

Corrigé exercice 3

DIAGRAMME DE RÉPARTITION 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) Question de cours ultra-classique, exposée dans le document de cours correspondant...

$$\%H_3A = 100 \times \left(\frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} \right)$$

$$\%H_3A = \frac{100}{1 + \frac{[H_2A^-]}{[H_3A]} + \frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]} + \frac{[A^{3-}]}{[H_3A]}}$$

On exprime les différents rapports à partir des constantes d'acidité (rappel, on note h la concentration de H_3O^+) :

$$\frac{[H_2A^-]}{[H_3A]} = \frac{K_{a1}}{h} c^0$$

$$\frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]} = \frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]} \times \frac{[H_2A^-]}{[H_2A^-]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} c^0$$

$$\frac{[A^{3-}]}{[H_3A]} = \frac{[A^{3-}]}{[H_3A]} \times \frac{[H_2A^-]}{[H_2A^-]} \times \frac{[HA^{2-}]}{[HA^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3} c^0$$

On trouve donc :

$$\boxed{\begin{aligned} \%H_3A &= \frac{100}{1 + \frac{K_{a1}}{h} c^0 + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} c^0 + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3} c^0} \\ &= \frac{100}{1 + 10^{pH-pK_{a1}} + 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}} + 10^{3pH-pK_{a1}-pK_{a2}-pK_{a3}}} \end{aligned}}$$

*Remarque : cette expression peut se **simplifier** si on ne souhaite tracer la courbe que dans un domaine de pH particulier. En pratique, on veut en général tracer la courbe dans le domaine de pH où H_3A n'est pas négligeable (ici $0 < pH < 5$). Dans cette zone, l'espèce A^{3-} est négligeable, donc :*

$$\%H_3A \approx 100 \times \left(\frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}]} \right) = \frac{100}{1 + 10^{pH-pK_{a1}} + 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}}}$$

On procède de même pour obtenir les équations des autres courbes de répartition et on trouve :

$$\begin{aligned} \%H_2A^- &= \frac{100}{10^{pK_{a1}-pH} + 1 + 10^{pH-pK_{a2}} + 10^{2pH-pK_{a2}-pK_{a3}}} \\ \%HA^{2-} &= \frac{100}{10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH} + 10^{pK_{a2}-pH} + 1 + 10^{pH-pK_{a3}}} \\ \%A^{3-} &= \frac{100}{10^{pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}-3pH} + 10^{pK_{a2}+pK_{a3}-2pH} + 10^{pK_{a3}-pH} + 1} \end{aligned}$$

4) 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 (C₆H₈O₇, H₂O), donc de C₆H₈O₇, apportée est donc :

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

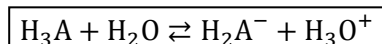
Par conséquent, la concentration apportée est :

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

b) Le test à l'héliantine 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 H₃A et H₂A⁻ : les courbes 3 et 4 représentant %HA²⁻ et %A³⁻ sont quasiment confondues avec l'axe des abscisses avec l'échelle dont on dispose, ces pourcentages sont ainsi bien inférieurs à 1% :

Les espèces HA²⁻ et A³⁻ sont en concentrations négligeables dans la solution (S).

c) On apporte H₃A, acide faible, dans l'eau pure. La réaction qui rend compte de l'apparition d'ions H₃O⁺ (pH inférieur à 3,1), ainsi que de la conversion d'une partie de H₃A en H₂A⁻ est donc :



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

On néglige toute réaction conduisant à former HA²⁻ et A³⁻ 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 :

	H ₃ A	+	H ₂ O	⇌	H ₂ A ⁻	+	H ₃ O ⁺
apporté	C ₀				0		0
équilibre	C ₀ - x				x		x

(bilan en concentrations)

À l'équilibre, tous les constituants sont présents. En assimilant activité et concentration, la loi de l'équilibre chimique s'écrit (c⁰ = 1 mol·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 $[H_3A] \approx C_0 = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 :

$$\begin{aligned} [H_2A^-] &= [H_3O^+] = x = 0,0036 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [H_3A] &= C_0 - x = 0,0164 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\log \frac{[H_3O^+]}{c^0} = 2,4 \end{aligned}$$

On trouve également les pourcentages de répartition :

$$\begin{aligned} \%H_3A &= 100 \frac{C_0 - x}{C_0} = 82\% \\ \%H_2A^- &= 100 \frac{x}{C_0} = 18\% \end{aligned}$$

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 HA^{2-} et 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 :

$$\begin{aligned} [HA^{2-}] &= \frac{K_{a2}[H_2A^-]}{h} c^0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [A^{3-}] &= \frac{K_{a3}[HA^{2-}]}{h} c^0 = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

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.