Calculatrice autorisée

Exercice 1 : Titrer, chauffer à reflux

10,5 points

La burette munie d'un robinet, le titrage des ions chlorure par les ions argent et le réfrigérant qui permet de chauffer sans pertes datent tous du XIX^{e} siècle et sont toujours d'usage courant au laboratoire. Cet exercice les met en œuvre successivement.

Partie A : Doser les ions chlorure d'une solution

On veut connaître la concentration c_1 en ions chlorure d'une solution aqueuse $\mathrm{S_1}$ de chlorure de sodium $\left(\mathrm{Na^+(aq)}; \mathrm{Cl^-(aq)}\right)$. On dispose pour cela :

- d'un volume $V_1 = 100{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution $\mathrm{S_1}$, placé dans un bécher ;
- d'une solution $\mathrm{S_2}$ de nitrate d'argent, de concentration $c_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$, qui contient des ions $\mathrm{Ag^+(aq)}$ et $\mathrm{NO_3{}^-(aq)}$.

1) Laquelle des deux solutions est la solution titrée ? Laquelle est la solution titrante ? Préciser celle qui est versée à l'aide de la burette.

On ajoute à la solution $\mathrm{S_1}$ quelques gouttes d'une solution de chromate de potassium, puis on verse progressivement la solution $\mathrm{S_2}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure en formant un solide blanc, le chlorure d'argent :

$$\mathrm{Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)}$$

Tant qu'il reste des ions chlorure dans le bécher, les ions argent versés sont consommés par cette réaction. Dès qu'ils sont en excès, ils forment avec les ions chromate un second solide, de couleur rouge brique : c'est le principe de la méthode de Mohr. Ce solide rouge apparaît pour un volume versé $V_{2\mathrm{E}} = 9{,}6\,\mathrm{mL}$.

2) Donner la définition de l'équivalence d'un titrage. En déduire, en détaillant le raisonnement, la concentration c_1 en ions chlorure de la solution $\mathrm{S_1}$.

On peut aussi repérer l'équivalence en suivant la conductivité σ du contenu du bécher au cours de l'ajout de la solution $\mathrm{S_2}$. On néglige la dilution due à la solution versée.

Données :

- loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$, où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i ; le solide AgCl ne conduit pas le courant ;
- conductivités molaires ioniques à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$:

Ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	$NO_3{}^-$
$\lambda\,(\mathrm{mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}})$	5,0	7,6	6,2	7,1

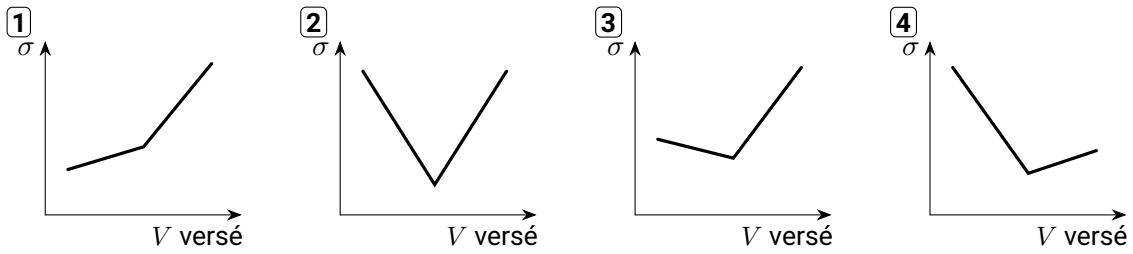


Figure 1 – Quatre allures proposées pour la courbe $\sigma = f(V)$.

3) Quelle allure de la figure 1 correspond au titrage des ions chlorure par la solution de nitrate d'argent ? Argumenter en raisonnant sur l'évolution des concentrations des ions présents, avant puis après l'équivalence. Toute démarche, même partielle, sera valorisée.

Partie B : Synthèse d'un ester au parfum de rhum

Le chauffage à reflux (figure 2) est le montage le plus utilisé pour réaliser une synthèse organique.

4) Légender la figure 2 en nommant les éléments numérotés de 1 à 4.

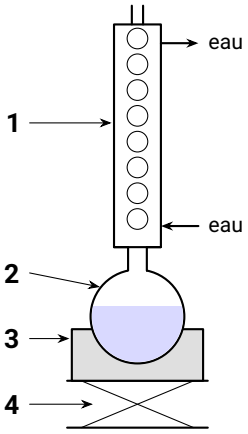
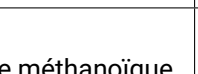
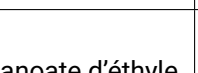


Figure 2 – Chauffage à reflux.

On prépare le méthanoate d'éthyle, ester à l'odeur de rhum, à partir d'un volume $V_{Ac} = 9{,}0\,\text{mL}$ d'acide méthanoïque et d'un volume $V_{Al} = 12{,}0\,\text{mL}$ d'éthanol, auxquels on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé à reflux. La transformation, qui n'est pas totale, est modélisée par la réaction d'équation :

$$\text{HCO}_2\text{H}\,(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}\,(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5\,(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

Espèce	Formule semi-développée	Température d'ébullition	Masse molaire (g·mol^{-1})	Masse volumique (g·mL^{-1})
Acide méthanoïque		$100{,}7\,^\circ\text{C}$	$M_{Ac} = 46{,}0$	$\rho_{Ac} = 1{,}22$
Éthanol	CH_3-CH_2-OH	$78{,}5\,^\circ\text{C}$	$M_{Al} = 46{,}0$	$\rho_{Al} = 0{,}79$
Méthanoate d'éthyle		$54{,}3\,^\circ\text{C}$	$M_{Es} = 74{,}0$	$\rho_{Es} = 0{,}92$

5) Nommer le groupe caractéristique présent dans chacune des trois molécules du tableau et la famille chimique correspondante.

6) Écrire la formule topologique du méthanoate d'éthyle.

7) À l'odeur, on confond facilement le méthanoate d'éthyle avec l'éthanoate de méthyle. Écrire la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle. Quelle relation lie ces deux esters ? Justifier.

8) Donner deux intérêts du chauffage à reflux.

9) L'acide sulfurique ne figure pas dans l'équation de la réaction. Pourquoi en ajoute-t-on ?

10) Calculer les quantités de matière initiales d'acide méthanoïque n_{Ac} et d'éthanol n_{Al}. Montrer que l'éthanol est le réactif limitant.

11) Le rendement de la synthèse vaut $R = 0{,}65$. Calculer la masse m_{Es} d'ester obtenue.

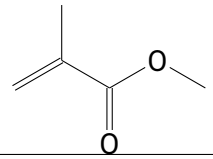
On peut améliorer le rendement en remplaçant le chauffage à reflux par une distillation fractionnée : le ballon est surmonté d'une colonne à distiller et d'un thermomètre, puis d'un réfrigérant droit incliné qui conduit le distillat vers un récipient collecteur.

12) En vous appuyant sur les températures d'ébullition du tableau, expliquer pourquoi ce montage améliore le rendement de cette synthèse.

Exercice 2 : Du méthacrylate de méthyle au verre acrylique

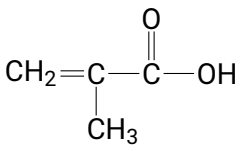
9,5 points

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), ou verre acrylique, est un polymère transparent et thermoplastique : il se ramollit quand on le chauffe, ce qui permet de le mouler. Plus léger et moins cassant que le verre, il sert à fabriquer des hublots, des vitres de protection ou des enseignes lumineuses. On l'obtient à partir du méthacrylate de méthyle, noté MMA, son monomère, dont on étudie ici deux voies de synthèse avant de s'intéresser à la polymérisation.

Monomère : MMA	**Polymère : PMMA**
méthacrylate de méthyle nom systématique : 2-méthylprop-2-énoate de méthyle	polyméthacrylate de méthyle poly(2-méthylprop-2-énoate de méthyle)
	chaîne linéaire formée d'un grand nombre de motifs identiques (figure 3)

Partie A : Préparation du MMA au laboratoire

On fait réagir l'acide méthacrylique, dont la formule semi-développée est donnée ci-contre, avec le méthanol.



1) Le nom systématique de l'acide méthacrylique est : acide 2-méthylprop-2-énoïque. Expliquer chaque partie de ce nom à partir de la formule.

Extrait de la fiche de sécurité de l'acide méthacrylique : pictogrammes « corrosion » et « tête de mort » ; nocif par ingestion et par inhalation ; toxique au contact de la peau ; provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires ; peut irriter les voies respiratoires. Liquide incolore à l'odeur désagréable (fusion $15\,^{\circ}\text{C}$, ébullition $161\,^{\circ}\text{C}$).

2) Quelles précautions et quels équipements de protection la manipulation de l'acide méthacrylique impose-t-elle ? Relier chacun à un danger de la fiche.

La transformation entre l'acide méthacrylique et le méthanol conduit au MMA et à de l'eau ; elle n'est pas totale. Voici un protocole possible.

a. Sous la hotte, introduire $12{,}0\,\mathrm{g}$ d'acide méthacrylique dans un ballon de $100\,\mathrm{mL}$, ajouter au moins $40\,\mathrm{mL}$ de méthanol (large excès), puis $2\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique concentré, goutte à goutte. Chauffer à reflux pendant $45\,\mathrm{min}$ sous agitation.

b. Laisser refroidir et verser le contenu du ballon dans $60\,\mathrm{mL}$ d'eau glacée. Dans une ampoule à décanter, extraire deux fois avec $20\,\mathrm{mL}$ d'éther diéthylique.

c. Réunir les phases organiques et les laver successivement avec $30\,\mathrm{mL}$ d'eau glacée, $40\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $5\,\%$, puis $30\,\mathrm{mL}$ de solution de chlorure de sodium saturée. Ajouter du sulfate de magnésium anhydre à la phase organique pour la sécher, puis filtrer.

d. Distiller le filtrat dans un montage de distillation fractionnée ; recueillir la fraction correspondant au MMA et la peser.

Données :

Espèce	Formule	θ_{eb} (°C)	M ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)	Densité	Solubilité
acide méthacrylique	$C_4H_6O_2$	161	86,1	1,02	soluble dans l'eau
méthanol	CH_3OH	65	32,0	0,79	soluble dans l'eau
éther diéthylique	$C_4H_{10}O$	35	74,1	0,71	très peu soluble dans l'eau
MMA	$C_5H_8O_2$	101	100,1	0,94	très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther diéthylique

3) Associer à chacune des étapes a, b, c et d son rôle principal : transformation (synthèse), isolement ou purification.

4) On s'intéresse au premier lavage de l'étape c (eau glacée). Schématiser l'ampoule à décanter en indiquant la position de chaque phase et ce qu'elle contient. Justifier.

5) Lors de la distillation fractionnée, quelle grandeur faut-il surveiller pour savoir quand recueillir le MMA ? Décrire ce que l'on observe.

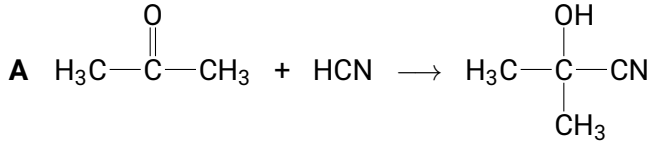
6) Quel choix fait à l'étape a permet d'augmenter le rendement de la synthèse ? Justifier.

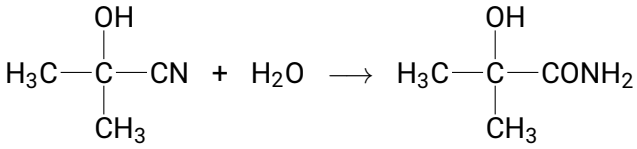
Partie B : Une voie industrielle en plusieurs étapes

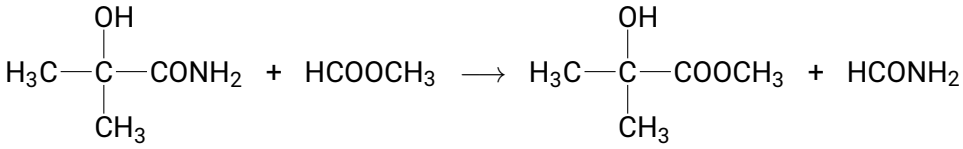
Une voie industrielle de production du MMA a pour bilan :

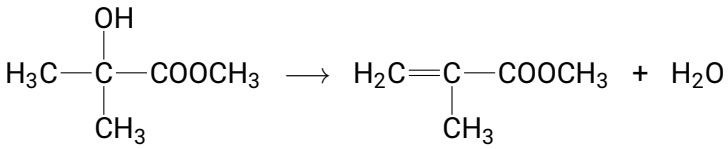
$$\mathrm{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + HCN + HCOOCH_3 \longrightarrow MMA + HCONH_2}$$

Les réactifs sont la propanone, le cyanure d'hydrogène et le méthanoate de méthyle ; le méthanamide $HCONH_2$ est un sous-produit. Le procédé enchaîne quatre réactions A, B, C et D ; une cinquième, E, régénère le cyanure d'hydrogène à partir du méthanamide, ce qui permet de le réutiliser dans la réaction A.

A 

B 

C 

D 

E $HCONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$ (D et E se font vers $500\,°C$)

Données : masses molaires $M(HCOOCH_3) = 60{,}1\ g{\cdot}mol^{-1}$; $M(\text{MMA}) = 100{,}1\ g{\cdot}mol^{-1}$.

7) Écrire la formule semi-développée du méthanamide.

8) Les réactions A, C et D sont-elles des additions, des substitutions ou des éliminations ? Justifier pour chacune.

9) On suppose toutes les réactions totales. Quelle masse de méthanoate de méthyle faut-il pour produire $1{,}50\ t$ de MMA ?

Partie C : La voie de l'isobutène

Une autre voie, qui n'utilise pas de cyanure d'hydrogène, part de l'isobutène (ou 2-méthylpropène) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$. Son bilan s'écrit :

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 + \frac{3}{2}\,O_2 + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3 + 2\,H_2O$$

Dans une première étape, en phase gazeuse vers $300\,°C$, l'isobutène est transformé en un acide carboxylique de formule brute $C_4H_6O_2$; dans une seconde étape, cet acide réagit avec le méthanol.

10) Écrire la formule semi-développée de l'acide carboxylique $C_4H_6O_2$ formé lors de la première étape et le nommer.

11) À l'aide d'une demi-équation électronique, montrer que la première étape est une oxydation de l'isobutène.

Partie D : La polymérisation du MMA

Au cours de la polymérisation, un très grand nombre de molécules de MMA s'enchaînent pour former une longue chaîne linéaire, dont la figure 3 montre une portion.

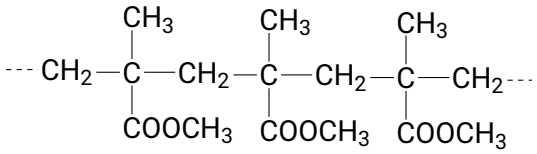


Figure 3 – Portion de la chaîne du PMMA *(à compléter sur le sujet)*.

12) Entourer un motif du polymère sur la figure 3.

Données : bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge.

Liaison	O-H (acide carboxylique)	$C_{tét}$-H	C=O	C=C	$C_{tét}$-O
Nombre d'onde (cm^{-1})	2500 – 3200	2800 – 3000	1650 – 1750	1620 – 1690	1050 – 1450

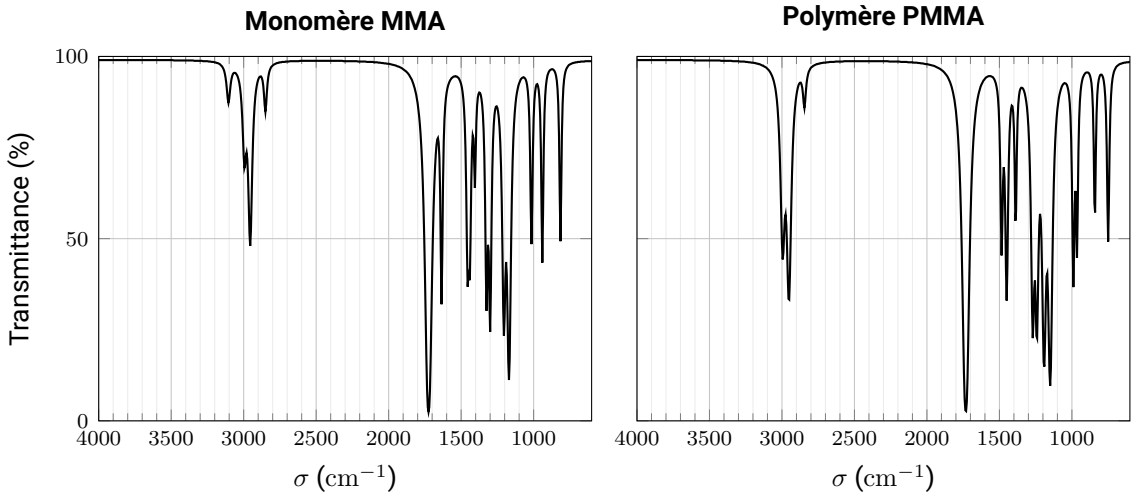


Figure 4 – Spectres infrarouges du monomère et du polymère.

13) Expliquer comment la spectroscopie infrarouge permet de suivre l'avancement de la polymérisation, en s'appuyant sur la figure 4.

Le degré de polymérisation moyen n d'un polymère est le nombre moyen de monomères enchaînés dans une chaîne; il est égal au quotient de la masse molaire moyenne du polymère par la masse molaire du monomère.

14) Un lot de PMMA a une masse molaire moyenne de $85\,kg{\cdot}mol^{-1}$. Calculer son degré de polymérisation moyen.