Ce document a été mis en ligne par l'organisme FormaV®.

Toute reproduction, représentation ou diffusion, même partielle, sans autorisation préalable, est strictement interdite.

Pour consulter tous nos sujets d'annales et corrigés du Bac Général Maths + Physique, veuillez visiter :
bac-maths-physique.fr/annales-sujets-et-corriges

Bac 09/2022 Métropole Jour 1 https://labolycee.org

Exercice 1 L'ACIDE MÉTHANOÏQUE (10 points)

1. Propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque

Pour étudier les propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque, une solution aqueuse d'acide méthanoïque, notée S, est préparée à partir de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré commercial dilué dans une fiole jaugée de 250 mL.

Le titrage d'un volume V = 25,0 mL de solution S est réalisé et suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration c_B égale à 0,20 mol·L^{-1}.

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

(0,5pt) $HCOOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow HCOO^-(aq) + H_2O(\ell)$

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

(1pt) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$n_{HCOOH}\text{initiale} = n_{HO^-}\text{versée}$

$c_S.V = c_B.V_E$

$$c_S = \frac{c_B.V_E}{V}$$

Sur la figure 1, on détermine le volume équivalent V_E = 11,0 mL en utilisant la méthode des tangentes.

http://acver.fr/tangentes

$$c_S = \frac{0{,}20\ \text{mol.L}^{-1} \times 11{,}0\ \text{mL}}{25{,}0\ \text{mL}} = 8{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

Q3. En déduire la valeur du titre massique d'acide méthanoïque de la bouteille utilisée. Commenter.

(1pt) La solution S a été obtenue par dilution de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré dans une fiole jaugée de 250,0 mL.

Solution mère : acide concentré	Solution fille : solution S diluée
C = ?	$c_S = 8{,}8\times10^{-2}$ mol.L^{-1}
V = 1,0 mL	V_S = 250,0 mL

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve donc $C.V = c_S.V_S$, ainsi

$$C = \frac{c_S.V_S}{V}$$

$$C = \frac{8{,}8\times10^{-2}\times250{,}0}{1{,}0} = 22\ \text{mol.L}^{-1}$$

Le titre massique est égal au pourcentage en masse d'acide méthanoïque dans la solution concentrée.

$$t = \frac{m_{acide}}{m_{solution}} = \frac{n_{acide}.M_{acide}}{\rho_{solution}.V_{solution}} = \frac{C.V_{solution}.M_{acide}}{d.\rho_{eau}.V_{solution}} = \frac{C.M_{acide}}{d.\rho_{eau}}$$

$$t = \frac{22\ \text{mol.L}^{-1}\times46{,}0\ \text{g.mol}^{-1}}{1{,}19\times1000\ \text{g.L}^{-1}} = \frac{1012\ \text{g.L}^{-1}}{1190\ \text{g.L}^{-1}} = 0{,}85 = 85\%$$ On retrouve la valeur indiquée sur l'étiquette du flacon concentré.

4. Écrire l'équation de la réaction dont la constante thermodynamique d'équilibre correspond à la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

(0,5 pt) La constante d'acidité est égale au quotient de réaction dans l'état d'équilibre de la réaction de l'eau avec l'acide : $HCOOH(aq) + H_2O(\ell) \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$.

Q5. Estimer, en expliquant la démarche, à l'aide des figures 1 et 2, la valeur de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate à la température du titrage.

(1pt) $K_A = 10^{-pKA}$

Pour *p*H = pK_A, alors [HCOOH(aq)] = [$HCOO^-$(aq)].

La figure 2 montre que [HCOOH(aq)] = [$HCOO^-$(aq)] pour un volume versé de solution titrante égal à 5,5 mL.

À l'aide de la figure 1, on lit que pour ce volume alors *p*H = 3,6.

Donc $pK_A = 3,6$ et $K_A = 10^{-3,6} = 2,5\times10^{-4}$.

La valeur tabulée de la constante d'acidité associée à ce couple est égale à $1,75\times10^{-4}$ à 25 °C.

Q6. Identifier une des causes expliquant l'écart entre la valeur tabulée et la valeur calculée à la question Q5 de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

(0,25pt) Les valeurs lues graphiquement peuvent être légèrement fausses. Par exemple, si on lit $pH = 3,5$ alors on obtient un $pK_A = 10^{-3,5} = 3,2\times10^{-4}$.

La valeur tabulée est donnée à 25°C, or les solutions peuvent être à une température différente.

Il est possible que le *p*H-mètre soit mal étalonné.

Etc.

Q7. Montrer que le quotient de réaction, noté *Q*r, associé à la réaction écrite à la question Q4, s'écrit : $Q_r = \dfrac{\left[H_3O^+\right]^2}{\left(c_A - \left[H_3O^+\right]\right).c^0}$ **avec c^0 la concentration standard.**

(0,75 pt, l'absence de c^0 n'est pas sanctionnée)

$$Qr = \frac{\dfrac{\left[HCOO^-(aq)\right]}{c^0}.\dfrac{\left[H_3O^+(aq)\right]}{c^0}}{\dfrac{\left[HCOOH(aq)\right]}{c^0}} = \frac{\dfrac{\left[HCOO^-(aq)\right].\left[H_3O^+(aq)\right]}{\left(c^0\right)^2}}{\dfrac{\left[HCOOH(aq)\right]}{c^0}} = \frac{\left[HCOO^-(aq)\right].\left[H_3O^+(aq)\right]}{\left[HCOOH(aq)\right].c^0}$$

D'après l'équation de la réaction [$HCOO^-$(aq)] = [H_3O^+(aq)].

$$Q_r = \frac{\left[H_3O^+(aq)\right]^2}{\left[HCOOH(aq)\right].c^0}$$

D'autre part l'acide méthanoïque apporté peut être sous forme HCOOH ou $HCOO^-$,

ainsi c_A = [$HCOO^-$(aq)] + [HCOOH(aq)]

[HCOOH(aq)] = c_A – [$HCOO^-$(aq)] = c_A – [H_3O^+(aq)]

$$Q_r = \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{\left(c_A - \left[H_3O^+\right]\right).c^0}$$

Q8. Montrer que l'on peut estimer la valeur de K_A à une température donnée avec la relation suivante : $K_A = \dfrac{\tau_f^2.c_A}{\left(1-\tau_f\right).c^0}$ **avec τ le taux d'avancement final.**

(0,75pt) Par définition, $\tau_f = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

L'avancement maximal correspond à la consommation totale de l'acide apporté,

ainsi $n_{HCOOH\ ini} - x_{max} = 0$ donc $c_A.V = x_{max}$

$\tau_f = \dfrac{x_f}{c_A.V}$ donc $x_f = \tau . c_A.V$

$$Q_{r,f} = K_A = \frac{\left[H_3O^+\right]_f^2}{\left(c_A - \left[H_3O^+\right]_f\right).c^0} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(c_A - \frac{x_f}{V}\right).c^0} = \frac{\left(\frac{\tau_f.c_A.V}{V}\right)^2}{\left(c_A - \frac{\tau_f.c_A.V}{V}\right).c^0} = \frac{\left(\tau_f.c_A\right)^2}{\left(c_A - \tau_f.c_A\right).c^0} =$$

$$\frac{{\tau_f}^2.c_A^2}{c_A\left(1-\tau_f\right).c^0}$$

$$K_A = \frac{\tau_f^2.c_A}{\left(1-\tau_f\right).c^0}$$

Le taux d'avancement τ_f vérifie une équation du 2nd degré de la forme :

$A \cdot \tau_f^2 + B \cdot \tau_f + C = 0$ avec *A*, *B* et *C* des constantes.

Le calcul du taux d'avancement est effectué à l'aide d'un programme écrit en langage Python dont un extrait est donné en figure 3.

```
4  # Demandes des valeurs utiles
5  cA=float(input("Indiquer la concentration apportée cA (en mol/L) de l'acide :"))
6  KA=float(input("Indiquer la valeur de la constante d'acidité KA :"))
7  c0 = 1.0 # valeur de la concentration standard en mol/L
8
9  # Equation du 2nd degré vérifiée par le taux d'avancement
10 # équation du type : A*tau^2 + B*tau + C = 0
11 A =   ?          # expression de A
12 B =   ?          # expression de B
13 C =   ?          # expression de C
```

Figure 3. Extrait du programme écrit en langage Python

Q9. Compléter les lignes 11, 12 et 13 permettant au programme d'être exécuté. Détailler la démarche.

(0,75) Il faut remplacer *A*, *B, C* par leurs expressions.

$$K_A = \frac{\tau_f^2.c_A}{\left(1-\tau_f\right).c^0}$$

$$K_A.\left(1-\tau_f\right).c^0 = \tau_f^2.c_A$$

$$K_A.c^0 - K_A.c^0.\tau_f = \tau_f^2.c_A$$

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

Par analogie, A = c_A ; B = $K_A.c^0$ et $C = -K_A.c^0$.

Pour le programme, on reprend les notations données alors A = *c*A ; B = *K*A**c*0 et *C* = –*K*A**c*0.

Q10. À partir des résultats ci-dessus du programme, déterminer en justifiant si l'acide méthanoïque peut être considéré comme un acide fort ou un acide faible dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

(0,25pt) On ne retient pas la solution négative qui est chimiquement impossible.

τ = tau 2 = 0,044 = 4,4%

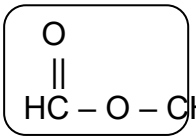
τ << 100% donc l'acide méthanoïque est un acide faible.

Dans l'état final d'équilibre, seul 4,4 % des molécules HCOOH sont dissociées sous forme $HCOO^-$.

2. Synthèse du méthanoate d'éthyle à partir d'acide méthanoïque

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

(0,5pt)



Famille des esters

Q12. Les spectres IR de l'acide méthanoïque et du méthanoate d'éthyle sont donnés en figure 4. Attribuer, en justifiant, chaque spectre à l'espèce chimique correspondante.

- table de données de bandes d'absorption en spectroscopie infra-rouge (IR) :

Liaison	C=O	O–H (acide carboxylique)	C–H
Nombre d'onde (cm^{-1})	1700 – 1800	2500 – 3200	2800 – 3000
Allure de la bande	Forte et mince	Forte et large	Forte et mince

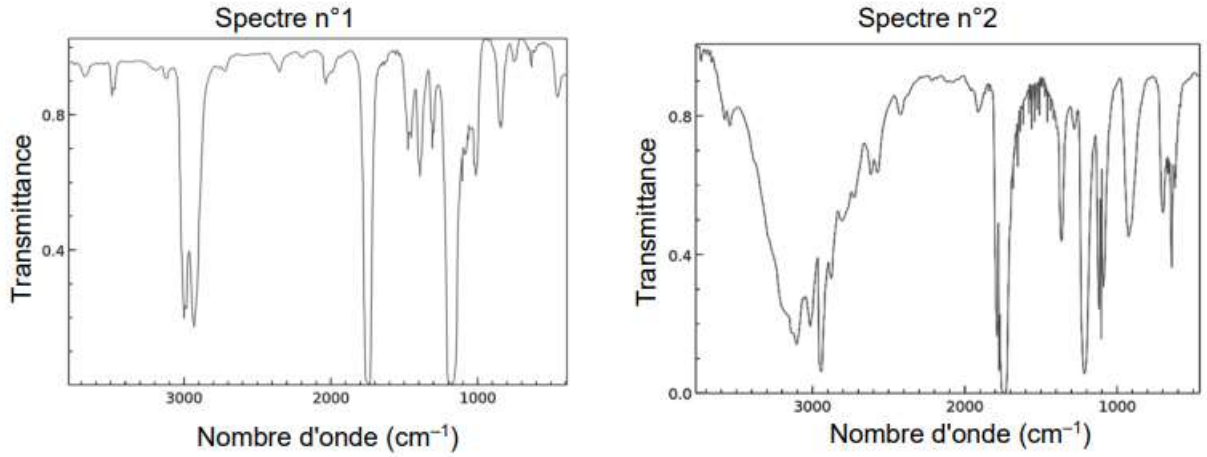


Figure 4. Spectres Infra-Rouge (IR) de deux molécules

(0,75pt) Seul le spectre n°2 montre une bande forte et large autour de 2500-3200 cm^{-1}. Ce spectre correspond donc à l'acide méthanoïque.
Le spectre n°1 correspond au méthanoate d'éthyle.

On réalise la synthèse du méthanoate d'éthyle selon le protocole suivant :
- introduire dans un ballon 11,5 g d'éthanol, 11,5 g d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce ;
- chauffer à reflux durant 45 min ;
- laisser refroidir.

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

(0,25pt) Le montage à reflux permet d'augmenter la température sans perte de matière. Or la température est un facteur cinétique qui permet d'augmenter la vitesse de réaction.

Pour déterminer le rendement de la synthèse, on réalise un titrage de l'acide méthanoïque restant dans le milieu réactionnel à la fin de la synthèse. On en déduit que la valeur de la quantité de matière d'acide méthanoïque restante est égale à 0,13 mol.

Q14. Calculer le rendement de cette synthèse.

(1pt) Le rendement est défini comme le rapport de la quantité de matière de produit obtenu expérimentalement par la quantité de matière de produit maximale.

$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$

Il faut déterminer l'avancement maximal x_{max}.

Si l'acide méthanoïque est le réactif limitant alors $n_{acide} - x_{max} = 0$, $x_{max} = n_{acide} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}}$

$x_{max} = \frac{11,5}{46,0} = 0,25$ mol

Si l'éthanol est le réactif limitant alors $n_{éthanol} - x_{max} = 0$, $x_{max} = \frac{m_{éthanol}}{M_{éthanol}}$

$x_{max} = \frac{11,5}{46,1} = 0,25$ mol

Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
D'après l'équation de la réaction, on peut obtenir au mieux $n_{max}=x_{max}$ mol d'éthanoate d'éthyle donc 0,25 mol.

Le sujet indique qu'il reste 0,13 mol d'acide méthanoïque. Donc 0,12 mol d'acide a été consommé et n_{exp} = 0,12 mol d'éthanoate d'éthyle a été produite.

$\eta = \frac{0,12}{0,25} = 0,48 = 48$ %

Pour optimiser le rendement de la synthèse, on modifie certaines conditions expérimentales. Les différentes modifications sont présentées dans le tableau de la figure 5.

Voie n°	Protocole	Rendement
1	À l'aide d'un montage à reflux, on fait réagir durant 45 minutes 0,50 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	67 %
2	À l'aide d'un montage à reflux, on fait réagir durant 45 minutes 1,0 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	76 %
3	À l'aide d'un montage de distillation fractionnée, on fait réagir durant 45 minutes 0,50 mol d'éthanol, 0,25 mol d'acide méthanoïque, 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.	93 %

Figure 5. Différentes conditions de synthèse du méthanoate d'éthyle

Lors de la synthèse utilisant la voie n°3, le thermomètre au sommet de la colonne de distillation (colonne de Vigreux) indique une température de 54 °C.

Q15. À l'aide du tableau de la figure 5, identifier les conditions expérimentales mises en œuvre dans les protocoles qui permettent d'optimiser le rendement de la synthèse. (0,75pt)
Les voies n°2 et 3 permettent d'augmenter le rendement par rapport à la voie n°1.
La voie n°2 consiste à introduire un des deux réactifs en large excès.
La voie n°3 consiste à éliminer du milieu réactionnel un des produits formés (en l'occurrence le méthanoate d'éthyle qui bout à 54°C).

Copyright © 2027 FormaV®. Tous droits réservés.

FormaV® est une marque déposée auprès de l'INPI sous le numéro 5227897.

Ce document a été élaboré par FormaV® avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV®, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV® se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.