

Exercice 1 L'ACIDE MÉTHANOÏQUE (10 points)**1. Propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque**

Pour étudier les propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque, une solution aqueuse d'acide méthanoïque, notée S, est préparée à partir de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré commercial dilué dans une fiole jaugée de 250 mL.

Le titrage d'un volume $V = 25,0$ mL de solution S est réalisé et suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration c_B égale à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

(0,5pt) $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Q2. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière d'acide méthanoïque présent dans la solution S.

(1pt) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{HCOOH}}^{\text{initiale}} = n_{\text{HO}^-}^{\text{versée}}$$

$$c_S \cdot V = c_B \cdot V_E$$

$$c_S = \frac{c_B \cdot V_E}{V}$$

Sur la figure 1, on détermine le volume équivalent $V_E = 11,0$ mL en utilisant la méthode des tangentes.

<http://acver.fr/tangentes>

$$c_S = \frac{0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 11,0 \text{ mL}}{25,0 \text{ mL}} = 8,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Q3. En déduire la valeur du titre massique d'acide méthanoïque de la bouteille utilisée. Commenter.

(1pt) La solution S a été obtenue par dilution de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré dans une fiole jaugée de 250,0 mL.

Solution mère : acide concentré

$C = ?$

$V = 1,0$ mL

Solution fille : solution S diluée

$c_S = 8,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$V_S = 250,0$ mL

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve donc $C \cdot V = c_S \cdot V_S$, ainsi

$$C = \frac{c_S \cdot V_S}{V}$$

$$C = \frac{8,8 \times 10^{-2} \times 250,0}{1,0} = 22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le titre massique est égal au pourcentage en masse d'acide méthanoïque dans la solution concentrée.

$$t = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{acide}} \cdot M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{solution}} \cdot V_{\text{solution}}} = \frac{C \cdot V_{\text{solution}} \cdot M_{\text{acide}}}{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{solution}}} = \frac{C \cdot M_{\text{acide}}}{d \cdot \rho_{\text{eau}}}$$

$$t = \frac{22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1,19 \times 1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}} = \frac{1012 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}{1190 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,85 = 85\% \quad \text{On retrouve la valeur indiquée sur}$$

l'étiquette du flacon concentré.

4. Écrire l'équation de la réaction dont la constante thermodynamique d'équilibre correspond à la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

(0,5 pt) La constante d'acidité est égale au quotient de réaction dans l'état d'équilibre de la réaction de l'eau avec l'acide : $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Q5. Estimer, en expliquant la démarche, à l'aide des figures 1 et 2, la valeur de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate à la température du titrage.

(1pt) $K_A = 10^{-pK_A}$

Pour $pH = pK_A$, alors $[HCOOH(aq)] = [HCOO^-(aq)]$.

La figure 2 montre que $[HCOOH(aq)] = [HCOO^-(aq)]$ pour un volume versé de solution titrante égal à 5,5 mL.

À l'aide de la figure 1, on lit que pour ce volume alors $pH = 3,6$.

Donc $pK_A = 3,6$ et $K_A = 10^{-3,6} = 2,5 \times 10^{-4}$.

La valeur tabulée de la constante d'acidité associée à ce couple est égale à $1,75 \times 10^{-4}$ à 25 °C.

Q6. Identifier une des causes expliquant l'écart entre la valeur tabulée et la valeur calculée à la question Q5 de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

(0,25pt) Les valeurs lues graphiquement peuvent être légèrement fausses. Par exemple, si on lit $pH = 3,5$ alors on obtient un $pK_A = 10^{-3,5} = 3,2 \times 10^{-4}$.

La valeur tabulée est donnée à 25°C, or les solutions peuvent être à une température différente.

Il est possible que le pH-mètre soit mal étalonné.

Etc.

Q7. Montrer que le quotient de réaction, noté Q_r , associé à la réaction écrite à la question

Q4, s'écrit : $Q_r = \frac{[H_3O^+]^2}{(c_A - [H_3O^+]) \cdot c^0}$ avec c^0 la concentration standard.

(0,75 pt, l'absence de c^0 n'est pas sanctionnée)

$$Q_r = \frac{\frac{[HCOO^-(aq)]}{c^0} \cdot \frac{[H_3O^+(aq)]}{c^0}}{\frac{[HCOOH(aq)]}{c^0}} = \frac{\frac{[HCOO^-(aq)] \cdot [H_3O^+(aq)]}{(c^0)^2}}{\frac{[HCOOH(aq)]}{c^0}} = \frac{[HCOO^-(aq)] \cdot [H_3O^+(aq)]}{[HCOOH(aq)] \cdot c^0}$$

D'après l'équation de la réaction $[HCOO^-(aq)] = [H_3O^+(aq)]$.

$$Q_r = \frac{[H_3O^+(aq)]^2}{[HCOOH(aq)] \cdot c^0}$$

D'autre part l'acide méthanoïque apporté peut être sous forme $HCOOH$ ou $HCOO^-$,

ainsi $c_A = [HCOO^-(aq)] + [HCOOH(aq)]$

$[HCOOH(aq)] = c_A - [HCOO^-(aq)] = c_A - [H_3O^+(aq)]$

$$Q_r = \frac{[H_3O^+]^2}{(c_A - [H_3O^+]) \cdot c^0}$$

Q8. Montrer que l'on peut estimer la valeur de K_A à une température donnée avec la

relation suivante : $K_A = \frac{\tau_f^2 \cdot c_A}{(1 - \tau_f) \cdot c^0}$ avec τ le taux d'avancement final.

(0,75pt) Par définition, $\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$.

L'avancement maximal correspond à la consommation totale de l'acide apporté,

ainsi $n_{HCOOH\ ini} - X_{max} = 0$ donc $c_A \cdot V = X_{max}$

$$\tau_f = \frac{X_f}{c_A \cdot V} \text{ donc } X_f = \tau_f \cdot c_A \cdot V$$

$$Q_{r,f} = K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{(c_A - [H_3O^+]) \cdot c^0} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(c_A - \frac{x_f}{V}\right) \cdot c^0} = \frac{\left(\frac{\tau_f \cdot c_A \cdot V}{V}\right)^2}{\left(c_A - \frac{\tau_f \cdot c_A \cdot V}{V}\right) \cdot c^0} = \frac{(\tau_f \cdot c_A)^2}{(c_A - \tau_f \cdot c_A) \cdot c^0} = \frac{\tau_f^2 \cdot c_A^2}{c_A (1 - \tau_f) \cdot c^0}$$

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

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

$$A \cdot \tau_f^2 + B \cdot \tau_f + C = 0 \text{ avec } A, B \text{ et } C \text{ des constantes.}$$

Le calcul du taux d'avancement est effectué à l'aide d'un programme écrit en langage Python dont un extrait est donné en figure 3.

4	# Demandes des valeurs utiles
5	cA=float(input("Indiquer la concentration apportée cA (en mol/L) de l'acide :"))
6	KA=float(input("Indiquer la valeur de la constante d'acidité KA :"))
7	c0 = 1.0 # valeur de la concentration standard en mol/L
8	
9	# Equation du 2 nd degré vérifiée par le taux d'avancement
10	# équation du type : A*tau^2 + B*tau + C = 0
11	A = ? # expression de A
12	B = ? # expression de B
13	C = ? # expression de C

Figure 3. Extrait du programme écrit en langage Python

Q9. Compléter les lignes 11, 12 et 13 permettant au programme d'être exécuté. Détailler la démarche.

(0,75) Il faut remplacer A, B, C par leurs expressions.

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

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

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

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

Par analogie, $A = c_A$; $B = K_A \cdot c^0$ et $C = -K_A \cdot c^0$.

Pour le programme, on reprend les notations données alors $A = cA$; $B = KA \cdot c0$ et $C = -KA \cdot c0$.

Q10. À partir des résultats ci-dessus du programme, déterminer en justifiant si l'acide méthanoïque peut être considéré comme un acide fort ou un acide faible dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

(0,25pt) On ne retient pas la solution négative qui est chimiquement impossible.

$$\tau = \tau_2 = 0,044 = 4,4\%$$

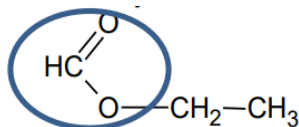
$\tau \ll 100\%$ donc l'acide méthanoïque est un acide faible.

Dans l'état final d'équilibre, seul 4,4 % des molécules HCOOH sont dissociées sous forme HCOO⁻.

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

Q11. Écrire sur votre copie la formule semi-développée du méthanoate d'éthyle, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle associée.

(0,5pt)



Q12. Les spectres IR de l'acide méthanoïque et du méthanoate d'éthyle sont donnés en figure 4. Attribuer, en justifiant, chaque spectre à l'espèce chimique correspondante.

➤ table de données de bandes d'absorption en spectroscopie infra-rouge (IR) :

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

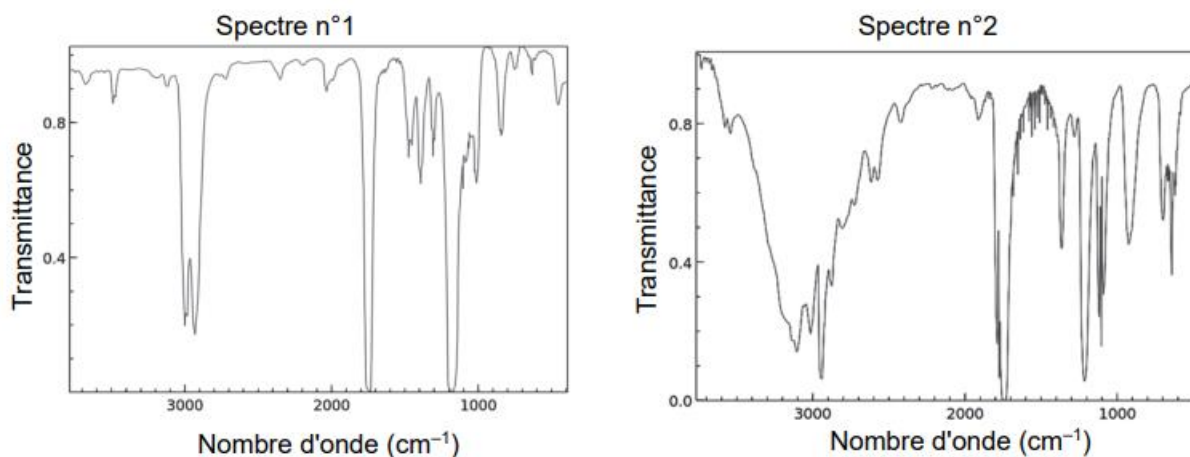


Figure 4. Spectres Infra-Rouge (IR) de deux molécules

(0,75pt) Seul le spectre n°2 montre une bande forte et large autour de 2500-3200 cm⁻¹. Ce spectre correspond donc à l'acide méthanoïque.

Le spectre n°1 correspond au méthanoate d'éthyle.

On réalise la synthèse du méthanoate d'éthyle selon le protocole suivant :

- introduire dans un ballon 11,5 g d'éthanol, 11,5 g d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce ;
- chauffer à reflux durant 45 min ;
- laisser refroidir.

Q13. Citer un intérêt à l'utilisation d'un montage à reflux.

(0,25pt) Le montage à reflux permet d'augmenter la température sans perte de matière. Or la température est un facteur cinétique qui permet d'augmenter la vitesse de réaction.

Pour déterminer le rendement de la synthèse, on réalise un titrage de l'acide méthanoïque restant dans le milieu réactionnel à la fin de la synthèse. On en déduit que la valeur de la quantité de matière d'acide méthanoïque restante est égale à 0,13 mol.

Q14. Calculer le rendement de cette synthèse.

(1pt) Le rendement est défini comme le rapport de la quantité de matière de produit obtenu expérimentalement par la quantité de matière de produit maximale.

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

Il faut déterminer l'avancement maximal x_{max} .

Si l'acide méthanoïque est le réactif limitant alors $n_{\text{acide}} - x_{\text{ax}} = 0$, $x_{\text{max}} = n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}}$

$$x_{\text{max}} = \frac{11,5}{46,0} = 0,25 \text{ mol}$$

Si l'éthanol est le réactif limitant alors $n_{\text{éthanol}} - x_{\text{max}} = 0$, $x_{\text{max}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}}$

$$x_{\text{max}} = \frac{11,5}{46,1} = 0,25 \text{ mol}$$

Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

D'après l'équation de la réaction, on peut obtenir au mieux $n_{\text{max}} = x_{\text{max}}$ mol d'éthanoate d'éthyle donc 0,25 mol.

Le sujet indique qu'il reste 0,13 mol d'acide méthanoïque. Donc 0,12 mol d'acide a été consommé et $n_{\text{exp}} = 0,12$ mol d'éthanoate d'éthyle a été produite.

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

Pour optimiser le rendement de la synthèse, on modifie certaines conditions expérimentales. Les différentes modifications sont présentées dans le tableau de la figure 5.

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

Lors de la synthèse utilisant la voie n°3, le thermomètre au sommet de la colonne de distillation (colonne de Vigreux) indique une température de 54 °C.

Q15. À l'aide du tableau de la figure 5, identifier les conditions expérimentales mises en œuvre dans les protocoles qui permettent d'optimiser le rendement de la synthèse. (0,75pt)

Les voies n°2 et 3 permettent d'augmenter le rendement par rapport à la voie n°1.

La voie n°2 consiste à introduire un des deux réactifs en large excès.

La voie n°3 consiste à éliminer du milieu réactionnel un des produits formés (en l'occurrence le méthanoate d'éthyle qui bout à 54°C).