

## Corrigé exercice 11

### DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CITRIQUE

1) Dans chaque couple, le donneur de  $H^+$  (l'acide), prédomine là où la concentration de  $H^+$  dans le milieu est la plus forte, c'est-à-dire aux bas pH. On déduit :

$$\boxed{1 : H_3A ; 2 : H_2A^- ; 3 : HA^{2-} ; 4 : A^{3-}}$$

2) Pour un couple A/B :  $pH = pK_{ai} + \log \frac{[B]}{[A]}$ . On trouve donc  $pH = pK_{ai}$  lorsque  $[A] = [B]$ , c'est-à-dire à l'**intersection des courbes** correspondantes.

- pour le couple  $H_3A/H_2A^-$  (première acidité de l'acide citrique), on lit :  $pK_{a1} = 3,1$  à l'intersection des courbes 1 et 2 ;

- pour le couple  $H_2A^-/HA^{2-}$  (deuxième acidité de l'acide citrique), on lit :  $pK_{a2} = 4,8$  à l'intersection des courbes 2 et 3 ;

- pour le couple  $HA^{2-}/A^{3-}$  (troisième acidité de l'acide citrique), on lit :  $pK_{a3} = 6,4$  à l'intersection des courbes 3 et 4.

$K_{ai} = 10^{-pK_{ai}}$ , on trouve donc :

$i$	1	2	3
$pK_{ai}$	3,1	4,8	6,4
$K_{ai}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$

3) Solution (S)

a) La masse molaire du solide que l'on pèse est :

$$M = 210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

*Attention : un solide hydraté est un solide qui a piégé des molécules d'eau lors de la cristallisation. Il faut donc compter cette eau dans la masse molaire, puisqu'elle fait bien partie de la masse de solide que l'on pèse sur la balance lorsqu'on prépare la solution.*

La quantité de matière de ( $C_6H_8O_7, H_2O$ ), donc de  $C_6H_8O_7$ , apportée est donc :

$$n_0 = \frac{m_0}{M}$$

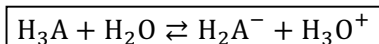
Par conséquent, la concentration apportée est :

$$\boxed{C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m_0}{MV_0} = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

b) Le test à l'hélianthine montre que le pH de la solution (S) est à l'équilibre inférieur à 3,1. En observant les courbes de répartition, on voit que l'acide citrique s'est réparti presque exclusivement entre les formes  $H_3A$  et  $H_2A^-$  : les courbes 3 et 4 représentant  $\%HA^{2-}$  et  $\%A^{3-}$  sont quasiment confondues avec l'axe des abscisses avec l'échelle dont on dispose, ces pourcentages sont ainsi bien inférieurs à 1% :

**Les espèces  $HA^{2-}$  et  $A^{3-}$  sont en concentrations négligeables dans la solution (S).**

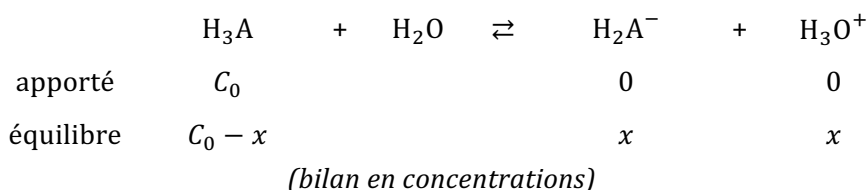
c) On apporte  $H_3A$ , acide faible, dans l'eau pure. La réaction qui rend compte de l'apparition d'ions  $H_3O^+$  (pH inférieur à 3,1), ainsi que de la conversion d'une partie de  $H_3A$  en  $H_2A^-$  est donc :



Cette réaction a pour constante d'équilibre  $K_{a1}$ .

On néglige toute réaction conduisant à former  $HA^{2-}$  et  $A^{3-}$  car ces espèces sont en concentration négligeable dans un tel milieu acide (question précédente).

d) Pour calculer les concentrations à l'équilibre, on réalise un tableau d'avancement et on applique la loi de l'équilibre chimique :



À l'équilibre, tous les constituants sont présents. En assimilant activité et concentration, la loi de l'équilibre chimique s'écrit ( $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) :

$$K_{a1} = 7,9 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{(C_0 - x)c^0}$$

En raison de la faible valeur de  $K_{a1} \ll 1$ , on pourrait faire l'hypothèse que la réaction précédente est très peu avancée. On aurait dans ce cas  $[\text{H}_3\text{A}] \approx C_0 = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et l'équation se simplifierait en  $K_{a1} = \frac{x^2}{C_0 c^0}$ , soit  $x = \sqrt{K_{a1} C_0 c^0} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . **L'hypothèse ne peut donc pas être validée**, car on n'a pas  $C_0 - x \approx C_0$  ( $x$  représenterait 20% de  $C_0$ ...). Il faut donc résoudre l'équation du second degré :

$$x^2 + K_{a1}c^0 \cdot x - K_a C_0 c^0 = 0$$

On trouve :

$$x = 0,0036 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusions :

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0,0036 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{A}] = C_0 - x = 0,0164 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} = 2,4$$

On trouve également les pourcentages de répartition :

$$\% \text{H}_3\text{A} = 100 \frac{C_0 - x}{C_0} = 82\%$$

$$\% \text{H}_2\text{A}^- = 100 \frac{x}{C_0} = 18\%$$

On lit bien graphiquement ces pourcentages sur les courbes 1 et 2 respectivement, au point d'abscisse  $\text{pH} = 2,4$ .

e) Les pourcentages des espèces minoritaires  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$  ne peuvent être lus graphiquement sur les courbes fournies car leur valeur est trop faible à  $\text{pH} = 2,4$ . Il faut calculer leurs concentrations à partir de celles des espèces majoritaires et des  $K_{ai}$  correspondants, que l'on a déterminés au début de l'exercice :

$$[\text{HA}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} c^0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^{3-}] = \frac{K_{a3}[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} c^0 = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces concentrations sont bien infimes par rapport à celles des espèces majoritaires (moins de 0,5%...), ce qui confirme bien qu'on avait raison de négliger toute réaction créant ces espèces dans la question précédente.