Le sel d'oseille

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

1.1 Définir une espèce acide selon Brönsted, puis justifier le terme « diacide » pour l'acide oxalique.

Un acide de Brönsted est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène H^+.

La molécule d'acide oxalique possède deux groupes carboxyle $-COOH$: elle peut céder successivement deux ions H^+.

L'acide oxalique peut céder deux ions H^+ : c'est un **diacide**.

PIÈGE
Les hydrogènes doivent être cédés par l'espèce. Écrire « un acide contient des atomes H » ne suffit pas : le méthane en contient quatre et n'est pas un acide.

1.2 Représenter le schéma de Lewis de l'acide oxalique et celui d'une de ses deux autres formes acido-basiques. Justifier le caractère acide des atomes d'hydrogène.

Données utiles électronégativités : $\chi(C) = 2{,}55$; $\chi(O) = 3{,}44$; $\chi(H) = 2{,}20$

Schémas de Lewis : voir la figure. Chaque atome d'oxygène porte deux doublets non liants ; dans l'ion, l'oxygène qui a perdu son hydrogène en porte trois, avec une charge négative.

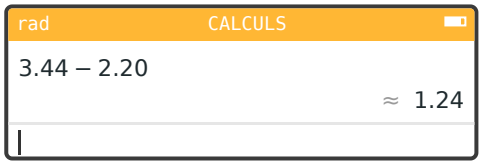
Les deux atomes d'hydrogène sont liés à un atome d'oxygène, nettement plus électronégatif : $3{,}44 - 2{,}20 = 1{,}24$. La liaison $O-H$ est donc fortement polarisée : l'oxygène attire le doublet liant et l'hydrogène porte une charge partielle positive.

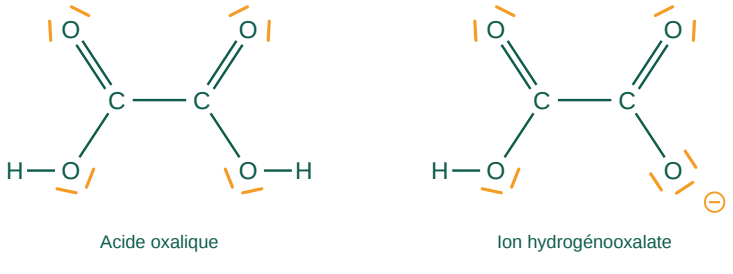
La liaison $O-H$ polarisée peut se rompre en laissant le doublet à l'oxygène : l'hydrogène part sous forme d'ion H^+.

PIÈGE
Oublier la charge de l'ion, ou la placer sur un carbone. Elle se met sur l'oxygène qui porte trois doublets non liants.

COMPRENDRE
Vérification du schéma : $2 \times 4 + 4 \times 6 + 2 \times 1 = 34$ électrons de valence, soit 17 doublets (9 liants, 8 non liants). L'ion en compte toujours 17 : 8 liants et 9 non liants.

À LA CALCULATRICE





1.2 · Schémas de Lewis : doublets non liants et charge en orange

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

Premier couple : $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$. Second couple : $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$.

L'ion $HC_2O_4^-$ figure dans les deux : il est base dans le premier, acide dans le second.

$HC_2O_4^-$ est une espèce **amphotère** (ou ampholyte).

MÉTHODE
Un couple s'écrit toujours acide/base, et les deux formes ne diffèrent que d'un seul H^+. Le couple $H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}$ n'existe donc pas.

1.4 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide oxalique AH_2 et l'eau, dans l'hypothèse d'un diacide fort.

Un acide fort réagit totalement avec l'eau (flèche simple) et un diacide cède ses deux ions H^+, captés par deux molécules d'eau.

$$AH_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow A^{2-}\,(aq) + 2\,H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Mettre une double flèche : elle est réservée aux transformations non totales, donc aux acides faibles.

1.5 En déduire que, dans cette hypothèse, $[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$.

Données utiles $C_0 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$

Pour un volume V de solution :

	AH_2	$2\,H_2O$	A^{2-}	$2\,H_3O^+$
État initial	C_0V	solvant	0	0
État final (x_{max})	$C_0V - x_{max}$	solvant	x_{max}	$2\,x_{max}$

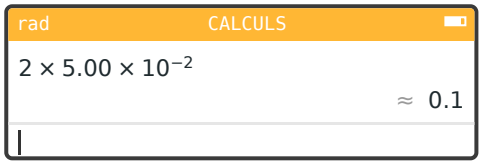
La transformation est totale et AH_2 est le réactif limitant : $C_0V - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = C_0V$.

$$[H_3O^+] = \frac{2\,x_{max}}{V} = 2\,C_0 = 2 \times 5{,}00 \times 10^{-2}$$

$[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$: c'est la valeur attendue.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_0. Le facteur 2 est un nombre stœchiométrique : il est exact et ne limite pas la précision.

À LA CALCULATRICE



1.6 Calculer le pH théorique de la solution, puis justifier que l'hypothèse du diacide fort n'est pas valide.

Données utiles $[H_3O^+] = 1{,}00 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$ (1.5) ; $c^\circ = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$; $pH_{exp} = 1{,}47$

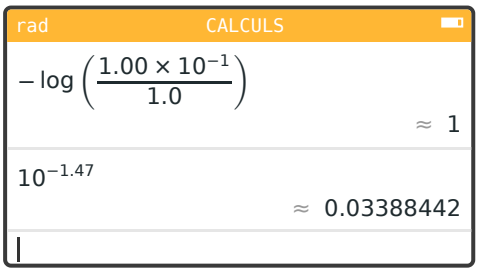
$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{1{,}00 \times 10^{-1}}{1{,}0}\right) = 1{,}00$$

Le pH mesuré, 1,47, est nettement supérieur : la solution réelle contient moins d'ions oxonium que ne le prévoit le modèle. L'acide oxalique n'a donc pas cédé tous ses ions H^+.

$pH_{th} = 1{,}00 \neq pH_{exp} = 1{,}47$: l'acide oxalique n'est pas un diacide fort.

COMPRENDRE
Plus le pH est élevé, moins il y a d'ions H_3O^+. Ici $[H_3O^+]_{exp} = 10^{-1{,}47} = 3{,}4 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$, environ trois fois moins que prévu.

À LA CALCULATRICE



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

AH^- joue le rôle d'acide : il cède un ion H^+ à l'eau. La transformation est limitée.

$$AH^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire A^- au lieu de A^{2-} : la charge doit se conserver (-1 de chaque côté).

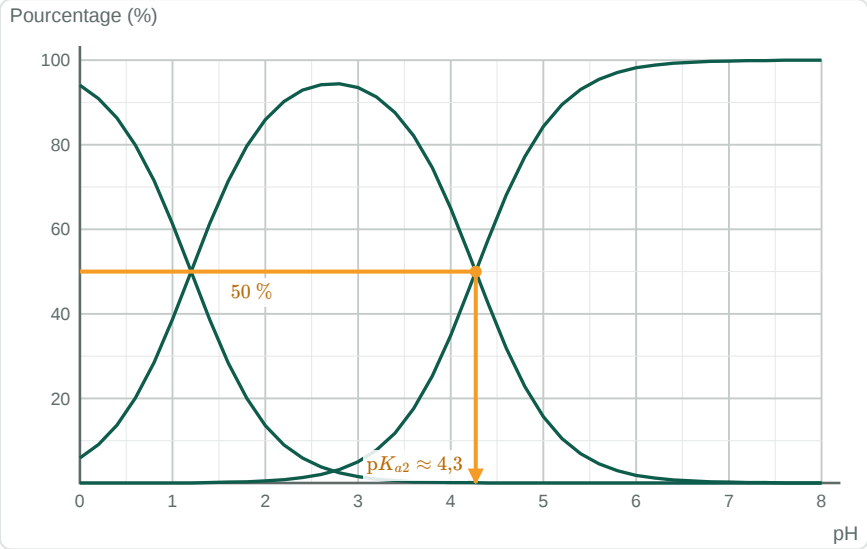
2.2 À l'aide de la figure 1, déterminer le $\mathrm{p}K_a$ de la deuxième acidité de l'acide oxalique.

Pour le couple $\mathrm{AH^-/A^{2-}}$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a2} + \log\left(\dfrac{[\mathrm{A^{2-}}]}{[\mathrm{AH^-}]}\right)$.

Lorsque les deux espèces sont en même proportion ($50\ \%$ chacune), le logarithme est nul et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a2}$. On lit donc l'abscisse du point où les courbes de $\mathrm{AH^-}$ et de $\mathrm{A^{2-}}$ se coupent.

$\mathrm{p}K_{a2} \approx 4{,}3$

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, chaque croisement de deux courbes donne un $\mathrm{p}K_a$. Le premier croisement, vers $\mathrm{pH} = 1{,}2$, redonne bien le $\mathrm{p}K_{a1}$ de l'énoncé.



2.2 · Figure 1 du sujet : $\mathrm{AH_2}$ décroît, $\mathrm{AH^-}$ passe par un maximum, $\mathrm{A^{2-}}$ croît

2.3 À l'aide de la figure 1 et du pH réel de la solution, donner le pourcentage approximatif de chaque espèce, puis justifier que l'acide oxalique se comporte comme un monoacide.

Données utiles $\mathrm{pH}_{exp} = 1{,}47$

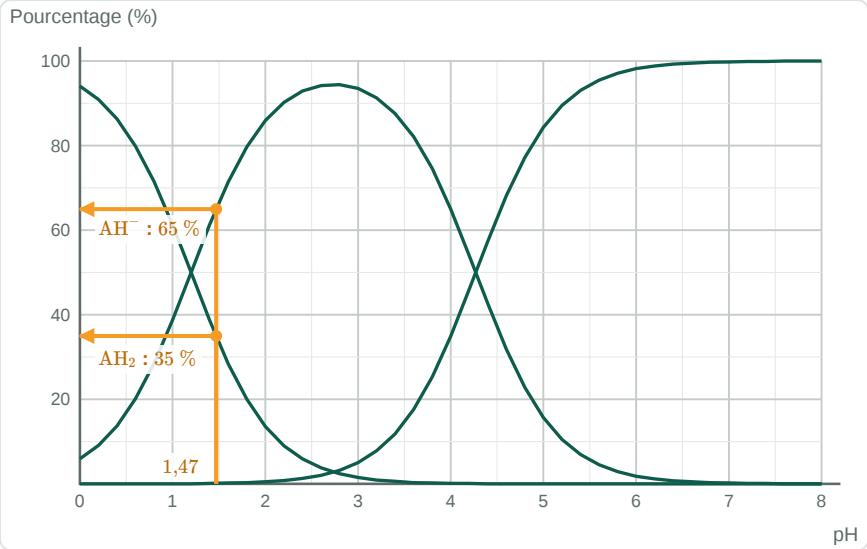
À $\mathrm{pH} = 1{,}47$, on lit sur la figure 1 :

- $\mathrm{AH_2}$: environ $35\ \%$;
- $\mathrm{AH^-}$: environ $65\ \%$;
- $\mathrm{A^{2-}}$: environ $0\ \%$.

L'ion $\mathrm{A^{2-}}$ est pratiquement absent : la deuxième acidité n'intervient pas, seule la première réaction ($\mathrm{AH_2}$ donne $\mathrm{AH^-}$) a lieu.

$35\ \%$ de $\mathrm{AH_2}$, $65\ \%$ de $\mathrm{AH^-}$, $0\ \%$ de $\mathrm{A^{2-}}$: l'acide oxalique ne cède qu'un seul $\mathrm{H^+}$, comme un **monoacide**.

COMPRENDRE
La somme des trois pourcentages doit faire $100\ \%$: c'est un bon contrôle de lecture. Des valeurs voisines (un tiers, deux tiers) sont acceptées, la lecture étant approximative.



2.3 · Lecture de la figure 1 à $\mathrm{pH} = 1{,}47$

2.4 À partir de l'équation de la première acidité, exprimer la constante d'acidité K_{a1} en fonction des concentrations à l'équilibre.

K_{a1} est la constante d'équilibre de la réaction $\mathrm{AH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons AH^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$; l'eau, solvant, n'y figure pas.

$$K_{a1} = \frac{[\mathrm{AH^-}]_{eq} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{eq}}{[\mathrm{AH_2}]_{eq} \times c^\circ}$$

COMPRENDRE
La concentration standard $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ rend K_{a1} sans unité. Elle est souvent sous-entendue : c'est le cas dans l'équation de la question suivante.

2.5 Justifier que $h = [\mathrm{H_3O^+}]_{eq}$ vérifie l'équation $h^2 + K_{a1}\,h - K_{a1}\,C_0 = 0$.

Pour un volume V de solution :

	$\mathrm{AH_2}$	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{AH^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
État initial	$C_0 V$	solvant	0	0
Équilibre (x_{eq})	$C_0 V - x_{eq}$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

En divisant par V : $[\mathrm{AH^-}]_{eq} = [\mathrm{H_3O^+}]_{eq} = \dfrac{x_{eq}}{V} = h$ et $[\mathrm{AH_2}]_{eq} = C_0 - h$.

On reporte dans l'expression de la question 2.4, avec $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$K_{a1} = \frac{h \times h}{C_0 - h} \quad \text{donc} \quad h^2 = K_{a1}\,(C_0 - h) = K_{a1}\,C_0 - K_{a1}\,h$$

$$h^2 + K_{a1}\,h - K_{a1}\,C_0 = 0$$

PIÈGE
Écrire $[\mathrm{AH_2}]_{eq} = C_0$: l'approximation n'est pas permise ici, car une grande partie de l'acide a réagi. C'est le terme $C_0 - h$ qui fait apparaître $K_{a1}\,h$.

2.6 Compléter la ligne 4 du code Python pour que le programme calcule la constante d'acidité K_{a1}.

Par définition, $\mathrm{p}K_{a1} = -\log K_{a1}$, donc $K_{a1} = 10^{-\mathrm{p}K_{a1}}$. La variable saisie à la ligne 2 s'appelle `pKa1`.

Remarque : la ligne 12 du sujet comporte une coquille. Il faut y lire `math.sqrt(Delta)` et non `sqrt (Delta)`, sans quoi le calcul de h échoue.

Ligne 4 : `Ka1=10**(-pKa1)`

COMPRENDRE
Avec `import math`, une fonction s'appelle avec le préfixe `math.`, comme `math.log10` à la ligne 14. Tel qu'il est imprimé, le programme s'arrête à la ligne 12.

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

Données utiles résultat du code : $h = 3{,}29 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1{,}48$; $\text{pH}_{exp} = 1{,}47$; $C_0 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le modèle du monoacide donne $\text{pH}_{th} = 1{,}48$, très proche de la valeur mesurée $1{,}47$: il décrit correctement la solution.

De plus $h < C_0$: le taux d'avancement final vaut

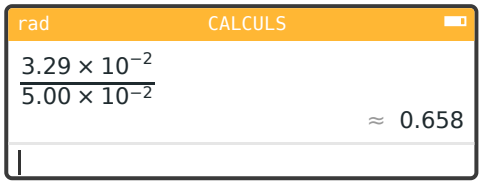
$$\tau = \frac{h}{C_0} = \frac{3{,}29 \times 10^{-2}}{5{,}00 \times 10^{-2}} = 0{,}658 < 1$$

La réaction avec l'eau n'est pas totale : l'acide est faible.

$\text{pH}_{th} = 1{,}48 \approx \text{pH}_{exp} = 1{,}47$ et $\tau \approx 66\ \% < 100\ \%$: monoacide faible.

COMPRENDRE
Ce taux de $66\ \%$ est cohérent avec la lecture de la question 2.3 : environ $65\ \%$ de l'acide est sous la forme AH^-.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $m = 0{,}27$ g ; $u(m) = 0{,}01$ g ; $V = 100{,}0$ mL ; $u(V) = 0{,}1$ mL

Concentration en masse, avec $V = 100{,}0 \times 10^{-3}$ L :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{0{,}27}{100{,}0 \times 10^{-3}} = 2{,}7\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

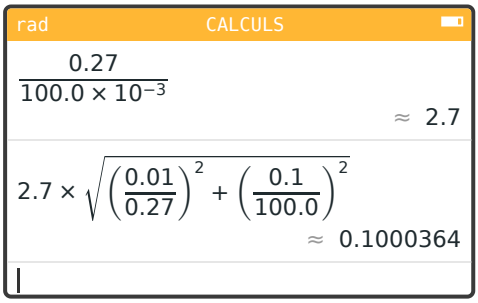
Incertitude-type composée d'un quotient : $u(C_m) = C_m \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$

$$u(C_m) = 2{,}7 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}01}{0{,}27}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{100{,}0}\right)^2} = 0{,}1\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 2{,}7\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $u(C_m) = 0{,}1\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
L'incertitude-type s'écrit avec un seul chiffre significatif et le résultat s'arrête au même rang : ici le dixième. La pesée ($3{,}7\ \%$) pèse bien plus que la fiole ($0{,}1\ \%$).

À LA CALCULATRICE



3.2 Justifier le coefficient 2 devant l'ion hydroxyde dans l'équation support du titrage.

L'acide oxalique est un diacide : chaque molécule cède deux ions H^+. Un ion hydroxyde HO^- n'en capte qu'un seul, pour former une molécule d'eau.

Il faut deux ions HO^- par molécule de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$: le coefficient 2 assure la conservation des éléments et de la charge (-2 de chaque côté).

3.3 Donner une caractéristique indispensable de la transformation chimique pour qu'elle puisse servir de support à un titrage direct.

La réaction support doit consommer entièrement l'espèce titrée à chaque ajout de solution titrante, jusqu'à l'équivalence.

La transformation doit être **totale** (elle doit aussi être rapide et unique).

COMPRENDRE
Rapide, pour que le pH se stabilise aussitôt après chaque ajout. Unique, pour que les ions HO^- ne réagissent qu'avec l'acide titré.

3.4 Définir l'équivalence, puis donner la relation entre les quantités de matière des espèces titrée et titrante à l'équivalence.

L'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont alors tous deux entièrement consommés.

D'après l'équation $C_2H_2O_4 + 2\,HO^- \longrightarrow C_2O_4^{2-} + 2\,H_2O$:

$\frac{n_{\text{titrée}}}{1} = \frac{n_{\text{titrante}}}{2}$, soit $n_{\text{titrante}} = 2\,n_{\text{titrée}}$

PIÈGE
Écrire $n_{\text{titrée}} = n_{\text{titrante}}$ par habitude, ou placer le 2 du mauvais côté. Il faut deux fois plus d'ions HO^- que d'acide.

3.5 Proposer un indicateur coloré convenable et le changement de couleur à l'équivalence dans le cas d'un titrage colorimétrique.

Données utiles zones de virage : bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; rouge de crésol 7,2 – 8,8 (jaune, puis rouge) ; phénolphtaléine 8,2 – 10 (incolore, puis rose) ; hélianthine 3,1 – 4,4

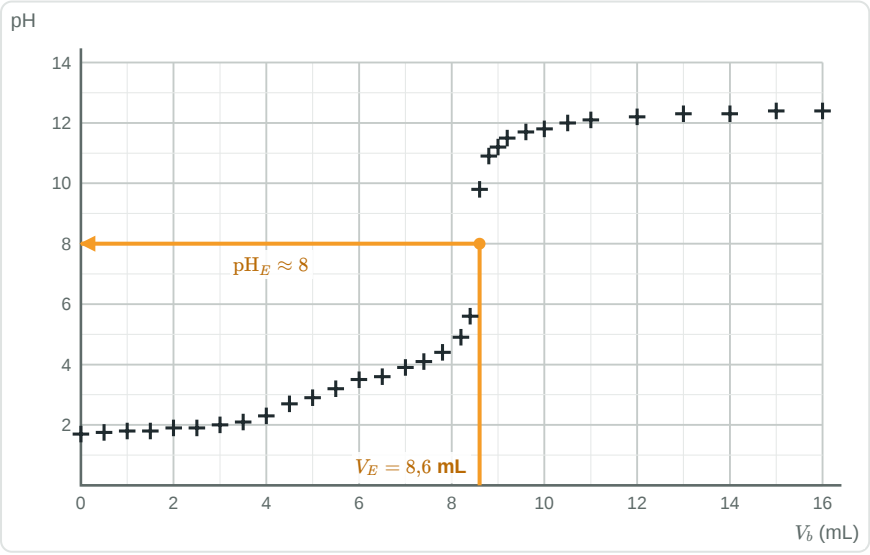
Un indicateur convient si pH_E se trouve dans sa zone de virage.

Sur la figure 3, le pic de la dérivée donne $V_E = 8{,}6$ mL. Le saut de pH y est presque vertical, d'environ 6 à 11 ; son milieu donne $pH_E \approx 8$. Cette valeur appartient à la zone de virage du rouge de crésol (7,2 – 8,8).

La solution est acide avant l'équivalence, basique après.

Rouge de crésol : la solution passe du jaune au rouge à l'équivalence.

COMPRENDRE
La phénolphtaléine (incolore, puis rose) est aussi acceptable : sa zone de virage, 8,2 – 10, est entièrement dans le saut de pH. L'hélianthine virerait bien avant l'équivalence, vers 6 mL.



3.5 · Allure de la figure 3 : l'équivalence est au milieu du saut de pH, là où $\frac{dpH}{dV_b}$ est maximale

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.

Données utiles prise d'essai $V_A = 20{,}0$ mL ; $[\mathrm{HO^-}] = 0{,}10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 8{,}6$ mL (3.5) ; $C_m = 2{,}7 \pm 0{,}1\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (3.1) ; $M_{\text{pur}} = 90{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M_{\text{dihydraté}} = 126\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

À l'équivalence (3.4) : $n(\mathrm{C_2H_2O_4}) = \dfrac{n_E(\mathrm{HO^-})}{2}$, soit $C \times V_A = \dfrac{[\mathrm{HO^-}] \times V_E}{2}$.

$$C = \frac{[\mathrm{HO^-}] \times V_E}{2\,V_A} = \frac{0{,}10 \times 8{,}6}{2 \times 20{,}0} = 2{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Concentration en masse correspondante, $C \times M$, avec la valeur non arrondie de C :

- solide pur : $2{,}15 \times 10^{-2} \times 90{,}0 = 1{,}9\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$;
- solide dihydraté : $2{,}15 \times 10^{-2} \times 126 = 2{,}7\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$.

La solution a été préparée à $C_m = 2{,}7\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ avec $u(C_m) = 0{,}1\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$. La valeur du solide pur s'en écarte de $\dfrac{2{,}7 - 1{,}9}{0{,}1} \approx 8$ incertitudes-types : elle est incompatible. Celle du solide dihydraté coïncide.

$C = 2{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; le solide est de l'acide oxalique **dihydraté**.

PIÈGE

Deux volumes s'appellent V dans le sujet : la fiole (100,0 mL) et la prise d'essai (20,0 mL). C'est la prise d'essai qui intervient dans la relation à l'équivalence.

MÉTHODE

Autre démarche possible : calculer la masse molaire du solide, $M = \dfrac{C_m}{C} = \dfrac{2{,}7}{2{,}15 \times 10^{-2}} \approx 126\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, puis la comparer aux deux valeurs du tableau.

À LA CALCULATRICE

