8 sous cette forme :

$$K_A = \frac{\tau_f^2 \times c_A}{(1 - \tau_f) \times c^0}$$

$$K_A \times (1 - \tau_f) \times c^0 = \tau_f^2 \times c_A$$

$$\tau_f^2 \times c_A = K_A \times (1 - \tau_f) \times c^0$$

$$\tau_f^2 \times c_A - K_A \times (1 - \tau_f) \times c^0 = 0$$

$$\tau_f^2 \times c_A - K_A \times 1 \times c^0 + K_A \times \tau_f \times c^0 = 0$$

$$c_A \cdot \tau_f^2 + K_A \times c^0 \cdot \tau_f - K_A \times c^0 = 0$$

Par identification :

- $A = c_A$
- $B = K_A \times c^0$
- $C = -K_A \times c^0$

Ainsi nous pouvons compléter les lignes 11, 12 et 13 permettant au programme d'être exécuté :

- Ligne 11 : $A = c_A$
- Ligne 12 : $B = K_A * c^0$
- Ligne 13 : $C = -K_A * c^0$

Q10.

Il y a 2 solutions possibles pour le taux d'avancement final :

$$\tau_{11} = -0.046$$

$$\tau_{12} = 0.044$$

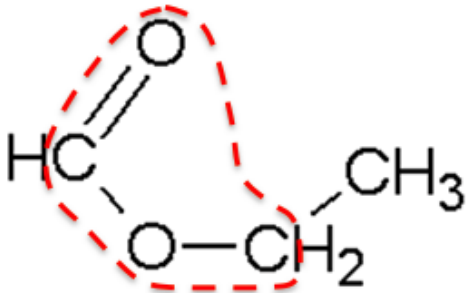
Nous ne gardons que la valeur positive de τ :
 $\tau = \tau_2 = 0.044$

Le taux d'avancement est inférieur à 1, la réaction est limitée : l'acide méthanoïque peut être considéré comme un acide faible dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

2. Synthèse du méthanoate d'éthyle à partir d'acide méthanoïque

Q11.

Formule semi-développée du méthanoate d'éthyle :



Famille fonctionnelle : ester

Q12.

Liaison dans l'acide méthanoïque :

- C=O. Nombre d'onde 1700 – 1800 cm^{-1}
- O-H (acide carboxylique) . Nombre d'onde 2500 – 3200 cm^{-1}
- C-H. Nombre d'onde 2800 – 3000 cm^{-1}

Liaison dans méthanoate d'éthyle :

- C=O. Nombre d'onde 1700 – 1800 cm^{-1}
- C-H. Nombre d'onde 2800 – 3000 cm^{-1}

Liaison	C=O	O-H (acide carboxylique)	C-H
Nombre d'onde (cm^{-1})	1700 – 1800	2500 – 3200	2800 – 3000
Allure de la bande	Forte et mince	Forte et large	Forte et mince

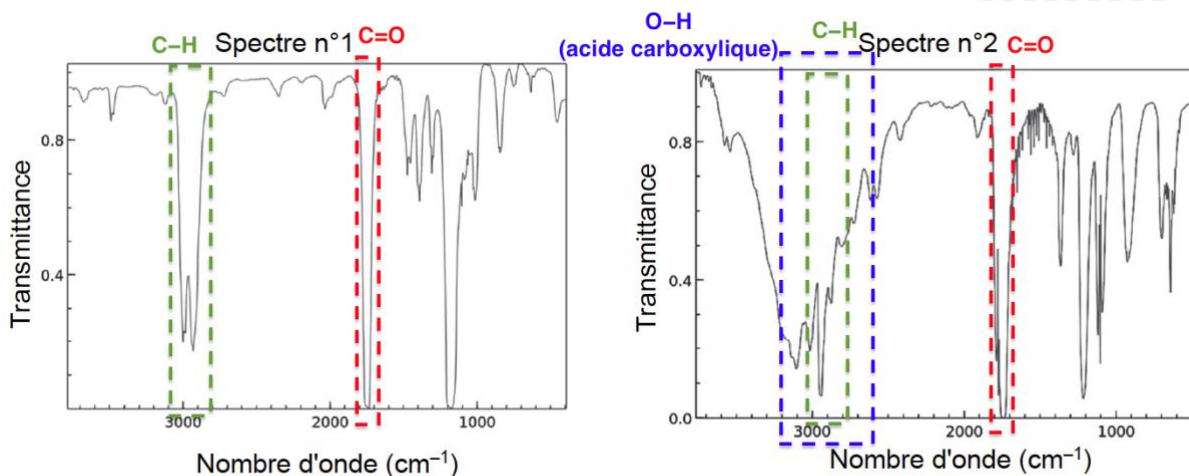


Figure 4. Spectres Infra-Rouge (IR) de deux molécules

Le spectre IR n°1 est celui du méthanoate d'éthyle.

Le spectre IR n°2 est celui de l'acide méthanoïque.

Q13.

Un montage à reflux permet d'accélérer la réaction sans perte de matière.

Q14.

$$n_{\text{acide méthanoïque}}^i = \frac{m_{\text{acide méthanoïque}}}{M_{\text{acide méthanoïque}}}$$

$$n_{\text{acide méthanoïque}}^i = \frac{11,5}{46,0}$$

$$n_{\text{acide méthanoïque}}^i = 0,25 \text{ mol}$$

$$n_{\text{éthanol}}^i = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}}$$

$$n_{\text{éthanol}}^i = \frac{11,5}{46,1}$$

$$n_{\text{éthanol}}^i = 0,25 \text{ mol}$$

Equation					
Etat initial	x=0mol	0,25	0,25	0	0
Etat intermédiaire	x	0,25 - x	0,25 - x	x	x
Etat final	x=x _f	0,25 - x _f	0,25 - x _f	x _f	x _f

Calculons x_{max} :

$$0,25 - x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = 0,25 \text{ mol}$$

D'après le texte : la valeur de la quantité de matière d'acide méthanoïque restante est égale à 0,13 mol.

Calculons x_f :

$$0,25 - x_f = 0,13$$

$$-x_f = 0,13 - 0,25$$

$$-x_f = -0,12$$

$$x_f = 0,12 \text{ mol}$$

Calculons le rendement :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{Th}}}$$

$$\eta = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

$$\eta = \frac{0,12}{0,25} = 0,48 = 48\%$$

Q15.

Le rendement de la synthèse est optimisé lorsqu'il est le plus grand. La voie 3 permet le plus grand rendement.

Voie n°	Protocole	Rendement
1	À l'aide d'un montage à reflux, on fait réagir durant 45 minutes 0,50 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	67 %
2	À l'aide d'un montage à reflux, on fait réagir durant 45 minutes 1,0 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	76 %
3	À l'aide d'un montage de distillation fractionnée, on fait réagir durant 45 minutes 0,50 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	93 %

Figure 5. Différentes conditions de synthèse du méthanoate d'éthyle

Les conditions expérimentales mises en oeuvre dans les protocoles qui permettent d'optimiser le rendement de la synthèse sont :

- Montage de distillation fractionnée durant 45 minutes
- 0,50 mol d'éthanol
- 0,25 mol d'acide méthanoïque
- 5 gouttes d'acide sulfurique concentré
- Quelques grains de pierre ponce.