

CLASSE : Terminale

VOIE : Générale

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 1h45

EXERCICE 1 : commun à tous les candidats (10 points)

ENSEIGNEMENT : physique-chimie

CALCULATRICE AUTORISÉE : Oui sans mémoire, « type collège »

EXERCICE 1 commun à tous les candidats Le sel d'oseille (10 points)

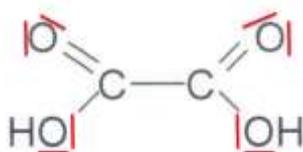
1.1.

Un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ .

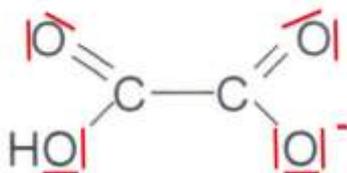
L'acide oxalique est un diacide car il est capable de céder deux protons H^+ .

1.2.

Formule de Lewis de l'acide oxalique



Formule de Lewis de l'une des formes acido-basiques de l'acide oxalique



Chaque atome d'hydrogène de la molécule fait parti d'un groupe carboxyle. Ils ont tous un caractère acide.

1.3.

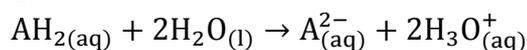
Acide oxalique $C_2H_2O_4$

Couples :

- $C_2H_2O_4 / C_2HO_4^-$
- $C_2HO_4^- / C_2O_4^{2-}$

$C_2HO_4^-$ est la base du 1^{er} couple et l'acide du 2nd : c'est une espèce amphotère.

1.4.



1.5.

L'acide oxalique est un diacide fort, la réaction avec l'eau est totale.

$$\frac{n_{H_3O^+}^f}{2} = \frac{n_{AH_2}^i}{1}$$

$$\frac{[H_3O^+] \times V}{2} = C_0 \times V$$

$$[H_3O^+] = 2C_0$$

$$[H_3O^+] = 2 \times 5,00 \cdot 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

1.6.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{1,0}\right)$$

$$\text{pH} = 1,0$$

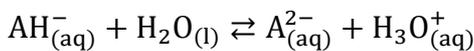
Cette valeur du pH a été trouvée en supposant que l'acide oxalique est un diacide fort.

Or $\text{pH}_{\text{exp}} = 1,47$.

La mesure du pH expérimentale est différente de celle calculé en supposant que l'acide oxalique est un diacide fort.

L'hypothèse que l'acide oxalique est un diacide fort n'est pas valide.

2.1.



2.2.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}\right)$$

Lorsque

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-]$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = 1$$

$$\log\left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}\right) = 0$$

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

On lit donc $\text{pKa} = \text{pH}$ lorsque les courbes se croisent (autant d'acide que de base)

$$\text{pKa} = 4,3$$

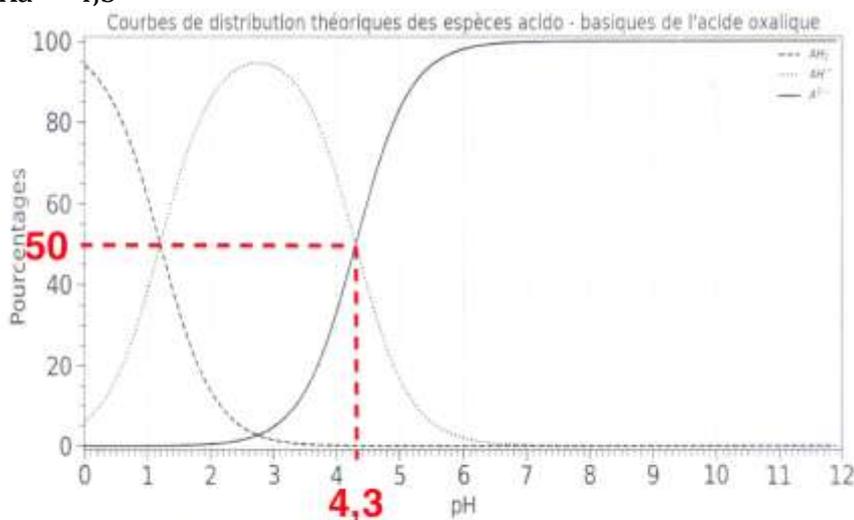


Figure 1 : Diagramme théorique de distribution des différentes espèces acido-basiques de l'acide oxalique

2.3.

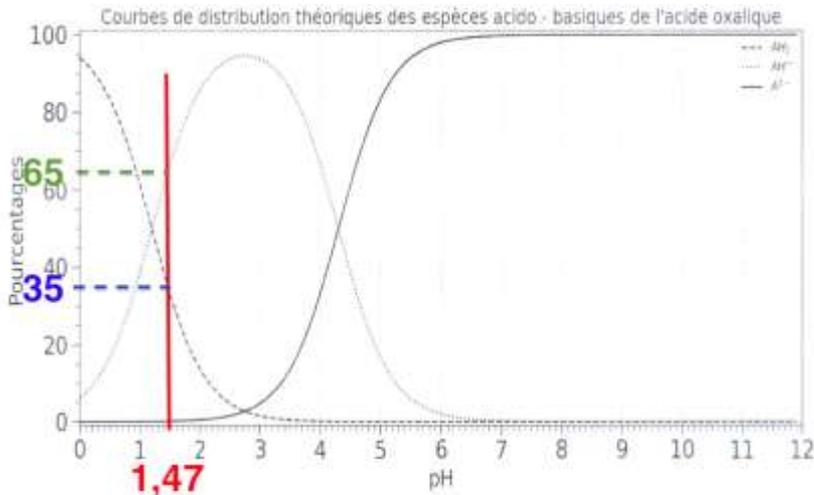
Pour $\text{pH}_{\text{exp}} = 1,47$

Graphiquement :

H_2A : 35%

HA^- : 65%

A^{2-} : 0%



Il n'y a pas de A^{2-} , ainsi l'acide H_2A ne donne qu'un seul proton pour se transformer en HA^- , on peut donc émettre l'hypothèse que l'acide oxalique se comporte comme un monoacide.

2.4.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

2.5.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{HA}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_2\text{A}]_{\text{eq}} = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{(C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0}$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{(C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{(C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0} = K_{a_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 = K_{a_1} \times (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \times c^0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 = K_{a_1} \times C_0 \times c^0 - K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times c^0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 - K_{a_1} \times C_0 \times c^0 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times c^0 = 0$$

Or

$$c^0 = 1,0$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 - K_{a_1} \times C_0 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0$$

$$\text{Posons } h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$h^2 - K_{a_1} \times C_0 + K_{a_1} h = 0$$

On trouve :

$$h^2 + K_{a_1} h - K_{a_1} \times C_0 = 0$$

2.6.

$$K_{a_1} = 10^{**} \cdot pK_{a_1}$$

2.7.

Avec l'hypothèse que l'acide oxalique se comporte comme un monoacide, on obtient :

$$pH_{\text{théorique}} = 1,48$$

Or

$$pH_{\text{exp}} = 1,47$$

Donc

$$pH_{\text{théorique}} = pH_{\text{exp}}$$

L'acide oxalique se comporte bien comme un monoacide.

3.

3.1.

$$c_m = \frac{m}{V}$$

$$c_m = \frac{0,27}{100,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$c_m = 2,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u(c_m) = c_m \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$u(c_m) = 2,7 \times \sqrt{\left(\frac{0,01}{0,27}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{100,0}\right)^2}$$

$$u(c_m) = 0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_m = 2,7 \pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

3.2.

C'est un diacide, il libère 2 protons H^+ , ainsi 2 HO^- réagissent.

3.3.

Pour qu'une réaction soit utilisée lors d'un titrage direct, il faut que la réaction soit totale.

3.4.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques.

$$\frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}^{\text{i}}}{1}$$
$$\frac{n_{\text{titrante}}}{2} = \frac{n_{\text{titrée}}}{1}$$

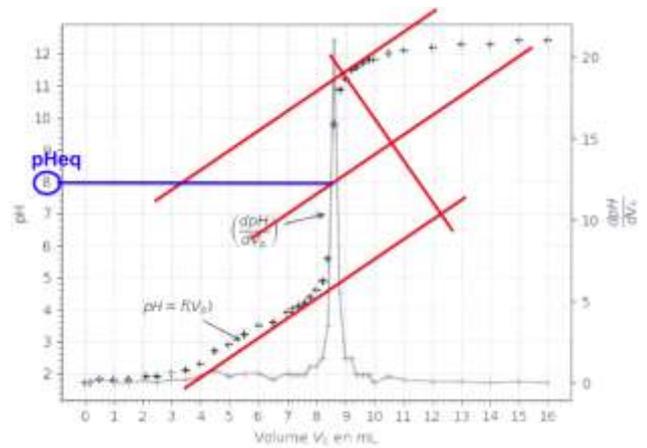
3.5.

Trouvons pH_{eq} à l'aide de la méthode des tangentes parallèles.

$$pH_{eq} = 8$$

Pour choisir un indicateur coloré, il faut que le pH_{eq} soit dans sa zone de virage.

Le rouge de crésol est un indicateur coloré convenable.
Changement de couleur : du jaune au rouge.



➤ 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
Phénolphthaléine	incolore	rose	8,2 - 10
Hélianthine	rouge	jaune	3,1- 4,4

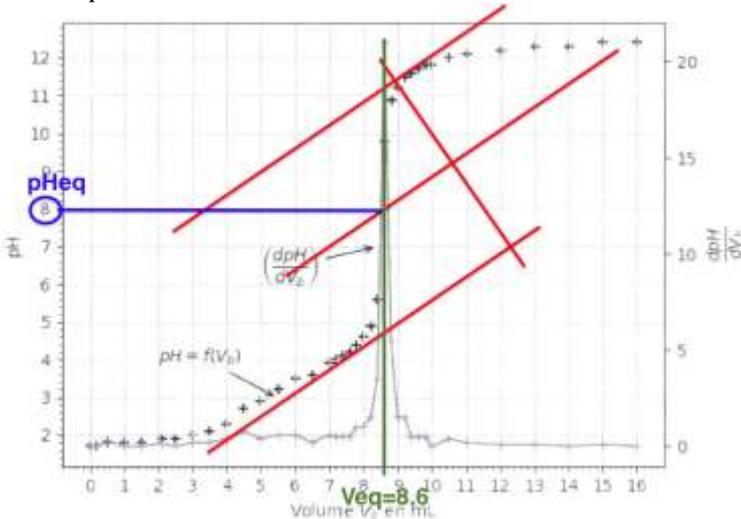
3.6.

$$\frac{n_{C_2H_2O_4}^i}{1} = \frac{n_{HO^-}^{eq}}{2}$$

$$C \times V = \frac{[HO^-] \times V_{eq}}{2}$$

$$C = \frac{[HO^-] \times V_{eq}}{2 \times V}$$

Avec $V_{eq} = 8,6$ mL (méthode des tangentes parallèles ou lecture graphique au pic de la dérivée)



$$C = \frac{0,10 \times 8,6}{2 \times 20,0}$$

$$C = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les masses molaires de l'acide oxalique pur et dihydraté sont différentes. Calculons la masse molaire :

$$c_m = C \times M$$

$$M = \frac{c_m}{C}$$

$$M = \frac{2,7}{2,2 \cdot 10^{-2}}$$

$$M = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette masse molaire correspond à celle de l'acide oxalique dihydraté.