Propriétés de l'acide propanoïque

Bac S 2005 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Indiquer le protocole expérimental à suivre pour préparer la solution S à partir de S_0 avec le matériel disponible.

Données utiles S_0 : $n = 0{,}10$ mol dans $V_{S_0} = 500$ mL ; S : $C = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 1{,}00$ L

Concentration de la solution mère : $C_0 = \dfrac{n}{V_{S_0}} = \dfrac{0{,}10}{0{,}500} = 0{,}20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

.

Lors d'une dilution, la quantité de soluté prélevée se retrouve dans la solution fille : $C_0\,V_0 = C\,V$, donc

$$V_0 = \frac{C\,V}{C_0} = \frac{2{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}00}{0{,}20} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{L}$$

Protocole :

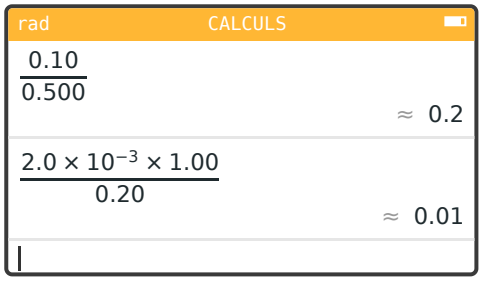
- verser un peu de S_0 dans un bécher, puis en prélever 10 mL avec la pipette jaugée de 10 mL munie de son système de pipetage ;
- introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de 1000 mL ;
- remplir aux trois quarts d'eau distillée, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

$V_0 = 10$ mL de S_0 (pipette jaugée de 10 mL) dans la fiole jaugée de 1000 mL

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : le résultat en garde autant que la donnée la moins précise, ici deux ($0{,}10$ mol ; $2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

MÉTHODE
Facteur de dilution : $F = \dfrac{C_0}{C} = 100$. Le volume de la fiole vaut F fois celui de la pipette : 1000 mL et 10 mL conviennent.

À LA CALCULATRICE

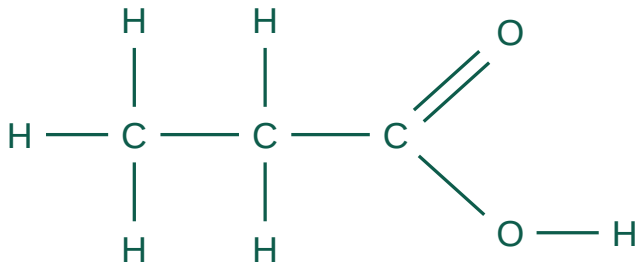


1.2 Écrire la formule développée de l'acide propanoïque.

L'acide propanoïque $C_3H_6O_2$ possède une chaîne de trois atomes de carbone, dont celui du groupe carboxyle $-COOH$. Toutes les liaisons sont représentées sur le schéma.

CH_3-CH_2-COOH, développée ci-dessous

PIÈGE
Laisser CH_3 ou OH groupés : c'est une formule semi-développée. Dans la formule développée, chaque liaison apparaît, y compris $O-H$ et la double liaison $C=O$.



1.2 · Formule développée de l'acide propanoïque

1.3 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau.

L'acide AH cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$AH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
La double flèche (signe « = » dans l'ancien programme) indique que la transformation est limitée : l'acide propanoïque est un acide faible.

1.4 Dresser le tableau d'avancement de la transformation de $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol d'acide propanoïque dans $V = 1{,}00$ L de solution S, en notant $x_{éq}$ l'avancement à l'équilibre.

Données utiles $n_0 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol

État	Av.	AH	H_2O	A^-	H_3O^+
initial	0	n_0	excès	0	0
en cours	x	$n_0 - x$	excès	x	x
équilibre	$x_{éq}$	$n_0 - x_{éq}$	excès	$x_{éq}$	$x_{éq}$

Quantités en mol, avec $n_0 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

À l'équilibre : $n(A^-) = n(H_3O^+) = x_{éq}$ et $n(AH) = n_0 - x_{éq}$

COMPRENDRE
L'eau est le solvant : elle est en large excès et sa quantité n'intervient dans aucun calcul.

1.5 Établir la relation entre la conductivité σ, les conductivités molaires ioniques λ_1 et λ_2, le volume V et l'avancement $x_{éq}$.

Données utiles $\sigma = \lambda_1 [H_3O^+] + \lambda_2 [A^-]$

D'après le tableau (1.4), à l'équilibre : $[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V}$.

En remplaçant dans l'expression de σ : $\sigma = \lambda_1 \dfrac{x_{éq}}{V} + \lambda_2 \dfrac{x_{éq}}{V}$

$$\sigma = (\lambda_1 + \lambda_2) \frac{x_{éq}}{V}$$

1.6 Déterminer la valeur de $x_{éq}$, puis en déduire les concentrations $[A^-]_{éq}$ et $[H_3O^+]_{éq}$.

Données utiles $\sigma = 6{,}20 \times 10^{-3}$ S · m^{-1} ; $\lambda_1 = 35{,}0 \times 10^{-3}$ S · m^2 · mol^{-1} ; $\lambda_2 = 3{,}58 \times 10^{-3}$ S · m^2 · mol^{-1} ; $V = 1{,}00$ L $= 1{,}00 \times 10^{-3}$ m^3

De la relation (1.5) : $x_{éq} = \dfrac{\sigma V}{\lambda_1 + \lambda_2}$, avec V en m^3.

$$x_{éq} = \frac{6{,}20 \times 10^{-3} \times 1{,}00 \times 10^{-3}}{35{,}0 \times 10^{-3} + 3{,}58 \times 10^{-3}} = 1{,}61 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

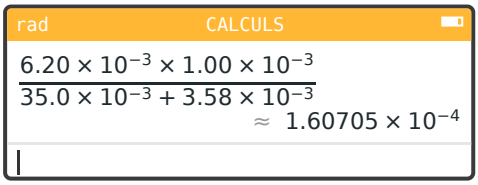
Dans $V = 1{,}00$ L : $[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V} = \dfrac{1{,}61 \times 10^{-4}}{1{,}00}$

$x_{éq} = 1{,}61 \times 10^{-4}$ mol ; $[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 1{,}61 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Laisser $V = 1{,}00$ dans le calcul de $x_{éq}$: les λ sont en S · m^2 · mol^{-1}, il faut V en m^3. Sinon $x_{éq}$ est mille fois trop grand et dépasse n_0.

COMPRENDRE
$x_{éq}$ est très inférieur à $x_{max} = n_0 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol : seuls 8 % environ des molécules d'acide ont réagi avec l'eau.

À LA CALCULATRICE



1.7 Quelle est la concentration $[AH]_{éq}$ de l'acide propanoïque à l'équilibre ?

Données utiles $n_0 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $x_{éq} = 1{,}61 \times 10^{-4}$ mol (1.6) ; $V = 1{,}00$ L

D'après le tableau (1.4) : $[AH]_{éq} = \dfrac{n_0 - x_{éq}}{V}$

$$[AH]_{éq} = \frac{2{,}0 \times 10^{-3} - 1{,}61 \times 10^{-4}}{1{,}00} = 1{,}84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[AH]_{éq} \approx 1{,}8 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}

COMPRENDRE
Dans une soustraction, c'est la position du dernier chiffre qui compte : n_0 est connu à $0{,}1 \times 10^{-3}$ mol près, d'où deux chiffres au résultat. On garde $1{,}84 \times 10^{-3}$ pour le calcul suivant.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.0 \times 10^{-3} - 1.61 \times 10^{-4}}{1.00} \approx 0.001839$$

1.8 Rappeler l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide propanoïque / ion propanoate, la calculer, puis en déduire le $\mathrm{p}K_a$.

Données utiles $[\mathrm{A}^-]_{éq} = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = 1{,}61 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (1.6) ; $[\mathrm{AH}]_{éq} = 1{,}84 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (1.7)

K_a est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau, les concentrations étant en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$K_a = \frac{[\mathrm{A}^-]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{AH}]_{éq}} = \frac{(1{,}61 \times 10^{-4})^2}{1{,}84 \times 10^{-3}} = 1{,}4 \times 10^{-5}$$

$$\mathrm{p}K_a = -\log K_a = -\log(1{,}41 \times 10^{-5}) = 4{,}85$$

$K_a = 1{,}4 \times 10^{-5}$ et $\mathrm{p}K_a \approx 4{,}9$

PIÈGE
Utiliser les concentrations en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$: K_a serait mille fois trop grand. L'eau, solvant, ne figure pas dans l'expression.

COMPRENDRE
K_a est sans unité et ne dépend que de la température : une autre dilution donnerait un autre $x_{éq}$, mais le même K_a.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{(1.61 \times 10^{-4})^2}{1.84 \times 10^{-3}} \approx 1.40875 \times 10^{-5}$$

$$-\log(1.41 \times 10^{-5}) \approx 4.850781$$

2.1 Comment s'appelle la réaction entre l'acide propanoïque et le butan-1-ol ? Écrire son équation.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau : c'est une **estérification**.

Estérification : $\mathrm{C_3H_6O_2 + C_4H_{10}O \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + H_2O}$

MÉTHODE
Vérifier la conservation des atomes : 7 C, 16 H et 3 O de chaque côté. La formule brute de l'ester s'obtient en retirant $\mathrm{H_2O}$ à la somme des deux réactifs.

2.2 Donner le nom des produits formés et leur formule semi-développée.

- L'eau : $\mathrm{H_2O}$, soit $\mathrm{H-O-H}$.
- L'ester : le **propanoate de butyle**. Le groupe $\mathrm{-OH}$ de l'acide est remplacé par le groupe $\mathrm{-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$ issu de l'alcool, le carbone fonctionnel gardant sa double liaison $\mathrm{C=O}$.

Eau $\mathrm{H_2O}$ et propanoate de butyle
$\mathrm{CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$

MÉTHODE
Nom d'un ester : la chaîne qui porte $\mathrm{C=O}$ vient de l'acide et donne « propanoate » ; la chaîne liée à l'oxygène vient de l'alcool et donne « de butyle ».

2.3 Dresser le tableau d'avancement de la transformation, puis en déduire l'expression du quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement x à la date t.

Données utiles $n_0 = 0{,}20$ mol d'acide et $0{,}20$ mol d'alcool

État	Av.	$C_3H_6O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_7H_{14}O_2$	H_2O
initial	0	n_0	n_0	0	0
date t	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
équilibre	$x_{éq}$	$n_0 - x_{éq}$	$n_0 - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

Quantités en mol, avec $n_0 = 0{,}20$ mol. En notant V le volume du mélange :

$$Q_r = \frac{[C_7H_{14}O_2]\,[H_2O]}{[C_3H_6O_2]\,[C_4H_{10}O]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{n_0 - x}{V} \times \frac{n_0 - x}{V}}$$

$$\boxed{Q_r = \frac{x^2}{(n_0 - x)^2}}$$

COMPRENDRE
Ici l'eau n'est pas le solvant : c'est un produit comme l'ester, elle figure donc dans Q_r. Le volume V se simplifie, il est inutile de le connaître.

2.4 Calculer l'avancement à l'équilibre $x_{éq}$ sachant que $K = 4{,}0$.

Données utiles $K = 4{,}0$; $n_0 = 0{,}20$ mol ; Q_r (2.3)

À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$: $\dfrac{x_{éq}^2}{(n_0 - x_{éq})^2} = K$.

Comme $x_{éq}$ et $n_0 - x_{éq}$ sont positifs, on prend la racine carrée :

$$\frac{x_{éq}}{n_0 - x_{éq}} = \sqrt{K}$$

d'où $x_{éq} = \sqrt{K}\,(n_0 - x_{éq})$, soit $x_{éq}\,(1 + \sqrt{K}) = n_0\,\sqrt{K}$:

$$x_{éq} = \frac{n_0\,\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{0{,}20 \times \sqrt{4{,}0}}{1 + \sqrt{4{,}0}} = 0{,}13 \text{ mol}$$

$$\boxed{x_{éq} = 0{,}13 \text{ mol}}$$

MÉTHODE
Quand Q_r est un carré parfait, prendre la racine des deux membres évite une équation du second degré. La racine négative est écartée car elle donnerait $x_{éq} > n_0$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$\dfrac{0.20 \times \sqrt{4.0}}{1 + \sqrt{4.0}}$
$\approx$ 0.1333333

2.5 En déduire le taux d'avancement final τ de la réaction.

Données utiles $x_{éq} = \dfrac{n_0\,\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$ (2.4) ; $n_0 = 0{,}20$ mol

Si la transformation était totale, les deux réactifs seraient entièrement consommés : $x_{max} = n_0 = 0{,}20$ mol.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{\sqrt{4{,}0}}{1 + \sqrt{4{,}0}} = 0{,}67$$

$\tau = 0{,}67$, soit $67\ \%$: la transformation est limitée

PIÈGE
Diviser la valeur arrondie $0{,}13$ par $0{,}20$ donne $0{,}65$: l'arrondi intermédiaire fausse le deuxième chiffre. Garder l'expression littérale ou la valeur non arrondie $0{,}133$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$\dfrac{\sqrt{4.0}}{1 + \sqrt{4.0}}$
$\approx$ 0.6666667

2.6 Parmi les quatre propositions des élèves pour augmenter le taux d'avancement, choisir en justifiant celle qui est correcte, puis indiquer le montage à réaliser.

Données utiles températures d'ébullition : eau $100{,}0\ ^\circ\text{C}$; butan-1-ol $117{,}5\ ^\circ\text{C}$; acide $141{,}0\ ^\circ\text{C}$; ester $146{,}0\ ^\circ\text{C}$

- Propositions 1 et 4 : la température est un facteur cinétique. Chauffer, à reflux ou non, permet d'atteindre plus vite l'équilibre, sans changer τ (pour une estérification, K ne dépend pratiquement pas de la température).
- Proposition 2 : un catalyseur accélère la réaction mais ne modifie pas l'état d'équilibre.
- Proposition 3 : en retirant l'eau au fur et à mesure, Q_r reste inférieur à K ; le système évolue donc dans le sens direct et τ augmente.

L'eau est l'espèce la plus volatile du mélange ($100{,}0\ ^\circ\text{C}$) : une distillation fractionnée l'élimine en premier. C'est le montage n°2 (colonne, thermomètre en tête, réfrigérant incliné). Le montage n°1 est un simple chauffage, le n°3 un chauffage à reflux.

Proposition 3 (éliminer l'eau par distillation), réalisée avec le montage n°2

PIÈGE
Choisir le reflux : le réfrigérant vertical renvoie toutes les vapeurs dans le ballon, l'eau y reste et le taux d'avancement ne change pas.

COMPRENDRE
Vitesse et rendement sont deux questions distinctes : température et catalyseur jouent sur la durée, alors que l'élimination d'un produit ou l'excès d'un réactif jouent sur l'état final.