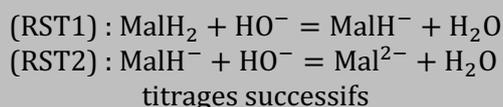


Corrigé exercice 15

TITRAGE DES ACIDES MALÉIQUE ET FUMARIQUE

Titration de l'acide maléique seul

1) L'acide maléique MalH_2 est un diacide. Il peut donc a priori être converti tour à tour en MalH^- , puis en Mal^{2-} par la soude. Comme on observe **deux sauts de pH** sur le graphe fourni, on en déduit que ces deux réactions support de titrage se produisent **successivement** :



Ainsi, entre $V = 0$ et $V = V_{e1} = 10,0$ mL, la (RST1) se produit seule. MalH_2 et MalH^- coexistent dans le becher à des concentrations du même ordre de grandeur et constituent un tampon : le pH varie donc peu et reste voisin de $\text{p}K_{a1}$.

En $V_{e1} = 10,0$ mL, MalH_2 est brusquement épuisé. Le pH quitte donc la zone tampon de $\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$, d'où le saut observé.

Entre $V = V_{e1} = 10,0$ mL et $V = V_{e2} = 20,0$ mL, la (RST2) se produit seule. MalH^- et Mal^{2-} coexistent dans le becher à des concentrations du même ordre de grandeur et constituent un tampon : le pH varie donc peu et reste voisin de $\text{p}K_{a2}$.

En $V_{e1} = 20,0$ mL, MalH^- est brusquement épuisé. Le pH quitte donc la zone tampon de $\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-}$, d'où le saut observé.

Après V_{e2} , les ions HO^- s'accumulent et le milieu devient nettement basique.

Pour trouver la valeur de c_0 , on utilise les définitions des équivalences :

$$c_0 V_0 = c V_{e1}$$

$$c_0 V_0 = c(V_{e2} - V_{e1})$$

Ces deux relations donnent bien le même résultat car $V_{e2} - V_{e1} = V_{e1} = 10,0$ mL.

On trouve :

$$c_0 = \frac{c V_{e1}}{V_0} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) On lit $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$ lorsqu'on a $[\text{MalH}^-] = [\text{Mal}^{2-}]$ dans le becher. Ceci se produit à la **demi-équivalence de la (RST2)**, si on considère que les (RST1) et (RST2) ont été quantitatives et que tous les autres équilibres sont négligeables.

Ainsi, à $V = \frac{V_{e1} + V_{e2}}{2} = 15,0$ mL, on lit : $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 6,5$.

À un tel pH, on sait que $[\text{H}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont de l'ordre de grandeur $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc négligeables devant $[\text{MalH}^-] = [\text{Mal}^{2-}]$ (ordre de grandeur $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). $[\text{MalH}_2]$ est également négligeable car le premier saut a montré qu'on s'était éloigné très nettement de la zone tampon de $\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$.

On peut donc bien considérer que les seules espèces non négligeables sont $[\text{MalH}^-] = [\text{Mal}^{2-}]$: le résultat est valide.

$$\text{p}K_{a2} = 6,5$$

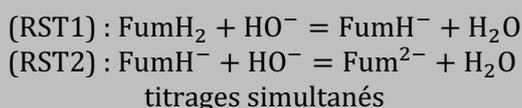
3) De même, si on considère que seule la (RST1), quantitative, est à prendre en compte pour trouver l'état d'équilibre de la solution avant V_{e1} , on devrait trouver $[\text{MalH}_2] = [\text{MalH}^-]$ à la demi-équivalence de la réaction (RST1), soit à $V = \frac{V_{e1}}{2} = 5,0$ mL, et y lire $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 1,8$. Or le pH effectivement lu est d'environ 2,5... ce n'est donc pas correct !

Ceci est dû au fait que dans cette zone, $[H^+] = 10^{-pH} \cdot c^o \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ n'est pas négligeable devant $[\text{MalH}_2]$ et $[\text{MalH}^-]$. La réaction $\text{MalH}_2 = \text{MalH}^- + H^+$, qui crée ces ions H^+ , ne peut donc pas être négligée dans cette zone, ce qui rend le problème plus complexe.

En résumé, on peut conclure : on ne peut pas lire $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ à la première demi-équivalence car la première acidité de l'acide maléique est trop forte, sa réaction avec l'eau n'est pas négligeable.

Titration de l'acide fumarique seul

4) Les $\text{p}K_a$ des deux acidités successives de l'acide fumarique ne sont séparées que de 1,5 unités. Ainsi, les zones tampon des couples $\text{FumH}_2/\text{FumH}^-$ et $\text{FumH}^-/\text{Fum}^{2-}$ se chevauchent et les titrages des deux acidités se réalisent **simultanément** :



Le pH franchit donc progressivement les zones tampon, sans rupture de comportement, tout au long des deux titrages.

À $V = V_e = 20,0 \text{ mL}$, les deux titrages sont terminés, il n'y a plus ni FumH_2 ni FumH^- dans la solution : on quitte les zones tampon et la solution devient subitement basique avec l'accumulation du titrant, c'est le saut de pH.

Le bilan des **deux** RST à $V = V_e$ donne :

$$cV_e = 2 \times c_0V_0$$

On retrouve bien :

$$c_0 = \frac{cV_e}{2V_0} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

C'est bien la même concentration que celle de l'acide maléique dans le premier titrage, ainsi que le disait l'énoncé.

Titration d'un mélange d'acides maléique et fumarique

5) Dans un mélange d'acide maléique et d'acide fumarique, les quatre RST suivantes peuvent être écrites, dans l'ordre croissant des $\text{p}K_a$ des couples :



Au vu de la courbe de titrage fournie, le pH augmente progressivement de 2 à 5 environ jusqu'à la « vague » se produisant à $V_e = 14,5 \text{ mL}$. On franchit donc les trois zones tampon des couples $\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$, $\text{FumH}_2/\text{FumH}^-$ et $\text{FumH}^-/\text{Fum}^{2-}$ progressivement, c'est-à-dire que les réactions **(RST1), (RST2) et (RST3) sont simultanées**. Le bilan de ces trois RST donne :

$$cV_e = (c_M + 2c_F)V_0'$$

La zone tampon autour de $\text{p}K_{a2} = 6,5$ est mieux séparée des deux autres, on peut donc dire qu'entre $V_e = 14,5 \text{ mL}$ et $V_e' = 21,0 \text{ mL}$, seule (RST4) se produit (elle est successive aux trois autres). On a alors :

$$c(V_e' - V_e) = c_M V_0'$$

De cette dernière relation, on tire la concentration de l'acide maléique :

$$c_M = \frac{c(V_e' - V_e)}{V_0'} = 0,0130 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

De la première relation, on déduit :

$$c_F = \frac{\left(\frac{cV_e}{V_0} - c_M\right)}{2} = 0,0080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

6) Les résultats précédents ont été calculés à partir des mesures de V_e et V_e' . La valeur V_e' correspond à un saut de pH marqué, on pourrait donc espérer la mesurer précisément lors d'un titrage en TP. En revanche, la valeur V_e correspond à une « vague » sur la courbe $\text{pH} = f(V)$; sur le simulateur, on peut utiliser la courbe dérivée pour localiser précisément l'inflexion, mais en TP, cette méthode serait bien trop imprécise. La variation de pH dans une « vague » est en effet trop faible par rapport à l'incertitude expérimentale.

Remarque : Pour bien comprendre l'évolution des quantités de matière des réactants dans le becher tout au long de ces trois titrages, il est conseillé de les simuler avec le logiciel dozzaqueux.