L'acide formique

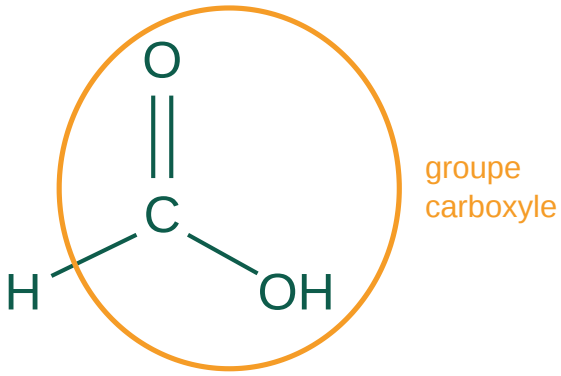
Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Recopier la formule semi-développée de l'acide formique et entourer le groupe caractéristique justifiant le terme « acide ».

Le groupe entouré est le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$: il caractérise la famille des acides carboxyliques.

Groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ entouré sur la formule.

PIÈGE
N'entourer que $-\mathrm{OH}$: ce serait le groupe hydroxyle d'un alcool. Le groupe carboxyle comprend aussi l'atome de carbone et l'oxygène doublement lié.



1 · Acide formique : groupe carboxyle entouré

2 Justifier que l'acide formique se nomme acide méthanoïque dans la nomenclature officielle.

La molécule ne possède qu'un seul atome de carbone : le préfixe est « méth- ».

Elle porte un groupe carboxyle : le nom s'écrit « acide …oïque ».

Un atome de carbone et un groupe carboxyle : acide méthanoïque.

3 Écrire l'équation de dissolution du carbonate de sodium dans l'eau.

$$\mathrm{Na_2CO_3\,(s) \longrightarrow 2\,Na^+\,(aq) + {CO_3}^{2-}\,(aq)}$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant $\mathrm{Na^+}$: l'équation doit conserver les éléments et la charge (ici $2 \times (+1) + (-2) = 0$).

4 Écrire une équation de réaction qui met en évidence le rôle de l'ion carbonate lors de l'utilisation de ce remède. Préciser ce rôle.

Données utiles couples $\mathrm{HCO_3^-/{CO_3}^{2-}}$ et $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$

L'ion carbonate est la base du couple $\mathrm{HCO_3^-/{CO_3}^{2-}}$; il réagit avec l'acide formique :

$$\mathrm{HCOOH\,(aq) + {CO_3}^{2-}\,(aq) \longrightarrow HCOO^-\,(aq) + HCO_3^-\,(aq)}$$

L'ion carbonate joue le rôle de base : il capte l'ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide formique, qui est ainsi consommé.

MÉTHODE
Réaction acide-base : l'acide d'un couple cède un ion $\mathrm{H^+}$ à la base de l'autre couple. Écrire les deux demi-équations, puis les additionner.

5 Montrer que, si l'indication « 65 % » est exacte, la concentration en acide formique de la solution commerciale vaut $C_0 = 16{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $d = 1{,}15$; $\rho_{\text{eau}} = 1\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; pourcentage massique $w = 0{,}65$

Pour un volume $V = 1{,}000\ \text{L} = 1000\ \text{mL}$ de solution S_0 :

- masse de solution : $m_S = d\,\rho_{\text{eau}}\,V = 1{,}15 \times 1 \times 1000 = 1{,}15 \times 10^3\ \text{g}$;
- masse d'acide : $m = w\,m_S = 0{,}65 \times 1{,}15 \times 10^3 = 747{,}5\ \text{g}$;
- quantité d'acide : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{747{,}5}{46{,}0} = 16{,}25\ \text{mol}$.

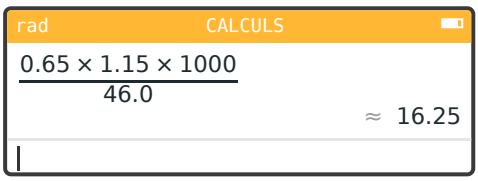
$$C_0 = \frac{n}{V} = \frac{w\,d\,\rho_{\text{eau}}}{M} = \frac{16{,}25}{1{,}000}$$

$C_0 = 16{,}25 \approx 16{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: c'est la valeur attendue.

PIÈGE
Diviser la masse d'acide par la masse de solution, ou garder ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ avec un volume en litres : convertir 1 L en 1000 mL avant de multiplier.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : d et M en ont trois, on arrondit donc le résultat final à trois chiffres, sans arrondir les valeurs intermédiaires.

À LA CALCULATRICE



6 Citer deux règles de sécurité à respecter lors de l'utilisation de cette solution commerciale.

Le pictogramme indique une solution corrosive (brûlures de la peau et des yeux).

Porter des gants et des lunettes de protection (ainsi qu'une blouse) ; manipuler sous hotte.

7 Écrire la réaction support du dosage.

Données utiles couples $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Espèce titrée : HCOOH ; espèce titrante : HO^-.

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

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation : c'est un ion spectateur. La réaction de titrage est totale, elle s'écrit avec une flèche simple.

8 Définir l'équivalence et en déduire le volume $V_{B0\text{éq}}$ qu'il faudrait verser pour doser $V_A = 10$ mL de solution commerciale S_0. Commenter la valeur obtenue.

Données utiles $C_0 = 16{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Q5) ; $C_B = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_A = 10\ \text{mL}$

À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : ils sont tous deux entièrement consommés.

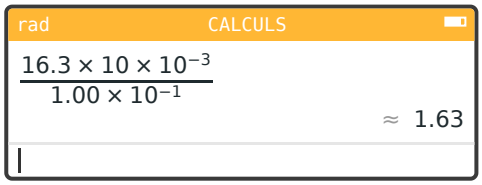
D'après l'équation (Q7) : $n(\text{HCOOH})_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$, soit $C_0\,V_A = C_B\,V_{B0\text{éq}}$.

$$V_{B0\text{éq}} = \frac{C_0\,V_A}{C_B} = \frac{16{,}3 \times 10 \times 10^{-3}}{1{,}00 \times 10^{-1}} = 1{,}6\ \text{L}$$

Ce volume est très supérieur à la contenance d'une burette (25 mL) : le titrage direct de S_0 est irréalisable, il faut d'abord diluer la solution.

$V_{B0\text{éq}} = 1{,}6$ L : beaucoup trop grand pour une burette de 25 mL.

À LA CALCULATRICE



9 Montrer qu'une dilution au centième de S_0 permet de doser $V_A = 10{,}0$ mL de la solution diluée S_1 avec un volume équivalent $V_{B1éq}$ compris entre 15 mL et 20 mL.

Données utiles $C_0 = 16{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Q5) ; $C_B = 1{,}00\times10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_A = 10{,}0$ mL

Après dilution : $C_1 = \dfrac{C_0}{100} = 0{,}163\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

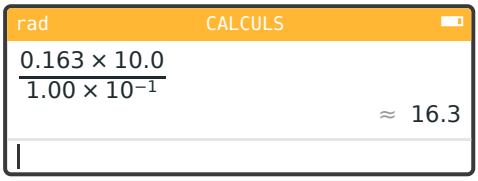
À l'équivalence : $C_1\,V_A = C_B\,V_{B1éq}$, donc

$$V_{B1éq} = \frac{C_1\,V_A}{C_B} = \frac{0{,}163\times10{,}0}{1{,}00\times10^{-1}} = 16{,}3\ \text{mL}$$

$V_{B1éq} = 16{,}3$ mL, bien compris entre 15 mL et 20 mL.

MÉTHODE
Dans $V_{Béq} = C_1V_A/C_B$, le rapport des concentrations est sans unité : on peut laisser V_A en mL, le résultat sort en mL.

À LA CALCULATRICE

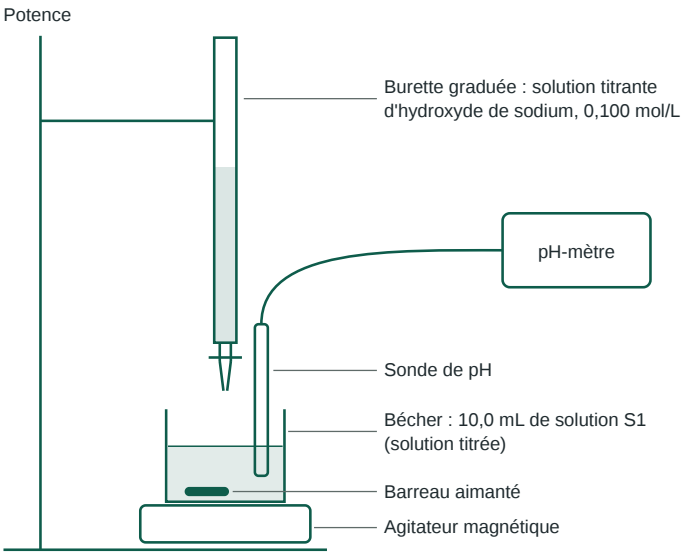


10 Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser ce titrage.

Le schéma doit montrer et nommer : la burette graduée contenant la solution titrante, le bécher contenant la solution titrée, l'agitateur magnétique et son barreau aimanté, le pH-mètre et sa sonde plongeant dans la solution.

Schéma annoté ci-dessous.

PIÈGE
Des légendes incomplètes : il faut écrire le nom de la verrerie et aussi son contenu (nom de la solution, concentration ou volume).



10 · Dispositif de titrage pH-métrique

11 À l'aide de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, déterminer si la solution S_0 est bien une solution à 65 %. Commenter l'écart éventuel avec cette valeur.

Données utiles $C_B = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_A = 10{,}0$ mL ; $M = 46{,}0$ g · mol^{-1} ; masse de 1 L de S_0 : $1{,}15 \times 10^3$ g (Q5)

Par la méthode des tangentes parallèles, on lit sur l'annexe : $V_E = 16{,}0$ mL.

À l'équivalence : $C_1 = \dfrac{C_B\,V_E}{V_A} = \dfrac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 16{,}0}{10{,}0} = 0{,}160$ mol · L^{-1}, donc $C_0 = 100\,C_1 = 16{,}0$ mol · L^{-1}.

Un litre de S_0 contient $m = C_0\,M = 16{,}0 \times 46{,}0 = 736$ g d'acide pour $1{,}15 \times 10^3$ g de solution :

$$w = \frac{736}{1{,}15 \times 10^3} = 0{,}640$$

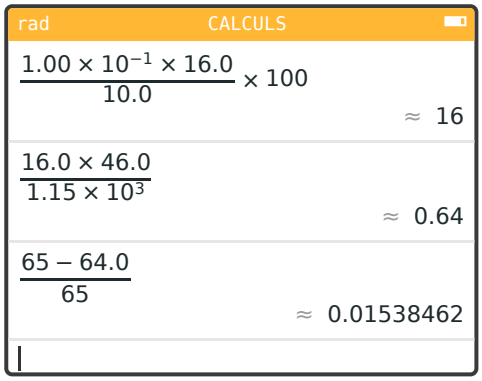
Écart relatif avec l'étiquette : $\dfrac{65 - 64{,}0}{65} \approx 1{,}5$ %. Il est faible et s'explique par les incertitudes de l'expérience : lecture graphique de V_E, dilution au centième, prélèvement de V_A, concentration C_B.

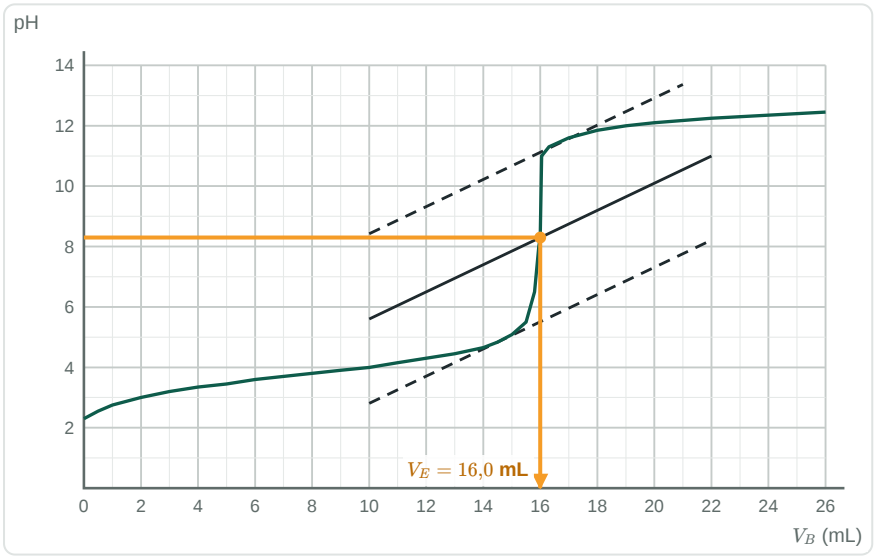
Pourcentage massique mesuré : 64 %. L'indication « 65 % » est vérifiée, aux incertitudes de mesure près.

PIÈGE
Oublier le facteur 100 de la dilution : la courbe donne C_1, pas C_0.

MÉTHODE
Tangentes parallèles : tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle équidistante. Elle coupe la courbe au point d'équivalence, dont on lit l'abscisse V_E.

À LA CALCULATRICE





11 · Annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

12 Indiquer le rôle d'un catalyseur comme l'acide sulfurique dans cette synthèse.

Le catalyseur accélère la réaction (il réduit sa durée) sans figurer dans l'équation : il est régénéré et ne modifie pas l'état final.

13 Donner une raison pour laquelle il est nécessaire de chauffer lors de cette synthèse.

La température est un facteur cinétique.

Chauffer accélère la transformation, qui serait très lente à température ambiante.

COMPRENDRE
Autre raison recevable : le chauffage vaporise l'ester ($\theta_{éb} = 54{,}5$ °C), ce qui permet de le séparer du mélange par distillation.

14 Montrer que les quantités initiales de réactifs sont $n_{i,\text{acide formique}} = 0{,}53$ mol et $n_{i,\text{éthanol}} = 0{,}35$ mol.

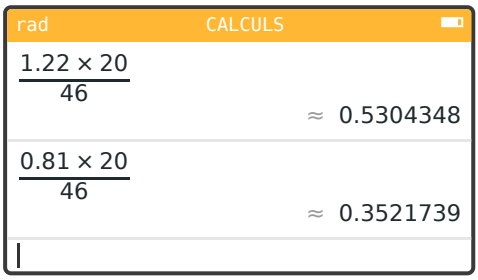
Données utiles acide formique : $\rho = 1{,}22\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M = 46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; éthanol : $\rho = 0{,}81\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M = 46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V = 20$ mL chacun

Pour un liquide pur : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

$n_{i,\text{acide formique}} = \dfrac{1{,}22 \times 20}{46} = 0{,}53$ mol $\qquad n_{i,\text{éthanol}} = \dfrac{0{,}81 \times 20}{46} = 0{,}35$ mol

$n_{i,\text{acide formique}} = 0{,}53$ mol et $n_{i,\text{éthanol}} = 0{,}35$ mol : valeurs attendues.

À LA CALCULATRICE



15 Expliquer l'intérêt d'utiliser un réactif en excès pour la synthèse du formiate d'éthyle.

La transformation est limitée (double flèche dans le schéma de synthèse) : elle conduit à un équilibre.

Un excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct : le réactif limitant est davantage consommé, le rendement augmente.

16 Indiquer la quantité de matière maximale de formiate d'éthyle formée si on suppose que la réaction est totale.

Données utiles $n_{i,\text{acide formique}} = 0{,}53$ mol ; $n_{i,\text{éthanol}} = 0{,}35$ mol (Q14)

Les réactifs réagissent mole à mole et $0{,}35 < 0{,}53$: l'éthanol est le réactif limitant. Une mole d'éthanol consommée donne une mole d'ester.

$n_{\text{max}} = n_{i,\text{éthanol}} = 0{,}35$ mol

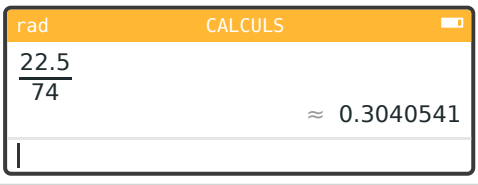
17 En déduire la quantité de matière d'ester obtenue.

Données utiles $m = 22{,}5$ g ; $M(\text{ester}) = 74\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n_{\text{exp}} = \frac{m}{M} = \frac{22{,}5}{74}$$

$n_{\text{exp}} = 0{,}30$ mol

À LA CALCULATRICE



18 Exprimer puis calculer le rendement r de cette synthèse.

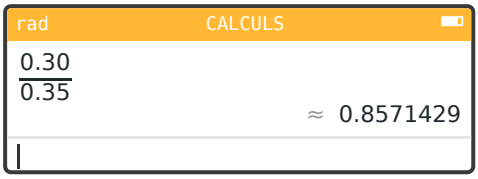
Données utiles $n_{exp} = 0{,}30$ mol (Q17) ; $n_{max} = 0{,}35$ mol (Q16)

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{0{,}30}{0{,}35}$$

$r = 0{,}86$, soit 86 %

PIÈGE
Diviser par la quantité du réactif en excès (0,53 mol) : la quantité maximale de produit est fixée par le réactif limitant.

À LA CALCULATRICE



19 Justifier l'intérêt du montage utilisé pour favoriser le rendement de la synthèse.

Données utiles températures d'ébullition : ester 54,5 °C ; éthanol 78,0 °C ; eau 100,0 °C ; acide formique 100,7 °C ; en tête de colonne $\theta = 55\ ^\circ\text{C}$

Le montage est une distillation. L'ester est l'espèce la plus volatile du mélange : c'est lui qui passe en tête de colonne ($\theta = 55\ ^\circ\text{C}$, voisin de 54,5 °C) et qui est recueilli dans le distillat.

L'ester est retiré du ballon au fur et à mesure de sa formation : la réaction inverse ne peut plus se faire, l'équilibre est déplacé dans le sens direct et le rendement augmente.

20 Déterminer la masse volumique du distillat et émettre une hypothèse sur sa pureté.

Données utiles $m = 22{,}5$ g ; $V = 25{,}1$ mL ; $\rho(\text{ester}) = 0{,}92\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\rho(\text{éthanol}) = 0{,}81\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

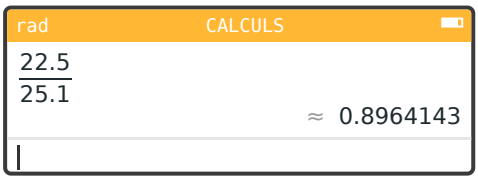
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{22{,}5}{25{,}1} = 0{,}896\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Cette valeur est un peu inférieure à celle de l'ester pur ($0{,}92\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$).

$\rho = 0{,}896\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: hypothèse, le distillat n'est pas pur ; il contiendrait une espèce moins dense que l'ester, l'éthanol.

COMPRENDRE
L'éthanol est la seule espèce du mélange moins dense que l'ester, et la plus volatile après lui (78,0 °C) : c'est l'impureté la plus plausible.

À LA CALCULATRICE



21 À partir du spectre IR, dire si l'hypothèse de la question 20 est confirmée ou infirmée et préciser si la valeur du rendement de la question 18 doit être revue.

Données utiles $\mathrm{C{=}O}$: 1700-1800 $\mathrm{cm^{-1}}$; $\mathrm{C{-}H}$: 2800-3000 $\mathrm{cm^{-1}}$; $\mathrm{O{-}H}$ alcool : 3200-3700 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte et large

Le formiate d'éthyle ne possède pas de liaison $\mathrm{O{-}H}$: son spectre ne devrait montrer que la bande $\mathrm{C{=}O}$ (ici vers 1700 $\mathrm{cm^{-1}}$) et les bandes $\mathrm{C{-}H}$ (vers 2990 $\mathrm{cm^{-1}}$).

Or le spectre présente en plus une bande forte et large entre 3200 et 3700 $\mathrm{cm^{-1}}$, caractéristique de la liaison $\mathrm{O{-}H}$ d'un alcool : le distillat contient de l'éthanol.

La masse de 22,5 g n'est donc pas celle de l'ester seul : la quantité d'ester réellement obtenue est inférieure à 0,30 mol.

Hypothèse confirmée : le distillat est impur. Le rendement réel est inférieur à 86 %, la valeur de la question 18 est surestimée.

COMPRENDRE

Sur le spectre, le pic $\mathrm{C{=}O}$ est pointé à 1695 $\mathrm{cm^{-1}}$, juste sous l'intervalle 1700-1800 du tableau : les bornes des tables sont indicatives, l'attribution reste valable.