L'acide citrique au quotidien

Bac S 2018 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Rappeler ce qu'est un acide selon Brönsted, puis expliquer pourquoi l'acide citrique est qualifié de « triacide ».

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

La molécule d'acide citrique porte trois groupes carboxyle $-\mathrm{COOH}$: chacun peut céder un ion $\mathrm{H^+}$.

L'acide citrique peut céder trois ions $\mathrm{H^+}$: c'est un **triacide**.

PIÈGE
Le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ porté par le carbone central est celui d'un alcool : il ne cède pas d'ion $\mathrm{H^+}$ dans l'eau. Seuls les trois $-\mathrm{COOH}$ comptent.

1.2 Parmi les espèces a, b, c et d, indiquer celle qui prédomine en milieu très acide et celle qui prédomine en milieu très basique. Justifier.

En notant $\mathrm{AH_3}$ l'acide citrique, les quatre espèces sont $\mathrm{AH_3}$ (d), $\mathrm{AH_2^-}$ (a), $\mathrm{AH^{2-}}$ (c) et $\mathrm{A^{3-}}$ (b).

Plus le pH est faible, plus la forme acide d'un couple l'emporte sur sa forme basique. En milieu très acide, c'est donc l'espèce qui a gardé ses trois ions $\mathrm{H^+}$ qui prédomine ; en milieu très basique, c'est celle qui les a tous cédés.

Milieu très acide : espèce **d** ($\mathrm{AH_3}$). Milieu très basique : espèce **b** ($\mathrm{A^{3-}}$).

MÉTHODE
Compter les groupes $-\mathrm{COO}-$ de chaque représentation : zéro pour d, un pour a, deux pour c, trois pour b. Ce classement sert pour toute la partie 1.

1.3 Associer chaque espèce acido-basique a, b, c et d à une courbe 1, 2, 3 ou 4 du diagramme de distribution.

Quand le pH augmente, l'acide citrique cède ses ions $\mathrm{H^+}$ un par un : les espèces prédominent tour à tour dans l'ordre $\mathrm{AH_3}$, $\mathrm{AH_2^-}$, $\mathrm{AH^{2-}}$, $\mathrm{A^{3-}}$, c'est-à-dire dans l'ordre des courbes de gauche à droite.

Courbe (1) : **d** ; courbe (2) : **a** ; courbe (3) : **c** ; courbe (4) : **b**.

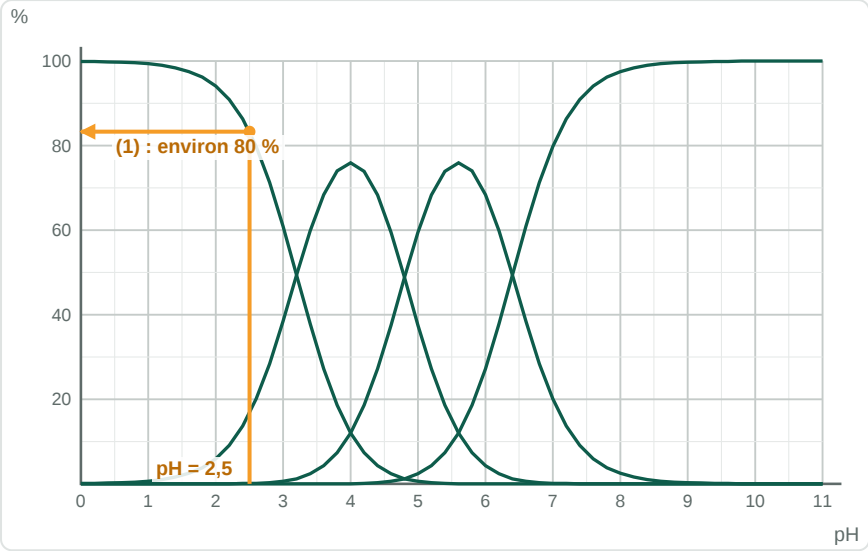
1.4 Le pH d'une solution d'acide citrique est d'environ 2,5. Quelles sont les formes prédominantes dans cette solution ? Estimer leurs proportions relatives.

Données utiles $\mathrm{pH} \approx 2{,}5$; diagramme de distribution (document 1) ; attribution des courbes (1.3)

À pH $= 2{,}5$, on lit sur le diagramme : courbe (1) à environ 80 %, courbe (2) à environ 20 %, courbes (3) et (4) pratiquement à 0 %.

L'espèce **d** ($\mathrm{AH_3}$) prédomine, à environ 80 % ; l'espèce **a** ($\mathrm{AH_2^-}$) est présente à environ 20 % ; c et b sont négligeables.

COMPRENDRE
La somme des pourcentages lus à un même pH doit faire 100 % : c'est un contrôle rapide de la lecture.



1.4 · Allure du document 1 : courbes (1), (2), (3), (4) de gauche à droite, et lecture à pH = 2,5

1.5 Indiquer à quelle grandeur acido-basique particulière correspond la valeur de pH égale à 3,2. Justifier.

Au point d'abscisse 3,2, la courbe (1) coupe la courbe (2) à 50 % : $[\mathrm{AH_3}] = [\mathrm{AH_2^-}]$.

Or $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \dfrac{[\mathrm{AH_2^-}]}{[\mathrm{AH_3}]}$, et $\log 1 = 0$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

3,2 est le $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{AH_3/AH_2^-}$ (première acidité de l'acide citrique).

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, chaque croisement de deux courbes voisines donne un $\mathrm{p}K_A$. Les deux autres croisements, vers 4,8 et 6,4, donnent ceux des couples suivants.

1.6 L'acide citrique présente-t-il un atome de carbone asymétrique ? Justifier la réponse.

Un atome de carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Le seul candidat est le carbone central, qui a quatre liaisons simples. Il porte $-\mathrm{OH}$, $-\mathrm{COOH}$ et deux groupes $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{COOH}$ identiques. Les carbones des $-\mathrm{CH_2}-$ portent deux H identiques ; ceux des $-\mathrm{COOH}$ n'ont que trois voisins.

L'acide citrique ne possède **aucun** atome de carbone asymétrique.

PIÈGE
Les liaisons en coin et en pointillés (représentation de Cram) autour du carbone central ne prouvent rien : il faut comparer les quatre groupes un à un.

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique et la représentation de Cram relevaient du programme de Terminale S ; ils ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

2.1 Écrire la formule brute de l'ion citrate (forme b). En déduire la formule brute du précipité de citrate de calcium formé à l'étape 3.

Données utiles acide citrique $\mathrm{C_6H_8O_7}$; ion calcium $\mathrm{Ca^{2+}}$

L'ion citrate est l'acide citrique $\mathrm{C_6H_8O_7}$ qui a perdu trois ions $\mathrm{H^+}$: sa formule est $\mathrm{C_6H_5O_7^{3-}}$.

Le précipité est électriquement neutre : il faut 3 ions $\mathrm{Ca^{2+}}$ (charge $+6$) pour 2 ions $\mathrm{C_6H_5O_7^{3-}}$ (charge -6).

Ion citrate : $\mathrm{C_6H_5O_7^{3-}}$; citrate de calcium : $\mathrm{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$.

MÉTHODE
Sans la formule brute donnée en partie 3, on compte les atomes sur la représentation b : 6 C, 7 O, et 5 H (deux $\mathrm{CH_2}$ et le H de $-\mathrm{OH}$).

2.2 Expliquer pourquoi le précipité de citrate de calcium disparait au cours de l'étape 5.

Données utiles étape 5 : pH < 1 ; $pK_A = 3{,}2$ (1.5)

À pH < 1, très inférieur à 3,2, la forme prédominante est l'acide citrique AH_3 (espèce d). Les ions citrate du solide captent donc les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique et deviennent des molécules d'acide citrique, non chargées.

Les ions citrate étant consommés, le solide ionique $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ ne peut plus exister : il disparait et l'acide citrique passe en solution.

COMPRENDRE
L'aspect laiteux vient d'un autre solide, formé par les ions calcium libérés et les ions sulfate de l'acide ; il est retiré par la filtration de l'étape 6.

2.3 Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter de l'étape 6, préciser les positions des phases organique, aqueuse et de l'acide citrique. Justifier la position relative des deux phases.

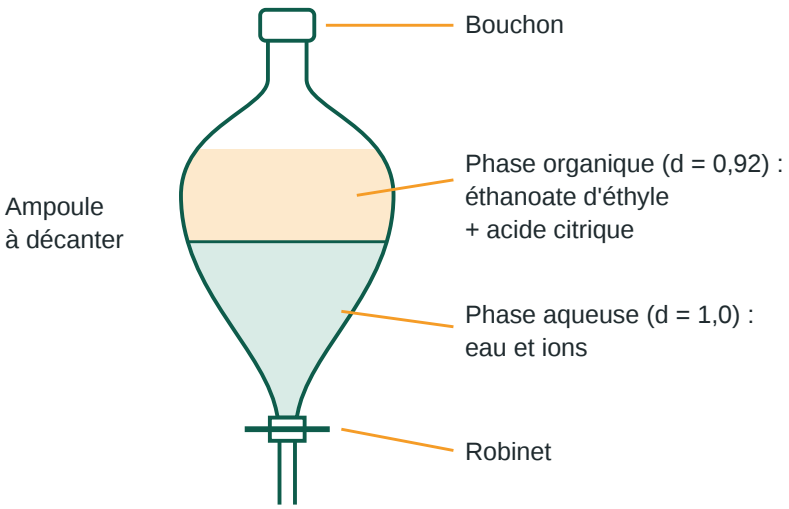
Données utiles densités : eau 1,0 ; éthanoate d'éthyle 0,92

L'éthanoate d'éthyle est moins dense que l'eau ($0{,}92 < 1{,}0$) : la phase organique surnage, la phase aqueuse est en dessous.

Le protocole jette la phase aqueuse et récupère l'acide citrique en évaporant le solvant organique (étape 7) : l'acide citrique se trouve donc dans la phase organique.

Au-dessus : phase organique contenant l'acide citrique ; **en dessous** : phase aqueuse.

PIÈGE
La phase organique n'est pas toujours en haut : avec un solvant plus dense que l'eau, elle serait en bas. La justification attendue est la comparaison des densités.



2.3 · Ampoule à décanter après décantation (étape 6)

2.4 Le spectre infrarouge du produit isolé confirme-t-il que le produit extrait du citron par ce protocole est de l'acide citrique ?

Données utiles table IR : $\mathrm{O-H}$ alcool 3200 – 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$; $\mathrm{O-H}$ acide carboxylique 2500 – 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$ (bande large) ; $\mathrm{C=O}$ acide carboxylique 1700 – 1725 $\mathrm{cm^{-1}}$

L'acide citrique possède des groupes carboxyle et un groupe hydroxyle. Sur le spectre, on repère :

- une bande très large entre 2500 et 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaisons $\mathrm{O-H}$ d'acide carboxylique ;
- une bande intense vers 1700 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaisons $\mathrm{C=O}$ d'acide carboxylique ;
- des bandes plus fines entre 3300 et 3500 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{O-H}$ d'alcool, un peu au-delà de l'intervalle de la table pour la plus haute.

Le spectre présente les bandes des groupes de l'acide citrique : il est **compatible** avec cette molécule.

PIÈGE
La bande vers 1700 – 1750 $\mathrm{cm^{-1}}$ est dédoublée et recouvre aussi l'intervalle des aldéhydes. La bande large $\mathrm{O-H}$ acide écarte cette lecture : on conclut à des groupes carboxyle.

COMPRENDRE
Un spectre infrarouge identifie des liaisons, pas une molécule : une autre espèce portant les mêmes groupes donnerait des bandes voisines. Il valide le protocole sans constituer une preuve absolue.

3.1 Expliquer pourquoi le coefficient stœchiométrique vaut 3 pour les ions hydroxyde dans l'équation support du titrage.

L'acide citrique est un triacide : chaque molécule cède trois ions $\mathrm{H^+}$, un par groupe carboxyle. Un ion hydroxyde $\mathrm{HO^-}$ ne capte qu'un seul ion $\mathrm{H^+}$.

Il faut donc **3** ions $\mathrm{HO^-}$ pour transformer une molécule $\mathrm{C_6H_8O_7}$ en ion citrate $\mathrm{C_6H_5O_7^{3-}}$.

COMPRENDRE
La courbe ne montre qu'un seul saut de pH : les trois $\mathrm{p}K_A$ sont trop proches pour que les acidités soient titrées séparément.

3.2 En expliquant la démarche, déterminer la valeur V_E du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Données utiles courbe de titrage et courbe dérivée du pH par rapport au volume

À l'équivalence, le pH varie le plus brutalement : le volume V_E est l'abscisse du maximum (pic) de la courbe dérivée $\frac{\mathrm{d\,pH}}{\mathrm{d}V}$.

Le pic se situe entre 16 et 17 mL, un peu avant le milieu de l'intervalle.

$V_E = 16{,}4\ \mathrm{mL}$

MÉTHODE
Sans courbe dérivée, on utilise la méthode des tangentes parallèles : deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis la parallèle équidistante, qui coupe la courbe au point d'équivalence.

3.3 Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour réaliser ce titrage ? Préciser comment serait repéré le volume versé à l'équivalence.

Données utiles $V_E = 16{,}4$ mL (3.2) ; rouge de crésol : jaune, rouge, virage de 7,2 à 8,8

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Sur la courbe, pour $V_E = 16{,}4$ mL, on lit $\mathrm{pH}_E \approx 8{,}5$, valeur comprise entre 7,2 et 8,8.

Quelques gouttes de rouge de crésol sont ajoutées dans le bécher avant le titrage. La solution, acide, est d'abord jaune.

Rouge de crésol ; l'équivalence est repérée par le passage du jaune au rouge, persistant, à la goutte près.

PIÈGE
Le bleu de bromothymol (6,0 à 7,6) virerait trop tôt : la courbe monte lentement jusqu'à pH 7, le changement de teinte s'étalerait sur plusieurs millilitres avant l'équivalence.

3.4 Montrer que le détartrant n'est pas de l'acide citrique monohydraté, déterminer le pourcentage massique d'acide citrique anhydre du détartrant et conclure sur sa pureté.

Données utiles $m_{\text{pesée}} = 0{,}053$ g ; $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 16{,}4$ mL (3.2) ; $M_{\text{anhydre}} = 192$ g · mol^{-1} ; $M_{\text{monohydraté}} = 210$ g · mol^{-1}

Quantité d'acide titrée. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{acide}} = \dfrac{n_{\text{HO}^-}}{3} = \dfrac{C\,V_E}{3}$

$$n_{\text{acide}} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 16{,}4 \times 10^{-3}}{3} = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Hypothèse monohydraté. $m = n_{\text{acide}} \times M = \dfrac{C\,V_E}{3} \times 210 = 0{,}057$ g. Cette masse dépasse la masse de poudre pesée, $0{,}053$ g : c'est impossible, le détartrant n'est pas de l'acide citrique monohydraté.

Hypothèse anhydre. $m = \dfrac{C\,V_E}{3} \times 192 = 0{,}052$ g, valeur inférieure à $0{,}053$ g : cette forme convient.

Pourcentage massique. $w = \dfrac{m}{m_{\text{pesée}}} \times 100 = \dfrac{0{,}0525}{0{,}053} \times 100 = 99\ \%$ (avec la masse non arrondie, $0{,}0525$ g)

Le détartrant contient de l'acide citrique **anhydre**, à environ **99 %** en masse : il est pratiquement pur.

PIÈGE
Oublier le facteur 3 donne une masse de 0,16 g, trois fois la masse pesée : un résultat supérieur à la pesée doit alerter. Convertir aussi V_E en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C et la masse pesée. La balance affiche au milligramme : $0{,}053$ g est connu à 2 % près, donc 99 % ne se distingue pas de 100 %.

MÉTHODE
Raisonnement par l'absurde : pour chaque forme, calculer la masse que le titrage imposerait, puis la comparer à la pesée. Une masse d'espèce supérieure à la masse de l'échantillon élimine l'hypothèse.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{5.0 \times 10^{-2} \times 16.4 \times 10^{-3}}{3} \approx 2.733333 \times 10^{-4}$

$\dfrac{5.0 \times 10^{-2} \times 16.4 \times 10^{-3}}{3} \times 210 \approx 0.0574$

$\dfrac{5.0 \times 10^{-2} \times 16.4 \times 10^{-3}}{3} \times 192 \approx 0.05248$

$\dfrac{0.0525}{0.053} \times 100 \approx 99.0566$