



Feuilles d'oseille

Problème

Etude de l'acide oxalique

L'ensemble des données utiles sont regroupées en fin de problème. Les différentes parties sont largement indépendantes. La calculatrice est autorisée.

L'acide oxalique (du grec « *oxalis* », oseille ; l'oseille est une plante riche en ions oxalate $C_2O_4^{2-}$) a pour structure $HOOC - COOH$.

- 1) Quel nom proposer pour l'acide oxalique avec les règles usuelles de nomenclature ?
- 2) Tracer le diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide oxalique en solution en fonction du pH .
- 3) Indiquer la structure de Lewis de l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$ (dibase conjuguée de l'acide oxalique). Comparer la longueur des différentes liaisons carbone-oxygène.
- 4) L'ion oxalate est un ligand bidenté. Par exemple trois ligands oxalate peuvent former un complexe avec l'ion Fe^{3+} . Expliquer le terme « bidenté », écrire l'équation de la réaction de formation du complexe et proposer une représentation en trois dimensions de celui-ci.

Partie A - Électrosynthèse d'ions oxalate à partir du dioxyde de carbone

Aucune connaissance sur les électrosynthèses en milieu non aqueux n'est nécessaire pour traiter cette partie.

A.1) Nombres d'oxydation du carbone

- 5) Rappeler la structure électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental. Indiquer le nombre d'électrons célibataires (justifier). Quelles valeurs extrêmes peut prendre le nombre d'oxydation du carbone dans un composé ?
- 6) Indiquer le nombre d'oxydation des atomes de carbone dans l'ion méthanoate HCOO^- , base conjuguée de l'acide méthanoïque et dans l'ion oxalate.
- 7) Proposer et représenter une molécule dans laquelle le nombre d'oxydation du carbone est maximal puis une molécule dans laquelle il sera minimal.

A.2) Électrosynthèse d'un sel d'oxalate à partir de dioxyde de carbone

Au cours d'une électrolyse, on impose à l'aide d'un générateur de tension une différence de potentiel entre les deux électrodes d'une cellule de manière à effectuer une réaction d'oxydoréduction (principe inverse d'une pile).

On souhaite dans cette partie préparer une solution d'oxalate de zinc ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Zn^{2+}).

Dans le procédé étudié ici, à la cathode un électron est transféré par molécule de CO_2 en solution et conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel CO_2^- .

- 8) Proposer des formules de Lewis acceptables et une géométrie pour l'espèce CO_2^- . Montrer que certaines de ces formules permettent d'expliquer très facilement la formation rapide d'ions oxalate dans la solution.

L'intermédiaire réactionnel CO_2^- réagit facilement avec l'eau ou tout composé protique, diminuant grandement le rendement d'obtention de l'oxalate. Une des électrosynthèses de l'oxalate de zinc ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Zn^{2+}) a ainsi été proposée en milieu non aqueux en utilisant une électrode en zinc (métal) et une électrode en acier.

Le bain d'électrolyse est constitué de dioxyde de carbone et de perchlorate de tétrabutylammonium dissous dans le *DMF*. Le perchlorate de tétrabutylammonium ne subit aucune transformation dans le milieu considéré au cours de l'électrolyse (*DMF* : diméthylformamide, solvant polaire aprotique ; ion perchlorate : ClO_4^-).

- 9) Proposer un schéma de la cellule d'électrolyse. Identifier l'anode et la cathode et écrire les équations des réactions électrochimiques modélisant les transformations qui ont lieu à chaque électrode, ainsi que le bilan global de l'électrolyse.
- 10) Quel est ici le rôle du perchlorate de tétrabutylammonium ?
- 11) Proposer un schéma de Lewis pour l'ion perchlorate ClO_4^- . Préciser sa géométrie.

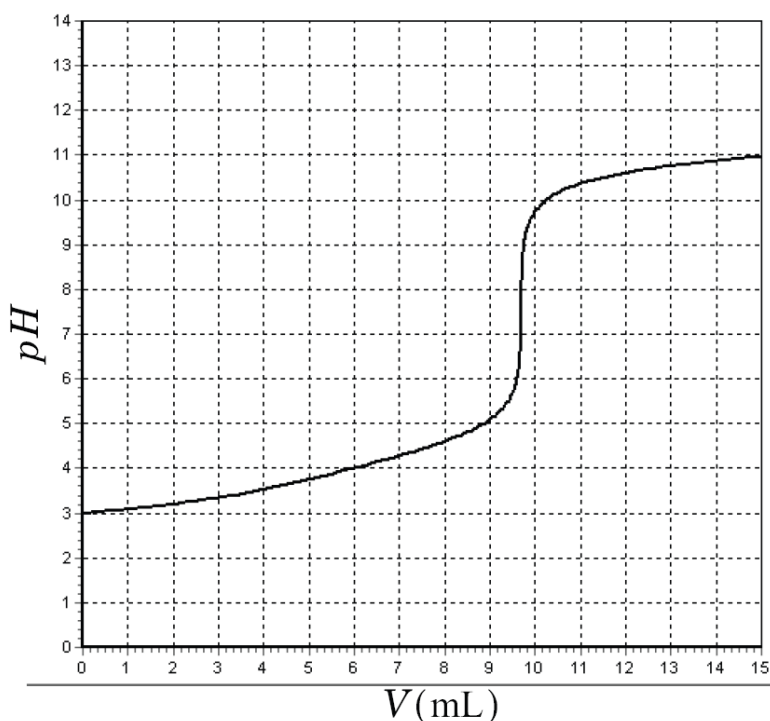
Partie B - Solutions aqueuses d'acide oxalique

L'acide oxalique est un diacide.

B.1) Titrage d'une solution aqueuse d'acide oxalique par une solution aqueuse de soude

Dans un bécher de 250 mL, on introduit $V_A = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (A) d'acide oxalique (de concentration molaire C_A inconnue), puis 90 mL d'eau distillée afin d'immerger les électrodes. On procède au titrage par une solution aqueuse de soude à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume de soude versée.

Figure 1 : courbe $pH = f(V)$
pour le titrage de l'acide oxalique



La figure 1 donne l'allure de la courbe $pH = f(V)$ obtenue. Le saut de pH est repéré pour un volume versé $V = 9,7$ mL.

- 12) Quelles électrodes doit-on choisir pour effectuer ce suivi pH -métrique ?
- 13) Expliquer l'allure de la courbe de titrage (1 saut de pH).
- 14) Déterminer la valeur de la concentration molaire C_A de la solution (A) d'acide oxalique.
- 15) Vérifier par le calcul la valeur du pH initial. Énoncer clairement les hypothèses de calcul et montrer qu'elles sont justifiées.
- 16) Tracer l'allure des évolutions des quantités de matière des différents solutés dans le bécher au cours du titrage.

B.2) Titrage d'une solution aqueuse d'acide oxalique par une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium

On titre $V_A = 10,0$ mL de la solution aqueuse (A) d'acide oxalique (de concentration C_A trouvée à la question 13 par une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium à $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- 17) Donner la configuration électronique du manganèse à l'état fondamental et expliquer pourquoi le nombre d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate MnO_4^- (à préciser) est « attendu ».
- 18) Ecrire la loi de Nernst associé à chaque couple impliqué dans le titrage.
- 19) Écrire l'équation de la réaction support du titrage avec les plus petits nombres stœchiométriques entiers, et donner la valeur de la constante de réaction associée à 25°C . Conclure.
- 20) Comment l'expérimentateur peut-il repérer l'équivalence lors de ce titrage ?
- 21) Donner l'expression littérale puis la valeur numérique du volume attendu à l'équivalence lors du titrage des 10,0 mL de la solution (A).
- 22) Quelles électrodes proposeriez-vous pour suivre ce titrage ?
- 23) Lorsque l'on fait le titrage, pour les premiers millilitres versés de solution de permanganate de potassium, on constate que le milieu réactionnel garde une coloration violette, qui disparaît seulement après quelques instants. En revanche, si la solution d'acide oxalique a été chauffée au préalable ou si l'on ajouté avant le titrage quelques gouttes d'une solution de nitrate de manganèse (Mn^{2+} , $2 NO_3^-$) dans le bécher, la décoloration est immédiate, dès les premières gouttes versées. Proposer une explication pour toutes ces observations expérimentales.

- Fin de l'énoncé -

Données :

élément	H	C	N	O	Mg	Cl	Mn	Zn
numéro atomique Z	1	6	7	8	12	17	25	30
électronégativité (échelle de Pauling)	2,20	2,55	3,04	3,44	1,31	3,16	1,55	1,65

- Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge électrique élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- On note T la température en Kelvin, $0,00^\circ\text{C}$ correspond à $273,15 \text{ K}$.
- À 25°C :

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14,0$

pK_a : Acide oxalique $pK_{a1} = 1,2$ et $pK_{a2} = 4,2$

Potentiel standard :

$$E^\circ(MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(CO_2(g)/H_2C_2O_4(aq)) = -0,49 \text{ V}$$

$$(RT \ln 10) / F = 0,059 \text{ V}$$