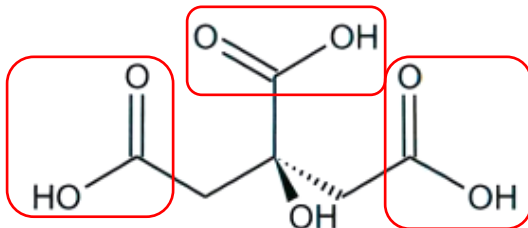


EXERCICE I – L'ACIDE CITRIQUE AU QUOTIDIEN (9 points)

1. Étude des propriétés acido-basiques de l'acide citrique

1.1. Selon Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ . L'acide citrique est qualifié de « triacide » car il peut céder 3 protons H^+ vu qu'il possède 3 groupes carboxyle (fonction acide carboxylique)



1.2. Vu que l'acide citrique est un triacide, notons le AH_3 pour alléger l'écriture.

Ainsi, AH_3 peut céder un proton et se transformer en AH_2^- ;

De même, AH_2^- peut céder un proton et se transformer en AH^{2-} ;

Enfin, AH^{2-} peut céder un proton et se transformer en A^{3-} .

En milieu très acide, c'est la forme qui n'a cédé aucun des protons des groupes carboxyle qui prédomine : AH_3 (représentation d).

En milieu très basique, c'est la forme dont tous les groupes carboxyle ont cédé leur proton qui prédomine : A^{3-} (représentation b).

1.3. En suivant le raisonnement de la question précédente, la courbe (1) correspond à AH_3 (forme d) qui se transforme en AH_2^- quand le pH augmente donc la courbe (2) correspond à AH_2^- (forme a).

Si le pH augmente encore AH_2^- se transforme en AH^{2-} donc la courbe (3) correspond à AH^{2-} (forme c).

Enfin, en milieu très basique, c'est A^{3-} qui prédomine donc la courbe (4) correspond à A^{3-} (forme b).

1.4. Par lecture graphique, pour un pH de 2,5, les espèces prédominantes sont AH_3 (forme d - courbe 1) à 80 % et AH_2^- (forme a - courbe 2) à 20 %.



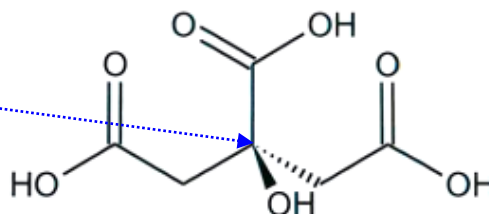
1.5. Pour un $pH = 3,2$, les courbes (1) et (2) se croisent : AH_3 et AH_2^- sont présentes à 50 % donc dans leurs concentrations sont identiques.

D'après la relation $pH = pK_A(acide / base) + \log \frac{[base]}{[acide]}$, ici $\frac{[base]}{[acide]} = 1$

donc $pH = pK_A(AH_3 / AH_2^-) + \log 1 = pK_A(AH_3 / AH_2^-)$: on peut en déduire que le pK_A du couple AH_3 / AH_2^- vaut 3,2.

1.5. L'acide citrique ne possède pas d'atome de carbone asymétrique, en effet il ne possède aucun atome de carbone lié à 4 substituants différents.

Rq : la représentation de Cram pour le carbone central est un piège ...



2. Extraction de l'acide citrique d'un citron

2.1. La formule brute de l'ion citrate est $C_6H_5O_7^{3-}$.

Astuce pour gagner du temps : on pouvait prendre la formule brute de l'acide citrique donnée à la partie 3 et enlever 3 H^+ .

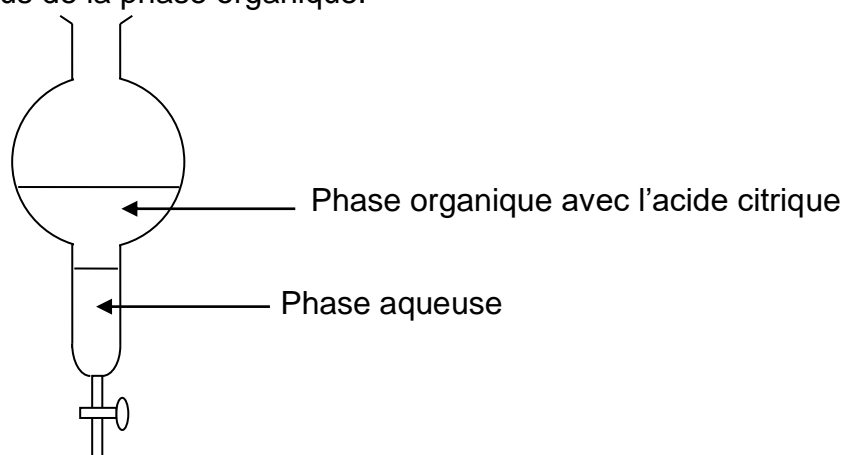
Un précipité est un solide neutre électriquement.

L'ion calcium a pour formule Ca^{2+} , il faut donc 3 ions Ca^{2+} pour 2 ions $C_6H_5O_7^{3-}$ pour respecter l'électroneutralité du précipité : sa formule brute est donc $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ (s)

2.2. Au cours de l'étape 5, le pH devient voisin de 1 ainsi l'ion citrate A^{3-} se transforme en acide citrique AH_3 .

L'acide citrique ne possède plus de charges électriques négatives, dès lors les cations calcium ne subissent plus d'attraction électrique de sa part. Le solide ionique disparaît.

2.3. La densité de l'eau ($d_{eau} = 1$) est supérieure à celle de l'éthanoate d'éthyle ($d_E = 0,92$) : la phase aqueuse se situe en-dessous de la phase organique.



Remarque :

L'acide citrique est dissous dans l'éthanoate d'éthyle, en effet le sujet indique dans l'étape 7 que l'acide citrique est isolé en évaporant le solvant organique.

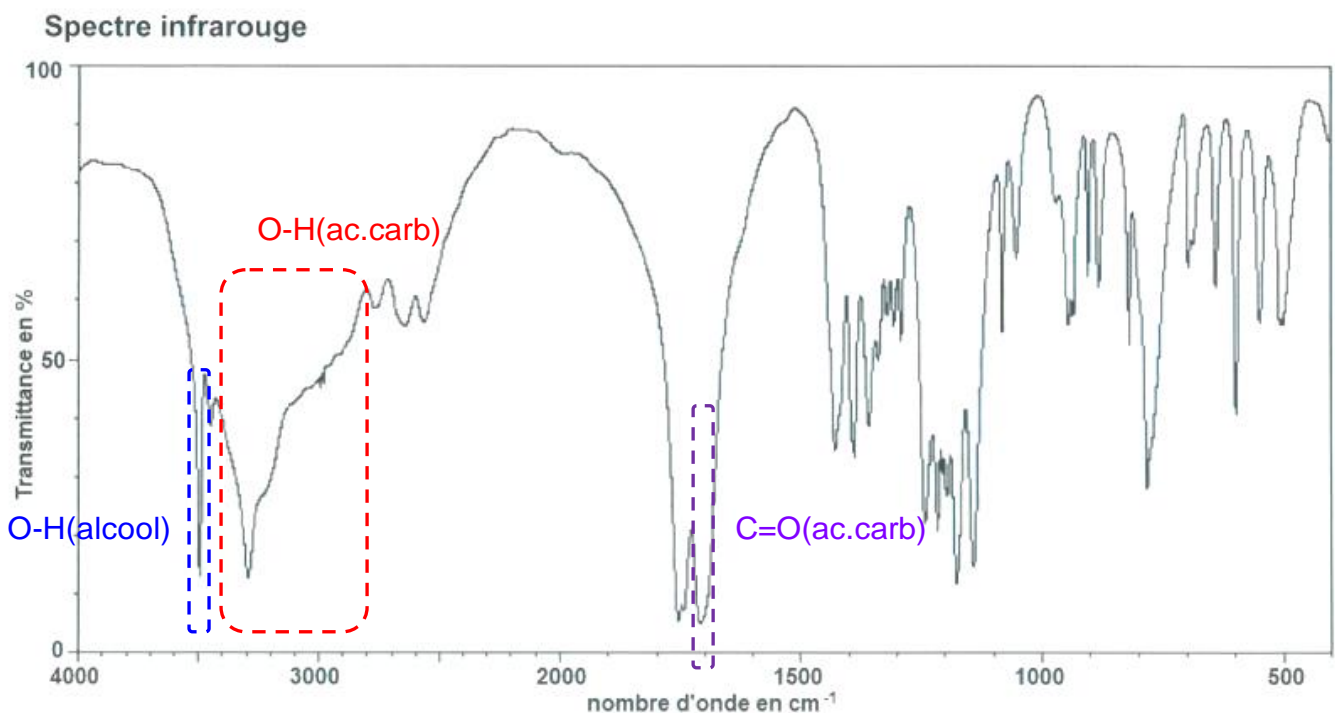
2.4. Dans le spectre IR de la molécule d'acide citrique, on s'attend à trouver :

- La bande d'absorption des liaisons C=O (ac.carboxylique) entre 1700 et 1725 cm^{-1} ;
- La bande d'absorption large des liaisons O-H (ac.carboxylique) entre 2500 et 3200 cm^{-1} ;
- La bande d'absorption de la liaison O-H (alcool) entre 3200 et 3400 cm^{-1} .

Le spectre donné est cohérent avec la formule de l'acide citrique bien que la bande d'absorption de la liaison O-H (alcool) soit située à 3500 cm^{-1} .

Rq 1 : en toute rigueur, ce spectre ne confirme pas qu'il s'agit d'acide citrique mais juste que l'espèce étudiée possède les mêmes liaisons que l'acide citrique.

Rq 2 : après vérification sur des sites fiables, il s'agit bien du spectre IR de l'acide citrique. Néanmoins un candidat aurait pu dire que ce n'est pas le cas vu qu'on trouve en plus la liaison C=O (aldéhyde) entre 1720 et 1740 cm^{-1} et qu'on ne devrait pas la trouver pour l'acide citrique (l'explication se faisant dans le supérieur).



3. Analyse d'un détartrant à l'acide citrique

3.1. Le coefficient 3 provient du fait que l'acide citrique est un triacide et donc qu'il faut 3 fois plus de HO^- (monobase).

3.2. Il s'agit du titrage pH-métrique : le volume versé à l'équivalence peut se déterminer par la méthode des tangentes parallèles ou la méthode de la dérivée.

À l'équivalence, il se produit un saut de pH alors V_E correspond à l'extremum de la courbe de la dérivée : $V_E = 16,4 \text{ mL}$.

3.3. Un indicateur coloré convient pour un titrage acido-basique si le pH à l'équivalence est inclus dans la zone de virage de l'indicateur.

Ici $\text{pH}_E \approx 8,3$ (*une détermination précise n'est pas nécessaire*)

Le rouge de crésol (7,2 - 8,8) convient et on observera un passage rapide de la teinte acide (jaune) à la teinte basique (rouge) lors de l'équivalence (avec éventuellement une teinte orange observée pour un titrage précis à la goutte près)

3.4. Montrons que le détartrant ne peut pas être de l'acide citrique monohydraté :
Déterminons la masse d'acide titré.

À l'équivalence, $n_{\text{acide citrique}} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ versée}}}{3}$

$$\frac{m}{M} = \frac{C.V_E}{3} \text{ ainsi } m = \frac{C.V_E.M}{3}$$

S'il s'agit de l'acide monohydraté,

$$m = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3} \times 210}{3}$$

$$m = 5,74 \times 10^{-2} \text{ g}$$

S'il s'agit de l'acide anhydre :

$$m = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 16,4 \times 10^{-3} \times 192}{3}$$

$$m = 5,248 \times 10^{-2} \text{ g}$$

La pesée indiquait $m = 0,053 \text{ g}$, ainsi l'hypothèse de l'acide monohydraté est fautive car elle conduit à une masse supérieure à celle pesée.

On détermine le pourcentage massique d'acide citrique anhydre :

$$\text{Il vaut } \frac{0,05248}{0,053} \times 100 = 99.$$

Conclusion sur la pureté :

Il est probable que l'acide citrique anhydre soit pur.

Si l'on ne trouve pas 100%, cela peut être dû à une légère erreur sur la détermination du volume équivalent.

La pesée peut également être une source de ce décalage.