Exercice 1 : Titrer, chauffer à reflux

10,5 points

Partie A : Doser les ions chlorure d'une solution

1) On cherche la concentration des ions chlorure de $\mathrm{S_1}$: c'est la **solution titrée**, placée dans le bécher (volume V_1 connu avec précision).

La solution de nitrate d'argent $\mathrm{S_2}$, de concentration connue c_2, est la **solution titrante** : c'est elle qu'on verse progressivement à l'aide de la **burette graduée**, pour mesurer le volume ajouté.

2) **Équivalence** : on l'atteint quand la quantité de réactif titrant versée correspond exactement, d'après l'équation de la réaction de titrage, à la quantité de réactif titré présente au départ ; à cet instant, ni l'un ni l'autre ne subsiste dans le bécher. Au-delà, le réactif titrant est en excès, ce que révèle ici le solide rouge brique.

Les nombres stœchiométriques de la réaction de titrage valent tous 1 : un ion argent consomme un ion chlorure. À l'équivalence, la quantité d'ions argent versés est donc égale à la quantité d'ions chlorure initialement présents :

$$n(\mathrm{Cl^-})_{\text{initiale}} = n(\mathrm{Ag^+})_{\text{versée}} \iff c_1 \times V_1 = c_2 \times V_{2\mathrm{E}} \implies c_1 = \frac{c_2 \times V_{2\mathrm{E}}}{V_1}$$

$$c_1 = \frac{5{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 9{,}6\,\mathrm{mL}}{100{,}0\,\mathrm{mL}} \implies \boxed{c_1 = 4{,}8 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}$$

Les deux volumes étant exprimés dans la même unité, leur quotient n'a pas d'unité. Deux chiffres significatifs, comme $V_{2\mathrm{E}}$.

3) On recense les ions présents dans le bécher, la dilution étant négligée.

- Les ions sodium $\mathrm{Na^+}$ ne participent pas à la réaction : leur concentration reste constante pendant tout le titrage, ils n'influencent pas la forme de la courbe.
- **Avant l'équivalence** : tout ion $\mathrm{Ag^+}$ ajouté réagit immédiatement et emporte un ion $\mathrm{Cl^-}$ dans le solide AgCl, qui ne conduit pas ; il apporte en même temps un ion $\mathrm{NO_3^-}$, qui reste en solution. Au bilan, pour chaque ion argent versé, un ion $\mathrm{Cl^-}$ ($\lambda = 7{,}6$) disparaît et un ion $\mathrm{NO_3^-}$ ($\lambda = 7{,}1$) apparaît. Comme $7{,}1 < 7{,}6$, la conductivité **diminue légèrement** (pente proportionnelle à $7{,}1 - 7{,}6 = -0{,}5$).
- **Après l'équivalence** : tous les ions chlorure ont été consommés ; les ions argent et nitrate apportés par la burette s'accumulent sans réagir. La conductivité **augmente fortement** (pente proportionnelle à $6{,}2 + 7{,}1 = 13{,}3$, de signe opposé et environ 27 fois plus grande en valeur absolue).

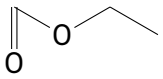
Il faut donc une courbe qui descend faiblement, puis remonte nettement : c'est l'allure 3. Les allures 1 (croissante avant l'équivalence), 2 et 4 (forte baisse avant l'équivalence, qui supposerait que des ions disparaissent sans être remplacés) ne conviennent pas.

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

4) 1 : réfrigérant à boules (l'eau froide y circule de bas en haut) ; 2 : ballon, où se trouvent les réactifs ; 3 : chauffe-ballon ; 4 : support élévateur (en le baissant, on retire le chauffage sans toucher à la verrerie).

5)
- Acide méthanoïque H-COOH : groupe **carboxyle** -COOH : c'est un acide carboxylique.
- Éthanol CH_3-CH_2-OH : groupe **hydroxyle** -OH : c'est un alcool.
- Méthanoate d'éthyle H-COO-CH_2-CH_3 : groupe **ester** -COO- : un atome de carbone relié à deux atomes d'oxygène, dont l'un par une double liaison, l'autre étant lui-même lié à une chaîne carbonée ; c'est un ester.

6) Dans la formule topologique, on ne dessine que les liaisons ; chaque extrémité ou sommet de la ligne brisée est un atome de carbone, avec les atomes d'hydrogène qu'il porte, non écrits. Les atomes d'oxygène sont écrits :



Le sommet d'où part la double liaison représente l'atome de carbone relié aux deux oxygènes ; l'atome d'hydrogène qu'il porte n'est pas dessiné.

7) Éthanoate de méthyle : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

Les deux esters ont la même formule brute $C_3H_6O_2$ mais des enchaînements d'atomes différents (le groupe ester relie un H et un éthyle dans le premier, un méthyle et un méthyle dans le second) : ce sont des **isomères de constitution**.

8) Le chauffage à reflux permet :
- de travailler à température élevée, ce qui **accélère la transformation** (une réaction est plus rapide à chaud) ;
- de le faire **sans perdre de matière** : les vapeurs qui montent du ballon se condensent sur les parois refroidies et redescendent goutte à goutte dans le ballon.

9) L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur** : il rend la transformation plus rapide, il n'est pas consommé et n'a aucun effet sur la composition du système à l'équilibre. C'est pourquoi il n'apparaît pas dans l'équation.

10) Pour un liquide pur, $m = \rho \times V$, donc $n = \dfrac{\rho \times V}{M}$.

$$n_{Ac} = \frac{\rho_{Ac} \times V_{Ac}}{M_{Ac}} = \frac{1{,}22\,\text{g·mL}^{-1} \times 9{,}0\,\text{mL}}{46{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{n_{Ac} = 0{,}24\,\text{mol}}$$

$$n_{Al} = \frac{\rho_{Al} \times V_{Al}}{M_{Al}} = \frac{0{,}79\,\text{g·mL}^{-1} \times 12{,}0\,\text{mL}}{46{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{n_{Al} = 0{,}21\,\text{mol}}$$

(valeurs non arrondies gardées en mémoire : $0{,}2387\,\text{mol}$ et $0{,}2061\,\text{mol}$). Acide et alcool réagissent mole à mole (nombres stœchiométriques égaux à 1) : le réactif limitant est celui dont la quantité initiale est la plus petite. Ici n_{Al} est inférieure à n_{Ac} : c'est l'éthanol qui limite la transformation, alors même qu'on en a versé un plus grand volume ; **l'éthanol est bien le réactif limitant**.

11) Pour une transformation totale, tout l'éthanol réagirait et on obtiendrait $n_{max} = n_{Al}$ d'ester. Le

rendement est $R = \dfrac{n_{\text{Es}}}{n_{\text{max}}}$, d'où $n_{\text{Es}} = R \times n_{\text{Al}}$ et :

$$m_{\text{Es}} = R \times n_{\text{Al}} \times M_{\text{Es}} = 0{,}65 \times 0{,}2061\,\text{mol} \times 74{,}0\,\text{g·mol}^{-1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{m_{\text{Es}} = 9{,}9\,\text{g}}$$

(en partant de $0{,}21\,\text{mol}$, arrondi, on trouverait $10\,\text{g}$: on conserve donc n_{Al} sans l'arrondir dans le calcul).

12) Parmi les espèces du ballon (acide méthanoïque $100{,}7\,^\circ\text{C}$, éthanol $78{,}5\,^\circ\text{C}$, eau $100\,^\circ\text{C}$, ester $54{,}3\,^\circ\text{C}$), c'est l'ester qui bout le plus bas : il atteint le premier le haut de la colonne et quitte le ballon dès sa formation, pour être recueilli dans le collecteur.

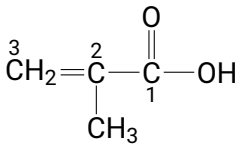
Si l'ester restait dans le ballon, il réagirait avec l'eau formée (hydrolyse, réaction inverse de l'estérification) et la transformation s'arrêterait à l'équilibre. Comme il est retiré en continu, cette réaction inverse n'a plus lieu ; Q_{r} ne peut pas atteindre K et le système évolue sans s'arrêter vers la formation d'ester, jusqu'à épuisement presque complet de l'éthanol. Le rendement augmente.

Exercice 2 : Du méthacrylate de méthyle au verre acrylique

9,5 points

Partie A : Préparation du MMA au laboratoire

1) On numérote la chaîne principale à partir du carbone du groupe carboxyle (C1) :



- « acide … oïque » : la molécule porte le groupe carboxyle -COOH, c'est un acide carboxylique ;
- « prop » : la chaîne carbonée la plus longue contenant ce groupe compte trois atomes de carbone ;
- « 2-én » (prop-2-én) : elle comporte une double liaison C=C qui part du carbone 2 (entre C2 et C3) ;
- « 2-méthyl » : un groupe méthyle -CH_3 est fixé sur le carbone 2.

2) Chaque mesure répond à un danger de la fiche :

- espèce corrosive (brûlures graves, lésions des yeux) : **lunettes de protection**, **gants** et **blouse** fermée ;
- toxique au contact de la peau : les **gants** sont indispensables, et on évite tout contact direct ;
- nocive par inhalation et irritante pour les voies respiratoires (et odeur désagréable) : manipulation **sous la hotte** aspirante.

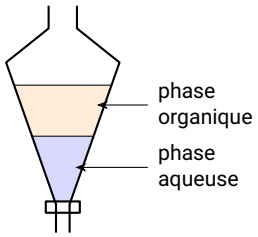
3) a : **transformation (synthèse)** du produit brut, au reflux ; b : **isolement** (le MMA est extrait du milieu réactionnel par l'éther diéthylique) ; c : **isolement** (les lavages emportent le méthanol et

les acides restants, le sulfate de magnésium retire les traces d'eau : on achève ainsi d'obtenir le produit brut) ; d : **purification** (la distillation sépare le MMA du solvant et des dernières impuretés).

On accepte aussi « purification » pour l'étape c.

4) L'éther diéthylique et l'eau se mélangent très peu : deux phases se forment, et la plus légère flotte sur l'autre.

- **Phase organique** (en haut) : l'éther diéthylique, avec le MMA qui y est soluble et très peu soluble dans l'eau. Ces deux liquides ont des densités (0,71 et 0,94) toutes deux plus faibles que celle de l'eau (1,00) : leur mélange est plus léger que la phase aqueuse.
- **Phase aqueuse** (en bas) : de l'eau, qui a dissous le méthanol restant, l'acide méthacrylique non transformé et l'acide sulfurique.



5) Il faut suivre la **température** indiquée par le thermomètre placé **en haut de la colonne**, à l'entrée du réfrigérant. Elle monte puis se stabilise vers $35\,^\circ\mathrm{C}$: c'est l'éther diéthylique, le plus volatil, qui distille (d'éventuelles traces de méthanol passeraient ensuite vers $65\,^\circ\mathrm{C}$). Quand la température remonte et se stabilise à $101\,^\circ\mathrm{C}$, on change de récipient : la fraction recueillie pendant ce palier est le MMA.

6) À l'étape a, on verse **beaucoup plus de méthanol** que ne l'exige la stœchiométrie : au moins

$$n(\text{méthanol}) = \frac{0{,}79 \times 1{,}00\,\text{g·mL}^{-1} \times 40\,\text{mL}}{32{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} \approx 0{,}99\,\text{mol}$$

pour seulement

$$n(\text{acide}) = \frac{12{,}0\,\text{g}}{86{,}1\,\text{g·mol}^{-1}} = 0{,}139\,\text{mol},$$

soit environ sept fois plus. Cet excès d'un réactif favorise l'évolution vers l'ester : à l'équilibre, une part plus grande de l'acide méthacrylique a été transformée, et le rendement calculé par rapport à l'acide augmente.

Partie B : Une voie industrielle en plusieurs étapes

7) Méthanamide : H—C(=O)—NH_2 (groupe amide).

8)

- **A : addition.** La propanone et le cyanure d'hydrogène s'unissent en une seule molécule : H se lie à l'oxygène, CN au carbone, et la liaison C=O ne garde qu'une liaison simple.
- **C : substitution.** Sur le même atome de carbone, le groupe -NH_2 de l'amide cède la place au groupe -OCH_3 venu du méthanoate de méthyle (qui récupère -NH_2 et devient le méthanamide) : les deux réactifs échangent des groupes d'atomes.
- **D : élimination.** Une seule molécule perd OH et un H porté par un carbone voisin, sous forme d'eau ; une double liaison C=C se forme entre ces deux carbones.

9) D'après le bilan, une mole de méthanoate de méthyle est consommée par mole de MMA formée ; les réactions étant supposées totales, $n(\text{HCOOCH}_3) = n(\text{MMA})$. Avec $m(\text{MMA}) = 1{,}50\,\text{t} = 1{,}50 \times 10^6\,\text{g}$:

$$n(\text{MMA}) = \frac{m(\text{MMA})}{M(\text{MMA})} = \frac{1{,}50 \times 10^6\,\text{g}}{100{,}1\,\text{g·mol}^{-1}} = 1{,}499 \times 10^4\,\text{mol}$$

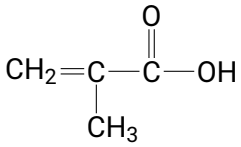
$$m(\text{HCOOCH}_3) = n(\text{MMA}) \times M(\text{HCOOCH}_3) = 1{,}499 \times 10^4\,\text{mol} \times 60{,}1\,\text{g·mol}^{-1}$$

$$\boxed{m(\text{HCOOCH}_3) = 9{,}01 \times 10^5\,\text{g} = 901\,\text{kg}}$$

On peut aussi écrire directement $m(\text{HCOOCH}_3) = m(\text{MMA}) \times \dfrac{M(\text{HCOOCH}_3)}{M(\text{MMA})}$.

Partie C : La voie de l'isobutène

10) La première étape garde le squelette de l'isobutène et la double liaison, et transforme le groupe -CH_3 terminal en groupe carboxyle :



C'est l'**acide méthacrylique** (acide 2-méthylprop-2-énoïque), le réactif de la partie A ; la seconde étape est donc l'estérification étudiée au laboratoire.

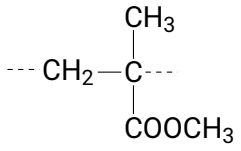
11) On établit la demi-équation qui fait passer de C_4H_8 à $C_4H_6O_2$, en milieu acide : des molécules d'eau apportent les atomes d'oxygène manquants, des ions H^+ complètent l'hydrogène, des électrons rétablissent l'égalité des charges.

$$\text{C}_4\text{H}_8 + 2\,\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + 6\,\text{H}^+ + 6\,\text{e}^-$$

Vérification : 4 C, 12 H et 2 O de chaque côté ; charge nulle à gauche, $+6 - 6 = 0$ à droite. L'isobutène **cède des électrons** : c'est le réducteur du couple $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$, il subit une **oxydation** (le dioxygène est l'oxydant, réduit selon $\text{O}_2 + 4\,\text{H}^+ + 4\,\text{e}^- = 2\,\text{H}_2\text{O}$).

Partie D : La polymérisation du MMA

12) Le motif, unité répétée tout au long de la chaîne, est à entourer sur la figure 3 :



Tout encadrement contenant un CH_2 et le carbone voisin qui porte CH_3 et $COOCH_3$ est correct. Le motif -CH_2-C(CH_3)($COOCH_3$)- a pour formule brute $C_5H_8O_2$, celle du monomère : la polymérisation ouvre la double liaison C=C sans perte d'atomes.

13) Monomère et polymère possèdent tous deux le groupe ester : la bande forte due à C=O, à environ $1730\,\text{cm}^{-1}$, figure sur les deux spectres et ne permet pas de suivre la transformation.

En revanche, le spectre du MMA présente une bande d'intensité moyenne vers $1635\,\text{cm}^{-1}$ (lecture acceptée d'environ 1600 à $1680\,\text{cm}^{-1}$: du côté des petits nombres d'onde par rapport à la bande C=O, dans le domaine de C=C) : elle se situe dans le domaine de la liaison C=C (1620 à $1690\,\text{cm}^{-1}$) et **n'existe plus** sur le spectre du PMMA. En enregistrant des spectres du milieu réactionnel au cours du temps, on voit cette bande s'affaiblir à mesure que les doubles liaisons disparaissent ; sa disparition complète signale la fin de la polymérisation.

14) Avec $M(\text{PMMA}) = 85\,\text{kg·mol}^{-1} = 8{,}5 \times 10^4\,\text{g·mol}^{-1}$:

$$n = \frac{M(\text{PMMA})}{M(\text{MMA})} = \frac{8{,}5 \times 10^4\,\text{g·mol}^{-1}}{100{,}1\,\text{g·mol}^{-1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{n \approx 8{,}5 \times 10^2}$$

(la calculatrice affiche 849). Une chaîne de ce lot compte en moyenne environ 850 motifs ; n est un nombre sans unité.