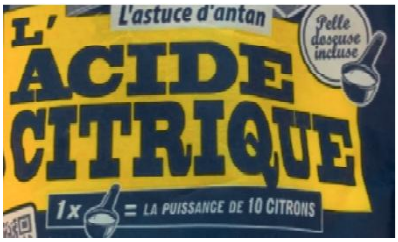
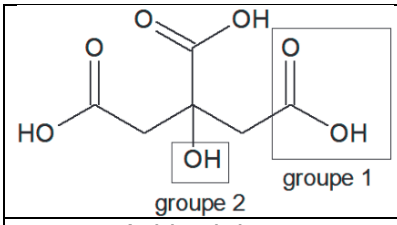
EXERCICE 1 L'ACIDE CITRIQUE COMME PRODUIT MÉNAGER (9 points)

L'acide citrique est un acide naturellement présent dans les fruits, en particulier dans le jus de citron. Ses propriétés acides en font un détartrant utilisé comme produit ménager.
Le but de cet exercice est de déterminer la quantité de matière d'acide citrique présente dans le jus extrait d'un citron puis de vérifier l'indication « 1 pelle doseuse = la puissance de 10 citrons » notée sur l'emballage d'un produit ménager (voir photo ci-contre).



Données :

- l'acide citrique est un triacide, il est noté H_3A dans cet exercice ;
- les autres espèces acide-base associées à l'acide citrique sont notées H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-} ;
- formules topologiques :



Acide citrique

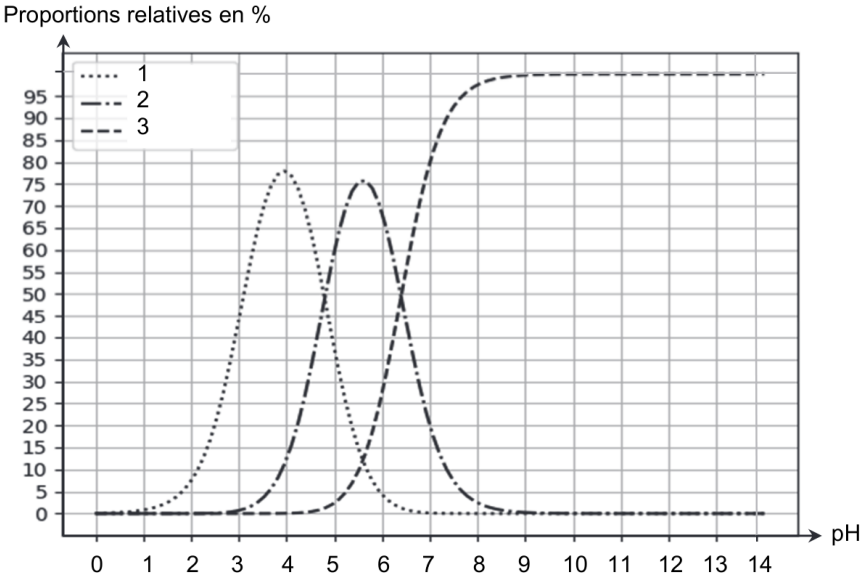


Hexane

- masse molaire de l'acide citrique : M = 192,1 g·mol^{-1} ;
- pK_A à 25 °C des couples acide/base associés à l'acide citrique : pK_{A1} = 3,1 ; pK_{A2} = 4,8 ; pK_{A3} = 6,4 ;
- concentration standard : $c°$ = 1 mol·L^{-1} ;
- données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O–H d'un alcool	O–H d'un acide carboxylique	C=O	C–O	C=C
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3100 – 3500	2800 – 3400	1700 – 1800	1200 – 1300	1620 – 1680
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte et large	Forte et fine	Forte et fine	Faible et fine

- diagramme de distribution de différentes espèces acido-basiques des couples associés à l'acide citrique :



1. Étude de quelques propriétés de l'acide citrique

Q1. Nommer les groupes caractéristiques 1 et 2 encadrés sur la formule topologique de l'acide citrique. Préciser celui qui est responsable des propriétés acides de la molécule dans l'eau.

Q2. Justifier que le spectre infrarouge de la figure 1 est compatible avec la structure chimique de l'acide citrique.

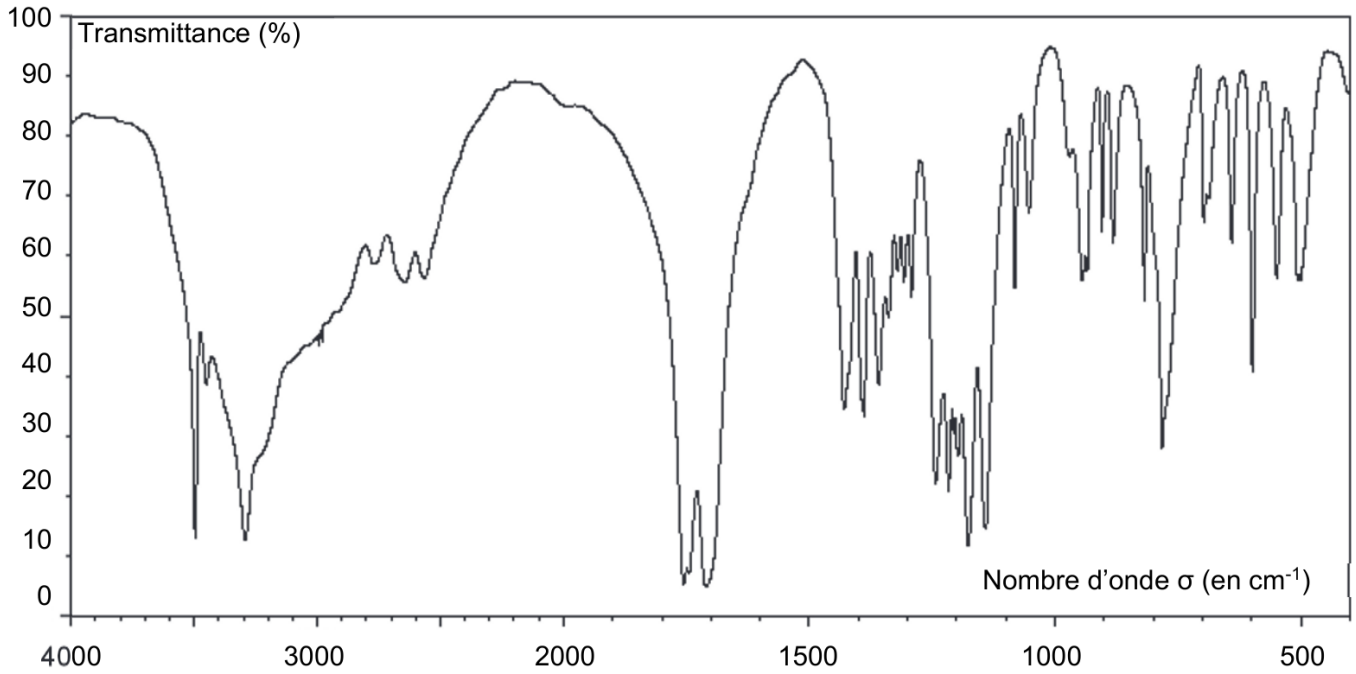


Figure 1. Spectre infrarouge de l'acide citrique

La solubilité de l'acide citrique dans l'eau à 25 °C est égale à 592 $g \cdot L^{-1}$. La solubilité de l'hexane dans l'eau vaut 9,5 $mg \cdot L^{-1}$.

Q3. Proposer une explication de la différence entre ces deux valeurs de solubilité.

Q4. Attribuer à chaque courbe numérotée du diagramme de distribution de l'acide citrique l'espèce chimique correspondante. Justifier ces attributions.

L'équation modélisant la réaction entre l'acide citrique H_3A et l'eau est :

$$H_3A(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow H_2A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse d'acide citrique de concentration $c = 2{,}6\times10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$. Son pH vaut environ 2,3.

Q5. Estimer, à l'aide du diagramme de distribution, les proportions en pourcentage de chaque espèce acido-basiques H_3A et H_2A^- de cette solution.

Q6. En déduire, par le calcul, qu'à pH = 2,3 les concentrations des espèces chimiques H_3A et H_2A^- sont voisines de $[H_3A]_{éq} = 2{,}2\times10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$ et $[H_2A^-]_{éq} = 3{,}9\times10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$.

Q7. Donner l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple $H_3A(aq)/H_2A^-(aq)$ en fonction des concentrations en quantité de matière à l'équilibre $[H_3A]_{éq}$, $[H_2A^-]_{éq}$, $[H_3O^+]_{éq}$ et de la concentration standard $c°$.

En déduire l'égalité $\frac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = 10^{pH - pK_{A1}}$.

Q8. Déterminer si les proportions du diagramme de distribution à pH = 2,3 sont cohérentes avec la valeur du quotient $\frac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}}$ calculée à l'aide de la relation démontrée la question **Q7**.

2. Titrage de l'acide citrique

Dans cette partie, on cherche à déterminer expérimentalement la masse d'acide citrique présente dans un citron. Le protocole expérimental suivant est réalisé :

- presser un citron avec un presse-agrumes ;
- filtrer le jus obtenu. Le volume de jus mesuré vaut V_{jus} = 46 mL après filtration ;
- diluer 10 fois le jus de citron filtré ;
- prélever un volume $V_{dilué}$ = 25,0 mL de jus de citron dilué et réaliser le titrage par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 2{,}5\times10^{-1}$ mol·L^{-1}, à l'aide d'un suivi pH-métrique.

Les valeurs des trois pK_A de l'acide citrique étant proches, les trois acidités sont titrées simultanément. L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :

$$H_3A(aq) + 3\ HO^-(aq) \rightarrow A^{3-}(aq) + 3\ H_2O(\ell)$$

La courbe de titrage obtenue est représentée à la figure 2.

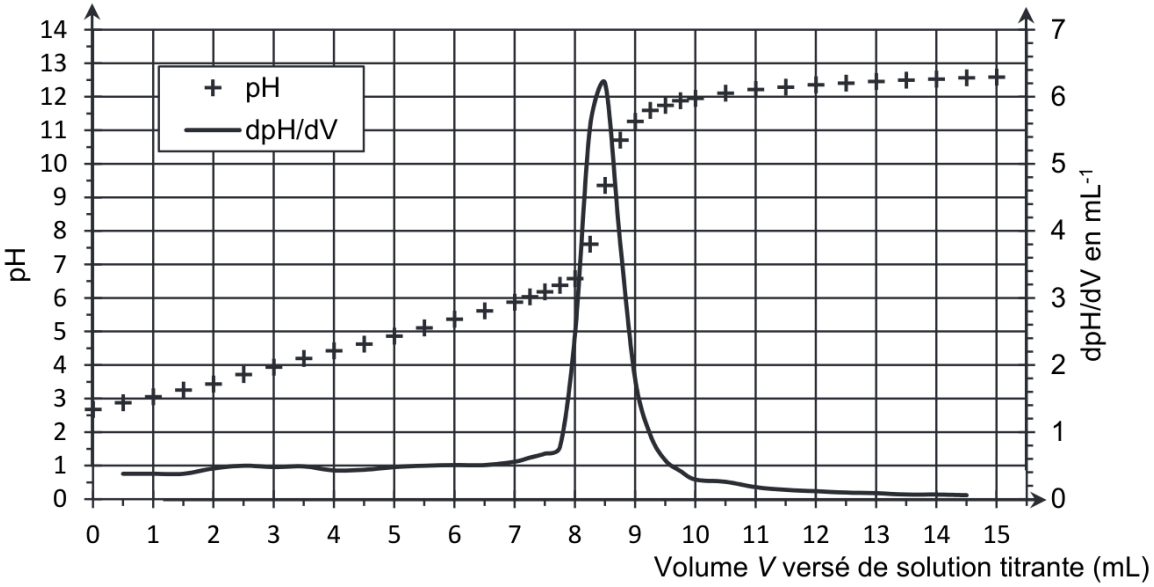


Figure 2. Courbe du titrage suivi par pH-métrie

Q9. À partir de la formule topologique de l'acide citrique H_3A, représenter la formule semi-développée de l'ion A^{3-}.

Q10. Proposer un protocole expérimental permettant de diluer 10 fois le jus de citron filtré. Justifier la verrerie utilisée.

Q11. Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage, en nommant le matériel et les solutions utilisées.

Q12. Choisir dans le tableau ci-dessous, en justifiant, un indicateur coloré adapté à ce titrage. Préciser, en justifiant, le changement de couleur de l'indicateur coloré à l'équivalence.

Nom de l'indicateur coloré	Zone de virage	Teinte en milieu acide	Teinte en milieu basique
hélianthine	3,1 – 4,4	rouge	jaune
rouge de méthyle	4,2 – 6,2	rouge	jaune
bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	jaune	bleu
phénolphtaléine	8,2 – 10,0	incolore	rose

Q13. En supposant que l'acide citrique est le seul acide présent dans le fruit, déterminer la masse d'acide citrique présente dans le citron.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

Avec un protocole similaire, on détermine que la masse d'acide citrique contenue dans une pelle-doseuse est égale à 23 g.

Q14. En déduire le nombre de citrons apportant la même masse d'acide citrique. Commenter.