

**4.7-**Acide fumarique : Acide (E)-but-2-ène dioïque  
 Acide maléique : Acide (Z)-but-2-ène dioïque

**Titrage de l'acide maléique seul**

**4.8-**On observe deux sauts de pH ; on en déduit que les deux acidités sont dosées séparément .  
 Pour  $0 < V < V_{e1} = 10\text{mL}$  , on a comme réaction support :  $\text{MalH}_2 + \text{HO}^- \rightarrow \text{MalH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 Pour  $V_{e1} < V < V_{e2} = 20\text{mL}$  , on a comme réaction support :  $\text{MalH}^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{Mal}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

Les relations à l'équivalence s'écrivent

$n(\text{OH})_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{MalH}_2)_0$  soit  $C V_{e1} = C_0 V_0$

Et  $n(\text{OH})_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{MalH}^-)_{V_{e1}} = n(\text{MalH}_2)_0$  soit  $C(V_{e2} - V_{e1}) = C_0 V_0$  et  $C V_{e2} = 2C_0 V_0$

A partir de  $V_{e1} = 10 \text{ mL}$  (saut de pH suffisant) , on détermine

**$C_0 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$**

Remarque : on pourrait tout aussi bien utiliser  $V_{e2}$

**4.9-**Pour un acide faible , on observe  $\text{pKa} = \text{pH}$  à la demi-équivalence ...

Soit ici  $\text{pKa}_2(\text{MalH}^- / \text{Mal}^{2-}) = \text{pH}(V_{e1} + [V_{e2} - V_{e1}]/2) = \text{pH}([V_{e2} + V_{e1}]/2) = \text{pH}(15 \text{ mL}) = 6,5$

**$\text{pKa}(\text{MalH}^- / \text{Mal}^{2-}) = 6,5$**

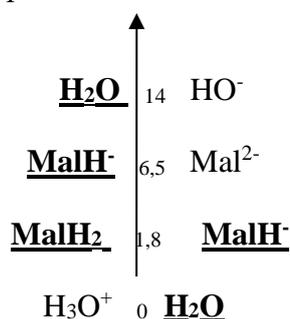
Cette valeur montre que la réaction de solvolysse acide de  $\text{MalH}^-$  (de constante d'équilibre  $K^{\circ} = K_{a2} = 10^{-6,5}$ ) est peu avancée et peut être négligée , ce qui valide la détermination de  $\text{pKa}_2$ .

**4.10-**La valeur  $\text{pKa}_1 = 1,8$  montre que la première acidité est plutôt forte et dans **ce cas on ne peut pas négliger l'avancement de la réaction de solvolysse . Alors on n'a plus  $\text{pKa} = \text{pH}$  (demi-équivalence).**

Remarque : calcul du pH à la demi-équivalence (  $V = 5 \text{ mL}$  )

Le système à considérer est constitué de  $C_0 V_0 / 2$  mole de  $\text{MalH}_2$  et  $C_0 V_0 / 2$  mole de  $\text{MalH}^-$

On pose  $C' = C_0 V_0 / 2 V_{\text{total}}$  , concentration commune des deux espèces .



En ne considérant que la RP1 qui ne modifie pas les concentrations , à savoir  $[\text{MalH}_2] = C' = [\text{MalH}^-]$  , on obtient  $\text{pH} = \text{pKa}$  .

Cette expression du pH n'est correcte que si on peut négliger les autres réactions possibles devant la RP1.

En particulier il faut vérifier que  $\text{MalH}^-$  apporté par la réaction de solvolysse acide :

**RP2 :  $\text{MalH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MalH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$**  est bien négligeable devant la quantité présente soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C'$

Ici on a  $C' = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  et  $\text{pH} = 1,8 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  : on n'a donc pas  $\text{pH} = \text{pKa}$  .

Le calcul correct de pH nécessite donc de prendre en compte la RP2 .

Un bilan de matière conduit à

|           | MalH <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | MalH <sup>-</sup> | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> |
|-----------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|
| initial   | C'                |                  | C'                |                               |
| équilibre | C'-x              |                  | C' + x            | x                             |

L'application de la LAM conduit à  $K_{a1} = \frac{x(C'+x)}{(C'-x)C^o}$

|                              |                  |               |
|------------------------------|------------------|---------------|
| Ka:=10^(-1.8);C:=4.76e-3;    | Ka := .015848931 | C := .00476   |
| > solve(Ka*(C-x)=x*(C+x),x); | -.02378122131,   | .003172289386 |

Conclusion **pH ( demi-équivalence) = -log x = 2,5**

### Titration de l'acide fumarique seul.

4.11. Un seul saut de pH ... 2 possibilités : seule une acidité est dosée ou les deux acidités sont dosées simultanément ...

#### Considérer le pH à l'équivalence

le pH à l'équivalence (pH = 8) se situe dans le **domaine de prédominance de Fum<sup>2-</sup>** :

**les deux acidités ont été dosées simultanément .**

Pour  $V < V_e$  , les deux réactions suivantes se produisent



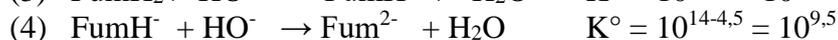
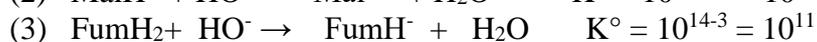
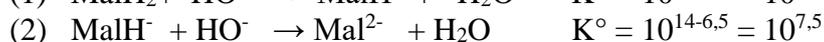
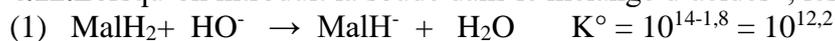
A l'équivalence ces deux réactions sont « terminées » : la totalité de FumH<sub>2</sub> et de FumH<sup>-</sup> ont été consommées .

La relation à l'équivalence s'écrit  $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow v_e} = n(\text{FumH}_2) + n(\text{FumH}^-) = 2 n(\text{FumH}_2)_0$

Soit  **$C_{ve} = 2 C_0 V_0$**

### Titration d'un mélange

4.12. Lorsqu'on introduit la soude dans le mélange d'acides , les réactions possibles sont



En se basant sur les valeurs des constantes d'équilibre et sur les résultats précédents , on en déduit que

1) les réactions (3) et (4) se produisent simultanément et avec la réaction (1)

2) la réaction (2) se produit seule et en dernier

Ce qui est compatible avec les deux équivalences détectées sur la courbe .

**A la première équivalence  $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow v_{e1}} = n(\text{MalH}_2) + n(\text{FumH}_2) + n(\text{FumH}^-)$**

**A la deuxième équivalence  $n(\text{HO}^-)_{v_{e1} \rightarrow v_{e2}} = n(\text{MalH}^-)$**

Soit  **$C_{V_{e1}} = (C_M + 2 C_F) V_0$**  et  **$C(V_{e2} - V_{e1}) = C_M V_0$**

Application numérique :  **$C_M = 0,013 \text{ molL}^{-1}$  et  $C_F = 0,008 \text{ molL}^{-1}$**

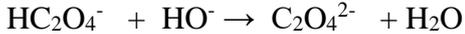
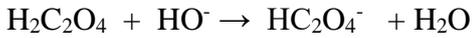
4.13. Le deuxième volume équivalent peut être déterminé avec une grande précision , il en est de même pour  $C_M$ .

Par contre la précision sur  $V_{e1}$  est faible : la détermination de  $C_F$  en est affectée .

### Exercice 5b : Titration de l'acide oxalique Centrale PC 2010

5.1- la mesure du pH nécessite une **électrode de verre** associée à une **électrode de référence au calomel saturé** ( autre possibilité : électrode de verre combinée )

5.2. la courbe pH(V) ne fait apparaître qu'une seule équivalence associée à  $\text{pH} = 7,5$  . Ce pH se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  : les deux acidités ont été dosées simultanément selon



La relation à l'équivalence s'écrit donc  $n(\text{HO})_{0 \rightarrow v_e} = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Soit  **$C_{\text{HO}} V_e = 2 C_A V_A$  ;  $C_A = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$**

3 Pour la solution d'acide oxalique , la RP admet pour équation bilan :



Compte tenu de la valeur de la constante ( pka faible donc acide faible plutôt fortement dissocié ) il est vain de faire l'hypothèse « RP peu avancée »)

$$\text{D'où : } Ka = \frac{h^2}{C_0 - h} \dots\dots$$

.....avec  $C_0$  = concentration de l'acide oxalique dans le bécher avant tout ajout de soude , soit pour un

$$\text{volume total de } (10+90 = 100 \text{ mL}) \quad C_0 = \frac{9,7 \cdot 10^{-3} * 10}{10+90} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

On obtient  $h = 9,55 \cdot 10^{-4}$  et  $\text{pH} = 3,0$

$\text{pH} < 6,5$  : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

$\text{pH} < \text{pKa}_2 - 1$  : la deuxième acidité est bien négligeable

$$\boxed{\text{pH} = 3,0}$$

5.4. l'absence du point d'inflexion caractéristique d'un acide faible s'explique par une première acidité très forte .