L'acide méthanoïque

Bac 2022 Métropole Septembre Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

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

L'acide méthanoïque réagit avec les ions hydroxyde de la solution titrante ; la réaction est totale :

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

PIÈGE
Écrire la réaction de l'acide avec l'eau : dans un titrage, le réactif titrant ($\mathrm{HO^-}$) figure toujours dans l'équation. Les ions $\mathrm{Na^+}$, spectateurs, n'y figurent pas.

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

Données utiles $V = 25{,}0$ mL ; $c_B = 0{,}20\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; figure 1

Sur la figure 1, le saut de pH donne (méthode des tangentes parallèles) : $V_E = 11{,}0$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de Q1 : $n(\mathrm{HCOOH})_{\text{initial}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$, soit $c_S\,V = c_B\,V_E$.

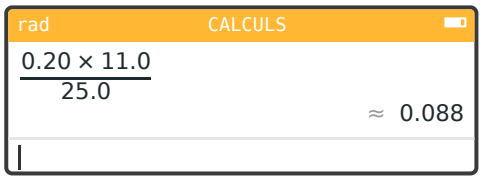
$$c_S = \frac{c_B\,V_E}{V} = \frac{0{,}20 \times 11{,}0}{25{,}0}$$

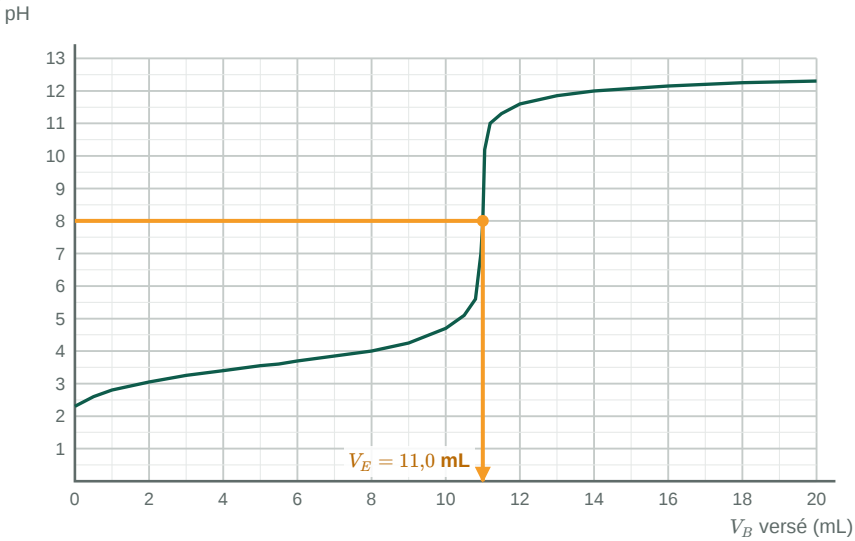
$$c_S = 8{,}8 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_B, la donnée la moins précise. Les volumes peuvent rester en mL : ils interviennent par leur rapport.

MÉTHODE
Titrage : 1) lire V_E sur la courbe ; 2) écrire la relation d'équivalence à partir des nombres stœchiométriques ; 3) isoler la concentration cherchée.

À LA CALCULATRICE





Q2 · Figure 1 du sujet : repérage de l'équivalence au milieu du saut de pH

Q3 Déterminer le titre massique d'acide méthanoïque de la bouteille utilisée. Commenter.

Données utiles $c_S = 8{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q2) ; prélèvement $V_0 = 1{,}0$ mL ; fiole $V_S = 250$ mL ; $M = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $d = 1{,}19$; étiquette : 85 % minimum

Lors de la dilution, la quantité d'acide se conserve : $C_0\,V_0 = c_S\,V_S$, d'où la concentration de la solution commerciale :

$$C_0 = \frac{c_S\,V_S}{V_0} = \frac{8{,}8 \times 10^{-2} \times 250}{1{,}0} = 22\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Un litre de solution commerciale contient une masse d'acide $C_0\,M$ et a pour masse $d\,\rho_{\text{eau}} \times 1\ \text{L}$, avec $\rho_{\text{eau}} = 1000\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$w = \frac{C_0\,M}{d\,\rho_{\text{eau}}} = \frac{22 \times 46{,}0}{1{,}19 \times 1000} = 0{,}85$$

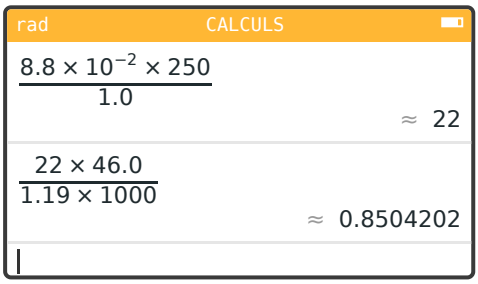
Ce résultat est en accord avec l'étiquette, qui annonce un titre massique d'au moins 85 %.

$w = 0{,}85$, soit 85 %

PIÈGE
Oublier la dilution : c_S est la concentration de S, 250 fois plus faible que celle du flacon. Autre oubli fréquent : convertir la densité en masse volumique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
Le titre massique est le rapport de la masse d'acide à la masse de solution. On raisonne sur un litre : masse d'acide 1012 g, masse de solution 1190 g.

À LA CALCULATRICE



Q4 Écrire l'équation de la réaction dont la constante d'équilibre est la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau :

$$\text{HCOOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$$

PIÈGE
L'acide doit être écrit à gauche, avec un nombre stœchiométrique égal à 1 : dans l'autre sens, la constante vaudrait $1/K_A$.

Q5 Estimer, en expliquant la démarche, à l'aide des figures 1 et 2, la valeur de K_A à la température du titrage.

Données utiles figures 1 et 2

$K_A = \dfrac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}\,c^\circ}$: lorsque $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A\,c^\circ$, c'est-à-dire $\text{pH} = \text{p}K_A$.

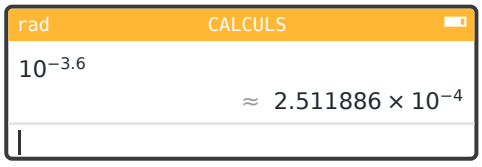
Figure 2 : les deux courbes de distribution se croisent (50 % de chaque espèce) pour un volume versé de 5,5 mL.

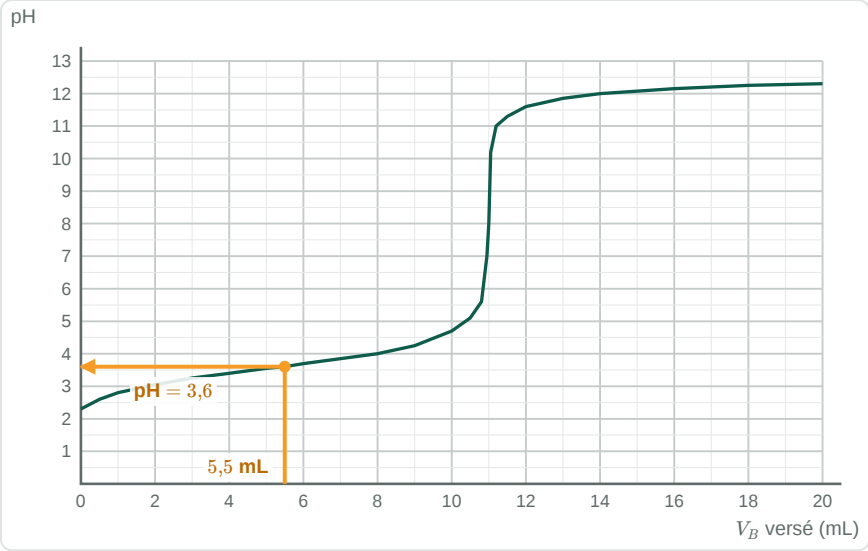
Figure 1 : pour 5,5 mL versés, on lit $\text{pH} = 3{,}6$. Donc $\text{p}K_A = 3{,}6$ et $K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 10^{-3{,}6}$.

$K_A \approx 2{,}5 \times 10^{-4}$

COMPRENDRE
Le croisement se produit à la demi-équivalence, $V_E/2 = 5{,}5$ mL : la moitié de l'acide a été transformée en ion méthanoate.

À LA CALCULATRICE





Q5 · Figure 1 du sujet : lecture du pH à la demi-équivalence

Q6 Identifier une des causes expliquant l'écart entre la valeur tabulée de K_A et la valeur obtenue à la question Q5.

Données utiles valeur tabulée : $K_A = 1{,}75 \times 10^{-4}$ à 25 °C ; $K_A \approx 2{,}5 \times 10^{-4}$ (Q5)

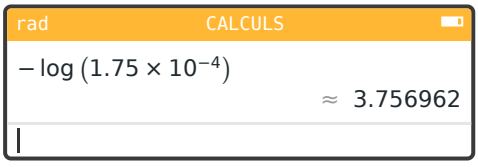
La valeur de Q5 repose sur une lecture graphique du pH, peu précise : la valeur tabulée correspond à $\mathrm{p}K_A = 3{,}76$, soit un écart de moins de $0{,}2$ unité de pH avec la lecture.

Cause possible : l'imprécision de la lecture du pH sur la figure 1 (ou un titrage réalisé à une température différente de 25 °C, ou un pH-mètre mal étalonné).

COMPRENDRE

$K_A = 10^{-\mathrm{pH}}$ amplifie les écarts : une erreur de $0{,}1$ sur le pH modifie K_A d'environ 25 %. Par ailleurs, une constante d'équilibre ne dépend que de la température.

À LA CALCULATRICE



Q7 Montrer que le quotient de la réaction écrite en Q4 s'écrit $Q_r = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{(c_A - [\mathrm{H_3O^+}])\,c^\circ}$.

Pour la réaction de Q4, l'eau étant le solvant :

$$Q_r = \frac{\dfrac{[\mathrm{HCOO^-}]}{c^\circ} \times \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}}{\dfrac{[\mathrm{HCOOH}]}{c^\circ}} = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HCOOH}]\,c^\circ}$$

La réaction forme autant d'ions méthanoate que d'ions oxonium : $[\mathrm{HCOO^-}] = [\mathrm{H_3O^+}]$.

L'acide apporté se retrouve sous forme acide ou basique : $c_A = [\mathrm{HCOOH}] + [\mathrm{HCOO^-}]$, donc $[\mathrm{HCOOH}] = c_A - [\mathrm{H_3O^+}]$.

En remplaçant : $Q_r = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{(c_A - [\mathrm{H_3O^+}])\,c^\circ}$

PIÈGE

Faire apparaître $[\mathrm{H_2O}]$ dans le quotient : le solvant n'y figure pas. Les deux égalités utilisées (stœchiométrie, conservation de la matière) doivent être justifiées par une phrase.

Q8 Montrer que $K_A = \dfrac{\tau_f^2\, c_A}{(1-\tau_f)\, c^\circ}$, où τ_f est le taux d'avancement final.

Pour un volume V de solution, $\tau_f = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$ avec $x_{\max} = c_A\, V$ (l'acide serait entièrement consommé).

Dans l'état final : $[\mathrm{H_3O^+}]_f = \dfrac{x_f}{V} = \dfrac{\tau_f\, c_A\, V}{V} = \tau_f\, c_A$.

L'état final est un état d'équilibre : $Q_{r,f} = K_A$. Avec l'expression de Q7 :

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

$$\boxed{K_A = \frac{\tau_f^2\, c_A}{(1-\tau_f)\, c^\circ}}$$

MÉTHODE
Pour passer d'une relation en concentrations à une relation en τ_f : exprimer chaque concentration finale avec $x_f = \tau_f\, x_{\max}$, puis simplifier par c_A.

Q9 Compléter les lignes 11, 12 et 13 du programme Python. Détailler la démarche.

On transforme la relation de Q8 en équation du second degré d'inconnue τ_f :

$K_A\,(1-\tau_f)\, c^\circ = \tau_f^2\, c_A$

$K_A\, c^\circ - K_A\, c^\circ\, \tau_f = \tau_f^2\, c_A$

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

Par identification avec $A\,\tau_f^2 + B\,\tau_f + C = 0$: $A = c_A$, $B = K_A\, c^\circ$ et $C = -K_A\, c^\circ$.

Avec les noms de variables du programme (`cA` , `KA` , `C0`) :

ligne 11 : `A = cA`

ligne 12 : `B = KA*C0`

ligne 13 : `C = -KA*C0`

$$\boxed{A = c_A \text{ ; } B = K_A\, c^\circ \text{ ; } C = -K_A\, c^\circ}$$

PIÈGE
Python distingue majuscules et minuscules : la concentration standard s'appelle `C0` à la ligne 7, pas `c0` . Le produit s'écrit avec `*` , jamais par simple juxtaposition.

Q10 À partir des résultats du programme, déterminer en justifiant si l'acide méthanoïque est un acide fort ou faible dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

Données utiles $c_A = 8{,}8 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; `tau1 = -0.046` ; `tau2 = 0.044`

Un taux d'avancement est compris entre 0 et 1 : la solution négative est écartée, donc $\tau_f = 0{,}044$, soit $4{,}4\ \%$.

τ_f est très inférieur à 1 : la réaction de l'acide avec l'eau est très limitée, seules $4{,}4\ \%$ des molécules d'acide apportées ont cédé un proton.

$\tau_f = 0{,}044 \ll 1$: l'acide méthanoïque est un acide **faible** dans l'eau.

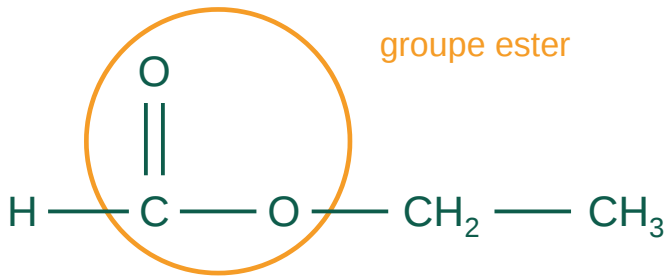
COMPRENDRE
Un acide fort réagit totalement avec l'eau : $\tau_f = 1$. Le critère porte sur le taux d'avancement, pas sur la valeur du pH de la solution.

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

Formule semi-développée : $H-CO-O-CH_2-CH_3$, le carbone du groupe étant doublement lié à un atome d'oxygène (voir la figure). Le groupe entouré est le groupe ester.

Le méthanoate d'éthyle appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
N'entourer que $C=O$: le groupe ester comprend aussi l'atome d'oxygène lié par une liaison simple au carbone. L'atome H porté par ce carbone doit rester visible dans une formule semi-développée.



Q11 · Méthanoate d'éthyle : formule semi-développée, groupe caractéristique entouré

Q12 Attribuer, en justifiant, chaque spectre IR de la figure 4 à l'acide méthanoïque ou au méthanoate d'éthyle.

Données utiles $O-H$ (acide carboxylique) : 2500 à $3200\ cm^{-1}$, bande forte et large ; $C=O$: 1700 à $1800\ cm^{-1}$, bande forte et mince

Les deux molécules possèdent une liaison $C=O$: la bande forte et mince vers $1700\ cm^{-1}$, présente sur les deux spectres, ne permet pas de trancher.

Seul l'acide méthanoïque possède une liaison $O-H$ d'acide carboxylique. Le spectre n°2 présente une bande forte et large entre 2500 et $3200\ cm^{-1}$, absente du spectre n°1, qui ne montre dans cette zone qu'une bande mince ($C-H$).

Spectre n°2 : acide méthanoïque ; spectre n°1 : méthanoate d'éthyle.

MÉTHODE
Pour départager deux spectres, chercher la liaison présente dans une seule des deux molécules, puis citer la bande avec son nombre d'onde et son allure.

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

Le chauffage à reflux accélère la transformation (la température est un facteur cinétique) sans perte de matière : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

PIÈGE
Affirmer que le reflux augmente le rendement : il permet d'atteindre plus vite l'état final, sans le modifier.

Q14 Calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles $m = 11{,}5$ g d'éthanol ($M = 46{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; $m = 11{,}5$ g d'acide méthanoïque ($M = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; acide restant : $0{,}13$ mol

Quantités initiales : $n_i(\text{acide}) = \dfrac{11{,}5}{46{,}0} = 0{,}250$ mol et $n_i(\text{éthanol}) = \dfrac{11{,}5}{46{,}1} = 0{,}249$ mol.

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : le mélange est pratiquement stœchiométrique et $x_{\max} = 0{,}25$ mol, soit $n_{\max}(\text{ester}) = 0{,}25$ mol.

Une mole d'acide consommée forme une mole d'ester : $n_{\text{exp}}(\text{ester}) = n_i(\text{acide}) - n_f(\text{acide}) = 0{,}250 - 0{,}13 = 0{,}12$ mol.

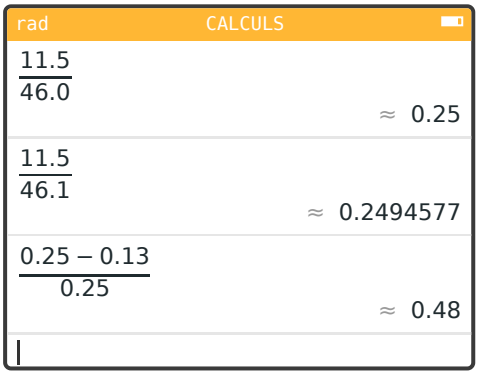
$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ester})}{n_{\max}(\text{ester})} = \frac{0{,}12}{0{,}25}$$

$\eta = 0{,}48$, soit $48\ \%$

PIÈGE
Utiliser $0{,}13$ mol comme quantité d'ester formé : c'est l'acide restant. La quantité d'ester est égale à la quantité d'acide qui a disparu.

COMPRENDRE
La différence $0{,}250 - 0{,}13$ n'est connue qu'au centième de mole : le rendement se donne avec deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



Q15 À l'aide du tableau de la figure 5, identifier les conditions expérimentales qui permettent d'optimiser le rendement de la synthèse.

Données utiles voie 1 : $67\ \%$; voie 2 : $76\ \%$; voie 3 : $93\ \%$; températures d'ébullition : ester 54 °C, éthanol 79 °C, eau 100 °C, acide 101 °C

Voie 2 comparée à la voie 1 : seule la quantité d'éthanol change ($1{,}0$ mol au lieu de $0{,}50$ mol pour $0{,}25$ mol d'acide). Augmenter l'excès d'un réactif fait passer le rendement de $67\ \%$ à $76\ \%$.

Voie 3 comparée à la voie 1 : mêmes quantités, mais montage de distillation fractionnée. La température en tête de colonne (54 °C) est la température d'ébullition du méthanoate d'éthyle, l'espèce la plus volatile : l'ester est retiré du milieu au fur et à mesure de sa formation. La réaction inverse est alors empêchée et le rendement atteint $93\ \%$.

Deux conditions améliorent le rendement : un réactif en large excès (voie 2) et l'élimination d'un produit au cours de la synthèse (voie 3).

COMPRENDRE
Dans les deux cas, le quotient de réaction est maintenu inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue davantage dans le sens direct, celui de la formation de l'ester.