Vers la synthèse du plexiglas

Bac 2021 Métropole Juin Sujet 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1.1 Indiquer les précautions opératoires et les équipements de sécurité nécessaires à la manipulation de l'acide méthacrylique. Justifier.

Les pictogrammes signalent une espèce **corrosive** (brûlures de la peau, lésions des yeux) et **toxique** (par contact cutané, nocive par inhalation).

- Contact avec la peau et les yeux : blouse fermée, gants et lunettes de protection.
- Vapeurs nocives et irritantes : manipulation sous hotte aspirante.

Blouse, gants, lunettes de protection et travail sous hotte.

MÉTHODE
Associer chaque équipement à un danger précis de la fiche : c'est cette association qui constitue la justification demandée.

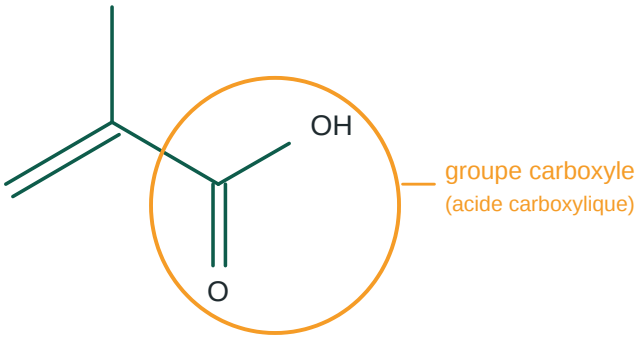
1.2 Représenter la formule topologique de l'acide méthacrylique et entourer les groupes caractéristiques.

Dans une formule topologique, les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qu'ils portent ne sont pas écrits ; l'atome H du groupe OH reste écrit.

Un seul groupe caractéristique : le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (famille des acides carboxyliques).

PIÈGE
Oublier le groupe méthyle porté par le carbone central, ou écrire les atomes de carbone : la formule ne serait plus topologique.

COMPRENDRE
La double liaison $\mathrm{C{=}C}$ range la molécule parmi les alcènes, mais ce n'est pas un groupe caractéristique au sens du programme.



1.2 · Formule topologique de l'acide méthacrylique, groupe caractéristique entouré

1.3 Justifier que la molécule d'acide méthacrylique est un acide au sens de Brönsted et écrire le couple acide-base associé.

Un acide de Brönsted est une espèce capable de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$. Le groupe carboxyle de l'acide méthacrylique peut céder l'ion $\mathrm{H^+}$ de sa liaison $\mathrm{O{-}H}$, polarisée :

$$\mathrm{C_4H_6O_2 = C_4H_5O_2^- + H^+}$$

Couple acide / base : $\mathrm{C_4H_6O_2}$ / $\mathrm{C_4H_5O_2^-}$, soit $\mathrm{CH_2{=}C(CH_3){-}COOH}$ / $\mathrm{CH_2{=}C(CH_3){-}COO^-}$.

PIÈGE
Inverser l'ordre du couple : l'acide s'écrit toujours en premier, la base conjuguée (ion méthacrylate) en second.

1.4 Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthacrylique, noté HA, dans l'eau.

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

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

COMPRENDRE
La double flèche est nécessaire : le pK_A vaut 4,7, l'acide est faible et sa réaction avec l'eau est limitée.

1.5 Donner la relation entre la constante d'acidité K_A du couple $HA\,/\,A^-$ et les concentrations à l'équilibre des espèces HA et A^-.

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

$$K_A = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq} \times c^\circ} \text{ avec } c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$$

PIÈGE
Faire apparaître l'eau dans l'expression : l'eau est le solvant, elle n'y figure pas.

1.6 Vérifier, par un raisonnement quantitatif, que le pH d'une solution aqueuse d'acide méthacrylique de concentration $c_m = 100\ g \cdot L^{-1}$ est de 2,3.

Données utiles $M = 86{,}1\ g \cdot mol^{-1}$; $pK_A = 4{,}7$; expression de K_A (1.5)

Concentration en quantité de matière apportée : $C = \frac{c_m}{M} = \frac{100}{86{,}1} = 1{,}16\ mol \cdot L^{-1}$.

D'après l'équation (1.4), en notant $x = [H_3O^+]_{éq}$: $[A^-]_{éq} = x$ et $[HA]_{éq} = C - x$ (concentrations en $mol \cdot L^{-1}$).

$$K_A = \frac{x^2}{C - x} \quad \text{soit} \quad x^2 + K_A\,x - K_A\,C = 0 \quad \text{avec } K_A = 10^{-4{,}7}$$

Seule la racine positive convient :

$$x = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4\,K_A\,C}}{2} = 4{,}80 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{éq}}{c^\circ}\right) = -\log\left(4{,}80 \times 10^{-3}\right) = 2{,}32$$

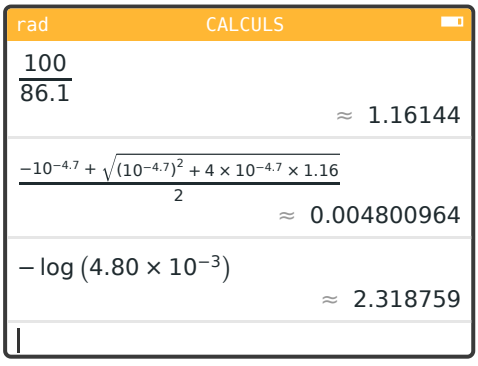
$pH = 2{,}32 \approx 2{,}3$: la valeur annoncée est retrouvée.

PIÈGE
Traiter l'acide comme un acide fort ($pH = -\log C$, valeur négative ici), ou utiliser $100\ g \cdot L^{-1}$ comme une concentration en $mol \cdot L^{-1}$.

COMPRENDRE
Le pK_A est donné avec une seule décimale : le pH s'annonce avec une décimale, soit 2,3.

MÉTHODE
Plus rapide : l'acide est très peu dissocié, $x \ll C$, donc $K_A \approx x^2/C$ et $x \approx \sqrt{K_A C} = 4{,}8 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$, même pH.

À LA CALCULATRICE



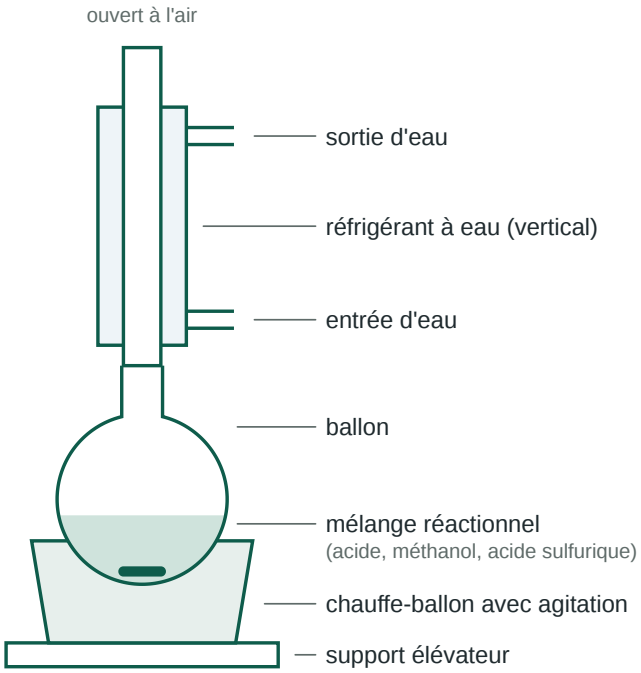
2.1 Réaliser un schéma légendé du montage à reflux utilisé dans l'étape a et proposer un nom pour cette étape du protocole.

Schéma : ballon contenant le mélange réactionnel, placé dans un chauffe-ballon sur support élévateur, surmonté d'un réfrigérant vertical à eau (entrée d'eau en bas, sortie en haut), ouvert à son sommet.

Étape a : transformation chimique (synthèse du MMA) par chauffage à reflux.

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant (surpression dangereuse) ou faire entrer l'eau par le haut : le manchon ne se remplirait pas.

COMPRENDRE
Le reflux permet de chauffer sans perte de matière : les vapeurs se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.



2.1 · Montage de chauffage à reflux

2.2 Établir l'équation de la réaction modélisant la synthèse, sachant que de l'eau est produite.

L'acide méthacrylique réagit avec le méthanol pour former l'ester (MMA) et de l'eau ; la transformation n'est pas totale :

$$C_3H_5-COOH + CH_3-OH \rightleftharpoons C_3H_5-COO-CH_3 + H_2O$$

$$C_4H_6O_2 + CH_4O \rightleftharpoons C_5H_8O_2 + H_2O$$

COMPRENDRE
Vérification : $M(C_5H_8O_2) = 100{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur du tableau. L'acide sulfurique, catalyseur, n'apparaît pas dans l'équation.

2.3 Justifier les positions relatives des phases organique et aqueuse lors du lavage à l'eau glacée dans l'ampoule à décanter. Préciser la composition de chaque phase.

Données utiles densités : éther diéthylique 0,71 ; MMA 0,94 ; eau 1,00

L'éther diéthylique et l'eau sont très peu miscibles : il y a deux phases.

- Phase organique : éther diéthylique (solvant) et MMA, peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éther. Leurs densités (0,71 et 0,94) sont inférieures à celle de l'eau.
- Phase aqueuse : eau, avec les espèces qui y sont solubles : méthanol en excès, acide sulfurique, acide méthacrylique restant.

La phase organique, moins dense, est au-dessus ; la phase aqueuse est en dessous.

PIÈGE
Affirmer « la phase organique est toujours au-dessus » : c'est la comparaison des densités qui justifie la position.

2.4 Donner le rôle de l'étape c et indiquer ce qui doit être surveillé pour être sûr de récupérer le MMA lors de la distillation fractionnée.

Données utiles températures d'ébullition : éther diéthylique 35 °C ; MMA 101 °C

L'étape c est une purification : la distillation fractionnée sépare le MMA de l'éther diéthylique (solvant d'extraction), dont les températures d'ébullition sont différentes.

On surveille la température en tête de colonne : l'éther distille d'abord, à 35 °C ; on change de récipient et on recueille la fraction qui passe lorsque le palier à 101 °C est atteint.

Purification du MMA ; surveiller la température en tête de colonne (fraction à 101 °C).

COMPRENDRE
L'espèce la plus volatile (température d'ébullition la plus basse) sort la première ; chaque palier de température correspond à une espèce pure.

2.5 Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.

Données utiles acide méthacrylique : $m = 10{,}0$ g, $M = 86{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; méthanol : $V = 35$ mL, $d = 0{,}79$, $M = 32{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Acide méthacrylique : $n_1 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{10{,}0}{86{,}1} = 0{,}116\ \text{mol}$

Méthanol : $m_2 = d \times \rho_{\text{eau}} \times V$, donc

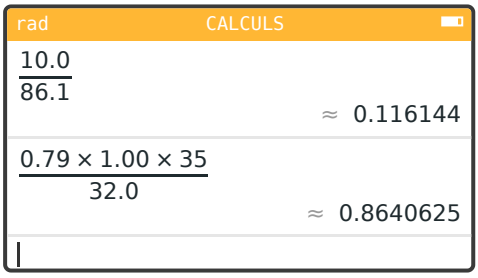
$$n_2 = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times V}{M} = \frac{0{,}79 \times 1{,}00 \times 35}{32{,}0} = 0{,}86\ \text{mol}$$

$n(\text{acide}) = 0{,}116$ mol et $n(\text{méthanol}) = 0{,}86$ mol

PIÈGE
Compter l'acide sulfurique parmi les réactifs : c'est le catalyseur. Pour un liquide, passer par la masse volumique, jamais par un volume molaire.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs pour le méthanol, comme d et V ; trois pour l'acide.

À LA CALCULATRICE



2.6 En supposant la transformation totale, déterminer la masse maximale de méthacrylate de méthyle qui peut être obtenue.

Données utiles $n(\text{acide}) = 0{,}116$ mol et $n(\text{méthanol}) = 0{,}86$ mol (2.5) ; $M(\text{MMA}) = 100{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les réactifs réagissent mole à mole et $0{,}116 < 0{,}86$: l'acide méthacrylique est le réactif limitant.

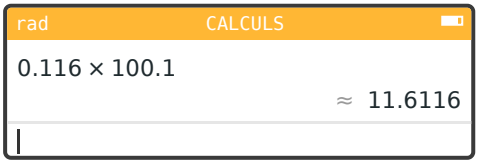
Une mole d'acide donne une mole d'ester : $n_{\max}(\text{MMA}) = n(\text{acide}) = 0{,}116$ mol.

$m_{\max} = n_{\max} \times M(\text{MMA}) = 0{,}116 \times 100{,}1$

$m_{\max} = 11{,}6$ g

MÉTHODE
Le rendement s'obtiendrait en divisant la masse de MMA réellement recueillie après distillation par cette masse maximale.

À LA CALCULATRICE



2.7 Indiquer une méthode mise en œuvre pour optimiser la vitesse d'apparition du MMA et une méthode mise en œuvre pour optimiser le rendement.

- Vitesse : le chauffage (la température est un facteur cinétique) ; l'ajout d'acide sulfurique, catalyseur, agit aussi.
- Rendement : le méthanol est introduit en large excès (0,86 mol pour 0,116 mol d'acide), ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.

Vitesse : chauffage (ou catalyseur) ; rendement : excès de méthanol.

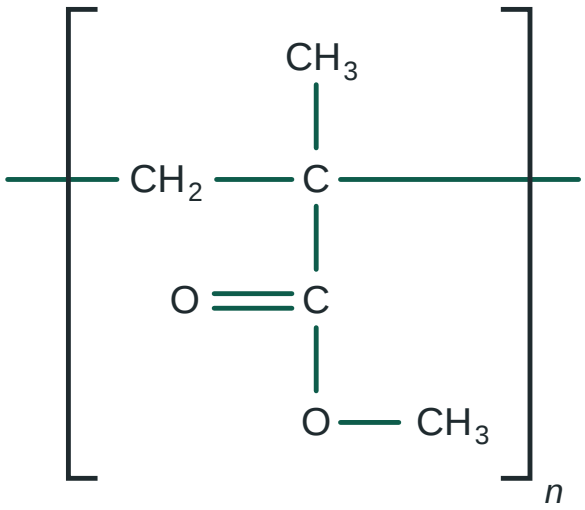
PIÈGE
Citer le catalyseur pour le rendement : il accélère la transformation sans modifier l'état d'équilibre.

3.1 Représenter le motif du polymère.

Le motif est le groupe d'atomes qui se répète le long de la chaîne ; il provient de l'ouverture de la double liaison $C{=}C$ du monomère.

Motif : $-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)^-$, de même formule brute que le monomère, $C_5H_8O_2$.

PIÈGE
Laisser une double liaison $C{=}C$ dans le motif, ou oublier les deux liaisons qui sortent des crochets.



3.1 · Motif du PMMA

3.2 Justifier que l'on puisse suivre la transformation par spectroscopie infrarouge.

Données utiles bandes : $C{=}C$ entre 1620 et 1690 cm^{-1} ; $C{=}O$ entre 1650 et 1750 cm^{-1}

Le monomère possède une liaison $C{=}C$ que le polymère n'a plus. Sur le spectre du MMA, une bande apparaît vers 1640 cm^{-1}, juste à droite de la bande intense de $C{=}O$; elle est absente du spectre du PMMA.

La bande de la liaison $C{=}C$ (vers 1640 cm^{-1}) s'atténue puis disparaît au cours de la polymérisation : elle permet de suivre la transformation.

PIÈGE
Choisir la bande $C{=}O$: le groupe ester est présent dans le monomère comme dans le polymère, cette bande ne renseigne pas sur l'avancement.

3.3 Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la polymérisation du MMA à l'aide de la figure 3. Commenter.

Données utiles $[\text{MMA}]_0 = 518 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

À $t_{1/2}$, l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. Le MMA étant presque entièrement consommé en fin de suivi : $[\text{MMA}](t_{1/2}) = \dfrac{[\text{MMA}]_0}{2} = \dfrac{518}{2} = 259 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

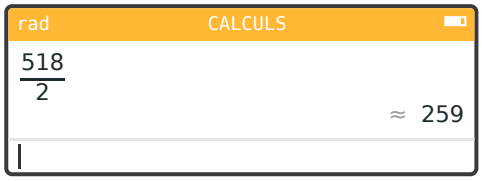
Sur la courbe de la figure 3, l'ordonnée 259 correspond à l'abscisse 1,1 h environ.

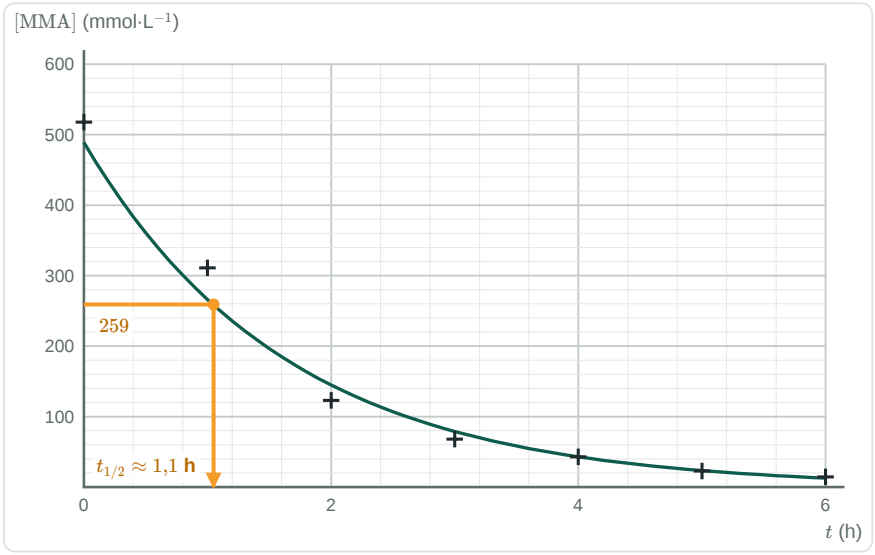
Commentaire : $t_{1/2}$ est court devant la durée du suivi (6 h). De plus, la concentration est à nouveau divisée par deux environ à chaque heure (123 à 2 h, 68 à 3 h) : $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale.

$\boxed{t_{1/2} \approx 1{,}1 \text{ h}}$

COMPRENDRE
La lecture se fait sur la courbe modèle, qui passe sous le point expérimental à 1 h : toute valeur entre 1,0 h et 1,3 h est recevable.

À LA CALCULATRICE





3.3 · Figure 3 du sujet : lecture de $t_{1/2}$ sur la courbe

3.4 À l'aide de la figure 3, estimer, en explicitant la méthode, la valeur de la vitesse de disparition v_p du MMA à l'instant initial.

$v_p = -\dfrac{\text{d}[\text{MMA}]}{\text{d}t}$: à $t = 0$, c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe.

On trace la tangente à la courbe à l'origine des temps : elle passe par les points $(0\,;\,490)$ et $(1{,}6\,;\,0)$.

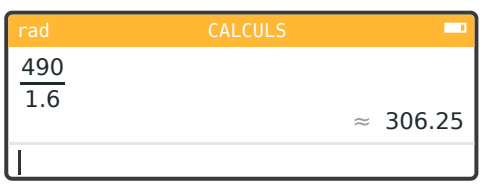
$$v_{p,0} = -\frac{0 - 490}{1{,}6 - 0} = 3{,}1 \times 10^2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

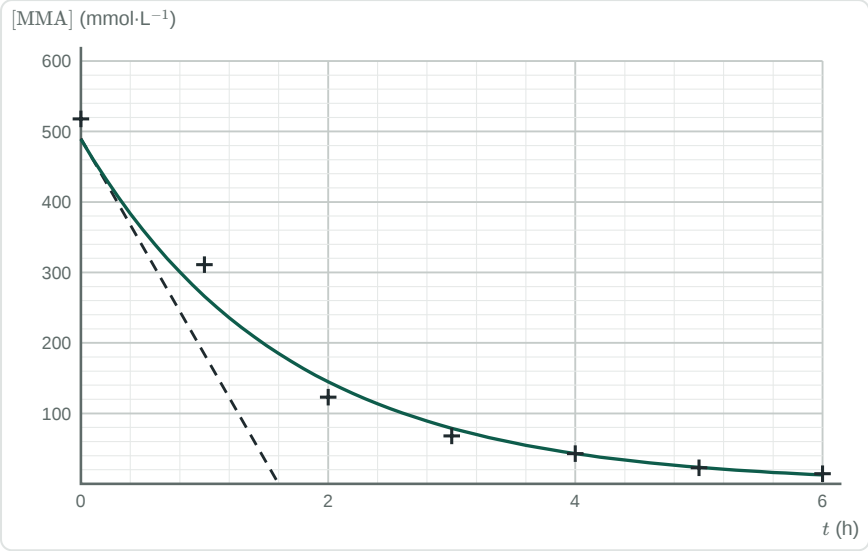
$\boxed{v_{p,0} \approx 3 \times 10^2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}$

PIÈGE
Calculer $\dfrac{518 - 311}{1}$ entre les deux premiers points : c'est une vitesse moyenne sur la première heure, inférieure à la vitesse initiale.

COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente est peu précis : un seul chiffre significatif suffit. La figure 4 place d'ailleurs le point initial vers 210, même ordre de grandeur.

À LA CALCULATRICE





3.4 · Figure 3 du sujet : tangente à la courbe à $t = 0$ (en tirets)

3.5 En étudiant l'évolution de v_p en fonction de la concentration en MMA sur la figure 4, déterminer si l'évolution temporelle de la concentration en MMA suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Sur la figure 4, les points sont proches d'une droite passant par l'origine, malgré l'écart du point $(311\,;\,188)$: v_p est proportionnelle à la concentration en MMA.

$$v_p = k \times [\text{MMA}]$$

La vitesse de disparition est proportionnelle à $[\text{MMA}]$: la loi de vitesse est d'ordre 1.

PIÈGE
Se contenter de « c'est une droite » : il faut qu'elle passe par l'origine pour conclure à la proportionnalité.

COMPRENDRE
Ordre 1 signifie aussi décroissance exponentielle de $[\text{MMA}]$ et temps de demi-réaction constant : c'est ce qu'indiquait le commentaire de la question 3.3.