

**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  $25^\circ C$ .**

**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  $25^\circ C$ , 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  $\tau$  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  $c_A \cdot V = x_{max}$

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

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

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

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

Le taux d'avancement  $\tau_f$  vérifie une équation du 2<sup>nd</sup> 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 <sup>nd</sup> 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.

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

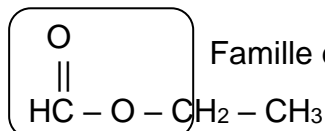
$\tau \ll 100\%$  donc l'acide méthanoïque est un acide faible.

Dans l'état final d'équilibre, seul 4,4 % des molécules HCOOH sont dissociées sous forme HCOO<sup>-</sup>.

## 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)



Famille des esters

**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 <sup>-1</sup> )	1700 – 1800	2500 – 3200	2800 – 3000
Allure de la bande	Forte et mince	Forte et large	Forte et mince

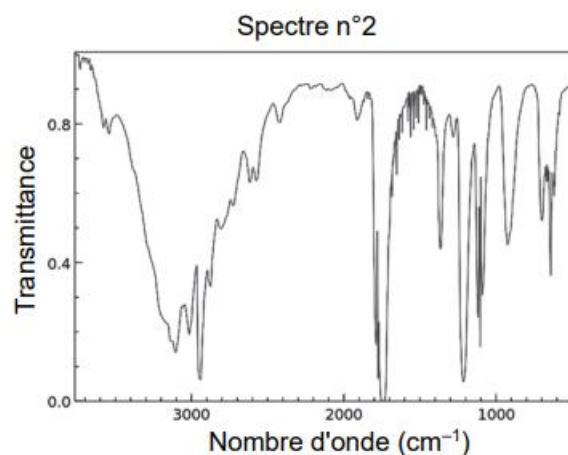
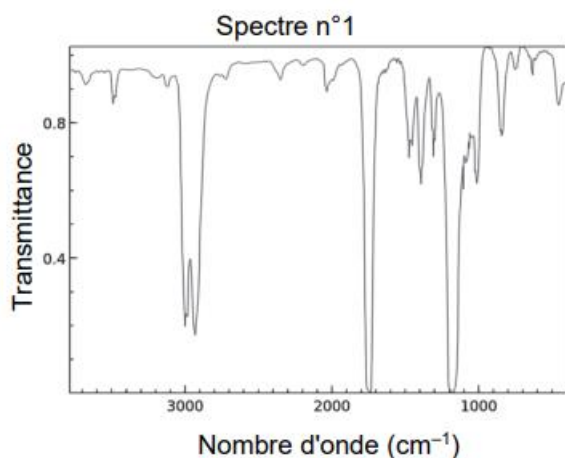


Figure 4. Spectres Infra-Rouge (IR) de deux molécules

**(0,75pt)** Seul le spectre n°2 montre une bande forte et large autour de 2500-3200 cm<sup>-1</sup>. 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  $x_{\text{max}}$ .

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).