L'acide citrique comme produit ménager

Bac 2024 Métropole Septembre Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

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.

Groupe 1 ($-\mathrm{COOH}$) : groupe **carboxyle** (famille des acides carboxyliques).

Groupe 2 ($-\mathrm{OH}$ porté par un carbone tétraédrique) : groupe **hydroxyle** (famille des alcools).

Le groupe carboxyle peut céder un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau ; la molécule en possède trois, d'où le nom de triacide.

Groupe 1 : carboxyle ; groupe 2 : hydroxyle. Le groupe carboxyle est responsable de l'acidité.

PIÈGE
Répondre « acide carboxylique » et « alcool » : ce sont des noms de familles. Le sujet demande le nom des groupes : carboxyle et hydroxyle.

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

On retrouve sur le spectre les bandes des liaisons présentes dans la molécule :

- une bande forte et très large entre 2800 et 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{O-H}$ des groupes carboxyle ;
- des bandes fortes entre 3100 et 3500 $\mathrm{cm^{-1}}$ (vers 3300 et 3500 $\mathrm{cm^{-1}}$) : liaison $\mathrm{O-H}$ du groupe hydroxyle ;
- une bande forte entre 1700 et 1800 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{C=O}$ des groupes carboxyle ;
- des bandes fortes entre 1200 et 1300 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaisons $\mathrm{C-O}$.

Les bandes $\mathrm{O-H}$ (acide et alcool), $\mathrm{C=O}$ et $\mathrm{C-O}$ sont présentes : le spectre est compatible avec l'acide citrique.

MÉTHODE
Lister d'abord les liaisons de la molécule, puis chercher chaque bande sur le spectre en citant son intervalle de nombre d'onde. L'axe est gradué de droite à gauche, avec un changement d'échelle à 2000 $\mathrm{cm^{-1}}$.

Q3 Proposer une explication de la différence entre la solubilité dans l'eau de l'acide citrique (592 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$) et celle de l'hexane (9,5 $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$).

L'eau est un solvant polaire, dont les molécules établissent des liaisons hydrogène.

La molécule d'acide citrique possède trois groupes carboxyle et un groupe hydroxyle : ses liaisons $\mathrm{O-H}$ et $\mathrm{C=O}$ sont polarisées et elle établit de nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

L'hexane ne contient que des liaisons $\mathrm{C-C}$ et $\mathrm{C-H}$, très peu polarisées : la molécule est apolaire et ne peut pas établir de liaison hydrogène avec l'eau.

L'acide citrique, polaire et lié à l'eau par des liaisons hydrogène, est très soluble ; l'hexane, apolaire, est presque insoluble.

COMPRENDRE
Les deux solubilités ne sont pas dans la même unité : 592 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ contre $9{,}5 \times 10^{-3}$ $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$, soit un rapport d'environ 60 000.

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

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}1$; $\mathrm{p}K_{A2} = 4{,}8$; $\mathrm{p}K_{A3} = 6{,}4$

Plus le pH augmente, plus l'espèce majoritaire a cédé d'ions H^+. Les domaines de prédominance sont : $\mathrm{H_3A}$ pour $\mathrm{pH} < 3{,}1$; $\mathrm{H_2A^-}$ entre 3,1 et 4,8 ; $\mathrm{HA^{2-}}$ entre 4,8 et 6,4 ; $\mathrm{A^{3-}}$ pour $\mathrm{pH} > 6{,}4$.

- Courbe 1 : maximale vers $\mathrm{pH} = 4$, entre $\mathrm{p}K_{A1}$ et $\mathrm{p}K_{A2}$: c'est $\mathrm{H_2A^-}$.
- Courbe 2 : maximale vers $\mathrm{pH} = 5{,}6$, entre $\mathrm{p}K_{A2}$ et $\mathrm{p}K_{A3}$: c'est $\mathrm{HA^{2-}}$.
- Courbe 3 : tend vers 100 % en milieu basique : c'est $\mathrm{A^{3-}}$.

Vérification : les courbes 1 et 2 se croisent à $\mathrm{pH} \approx 4{,}8 = \mathrm{p}K_{A2}$, les courbes 2 et 3 à $\mathrm{pH} \approx 6{,}4 = \mathrm{p}K_{A3}$.

Courbe 1 : $\mathrm{H_2A^-}$; courbe 2 : $\mathrm{HA^{2-}}$; courbe 3 : $\mathrm{A^{3-}}$.

PIÈGE
Attribuer la courbe 1 à $\mathrm{H_3A}$. La courbe de $\mathrm{H_3A}$ partirait de 100 % à $\mathrm{pH} = 0$: elle n'est pas tracée sur ce diagramme, qui ne montre que trois des quatre espèces.

Q5 Estimer, à l'aide du diagramme de distribution, les proportions en pourcentage des espèces $\mathrm{H_3A}$ et $\mathrm{H_2A^-}$ dans la solution de pH environ 2,3.

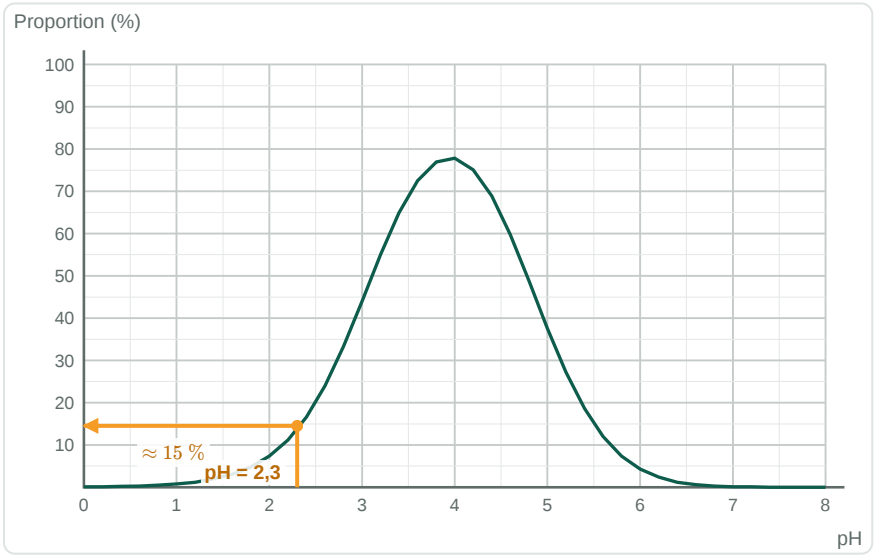
Données utiles courbe 1 : $\mathrm{H_2A^-}$ (Q4)

À $\mathrm{pH} = 2{,}3$, on lit sur la courbe 1 une proportion d'environ 15 % pour $\mathrm{H_2A^-}$.

Les courbes 2 et 3 sont à 0 % : il n'y a ni $\mathrm{HA^{2-}}$ ni $\mathrm{A^{3-}}$. La courbe de $\mathrm{H_3A}$ n'est pas tracée ; la somme des proportions valant 100 %, celle de $\mathrm{H_3A}$ est $100 - 15 = 85$ %.

Environ 15 % de $\mathrm{H_2A^-}$ et 85 % de $\mathrm{H_3A}$.

COMPRENDRE
La lecture se fait à quelques pour cent près (une graduation vaut 5 %). Une valeur entre 13 % et 15 % pour $\mathrm{H_2A^-}$ est acceptable.



Q5 · Courbe 1 du diagramme de distribution (espèce $\mathrm{H_2A^-}$) : lecture à pH = 2,3

Q6 En déduire, par le calcul, qu'à pH = 2,3 les concentrations sont voisines de $[H_3A]_{éq} = 2{,}2 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ et $[H_2A^-]_{éq} = 3{,}9 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

Données utiles $c = 2{,}6 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; proportions : 85 % et 15 % (Q5)

La concentration apportée c se répartit entre les deux seules espèces présentes : $c = [H_3A]_{éq} + [H_2A^-]_{éq}$. Chaque concentration est le produit de la proportion par c.

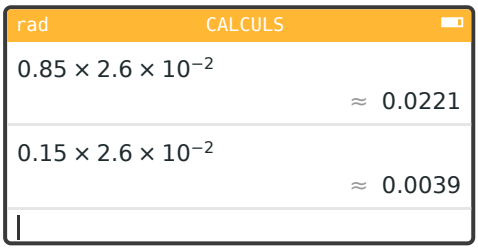
$[H_3A]_{éq} = 0{,}85 \times c = 0{,}85 \times 2{,}6 \times 10^{-2} = 2{,}2 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$

$[H_2A^-]_{éq} = 0{,}15 \times c = 0{,}15 \times 2{,}6 \times 10^{-2} = 3{,}9 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

$[H_3A]_{éq} = 2{,}2 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ et $[H_2A^-]_{éq} = 3{,}9 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$: ce sont les valeurs attendues.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c et comme les proportions lues sur le graphique.

À LA CALCULATRICE



Q7 Donner l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple $H_3A\,(aq)/H_2A^-\,(aq)$ en fonction des concentrations à l'équilibre et de c°. En déduire l'égalité $\dfrac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = 10^{pH - pK_{A1}}$.

Pour la réaction $H_3A\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow H_2A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$:

$$K_{A1} = \frac{[H_2A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[H_3A]_{éq} \times c^\circ}$$

On isole le quotient : $\dfrac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = \dfrac{K_{A1} \times c^\circ}{[H_3O^+]_{éq}}$.

Or $K_{A1} = 10^{-pK_{A1}}$ et $[H_3O^+]_{éq} = c^\circ \times 10^{-pH}$, donc :

$$\frac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = \frac{10^{-pK_{A1}} \times c^\circ}{c^\circ \times 10^{-pH}} = 10^{-pK_{A1}+pH}$$

$\dfrac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = 10^{pH - pK_{A1}}$

PIÈGE
Faire figurer l'eau dans K_{A1} : c'est le solvant, son activité vaut 1. Autre erreur fréquente : inverser le quotient, la base H_2A^- est au numérateur.

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

Données utiles $pH = 2{,}3$; $pK_{A1} = 3{,}1$; proportions : 15 % et 85 % (Q5)

Avec la relation de Q7 : $\dfrac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = 10^{2{,}3-3{,}1} = 10^{-0{,}8} = 0{,}16$

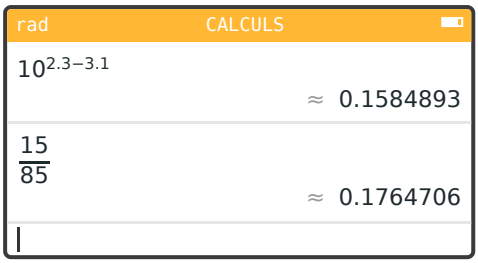
Avec le diagramme : $\dfrac{[H_2A^-]_{éq}}{[H_3A]_{éq}} = \dfrac{15}{85} = 0{,}18$

Les deux valeurs sont proches (écart d'environ 10 %). Cet écart s'explique par la précision de la lecture graphique et par le pH, donné à 0,1 près (« environ 2,3 »).

0,16 par le calcul et 0,18 par le diagramme : les proportions lues sont cohérentes avec la relation de Q7.

COMPRENDRE
Un quotient de 0,16 correspond à une proportion de H_2A^- de $\dfrac{0{,}16}{1{,}16} \approx 14\ \%$: c'est bien ce que montre la courbe 1, à la précision de la lecture.

À LA CALCULATRICE



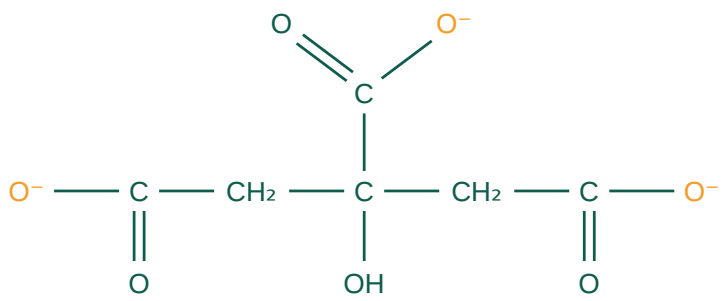
Q9 À partir de la formule topologique de l'acide citrique H_3A, représenter la formule semi-développée de l'ion A^{3-}.

L'ion A^{3-} est obtenu quand les trois groupes carboxyle $-COOH$ ont chacun cédé un ion H^+ : ils deviennent trois groupes carboxylate $-COO-$. Le groupe hydroxyle n'est pas modifié.

La chaîne compte cinq atomes de carbone ; le carbone central porte le groupe hydroxyle et le troisième groupe carboxylate.

A^{3-} : $^-OOC-CH_2-C(OH)(COO^-)-CH_2-COO^-$ (formule semi-développée ci-dessous).

PIÈGE
Retirer aussi l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle : un alcool n'est pas acide dans l'eau. Ne pas oublier les deux groupes CH_2, invisibles sur la formule topologique.



Q9 · Formule semi-développée de l'ion citrate A^{3-} : les trois groupes carboxyle ont perdu leur ion H^+

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

Diluer 10 fois : $F = \dfrac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = 10$. On choisit $V_{\text{mère}} = 10{,}0$ mL et $V_{\text{fille}} = 100{,}0$ mL (il faut au moins 25,0 mL de solution diluée et on dispose de 46 mL de jus).

- Verser du jus filtré dans un bécher ; en prélever 10,0 mL avec une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'une propipette.
- Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

Justification : la pipette jaugée et la fiole jaugée sont de la verrerie de précision ; elles garantissent un facteur de dilution précis, nécessaire pour un dosage.

Pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 100,0 mL : $F = \dfrac{100{,}0}{10{,}0} = 10$.

PIÈGE
Utiliser une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : ils ne sont pas assez précis. Ne jamais pipeter directement dans le flacon de jus.

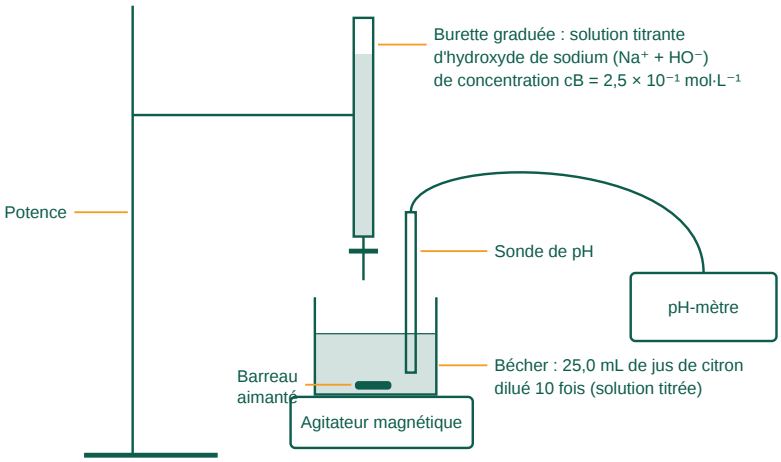
Q11 Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage, en nommant le matériel et les solutions utilisées.

Le schéma comporte :

- la burette graduée, fixée à une potence, contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium ($\mathrm{Na^+(aq) + HO^-(aq)}$, $c_B = 2{,}5 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) ;
- le bécher contenant la solution titrée : $V_{\text{dilué}} = 25{,}0$ mL de jus de citron dilué ;
- la sonde de pH plongée dans le bécher et reliée au pH-mètre ;
- l'agitateur magnétique et son barreau aimanté.

Schéma légendé ci-dessous : burette (solution titrante), bécher (solution titrée), pH-mètre, agitation.

MÉTHODE
Sur un schéma de titrage, chaque solution est nommée avec son rôle (titrante ou titrée) et les grandeurs connues : concentration pour la burette, volume prélevé pour le bécher.



Q11 · Dispositif du titrage pH-métrique du jus de citron dilué

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

Données utiles figure 2 ; zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de méthyle 4,2 – 6,2 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0

L'équivalence est repérée par le maximum de la courbe dérivée : $V_E = 8{,}5$ mL. Sur la courbe de pH, le point d'abscisse 8,5 mL a pour ordonnée $\mathrm{pH}_E \approx 9{,}3$.

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Seule la zone de virage de la phénolphtaléine (8,2 – 10,0) contient 9,3.

Avant l'équivalence, le pH est inférieur à 8,2 : l'indicateur a sa teinte acide, incolore. Juste après l'équivalence, les ions $\mathrm{HO^-}$ sont en excès, le pH dépasse 10 : l'indicateur a sa teinte basique, rose.

Phénolphtaléine ($\mathrm{pH}_E \approx 9{,}3$ dans la zone 8,2 – 10,0) : la solution passe de l'incolore au rose à l'équivalence.

PIÈGE
Choisir le bleu de bromothymol par habitude : ici le pH à l'équivalence n'est pas 7. Sa zone de virage (6,0 – 7,6) est franchie avant 8,5 mL : le volume serait sous-estimé.

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.

Données utiles $V_E = 8{,}5$ mL (Q12) ; $c_B = 2{,}5 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_{\text{dilué}} = 25{,}0$ mL ; dilution 10 fois ; $V_{\text{jus}} = 46$ mL ; $M = 192{,}1$ g · mol^{-1}

Équivalence. D'après l'équation $\text{H}_3\text{A}\,(\text{aq}) + 3\,\text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{A}^{3-}\,(\text{aq}) + 3\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{H}_3\text{A})_{\text{titré}} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}}{3}$$

soit $c_{\text{dilué}} \times V_{\text{dilué}} = \dfrac{c_B \times V_E}{3}$.

Concentration du jus dilué.

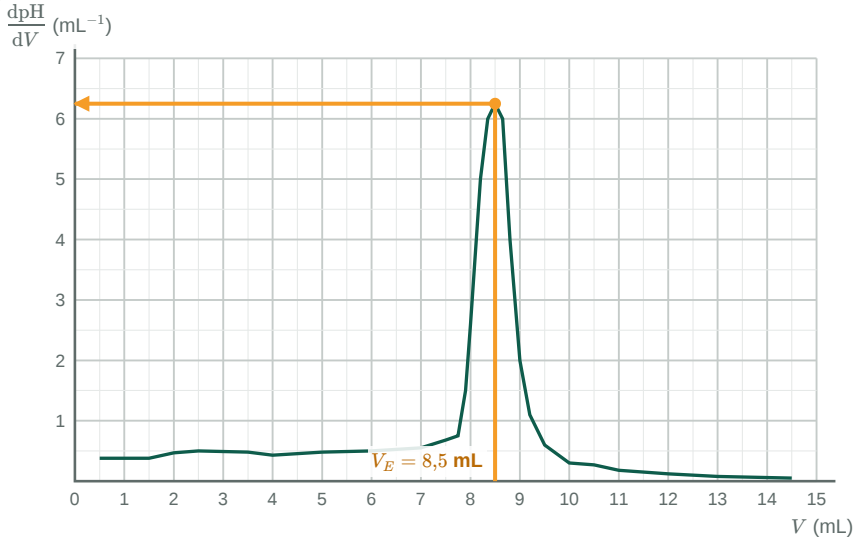
$$c_{\text{dilué}} = \frac{c_B \times V_E}{3 \times V_{\text{dilué}}} = \frac{2{,}5 \times 10^{-1} \times 8{,}5}{3 \times 25{,}0} = 2{,}83 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration du jus. Le jus a été dilué 10 fois : $c_{\text{jus}} = 10 \times c_{\text{dilué}} = 2{,}83 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

Masse dans le citron. $m = n \times M = c_{\text{jus}} \times V_{\text{jus}} \times M$

$$m = 2{,}83 \times 10^{-1} \times 46 \times 10^{-3} \times 192{,}1 = 2{,}5\ \text{g}$$

$m = 2{,}5$ g d'acide citrique dans le citron.



Q13 · Courbe dérivée de la figure 2 (allure) : le maximum repère l'équivalence

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 de HO^- (résultat trois fois trop grand), oublier la dilution (dix fois trop petit), ou multiplier par $V_{\text{dilué}}$ au lieu de V_{jus}.

MÉTHODE
Enchaîner quatre étapes en les nommant : relation à l'équivalence, concentration titrée, retour à la solution mère, masse. Garder un chiffre de plus dans les résultats intermédiaires et n'arrondir qu'à la fin.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.5 \times 10^{-1} \times 8.5}{3 \times 25.0}$ ≈ 0.02833333

$2.83 \times 10^{-1} \times 46 \times 10^{-3} \times 192.1$ ≈ 2.500758

Q14 La masse d'acide citrique contenue dans une pelle-doseuse est égale à 23 g. En déduire le nombre de citrons apportant la même masse d'acide citrique. Commenter.

Données utiles $m_{\text{pelle}} = 23$ g ; $m = 2{,}5$ g par citron (Q13)

$$N = \frac{m_{\text{pelle}}}{m} = \frac{23}{2{,}5} = 9{,}2$$

Une pelle doseuse apporte autant d'acide citrique qu'environ 9 citrons. L'emballage annonce « 10 citrons » : l'ordre de grandeur est le même, l'écart est de moins de 10 %.

Cet écart est acceptable : la masse d'acide citrique varie d'un citron à l'autre (taille, variété, maturité, volume de jus extrait) et un seul citron a été titré.

$N \approx 9$ citrons : l'indication « 1 pelle doseuse = la puissance de 10 citrons » est vérifiée, à l'ordre de grandeur près.

À LA CALCULATRICE

