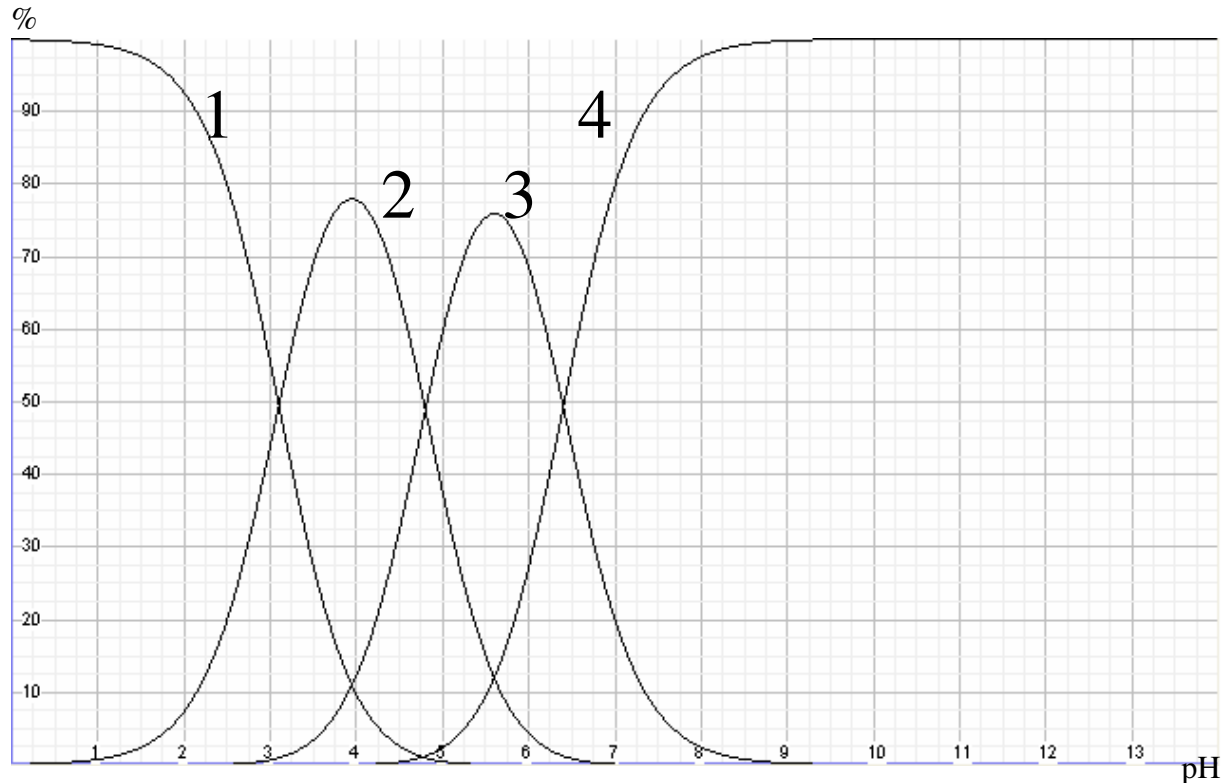


INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE

Corrigé

L'acide citrique est un triacide que l'on notera H_3A .

Le diagramme de répartition des différentes formes acido-basiques de l'acide citrique est fourni ci-dessous.



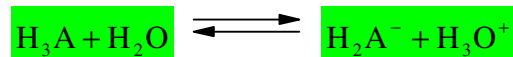
1) Que représentent les différentes courbes 1 à 4 ?

1 : $\%[H_3A]$ 2 : $\%[H_2A^-]$ 3 : $\%[HA^{2-}]$ 4 : $\%[A^{3-}]$

2) Donner les pK_{ai} correspondant aux acidités successives de l'acide citrique :

$pK_{a1} = 3,1$ $pK_{a2} = 4,8$ $pK_{a3} = 6,4$

3) On constitue une solution aqueuse d'acide citrique H_3A de concentration apportée $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit majoritairement lors de la mise en solution :



4) Quelle hypothèse peut-on faire a priori quant à l'avancement de la réaction précédente ? Justifier la réponse.

La réaction précédente est probablement très peu avancée.

Différents arguments peuvent conduire à faire cette hypothèse :

- la constante d'équilibre faible devant 1 : $K_a = 10^{-3,1} \ll 1$;
- le fait que H_3O^+ soit un acide plus fort que H_3A ($\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$ alors que $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{A} / \text{H}_2\text{A}^-) = 3,1$) ;
- si la réaction n'avance que de 10%, elle libère de l'ordre de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ , ce qui est suffisant pour amener le pH à 2, domaine où H_3A prédomine largement.

5) En déduire la concentration de H_3O^+ et H_2A^- avec le calcul le plus simple possible, puis le pH de la solution.

D'après le bilan de matière de la réaction (ou l'électroneutralité de la solution), on a :

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = h.$$

Si on fait l'hypothèse, la réaction étant peu avancée, qu'à l'équilibre on a toujours pratiquement $[\text{H}_3\text{A}] = C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve :

$$K_a = \frac{h^2}{C_0}, \text{ soit } [\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = h = \sqrt{K_a C_0} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log h = 2,1$$

6) L'hypothèse faite à la question 5) est-elle vérifiée ?

$$h \ll C_0, \text{ on peut donc bien considérer } [\text{H}_3\text{A}] = C_0 - h \approx C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

7) Calculer les concentrations des espèces HA^{2-} et A^{3-} et conclure.

$$\text{pH} = 2,5 = 4,8 + \log \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}, \text{ donc } [\text{H}_2\text{A}^-] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2,5 = 6,4 + \log \frac{[\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}, \text{ donc } [\text{A}^{3-}] = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ces concentrations sont négligeables par rapport à $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = h$; on avait donc raison de ne tenir aucun compte de ces espèces pour calculer le pH de la solution. Seule la première acidité de l'acide citrique intervient notablement ici.