

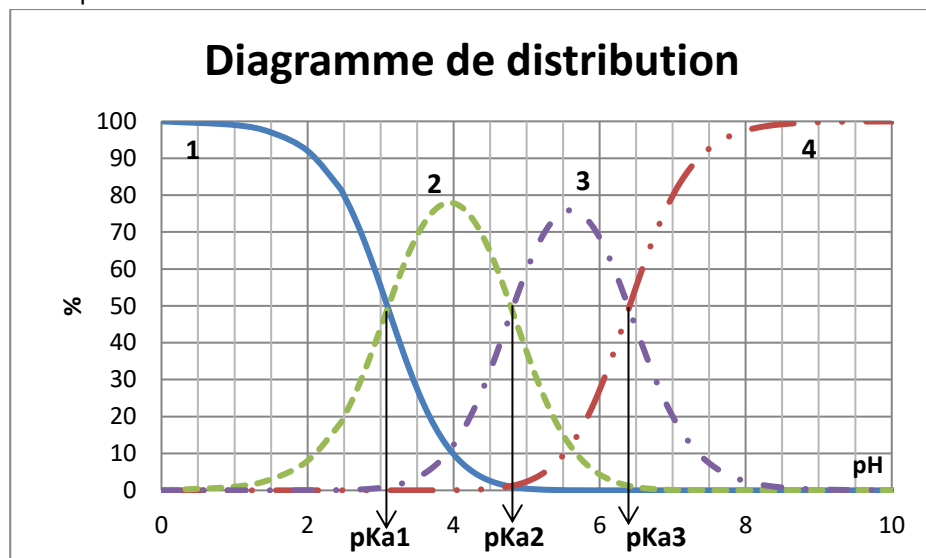
## TD S4 correction

### Ex 3

1/ Dans chaque couple, l'acide prédomine aux pH les plus faibles. On déduit :

1 : AH<sub>3</sub> ; 2 : AH<sub>2</sub><sup>-</sup> ; 3 : AH<sup>2-</sup> ; 4 : A<sup>3-</sup>

2) Pour un couple A/B : pH=pKa + log[B]/[A] ⇒ On trouve donc pH=pKa lorsque [A]=[B] ou encore %A=%B donc à l'intersection des courbes correspondantes.



On lit alors **pKa1=3.1 ; pKa2=4.8 et pKa3=6.4**

$$3.a) C_0 = \frac{m_0/M}{V_0} = \frac{1.05/210}{0.250} = 0.0200 \text{ mol/L}$$

☞☞☞ : un solide hydraté est un solide qui a piégé des molécules d'eau lors de la cristallisation, formant ainsi un composé défini. Lorsque l'on pèse 1.05g on pèse aussi cette eau qu'il faut donc compter cette eau dans la masse molaire.

b) Le test à l'hélianthine montre que le pH<sub>s</sub> ≤ 3.1=pKa1. En observant les courbes de répartition, on voit que l'acide citrique s'est réparti presque exclusivement AH<sub>3</sub> et AH<sub>2</sub><sup>-</sup>. (%(AH<sup>2-</sup>)→0 et %(A<sup>3-</sup>) → 0, ce qui est cohérent puisque pH<sub>s</sub> < pKa2 -1 < pKa3 -1).

Ainsi l'équation responsable de l'acidité de la solution est :



c)d) On a l'EC, on fait un tableau d'avancement

	AH <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	=	AH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
EI	C <sub>0</sub>		Ex		0		0
EF	C <sub>0</sub> - h		Ex		h		h
EF <sub>H</sub>	≈ C <sub>0</sub>		Ex		ε		ε

H : réaction peu avancée (on peut le tenter K>10<sup>-4</sup> mais assez proche de 10<sup>-4</sup>)

$$\text{On a alors } K_{a1} = \frac{\varepsilon^2}{C_0} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K_{a1}C_0} = 0.0040 \text{ mol/L} > C_0/10$$

⇒ ZUT l'H est fausse !!!

Donc il faut résoudre le polynôme du 2<sup>nd</sup> degré :  $K_{a1} = \frac{h^2}{C_0-h}$

$$\Rightarrow h = 0.0036 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH}=2.4$$

Vérification des autres H :

- La 2<sup>ème</sup> acidité est négligeable car pH < pKa2 - 1

$$\text{En effet } K_{a2} = \frac{[\text{AH}^{2-}]h}{[\text{AH}_2^-]} = \frac{[\text{AH}^{2-}]h}{h} = [\text{AH}^{2-}] = 10^{-4.8} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- La 3<sup>ème</sup> acidité est négligeable car pH < pKa3 - 1

$$\text{En effet } K_{a3} = \frac{[\text{A}^{3-}]h}{[\text{AH}^{2-}]} \Rightarrow [\text{A}^{3-}] = \frac{[\text{AH}^{2-}]K_{a3}}{h} = \frac{1.6 \cdot 10^{-5} \times 10^{-6.4}}{0.0036} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

- L'APE est négligeable car pH < 6.5

⇒ pH=2.4

	AH <sub>3</sub>	AH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AH <sup>2-</sup>	A <sup>3-</sup>
C (mol/L)	C <sub>0</sub> - h = 1.64 · 10 <sup>-2</sup>	h=3.6 · 10 <sup>-3</sup>	1.6 · 10 <sup>-5</sup>	1.8 · 10 <sup>-9</sup>
% = 100×C/C <sub>0</sub>	82	18	8.0 · 10 <sup>-4</sup>	8.8 · 10 <sup>-6</sup>