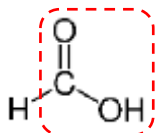


Exercice 1 – L'ACIDE FORMIQUE (10 points)

Partie A - Un remède contre les piqûres de fourmis

1.



2. Il s'agit du groupe **carboxyle**, caractéristique des acides carboxyliques.

La chaîne carbonée principale ne comporte qu'un seul atome de carbone d'où le nom d'acide **méthanoïque**.

3. Comme son nom l'indique, la dissolution de carbonate de sodium produit des ions carbonate et des ions sodium : $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

4. L'énoncé nous indique que le carbonate de sodium sert à neutraliser l'acide formique donc un de ses constituants doit réagir avec l'acide formique : il s'agit de l'ion carbonate qui est la base du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

L'équation de la réaction acide-base est : $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

Partie B – Dosage d'un produit commercial contenant de l'acide formique

5. Les résultats intermédiaires ne seront pas arrondis.

Considérons un volume de solution $V_s = 1,000 \text{ L}$ (valeur exacte).

Ce volume de solution a une masse $m_s = \rho \cdot V_s = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V_s$

$$m_s = 1 \text{ g.mL}^{-1} \times 1,15 \times 1000 \text{ mL} = 1,15 \times 10^3 \text{ g.}$$

Elle contient 65% en masse d'acide formique HCOOH soit :

$$m(\text{HCOOH}) = \frac{65}{100} \times 1,15 \times 10^3 = 747,5 \text{ g.}$$

$$\text{Cela correspond à une quantité de matière } n(\text{HCOOH}) = \frac{m(\text{HCOOH})}{M(\text{HCOOH})} = \frac{747,5}{46,0} = 16,25 \text{ mol}$$

$$\text{Ainsi, } C_0 = C(\text{HCOOH}) = \frac{n(\text{HCOOH})}{V_s} = \frac{16,25}{1,000} = 16,3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ pour la solution } S_0.$$

6. Cette solution étant corrosive, il faudra porter des gants et des lunettes et une blouse.

7. Espèce titrée : l'acide formique HCOOH ; espèce titrante : l'ion hydroxyde HO^-

Equation de la réaction de support du titrage : $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

8. L'équivalence d'un titrage est définie par le changement de réactif limitant.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif tirant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage : il n'en reste plus.

$$\text{Ici : } \frac{n(\text{HCOOH})_{\text{titrée}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versée}}}{1}$$

$$\text{donc } C_0 \times V_A = C_B \times V_{B0eq} \Leftrightarrow V_{B0eq} = \frac{C_0 \times V_A}{C_B}$$

$$V_{B0eq} = \frac{16,3 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L}}{1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}} = 1,6 \text{ L}$$

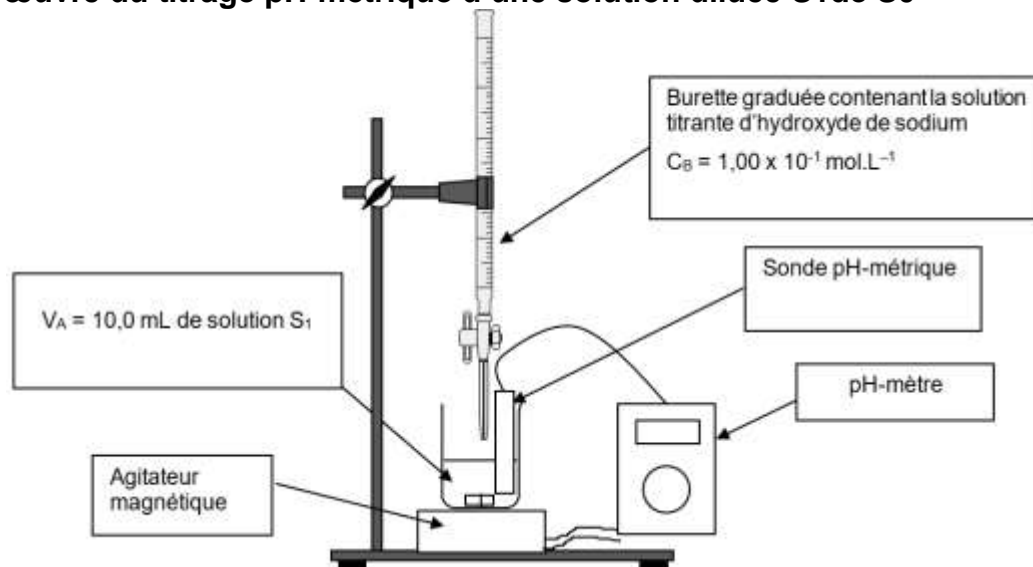
Ce volume est largement supérieur à la capacité des burettes usuelles !
Il faut diluer la solution d'acide avant de la titrer.

9. En reprenant la démarche précédente avec une solution S_0 diluée 100 fois, donc de concentration $C_1 = C_0 / 100$:

$$V_{B1eq} = \frac{C_1 \times V_A}{C_B} \text{ soit } V_{B1eq} = \frac{16,3 / 100 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L}}{1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}} = 0,016 \text{ L} = 16 \text{ mL}$$

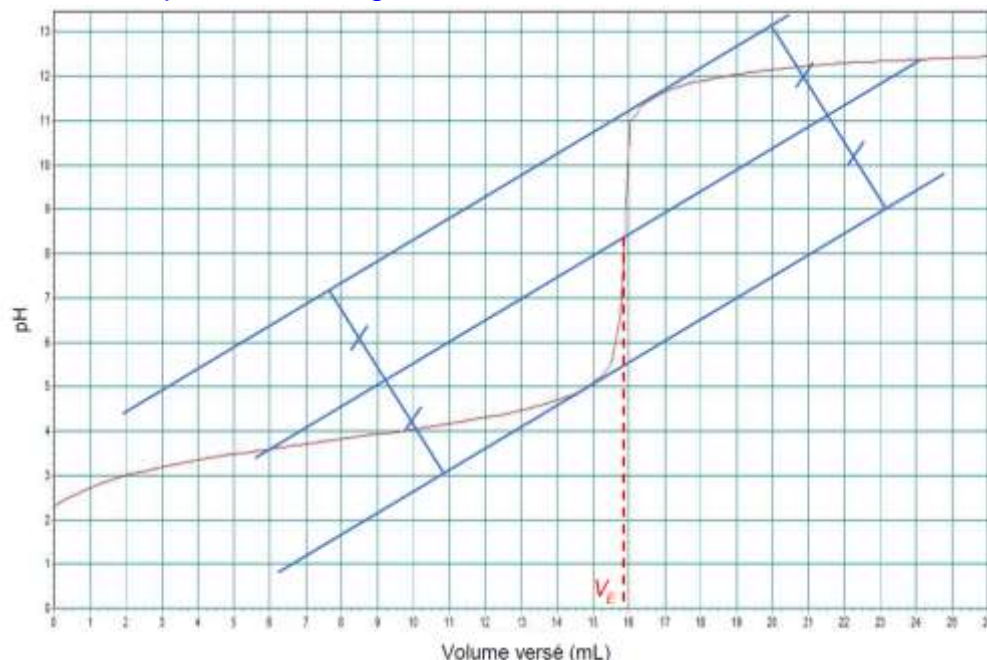
Ce volume est bien compris entre 15 et 20 mL.

Mise en œuvre du titrage pH-métrique d'une solution diluée S1 de S0
10.



11. D'après les questions précédentes, si la solution S_0 est bien une solution à 65% en acide formique, on devrait observer l'équivalence pour une volume de 16 mL.

En utilisant la méthode des tangentes parallèles, on obtient $V_E = 15,9 \text{ mL}$, ce qui est très proche de la valeur attendue. <http://acver.fr/tangentes>



On peut expliquer cet écart en analysant les sources d'erreurs :

- Erreur lors de la dilution de la solution S_0 ;
- Erreur lors du prélèvement de V_A ;
- Erreur lors de l'utilisation de la burette (mauvais remplissage, mauvaise lecture des valeurs avec une erreur de parallaxe,...) ;
- Erreur sur la concentration de la solution titrante ;
- Erreur sur la détermination du volume à l'équivalence par une méthode graphique.

Rq : seule une source d'erreur était attendue.

Partie C - Synthèse d'un dérivé de l'acide formique utilisé dans l'industrie alimentaire : le formiate d'éthyle

12. Un catalyseur est une substance dont la présence permet de **diminuer la durée d'une réaction chimique**.

13. On chauffe pour diminuer la durée de la réaction car **la température est un facteur cinétique**.

14. Par définition, pour un corps pur, $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M}$

Notons AF l'acide formique et ET l'éthanol.

$$n(\text{AF})_i = \frac{1,22 \text{ g.mL}^{-1} \times 20,0 \text{ mL}}{46 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,53 \text{ mol} \quad n(\text{ET})_i = \frac{0,81 \text{ g.mL}^{-1} \times 20,0 \text{ mL}}{46 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,35 \text{ mol}$$

15. Pour une transformation non totale (\rightleftharpoons dans l'équation), on peut augmenter le taux d'avancement final et donc le rendement en introduisant un des réactifs en excès (cela favorise la réaction dans le sens direct).

16. $\frac{n(\text{AF})_i}{1} > \frac{n(\text{ET})_i}{1}$ donc l'éthanol ET est le réactif limitant.

Ainsi, si on note FE le formiate d'éthyle, $\frac{n(\text{ET})_i}{1} = \frac{n(\text{FE})_{\text{max}}}{1}$ donc $n(\text{FE})_{\text{max}} = 0,35 \text{ mol}$.

17. $n(\text{FE})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{FE})_{\text{exp}}}{M(\text{FE})}$ donc $n(\text{FE})_{\text{exp}} = \frac{22,5}{74} = 0,30 \text{ mol}$

18. Par définition, le rendement d'une synthèse est : $r = \frac{n(\text{produit})_{\text{récupérée expérimentalement}}}{n(\text{produit})_{\text{formée si transformation totale}}}$

Ou plus simplement $r = \frac{n(\text{pro})_{\text{exp}}}{n(\text{pro})_{\text{max}}}$

Ici : $r = \frac{n(\text{FE})_{\text{exp}}}{n(\text{FE})_{\text{max}}} = \frac{0,30}{0,35} = 0,86 = 86\%$

19. On utilise un montage de distillation qui permet d'éliminer du milieu réactionnel l'espèce chimique qui a la température d'ébullition la plus faible (environ 55°C qui est la température en tête de colonne) : il s'agit de l'ester qui est le produit voulu.

Ainsi on empêche la réaction de se produire en sens inverse : cela augmente le taux d'avancement final et donc le rendement de la synthèse.

20. Par définition, $\rho(\text{FE})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{FE})_{\text{exp}}}{V(\text{FE})_{\text{exp}}}$ donc $\rho(\text{FE})_{\text{exp}} = \frac{22,5}{25,1} = 0,90 \text{ g.mL}^{-1}$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle de l'ester (0,92), on peut supposer que le distillat n'est pas pur.

Rq : en toute rigueur, il nous faudrait l'incertitude type $u(\rho(\text{FE})_{\text{exp}})$ sur la mesure de pour vérifier si les deux valeurs sont en accord en calculant l'écart normalisé (z-score)

21. Le spectre de l'ester ne devrait contenir que les bandes d'absorption des liaisons C=O vers 1750 cm⁻¹ et C-H vers 2900 cm⁻¹. Or, on identifie clairement une bande d'absorption très large entre 3250 et 3600 cm⁻¹ : cela correspond aux liaisons O-H de l'éthanol (alcool) et de l'acide formique (acide carboxylique).

Cela confirme que le distillat n'est pas pur et donc que le rendement est en réalité plus faible.