Titrage acidobasique - esterification

Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Vérifier que la concentration de la solution commerciale S_0 en acide méthanoïque est $C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $P = 82\ \%$; $d = 1{,}18$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\times10^3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la solution : $\rho = d\,\rho_{\text{eau}}$. Un volume V de solution a donc pour masse $m_{\text{sol}} = d\,\rho_{\text{eau}}\,V$.

Masse d'acide pur dans ce volume : $m_A = \dfrac{P}{100}\,m_{\text{sol}}$, d'où la quantité $n_A = \dfrac{m_A}{M}$.

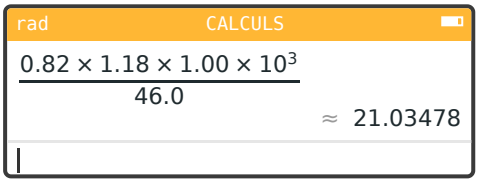
$$C_0 = \frac{n_A}{V} = \frac{P}{100}\times\frac{d\,\rho_{\text{eau}}}{M} = \frac{0{,}82\times1{,}18\times1{,}00\times10^3}{46{,}0}$$

$C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur annoncée par l'énoncé.

PIÈGE
Oublier que seuls 82 % de la masse sont de l'acide, ou confondre densité et masse volumique : d n'a pas d'unité, il faut la multiplier par ρ_{eau}.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $P = 82\ \%$, la donnée la moins précise. Le volume V se simplifie : on peut aussi raisonner directement sur 1 L de solution, de masse 1180 g.

À LA CALCULATRICE



1.2 Justifier le choix de la verrerie puis indiquer le mode opératoire pour préparer la solution diluée S de concentration C à partir de S_0.

Données utiles $C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C = 0{,}21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; fioles jaugées : 100 mL, 200 mL, 500 mL, 1,00 L ; pipettes jaugées : 10,0 mL, 20,0 mL, 50,0 mL

Lors d'une dilution, la quantité d'acide prélevée se conserve : $C_0\,V_0 = C\,V$.

Facteur de dilution : $F = \dfrac{C_0}{C} = \dfrac{V}{V_0} = \dfrac{21}{0{,}21} = 100$.

Il faut une fiole dont le volume vaut 100 fois celui de la pipette. Seul couple possible : pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 1,00 L.

Mode opératoire (gants, lunettes, sous hotte : acide concentré) :

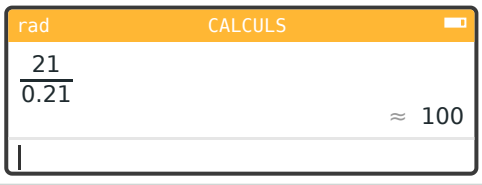
- verser un peu de S_0 dans un bécher et prélever $V_0 = 10{,}0$ mL avec la pipette jaugée munie d'une propipette ;
- introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de 1,00 L contenant déjà de l'eau distillée ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

Pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 1,00 L ($F = 100$).

PIÈGE
Citer une éprouvette ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée est assez précise. Ne jamais pipeter directement dans le flacon.

MÉTHODE
Dilution : calculer d'abord $F = C_{\text{mère}}/C_{\text{fille}}$, puis chercher dans la liste le couple pipette-fiole tel que $V_{\text{fiole}} = F\times V_{\text{pipette}}$.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Compléter l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol (annexe 1) et nommer les produits formés.

$$\text{HCO}_2\text{H} + \text{CH}_3{-}\text{CH}_2\text{OH} = \text{HCO}_2{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Produits : le **méthanoate d'éthyle** (ester) et l'**eau**.

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau, ou inverser les deux parties du nom (« éthanoate de méthyle » est un autre ester).

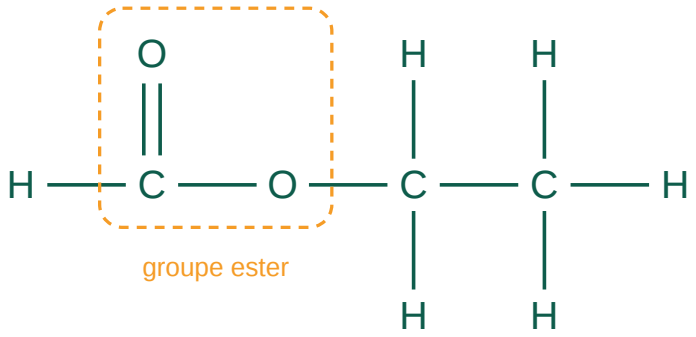
MÉTHODE
Nom d'un ester : la chaîne venue de l'acide donne le « -oate » (méthanoïque → méthanoate), celle venue de l'alcool donne le groupe alkyle (éthanol → éthyle).

1.3.2 Représenter la formule développée de l'ester obtenu.

Dans une formule développée, toutes les liaisons sont dessinées, y compris les liaisons $\mathrm{C-H}$ (voir la figure).

Méthanoate d'éthyle : $\mathrm{H-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$, à écrire avec toutes ses liaisons.

PIÈGE
Donner la formule semi-développée (groupes $\mathrm{CH_2}$ et $\mathrm{CH_3}$ non détaillés) : la question demande la formule développée. Vérifier que chaque carbone porte quatre liaisons.



1.3.2 · Formule développée du méthanoate d'éthyle

2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion hydroxyde.

L'acide méthanoïque cède un ion $\mathrm{H^+}$ à la base $\mathrm{HO^-}$:

$$\mathrm{HCO_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow HCO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide : c'est le cas entre un acide et l'ion hydroxyde, d'où la flèche simple.

2.2 Quel volume de base, noté V_{B3}, est nécessaire pour titrer l'acide méthanoïque restant ?

Données utiles $V_{B1} = 18{,}7$ mL ; $V_{B2} = 3{,}7$ mL

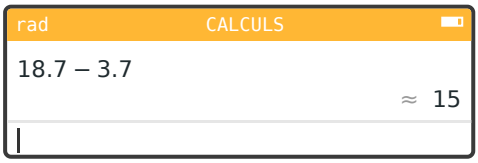
La solution d'hydroxyde de sodium versée jusqu'à l'équivalence réagit avec les deux acides : l'acide sulfurique (volume V_{B2}) et l'acide méthanoïque restant (volume V_{B3}).

$V_{B1} = V_{B2} + V_{B3}$, donc $V_{B3} = V_{B1} - V_{B2} = 18{,}7 - 3{,}7$

$V_{B3} = 15{,}0$ mL

COMPRENDRE
L'acide sulfurique est un catalyseur : il n'est pas consommé par l'estérification. Les 5 gouttes demandent donc le même volume de base avant et après le chauffage.

À LA CALCULATRICE



2.3 En exploitant l'équivalence du titrage, montrer que la quantité $n(A)$ d'acide méthanoïque présent dans le ballon en fin d'estérification est égale à $2{,}4 \times 10^{-2}$ mol.

Données utiles $C_B = 1{,}6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{B3} = 15{,}0$ mL (2.2)

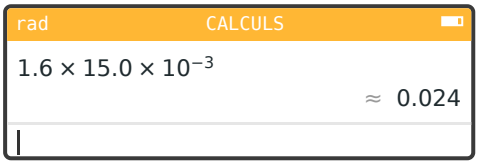
À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage (2.1), soit une mole de HO^- pour une mole d'acide :

$$n(A) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\, V_{B3} = 1{,}6 \times 15{,}0 \times 10^{-3}$$

$n(A) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Utiliser V_{B1} : on compterait aussi l'acide sulfurique. Penser à convertir le volume en litres.

À LA CALCULATRICE



2.4 En exploitant, si besoin, le tableau d'avancement de l'annexe 1, déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction d'estérification.

Données utiles $n_i(A) = 0{,}200$ mol ; $n(A) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol (2.3)

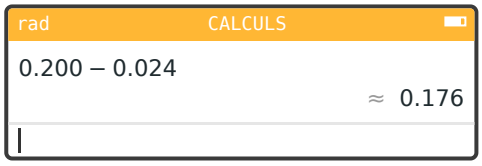
D'après la dernière ligne du tableau d'avancement, la quantité d'acide restant est $n(A) = n_i(A) - x_f$.

$x_f = n_i(A) - n(A) = 0{,}200 - 0{,}024$

$x_f = 0{,}176$ mol

COMPRENDRE
Pour une soustraction, on garde le nombre de décimales du terme le moins précis : ici les deux quantités sont connues au millième de mole, le résultat aussi.

À LA CALCULATRICE



Équation		HCO_2H + $CH_3–CH_2OH$ = $HCO_2CH_2–CH_3$ + H_2O			
État	Avancement	Quantités de matière (en mol)			
initial	x = 0	$n_i(A) = 0{,}200$	$n_i(B) = 0{,}500$	0	0
en cours	x	$n_i(A) - x$	$n_i(B) - x$	x	x
final	$x = x_f$	$n_i(A) - x_f$ = n(A) = 0,024	$n_i(B) - x_f$ = 0,324	x_f = 0,176	x_f = 0,176

2.4 · Annexe 1 complétée : tableau d'avancement de l'estérification

2.5 Exprimer le taux d'avancement final τ de la réaction d'estérification puis le calculer.

Données utiles $n_i(A) = 0{,}200$ mol ; $n_i(B) = 0{,}500$ mol ; $x_f = 0{,}176$ mol (2.4)

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$, où $x_{\max}$ est l'avancement atteint si la réaction était totale.

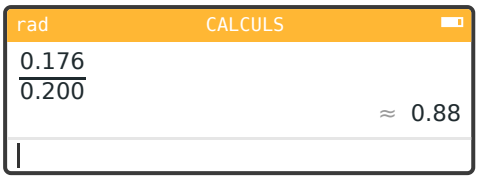
Les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n_i(A) < n_i(B)$: l'acide méthanoïque est le réactif limitant, donc $x_{\max} = n_i(A) = 0{,}200$ mol.

$$\tau = \frac{x_f}{n_i(A)} = \frac{0{,}176}{0{,}200}$$

$\tau = 0{,}88$, soit 88 %.

PIÈGE
Prendre $x_{\max} = n_i(B)$ sans chercher le réactif limitant. Un taux d'avancement est toujours compris entre 0 et 1 : $\tau < 1$ confirme que la transformation est limitée.

À LA CALCULATRICE



2.6 Pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le taux d'avancement serait d'environ 0,67. Justifier que celui obtenu ici soit supérieur.

Le mélange initial n'est pas équimolaire : l'éthanol est en large excès ($0{,}500$ mol pour $0{,}200$ mol d'acide).

L'estérification est limitée ; l'état final dépend de la composition initiale. Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct : le réactif limitant (l'acide) est davantage consommé.

L'excès d'éthanol augmente le taux d'avancement final : $\tau = 0{,}88 > 0{,}67$.

PIÈGE
Invoquer le chauffage ou le catalyseur : ils permettent d'atteindre l'état final plus vite, sans le modifier.

COMPRENDRE
La constante K ne change pas. Avec plus d'alcool au départ, le quotient de réaction n'atteint K qu'après un avancement plus grand.

2.7 Exprimer la constante d'équilibre K associée à cette réaction d'estérification en fonction de x_f, $n(A)$ et $n_i(B)$ puis la calculer.

Données utiles $x_f = 0{,}176$ mol (2.4) ; $n(A) = 0{,}024$ mol (2.3) ; $n_i(B) = 0{,}500$ mol

À l'équilibre, $K = Q_{r,\text{éq}} = \dfrac{[\text{ester}]_{\text{éq}}\,[\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}}\,[\text{alcool}]_{\text{éq}}}$.

Chaque concentration vaut $\dfrac{n}{V}$, avec V le volume du mélange ; les volumes se simplifient. Avec les quantités de l'état final du tableau :

$$K = \frac{x_f \times x_f}{n(A) \times \left(n_i(B) - x_f\right)} = \frac{x_f^2}{n(A)\left(n_i(B) - x_f\right)}$$

$$K = \frac{0{,}176^2}{0{,}024 \times (0{,}500 - 0{,}176)}$$

$K = 4{,}0$

COMPRENDRE
Ici l'eau n'est pas le solvant : c'est un produit, en quantité comparable aux autres espèces. Elle figure donc dans l'expression de K, contrairement au cas d'une solution aqueuse.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $n(A)$. On retrouve la valeur habituelle $K \approx 4$ pour un acide carboxylique et un alcool primaire.

À LA CALCULATRICE

