EXERCICE 1 commun à tous les candidats (10 points)

LE SEL D'OSEILLE.

Le sel d'oseille est une substance chimique présente sous forme d'un solide cristallin blanc, incolore et inodore. Il était historiquement extrait de certaines plantes telles que l'oseille ou la rhubarbe. On le nomme aussi, en nomenclature officielle, l'acide éthanedioïque ou plus communément acide oxalique. Cette substance est actuellement utilisée dans l'industrie pour la création de polymères mais peut être aussi employée dans de nombreux autres domaines : produit nettoyant, répulsif à frelon en apiculture, etc.

L'objectif de cet exercice est de valider deux hypothèses sur le type d'acidité de l'acide oxalique puis dans un second temps de retrouver la formulation de cet acide dans un produit ménager.

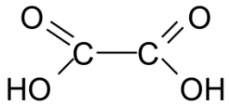
1. Première hypothèse : l'acide oxalique est un diacide fort.

Données :

➢ Tableau regroupant les électronégativités des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène :

	Carbone	Oxygène	Hydrogène
Électronégativité	2,55	3,44	2,20

➢ Formule semi-développée de l'acide oxalique :



1.1. Donner la définition d'une espèce acide selon Brönsted puis, justifier le terme diacide pour l'acide oxalique.

1.2. Représenter sur votre copie la représentation de Lewis de l'acide oxalique ainsi que celle de l'une des deux autres formes acido-basiques. Justifier le caractère acide des atomes d'hydrogène dans la molécule.

1.3. Donner les deux couples acide/base associés à l'acide oxalique puis donner la particularité de l'espèce chimique présente dans les deux couples.

Au laboratoire, on mesure la valeur du *pH* d'une solution d'acide oxalique de concentration en acide apporté C_0 égale à $5{,}00\times10^{-2}$ mol·L^{-1}. La valeur du *pH* obtenu est de 1,47.

On souhaite modéliser la transformation chimique entre l'acide oxalique et l'eau en émettant l'hypothèse que l'acide oxalique se comporte comme un diacide fort. On notera $AH_2(aq)$ l'acide oxalique et $A^{2-}(aq)$ l'ion oxalate.

1.4. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.

1.5. En déduire que, dans le cas de l'hypothèse précédente, la valeur de la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[H_3O^+]$ est égale à $1{,}00\times10^{-1}$ mol·L^{-1}. On pourra s'appuyer sur un tableau d'avancement.

Donnée :

- La concentration standard $c°$ est égale à 1,0 mol·L^{-1}

1.6. À l'aide du résultat précédent, calculer la valeur du pH théorique de la solution puis, justifier l'hypothèse que l'acide oxalique est un diacide fort n'est pas valide.

2. Deuxième hypothèse : l'acide oxalique se comporte comme un monoacide faible en solution.

Données :

- La concentration en acide apporté C_0 de la solution d'acide oxalique est égale à $5{,}00\times10^{-2}$ mol·L^{-1}.
- Valeur du *pKa* de la première acidité : $pKa_1 = 1{,}2$.
- Équation de la réaction associée à la première acidité :

$$AH_2(aq) + H_2O(\ell) \rightleftarrows AH^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

- Rappel de la valeur expérimentale du *pH* de la solution d'acide oxalique : $pH_{exp} = 1{,}47$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'espèce AH^- avec l'eau associée à la deuxième acidité.

2.2. À l'aide de la figure 1, déterminer la valeur du *pKa* de la deuxième acidité de l'acide oxalique.

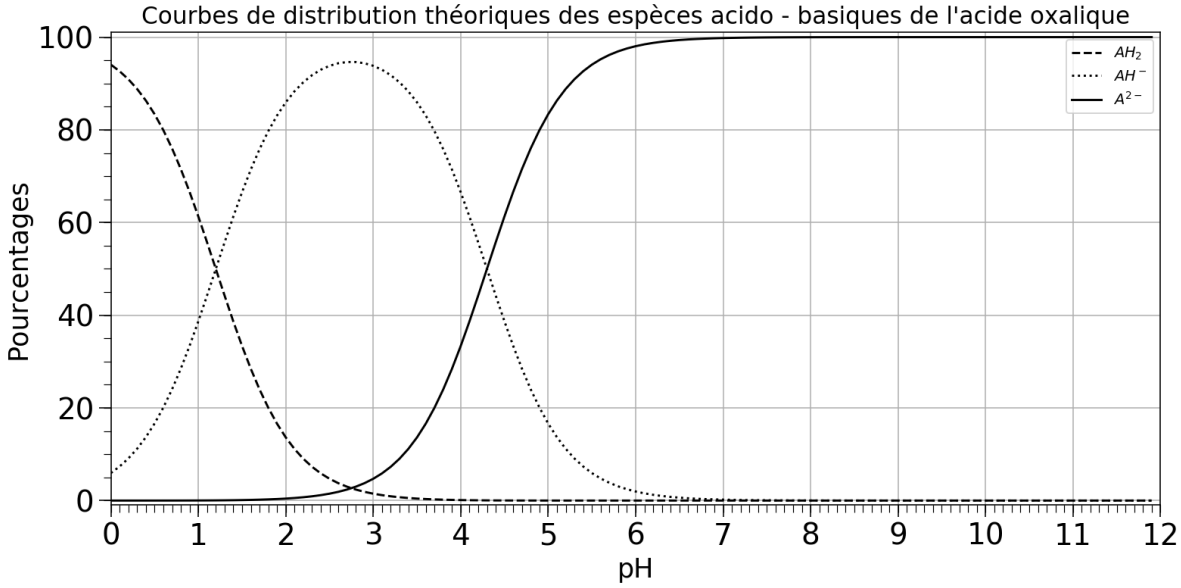


Figure 1 : Diagramme théorique de distribution des différentes espèces acido-basiques de l'acide oxalique

2.3. À l'aide de la figure 1 et de la valeur du *pH* réel de la solution, donner le pourcentage approximatif de chaque espèce présente dans la solution puis, justifier que l'on peut émettre l'hypothèse selon laquelle l'acide oxalique se comporte comme un monoacide.

Dans le cadre de cette deuxième hypothèse, nous allons essayer de retrouver la valeur du *pH* théorique de la solution.

2.4. À partir de l'équation de la réaction présentée en données, exprimer la constante d'acidité Ka_1 en fonction de la concentration des différentes espèces chimiques à l'équilibre.

2.5. À l'aide la question précédente, justifier que la concentration en ion oxonium, notée *h*, vérifie l'équation du second degré suivante :

$$h^2 + Ka_1 \cdot h - Ka_1 \cdot C_0 = 0 \qquad avec\ h = [H_3O^+]_{eq}$$

Pour retrouver la concentration en ions oxonium, nous utilisons un code python incomplet donné en figure 2 permettant de calculer directement la concentration *h* en ions oxonium, ainsi que la valeur du *pH* théorique de la solution.

	code python
1	import math
2	pKa1=float (input ("pKa1 du couple : "))
3	concentration=float (input ("Concentration apportée en mol/L : "))
4	Ka1=
5	### Coefficients du polynome du deuxieme degre
6	a = 1
7	b = Ka1
8	c = -Ka1*concentration
9	### Calcul du discriminant
10	Delta=b**2-4*a*c
11	### Solution pour [H3O+]
12	h=(-b +sqrt (Delta)) / (2*a)
13	### pH final
14	pH = -math.log10 (h)
15	### Ecriture des resultats
16	print ('h=', format (h, "3.2E") , "mol/L", ' ', "pH final :", round (pH, 2))
	résultat du code
	h= 3.29E-02 mol/L pH final : 1.48

Figure 2. Code python permettant de calculer la concentration *h* en ions oxonium et la valeur du *pH* théorique de la solution.

2.6. Compléter la ligne 4 du code python par la formule permettant au programme de calculer la valeur de la constante d'acidité Ka_1.

2.7. À l'aide du résultat calculé par python et des données, justifier le fait que l'acide oxalique se comporte bien comme un monoacide faible.

3. Formulation de l'acide oxalique.

Lors de l'achat de l'acide oxalique, on peut le trouver sous deux formes différentes. Dans un cas, il peut être pur et dans l'autre, il peut se trouver sous forme dihydratée.
Un agent de laboratoire trouve un récipient contenant un solide blanc portant une étiquette avec la mention «acide oxalique» sans aucune autre précision.
Ne sachant pas si le produit est dihydraté ou non, il décide de faire un titrage par suivi pH-métrique d'une solution aqueuse de ce solide. Pour cela, il fabrique une solution connue par dissolution d'une masse d'acide oxalique m = 0,27 g avec une incertitude-type u(m) = 0,01 g dans une fiole jaugée de volume V = 100,0 mL avec une incertitude-type u(V) = 0,1 mL.

Données :

- L'incertitude u(X) sur une grandeur X lorsqu'elle est obtenue à partir d'autres grandeurs indépendantes s'écrit pour l'opération division :

$$\text{si } X=\frac{Y}{Z} \text{ alors } u(X)=X\cdot\sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2+\left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}$$

u(X) est aussi appelée incertitude-type composée pour l'opération division. Les autres incertitudes-types sont souvent issues de l'évaluation de type B (une seule mesure).

- Tableau regroupant des informations sur les deux formulations de l'acide oxalique

	acide oxalique pur	**acide oxalique dihydraté**
formule brute	$C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_4$, $2H_2O$
masse molaire (g·mol^{-1})	90,0	126
pictogramme de sécurité		
	toxicité aigüe	toxicité
utilisation	dans l'industrie	produit ménager

3.1. Calculer la concentration en masse C_m de la solution fabriquée accompagnée de son incertitude-type $u(C_m)$.

L'équation support du titrage est : $C_2H_2O_4 + 2\ HO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2\ H_2O$

3.2. Justifier le coefficient 2 devant l'ion hydroxyde dans l'équation de réaction.

3.3. Donner une caractéristique indispensable de la transformation chimique afin que l'on puisse l'utiliser lors d'un dosage par titrage direct.

3.4. Après avoir défini l'équivalence, donner la relation entre les quantités de matière des espèces titrée $n_{titrée}$ et titrante $n_{titrante}$ à l'équivalence.

L'agent de laboratoire prélève un volume V égal à 20,0 mL de la solution fabriquée précédemment. Il la titre à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $[HO^-] = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$.
La courbe de dosage par titrage pH-métrique est présentée figure 3.

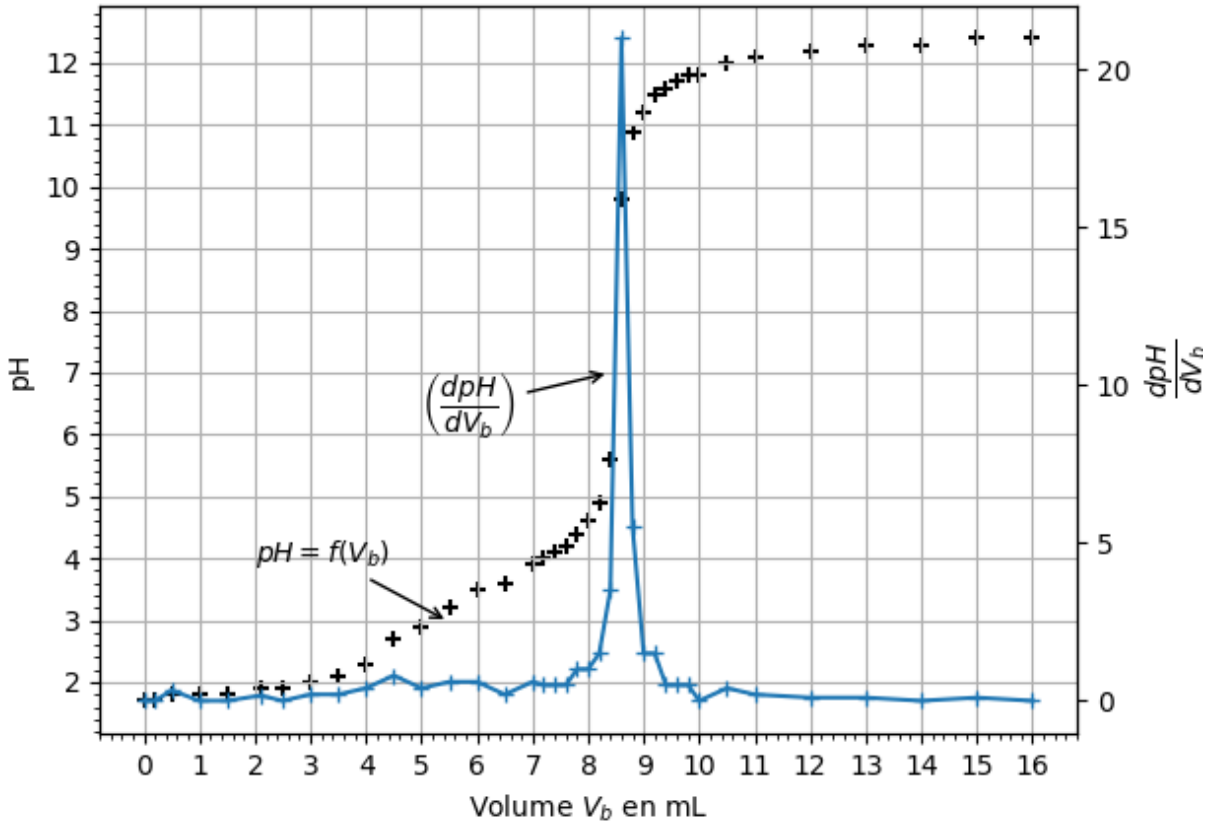


Figure 3 : Représentation graphique du *pH* et $\frac{dpH}{dV_b}$ en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium lors du titrage de l'acide oxalique par les ions hydroxyde

Données :

➢ Tableau regroupant une liste d'indicateurs colorés ainsi que leurs zones de virage

indicateur coloré	Couleur acide	Couleur basique	Zone de virage
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
Phénolphtaléine	incolore	rose	8,2 – 10
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4

3.5. Proposer le nom d'un indicateur coloré convenable, ainsi que le changement de couleur obtenu lors de l'équivalence si l'agent de laboratoire avait choisi un titrage colorimétrique.

Pour la question suivante, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

3.6. À l'aide de la figure 3, déterminer la concentration en quantité de matière en acide oxalique, puis justifier si le solide initial est dihydraté ou non.