

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

1.1. Au sens de Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de libérer un ion hydrogène  $H^+$ . L'acide oxalique est peut libérer deux ions hydrogène  $H^+$  : il s'agit donc d'un diacide au sens de Brønsted.

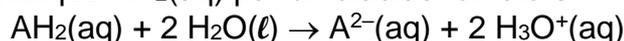
1.2. Schémas de Lewis de l'acide oxalique et de sa base conjuguée :



L'électronégativité de l'atome d'oxygène O (3,44) est nettement supérieure à celle de l'atome d'hydrogène H (2,20) : la liaison O – H est polarisée. Dans la liaison O–H, l'atome d'oxygène porte une charge partielle négative et l'atome d'hydrogène porte une charge partielle positive. Lors de la rupture de la liaison O–H, le doublet liant reste sur l'atome d'oxygène qui porte alors une charge entière négative et un ion hydrogène  $H^+$  est libéré justifiant ainsi le caractère acide.

1.3. Les deux couples de l'acide oxalique sont :  $H_2C_2O_4 / HC_2O_4^-$  et  $HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$ . L'espèce  $HC_2O_4^-$  est la base du premier couple et l'acide du second : il s'agit d'une espèce amphotère.

1.4. Si on modélise l'acide oxalique  $AH_2(aq)$  par un diacide fort alors :



1.5. L'eau est en excès car il s'agit du solvant. En supposant la transformation totale, l'acide oxalique est le réactif limitant ; il est totalement consommé soit :

$$C_0 \cdot V_{sol} - x_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = C_0 \cdot V_{sol}$$

La quantité maximale d'ions  $H_3O^+$  formée est :  $n_{max}(H_3O^+) = 2x_{max} = 2C_0 \cdot V_{sol}$ .

La concentration maximale en ions  $H_3O^+$  est alors :  $[H_3O^+]_{max} = \frac{n_{max}(H_3O^+)}{V_{sol}} = 2C_0$

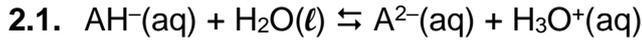
$$[H_3O^+]_{max} = 2 \times 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.6. On a :  $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$

soit 
$$pH = -\log\left(\frac{1,00 \times 10^{-1}}{1}\right) = 1,00.$$

Le pH de la solution d'acide oxalique est  $pH_{exp} = 1,47$ . La solution est moins acide que prévue, elle contient moins d'ions oxonium que prévu. L'acide oxalique n'est donc pas un diacide fort.

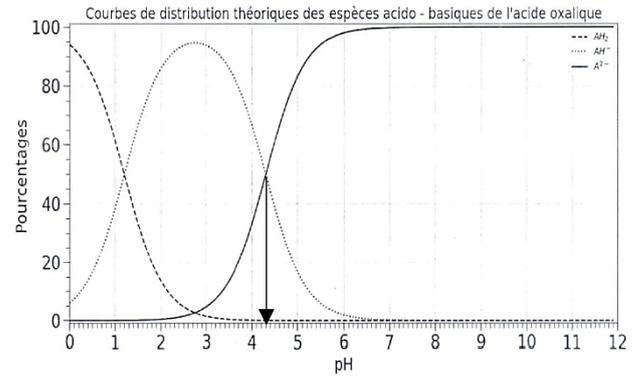
## 2. Deuxième hypothèse : l'acide oxalique se comporte comme un monoacide faible en solution.



2.2. On a  $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \left( \frac{[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}^-]_{\text{éq}}} \right)$ .

Lorsque les courbes  $\text{AH}^-$  et  $\text{A}^{2-}$  se croisent  $[\text{AH}^-]_{\text{éq}} = [\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}$ . L'abscisse du point d'intersection donne la valeur de  $\text{pK}_{A2}$ .

Graphiquement :  $\text{pK}_{A2} = 4,3$ .



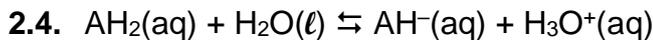
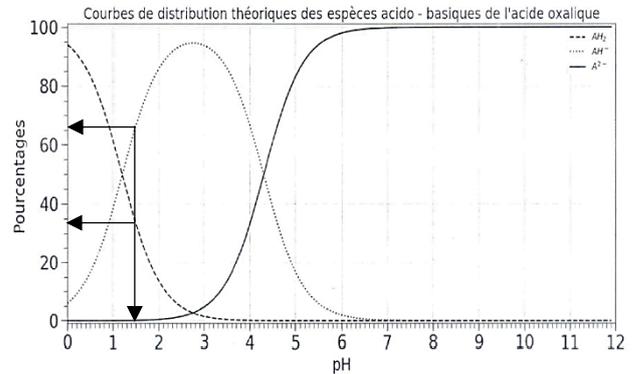
2.3. Pour  $\text{pH}_{\text{exp}} = 1,47 \approx 1,5$  on lit :

$\%(\text{AH}_2) \approx 33 \%$

$\%(\text{AH}^-) \approx 66 \%$

$\%(\text{A}^{2-}) \approx 0 \%$ .

Comme  $\%(\text{A}^{2-}) \approx 0 \%$ , l'acide oxalique se comporte comme un monoacide.



$$K_{a1} = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\left( \frac{[\text{AH}^-]_{\text{éq}}}{c^0} \right)^1 \times \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0} \right)^1}{\left( \frac{[\text{AH}_2]_{\text{éq}}}{c^0} \right)^1} = \frac{[\text{AH}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2]_{\text{éq}} \times c^0}$$

2.5. On pose  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ .

Le tableau d'avancement de la réaction est :

	$\text{AH}_2(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{AH}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
État initial	$C_0 \cdot V_{\text{sol}}$		excès		0		0
État final	$C_0 \cdot V_{\text{sol}} - x_f$		excès		$x_f$		$x_f$

On a :  $n_f(\text{AH}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f$  donc  $\frac{x_f}{V_{\text{sol}}} = [\text{AH}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = h$  ;

Et  $n_f(\text{AH}_2) = \frac{C_0 \cdot V_{\text{sol}} - x_f}{V_{\text{sol}}} = C_0 - \frac{x_f}{V_{\text{sol}}} = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = C_0 - h$ .

En reportant dans l'expression de  $K_{a1}$  :

$K_{a1} = Q_{r,\text{éq}} = \frac{h^2}{(C_0 - h) \times 1}$  soit  $h^2 = K_{a1} \cdot C_0 - K_{a1} \cdot h$  finalement :  $h^2 + K_{a1} \cdot h - K_{a1} \cdot C_0 = 0$ .

2.6. On a :  $K_{a1} = 10^{-\text{pK}_{a1}}$  donc la ligne de code 4 est :  $K_{a1} = 10^{**}(-\text{pK}_{a1})$ .

Remarque : \*\* en langage python signifie exposant.

2.7. Le  $\text{pH}$  donné par le code python est  $\text{pH} = 1,48$ . On retrouve la valeur expérimentale  $\text{pH}_{\text{exp}} = 1,47$ .

L'acide oxalique se comporte bien comme un acide faible.

### 3. Formulation de l'acide oxalique

3.1. Concentration en masse :  $C_m = \frac{m}{V}$  soit  $C_m = \frac{0,27}{100,0 \times 10^{-3}} = 2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

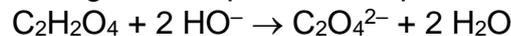
$$\text{Incertitude-type } u(C_m) = C_m \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

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

Finalement :  $C_m = (2,7 \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

```
0.27/100.0E-3
2.7*(sqrt((0.01/0.27)^2+(0.1/100)^2))
.1000364434
```

3.2. Le nombre stoechiométrique 2 devant l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  permet la conservation des éléments chimiques et de la charge électrique dans l'équation de la réaction :



Par ailleurs, l'acide oxalique est un diacide, deux moles d'ions  $\text{HO}^-$  sont nécessaires pour capter deux moles d'ions  $\text{H}^+$  cédés par ses deux groupes  $\text{COOH}$ .

3.3. La transformation doit être totale et rapide.

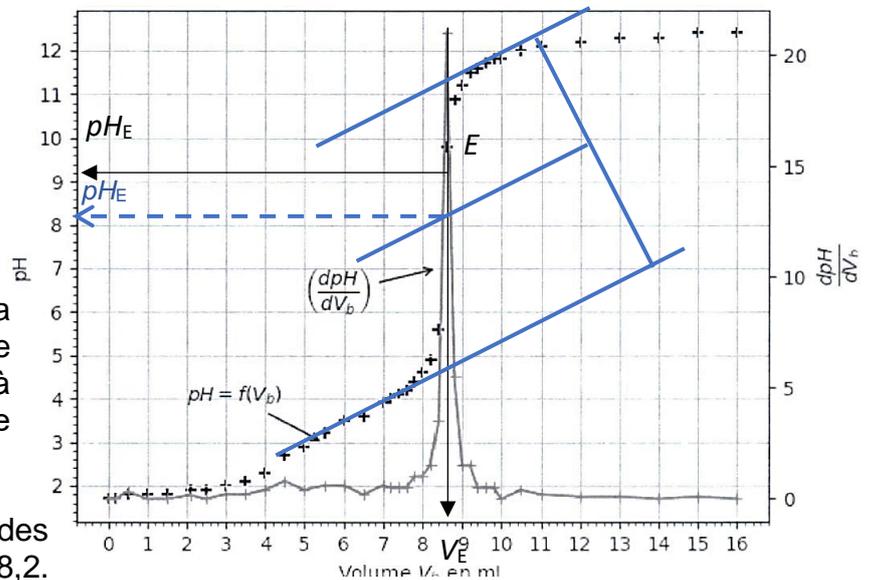
3.4. À l'équivalence, on réalise un mélange stoechiométrique des réactifs titrant et titré. Le réactif titrant est ici  $\text{HO}^-$  et le réactif titré est  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  donc à l'équivalence :  $\frac{n_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{2}$

3.5. L'indicateur coloré qui convient pour le titrage est celui dont la zone de virage contient le  $\text{pH}$  à l'équivalence.

Pour repérer le point équivalent E du titrage, on trace une droite verticale qui passe par le maximum de la courbe dérivée. Cette droite coupe la courbe au point équivalent E. Graphiquement, on lit :  $\text{pH}_E = 9,2$ .

Seule la zone de virage de la phénolphthaléine [8,2 – 10] convient. Le changement de couleur observé à l'équivalence est le passage de l'incolore au rose à la goutte près.

On peut aussi utiliser la méthode des tangentes, graphiquement on lit  $\text{pH} = 8,2$ .



3.6. À l'équivalence du titrage :  $\frac{n_0(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{2}$  soit  $\frac{C_0 \cdot V}{1} = \frac{[\text{HO}^-] \cdot V_E}{2}$

$$C_0 = \frac{[\text{HO}^-] \cdot V_E}{2 \cdot V} \text{ avec } V_E = 8,6 \text{ mL}$$

$$C_0 = \frac{0,10 \times 8,6}{2 \times 20,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (valeur exacte stockée en mémoire)}$$

```
0.1*8.6/(2*20.0)
.0215
```

La concentration en masse est alors :  $C_{m0} = C_0 \cdot M$

Pour l'acide oxalique pur :  $C_{m0} = 2,15 \times 10^{-2} \times 90,0 = 1,94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \approx 1,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

Pour l'acide oxalique dihydraté :  $C_{m0} = 2,15 \times 10^{-2} \times 126 = 2,71 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \approx 2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On retrouve la concentration en masse de la question 3.1. Le solide initial est donc dihydraté.

```
2.15E-2*90.0
1.935
2.15E-2*126
2.709
```