

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

2020-2021

TD n°2 : Dosages acido-basiques

Exercice 1 : Titrage de l'acide citrique dans la limonade

- Le dégazage sert à l'élimination du dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2(\text{aq})$ sous forme de dihydrogénocarbonate $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ en solution aqueuse et qui, sinon, participerait au titrage (mélange d'acides).
- Le prélèvement des 50,0 mL de limonade à titrer s'effectue à la pipette jaugeée (verrerie ex).
- (5) est la courbe de distribution de l'espèce prédominante de l'acide citrique à $\text{pH}=0$ donc H_3A . De même :
 - $\text{H}_2\text{A}^\ominus$
 - $\text{HA}^{2\ominus}$
 - $\text{A}^{3\ominus}$
 (1) est la courbe de titrage de la limonade (acide citrique) par la soude.

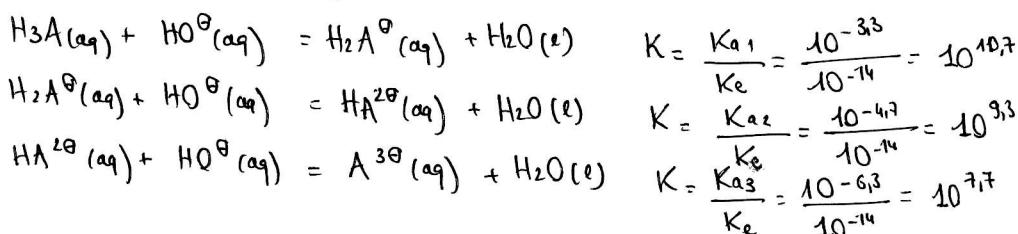
4. $K_a = \frac{[\text{A}^\ominus][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{AH}]C^\circ}$ pour une réaction acido-basique définie par $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$

En passant au logarithme $\log(K_a) = \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{C^\circ} + \log \frac{[\text{A}^\ominus]}{[\text{AH}]}$
 puis $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^\ominus]}{[\text{AH}]}$ d'où $\text{pK}_a = \text{pH}$ lorsque $[\text{A}^\ominus] = [\text{AH}]$ soit à l'intersection des courbes de distribution de la base et de l'acide d'un même couple (acide-base) sur la courbe de titrage (1) (ordonnée).

Ainsi :

$\text{pK}_{a_1}(\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^\ominus) = 3,3$
$\text{pK}_{a_2}(\text{H}_2\text{A}^\ominus/\text{HA}^{2\ominus}) = 4,7$
$\text{pK}_{a_3}(\text{HA}^{2\ominus}/\text{A}^{3\ominus}) = 6,3$

- Les réactions de titrage sont les suivantes :



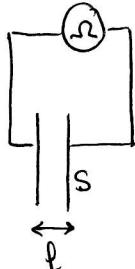
- $\Delta K < 10^4$, les réactions de titrage sont simultanées donc un seul saut de pH est observé.

- À l'équivalence : $\frac{n(\text{HO}^\ominus)}{3} = n(\text{H}_3\text{A})$ i.e. $\frac{[\text{HO}^\ominus]V_e}{3} = [\text{H}_3\text{A}]V_0$ d'où $[\text{H}_3\text{A}] = \frac{0,1 \times 12,0}{3 \times 50,0} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 2 : Titrage conductimétrique d'un engrais ammoniacal.

1. La mesure du pH d'une solution s'effectue en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de référence (ECS) et une électrode spécifique aux ions H^+ (électrode de verre).

2. Schéma d'une cellule conductimétrique :



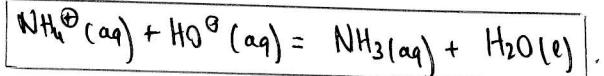
Le conductimètre mesure la résistance R (à l'ohmétie) entre deux plaques de surface S distantes de l plongées en solution.

Il affiche la conductance $G = \frac{1}{R}$ en Siemens ($S = \Omega^{-1}$) ou la conductivité $\sigma = k \cdot G$ en $S \cdot m^{-1}$ avec k la constante de cellule définie par $k = \frac{l}{S}$ en m^{-1} .

L'étalonnage d'un conductimètre consiste en l'ajustement de la valeur de k avec la température pour une solution d'un sel de concentration et conductivité connues.

L'étalonnage n'est pas nécessaire pour un titrage car on s'intéresse uniquement aux variations relatives de conductivité.

3. La réaction rapport du titrage est



4.a. Un grand volume d'eau est ajouté au début du titrage pour pouvoir négliger la dilution au cours du titrage et assimiler les courbes obtenues à des portions de droite. Au lieu de diluer, on peut aussi utiliser un réactif titrant (roude) concentré. On aurait aussi pu tenir compte de la dilution dans un facteur correctif en calculant la conductivité (ou conductance) corrigée :

$$\sigma_{cor} = \frac{V_b + V_o}{V_o} \sigma \quad | \quad G_{cor} = \frac{V_b + V_o}{V_o} G$$

4.b. Avant l'équivalence : NH_4^+ est consommé et Na^+ s'accumule comme $\lambda_{NH_4^+} > \lambda_{Na^+}$ alors σ décroît.

Après l'équivalence : Na^+ et HO^- s'accumulent donc σ augmente.

la quantité de NO_3^- est constante donc n'a pas d'influence sur les variations de σ .

Bilan de matière (1,0L) des espèces chargées :

Spécie	$NH_4^+(aq)$	$HO^- (aq)$	$Na^+(aq)$	$NO_3^-(aq)$
$V < V_E$	$\frac{CaVa - CbVb}{V_o + Vb}$	0	$\frac{CbVb}{V_o + Vb}$	$\frac{CaVa}{V_o + Vb}$
$V > V_E$	0	$\frac{CbVb - CaVa}{V_o + Vb}$	$\frac{CbVb}{V_o + Vb}$	$\frac{CaVa}{V_o + Vb}$

Dans la suite,
 $V_o \gg V_b$, on néglige la dilution

Pour $V < V_E$: $\sigma = \lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}} [\text{NH}_4^{\oplus}] + \lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} [\text{Na}^{\oplus}] + \lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}} [\text{NO}_3^{\ominus}]$

$$\sigma = \lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}} \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_0} + \lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} \frac{C_b V_b}{V_0} + \lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}} \frac{C_a V_a}{V_0}$$

$$\boxed{\sigma = (\lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}} + \lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}}) C_a + (\lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} - \lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}}) \frac{C_b V_b}{V_0}}$$

coefficent directeur de la courbe $\sigma = f(V_b)$
 < 0 car $\lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} = 5,0 \text{ mS.cm}^{-1} < \lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}} = 7,3 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Pour $V > V_E$: $\sigma = \lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} [\text{Na}^{\oplus}] + \lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}} [\text{NO}_3^{\ominus}] + \lambda^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\oplus}} [\text{H}_2\text{O}^{\oplus}]$

$$\sigma = \lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} \frac{C_b V_b}{V_0} + \lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}} \frac{C_a V_a}{V_0} + \lambda^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\oplus}} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_0}$$

$$\boxed{\sigma = (\lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^{\ominus}} - \lambda^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\oplus}}) C_a + (\lambda^{\circ}_{\text{Na}^{\oplus}} + \lambda^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\oplus}}) \frac{C_b}{V_0} \cdot V_b}$$

coefficent directeur > 0 .

b.c. La courbe conductimétrique est plus adaptée que la courbe pH-métrique pour déterminer le volume à l'équivalence car la rupture de pente est plus marquée que le saut de pH.

$$V_E = 7,6 \text{ mL}$$

b.d. À l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_E$ d'où $C_a = \frac{C_b V_E}{V_a}$

$$\text{A.N: } C_a = \frac{0,096 \times 7,6}{10} = \boxed{7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_a}.$$

À $V_b = 0 \text{ mL}$, on a une solution d'acide faible dans l'eau: $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a)$

$$\text{A.N: } \text{pH} = \frac{1}{2} (9,7 - \log (7,3 \cdot 10^{-2})) = \boxed{5,4 = \text{pH}_i}.$$

le sur la courbe pH-métrique
 à la demi-équivalence

b.e. Dans 1,0 L de solution commerciale:

$$m(\text{NH}_4^{\oplus}) = m(\text{NH}_4^{\oplus}) \times M(\text{NH}_4^{\oplus}) = 7,3 \cdot 10^{-2} \times (14,0 + 4 \times 1,0) = 1,3 \text{ g}$$

$$\text{d'où \% (NH}_4^{\oplus}) = \frac{m(\text{NH}_4^{\oplus})}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{1,3}{6,35} = \boxed{20 \% = \% (\text{NH}_4^{\oplus})} \text{ conforme à l'étiquette.}$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = m(\text{NH}_4^{\oplus}) \times M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 7,3 \cdot 10^{-2} \times (14,0 \times 2 + 4 \times 1,0 + 3 \times 16,0) = 5,8 \text{ g}$$

$$\text{d'où \% (NH}_4\text{NO}_3) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{5,8}{6,35} = \boxed{91 \% = \% (\text{NH}_4\text{NO}_3)}.$$

$$m(N) = 2 \times m(\text{NH}_4^{\oplus}) \times M(N) = 2 \times 7,3 \cdot 10^{-2} \times 14,0 = 2,0 \text{ g} \text{ d'où \% (N) = 32 \%}.$$

← azote dans NH_4^{\oplus} et NO_3^{\ominus}

Exercice 3 : Indicateurs colorés

1. Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique qui existe sous deux formes d'un couple acido-basique, les formes acide et basique étant de couleurs différentes. On l'utilise pour repérer l'équivalence d'un dosage, en choisissant un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.

2. L'équation de titrage est : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}^\ominus(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^\ominus(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
de constante $K_1 = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,3}$.

3. À l'équivalence, $C_s \cdot V = C_b \cdot V_E$ d'où $C_s = C_b \cdot \frac{V_E}{V} = 0,100 \times \frac{13,3}{19,0} = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans le vinaigre, $C_{\text{vinaigre}} = 10 C_s = 1,33 \text{ mol.L}^{-1}$

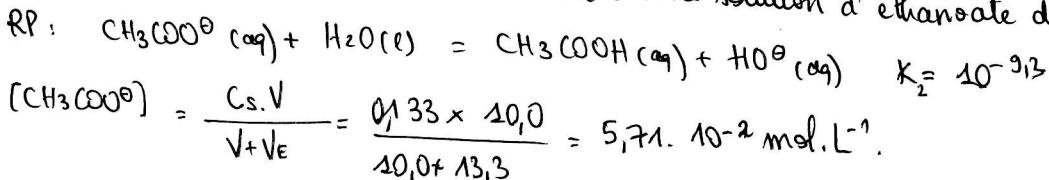
En multipliant par la masse molaire de l'acide éthanoïque :

$$C_{\text{vinaigre}} = 11 (\text{CH}_3\text{COOH}) \times C_{\text{vinaigre}} = 60,0 \times 1,33 = 79,8 \text{ g.L}^{-1}$$

Or 100g de vinaigre correspondent à $V = \rho \cdot m = 1,02 \times 0,100 = 0,102 \text{ L}$
et contiennent $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_{\text{vinaigre}} \cdot V = 79,8 \times 0,102 = 8,14 \text{ g}$

Donc ce vinaigre a bien un degré d'acidité de 8.

4. À l'équivalence, le bêcher est constitué d'une solution d'éthanoate de sodium.



$$\frac{1}{K_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}^\ominus]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]}{[\text{H}_2\text{O}^\ominus]^2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus]^2}{K_e^2}$$

puis $[\text{H}_3\text{O}^\oplus]^2 = \frac{K_e^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] K_2}$ d'où $2\text{pH}_E = 2\text{pK}_e - \text{pK}_2 + \log [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]$

d'où $\text{pH}_E = \text{pK}_e - \frac{\text{pK}_2}{2} + \frac{1}{2} \log [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]$

A.N : $\text{pH}_E = 14 - \frac{9,3}{2} + \frac{1}{2} \log (5,71 \cdot 10^{-2}) = 8,7 = \text{pH}_E$

5. Le seul indicateur coloré dont la zone de virage contient pH_E est la phénolphthaleine.

6. La solution, insolue au début du titrage, devient rose après l'équivalence.

Exercice 4 : Glycine (2)

- Pour suivre un titrage par pH-métrie, il convient d'utiliser une électrode indicatrice des protons, à savoir une électrode de verre, ainsi qu'une électrode de référence (ex : ECS). Ces deux électrodes sont reliées à un millivoltmètre étalonné : le pH-mètre.
- Une mesure conductimétrique consiste en la mesure de la résistance d'une portion de solution contenue entre 2 plaques de platine plaqué. On applique une tension alternative (20-200 mV, fct Hg) pour éviter la charge des plaques lors de la mesure. La tension doit rester faible pour ne pas modifier la composition de la solution : on parlerait alors d'electrolyse.
- L'équation de la réaction de titrage est $\text{GHI}^\pm + \text{HO}^\ominus \rightleftharpoons \text{G}^\ominus + \text{H}_2\text{O}$. Sa constante d'équilibre vaut $K_{RD} = \frac{K_{a2}}{K_e} = \frac{10^{-9,6}}{10^{-14}} = 10^{4,4} \gg 1$ réaction quantitative.
- Le saut de pH est d'amplitude trop faible pour que l'exploitation de la courbe de titrage pH-métrique permette de déterminer précisément le volume équivalent. Cela est dû à la faiblesse de l'acide dosé, insuffisante pour que la transformation soit totale à l'équivalence.

- Suffisamment loin de l'équivalence, un des réactifs est introduit en excès. De plus $K_{RD} \gg 1$ donc les deux facteurs vont dans le sens d'une transformation quasi-totale.

Pour un taux de titrage égal à 0,8, en supposant la transformation quasi-totale, on a le tableau d'avancement suivant :

Espèce	GHI^\pm	HO^\ominus	G^\ominus
F.I.	C.E	0,8 C.E	-
E.F.	0,2 C.E	ε C.E	0,8 C.E

$$K_{RD} = \frac{[\text{G}^\ominus]}{[\text{GHI}^\pm][\text{HO}^\ominus]} = \frac{(0,8 \text{ C.E}) / V_t}{(0,2 \text{ C.E})(\epsilon \text{ C.E})} = \frac{0,8 \cdot V_t}{0,2 \cdot \epsilon \cdot \text{C.E}} \quad \text{où } V_t = 50,0 + 0,8 \times 12,5 = 60,0 \text{ mL}$$

$$K_{RD} = 10^{4,4}$$

$$\text{D'où } 10^{4,4} = \frac{0,8 \cdot V_t}{0,2 \cdot \epsilon \cdot \text{C.E}} \Rightarrow \epsilon = \frac{0,8 \cdot V_t}{0,2 \cdot 10^{4,4} \cdot \text{C.E}} = \frac{0,8 \times 0,060}{0,2 \cdot 10^{4,4} \times 0,05 \times 0,025} = 7,6 \cdot 10^{-3} \ll 1$$

Il est donc légitime de considérer la transformation comme totale pour un taux de titrage de 0,8. Il en serait de même pour un taux de titrage de 1,2.

6. Les espèces chargées à prendre en compte dans le raisonnement sont GH^\pm , Na^\oplus , HO^\ominus et G^\ominus .
- Avant l'équivalence, GH^\pm est consommé au profit de G^\ominus et Na^\oplus qui respectivement se forment et sont ajoutés donc la conductance augmente.
- Après équivalence, Na^\oplus et HO^\ominus sont ajoutés. Les ions hydroxyde ayant l'une des conductivités ioniques molaires les plus élevées, la conductance augmente davantage.

7. Soit V le volume de titrant ajouté.

Tableau d'avancement en concentrations:

Espece	GH^\pm	HO^\ominus	Na^\oplus	G^\ominus
E.I.	$\frac{CE}{V_0+E}$	0	0	0
$V < V_E$	$\frac{CE - crV}{V_0+E+V}$	0	$\frac{crV}{V_0+E+V}$	$\frac{crV}{V_0+E+V}$
$V > V_E$	0	$\frac{crV - CE}{V_0+E+V}$	$\frac{crV}{V_0+E+V}$	$\frac{CE}{V_0+E+V}$

D'après la loi de Kohlrausch $G = \lambda_{\text{GH}^\pm}^\circ [\text{GH}^\pm] + \lambda_{\text{HO}^\ominus}^\circ [\text{HO}^\ominus] + \lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ [\text{Na}^\oplus] + \lambda_{\text{G}^\ominus}^\circ [\text{G}^\ominus]$

$$\text{Pour } V < V_E, G = \lambda_{\text{GH}^\pm}^\circ \frac{CE - crV}{V_t} + (\lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ + \lambda_{\text{G}^\ominus}^\circ) \frac{crV}{V_t}$$

$$G = \left(\lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ + \lambda_{\text{G}^\ominus}^\circ - \cancel{\lambda_{\text{GH}^\pm}^\circ} \right) \frac{crV}{V_t} + \lambda_G^\circ \frac{CE}{V_t} \quad \text{car } \lambda_{\text{GH}^\pm}^\circ = \lambda_{\text{G}^\ominus}^\circ = \lambda_G^\circ$$

La courbe $G = f(V)$ est de pente $\frac{cr \lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ}{V_t} > 0$

$$\text{Pour } V > V_E, G = \lambda_{\text{HO}^\ominus}^\circ \frac{crV - CE}{V_t} + \lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ \frac{crV}{V_0+E+V} + \lambda_{\text{G}^\ominus}^\circ \frac{CE}{V_0+E+V}$$

$$G = \left(\lambda_{\text{HO}^\ominus}^\circ + \lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ \right) \frac{crV}{V_t} + \left(\lambda_G^\circ - \lambda_{\text{HO}^\ominus}^\circ \right) \frac{CE}{V_t}$$

La courbe $G = f(V)$ est de pente $(\lambda_{\text{HO}^\ominus}^\circ + \lambda_{\text{Na}^\oplus}^\circ) \frac{cr}{V_t} > 0$ et supérieure à la pente avant équivalence.

Ainsi la rupture de pente permet de repérer le volume équivalent: $V_E = 12,8 \text{ mL}$.

Remarque: on a raisonné sur $V_t = ct_e$, valable si la dilution est négligeable i.e. $V \ll E + V_0$.

Pour n'en affranchir, on peut aussi choisir de raisonner directement sur la conductance corrigée: $G_{\text{cor}} = V_t \cdot G$.

8. On utilise le tableau d'avancement construit à la question précédente

$$K_{a_2} = \frac{[Q\Theta][H_3O^+]}{[H^{\pm}]C^0} = \frac{\frac{c_r V}{V_e} \cdot 10^{-pH}}{\frac{CE - c_r V}{V_e}} = \frac{c_r V \cdot 10^{-pH}}{CE - c_r V}$$

En utilisant la relation à l'équivalence: $c_r V_e = CE$

On a: $K_{a_2} = \frac{V}{V_e - V} \cdot 10^{-pH}$ puis $V_e - V = \frac{V}{K_{a_2}} \cdot 10^{-pH}$

D'où $\boxed{\text{Gran}(V) = K_{a_2} (V_e - V) = V \cdot 10^{-pH}}$

Il n'agit d'une fonction affine de coefficient directeur $-K_{a_2}$
d'abscisse à l'origine V_e .

9. On lit $\boxed{V_e = 12,9 \text{ mL}}$

Puis $C = \frac{c_r \cdot V_e}{E} = \frac{0,100 \times 12,9}{25,0} = \boxed{5,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C}$, effectivement de l'ordre de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

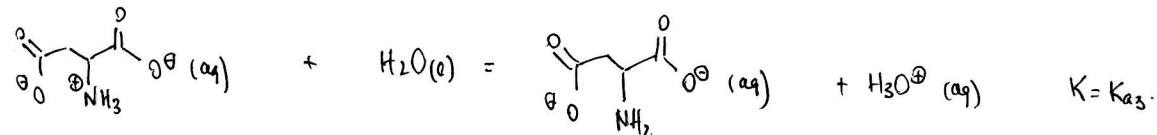
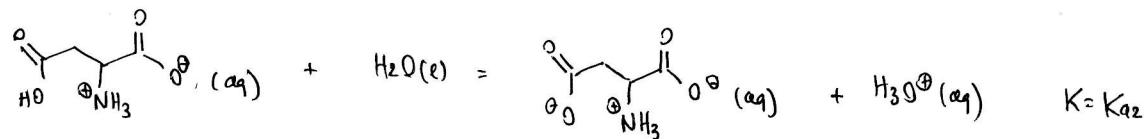
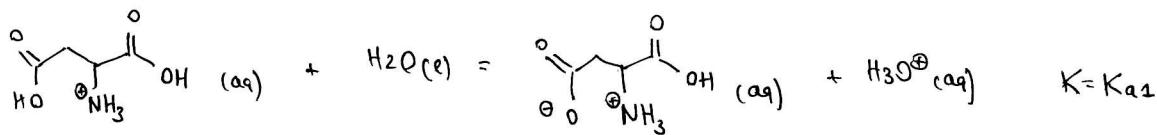
$K_{a_2} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ d'où $\boxed{pK_{a_2} = -\log(K_{a_2}) = 9,6}$ d'après la modélisation de la fonction de Gran

Cette valeur est cohérente avec le pK_a des données

10. Les deux méthodes de détermination du volume équivalent n'appuient sur la linéarisation de courbes de titrage. La méthode de Gran utilise des valeurs de pH pour calculer $[H_3O^+]$ ce qui peut s'avérer relativement imprécis si la solution n'est pas infinitiment diluée.

Exercice 5: Titrage d'un polyacide

1.



2. La solution de soude doit être réalisée fraîchement car elle évolue dans le temps et peut notamment se carbonater: $\text{HO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} = \text{H}_2\text{O}(l) + \text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$.

3. Un titrage par l'acide chlorhydrique n'est pas la méthode la plus adaptée car l'acide chlorhydrique constitue lui aussi une solution aqueuse, pas nécessairement stable dans le temps (humidité...). Il est préférable d'utiliser un acide solide comme l'acide oxalique comme étalon.

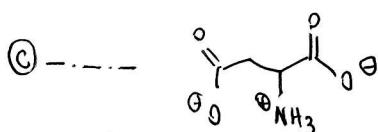
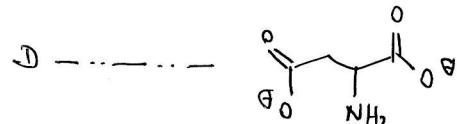
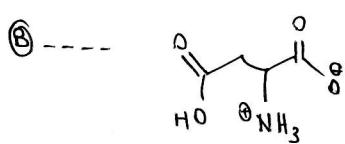
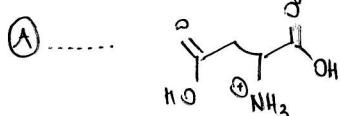
Si l'équivalence peut être repérée par un indicateur coloré avec une zone de virage autour de $\text{pH} > K_{a_2}$ et $\text{pH} < K_{a_2}$ pour repérer la fin du dosage des deux acidités de l'acide oxalique.

4. Le pH-mètre mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence (ECS) et l'électrode de verre (spécifique des ions H^+).

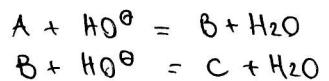
5. Le pH-mètre doit être étalonné pour convertir la différence de potentiel en pH. Pour cela on utilise deux solutions tampons ($\text{pH}=4$ et $\text{pH}=7$) ou ($\text{pH}=7$ et $\text{pH}=10$) en fonction du domaine de pH qui nous intéresse.

6. On observe 2 sauts de pH dont le 1er est d'amplitude plus importante.

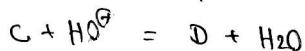
7. Lorsque le pH augmente, les formes basiques apparaissent. D'où l'attribution:



8. Le 1^e saut correspond au dosage simultané de A et B :



Le 2^e saut correspond au dosage de C :



9. À la 1^e équivalence : $2c_a V_0 = c_b V_{E1}$ d'où $c_a = c_b \frac{V_{E1}}{2V_0}$.

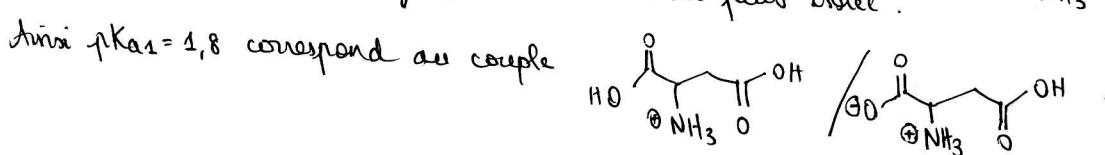
A.N: $c_a = 0,10 \times \frac{20,0}{2 \times 10,0} = [0,10 \text{ mol.L}^{-1} = c_a]$

10. Les pKa sont lues sur la courbe de titrage à l'abscisse indiquée par le croisement des courbes de distribution des espèces d'un même couple acido-basique ($\text{pH} = \text{pKa}$ lorsque $[\text{acide}] = [\text{base}]$) d'après la relation de Henderson.

$$\boxed{\text{pKa}_1 = 1,8 \quad ; \quad \text{pKa}_2 = 3,7 \quad ; \quad \text{pKa}_3 = 9,6}$$

La formule usuelle consisterait à déterminer le pKa en lisant le pH à la demi-équivalence. Ici, les 2 premières acidités sont dosées simultanément donc une telle formule n'est pas applicable.

11. Le couple ammonium / amine a un pKa proche de 9 d'où $\text{pKa}_3 = 9,6$.
Le pKa d'un couple acide carboxylique / carboxylate est généralement autour de 3-4, ce qui correspondrait à $\text{pKa}_2 = 3,7$. On l'attribue au couple où la fonction acide carboxylique touchée est la plus isolée.



12. L'amplitude du 2^e saut de pH est très faible car il s'agit de la réaction de $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ sur un acide faible (NH_3^\oplus), contrairement au 1^e saut de pH où $\text{H}_3\text{O}^\ominus$ réagit sur des acides moins faibles (acide carboxylique). Sachant que $\text{pH} = \text{pKa}$ à la demi-équivalence, le pKa du couple conditionne l'amplitude du saut.

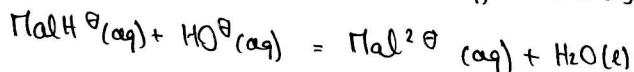
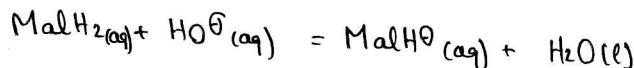
13. Pour mieux visualiser la 2^e équivalence, on pourrait réaliser un titrage conductimétrique et la repérer via la rupture de pente, en linéarisant par morceaux la courbe de titrage

Exercice 6 : Titrage d'un mélange d'acides

1. MalH_2 : acide (Z)-1,2-éthanediique

Fum H_2 : acide (E)-1,2-éthanediique

2.a. Sur la FIGURE 1, deux sauts de pH sont observés. Ils correspondent au dosage successif des deux acidités de l'acide maléique :



À la 1^{re} équivalence : $C_0 V_0 = C_1 V_{E1}$ d'où $C_0 = C_1 \frac{\sqrt{V_{E1}}}{V_0}$

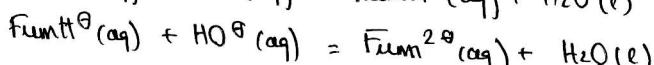
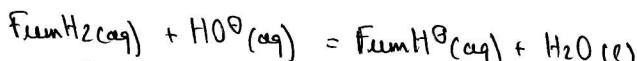
$$\text{A.N. : } C_0 = 0,100 \times \frac{0,100}{0,100} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} = C_0$$

2.b. à la 2^e demi-équivalence, $[\text{MalH}^\ominus] = [\text{Mal}^{2\ominus}]$ d'où $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 6,6$.

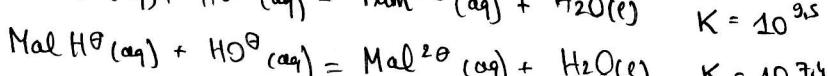
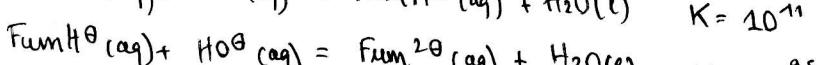
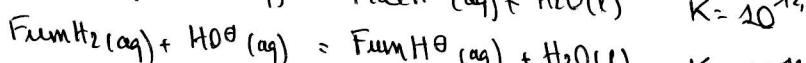
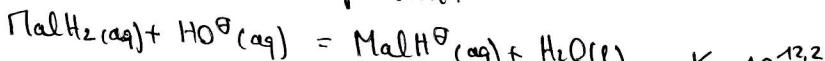
2.c. à la 1^{re} demi-équivalence, $\text{pH} \neq \text{pK}_{a1}$

$\text{pK}_{a1} < \text{pH}_i$: l'acide maléique est un acide faible qui se rapproche d'un acide fort i.e. plutôt dissocié dans l'eau. Ainsi la concentration en $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ initiale n'est pas négligeable devant celle de MalH_2 et $[\text{MalH}_2] \neq [\text{MalH}^\ominus]$ à la demi-équivalence.

3. $\Delta \text{pK}_a < 4$ donc les deux acidités de l'acide fumarique sont dosées simultanément.



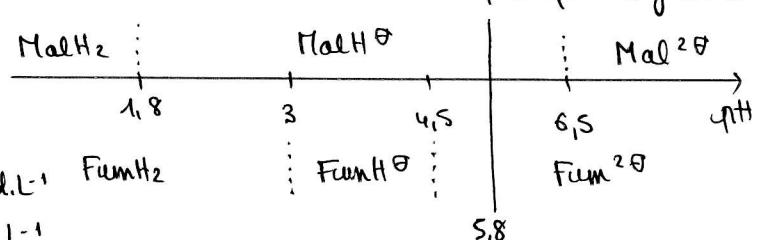
4.a. Les équations de titrage sont :



Une seule équivalence est clairement visible mais la courbe dérivée indique qu'il y en a deux : $V_{E1} = 14,5 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 21,0 \text{ mL}$.

à V_{E1} , $\text{pH} = 5,8$ donc MalH_2 , FumH_2 et FumH^\ominus ont été titrés.

$$\left. \begin{aligned} C_1 V_{E1} &= (C_H + 2C_F) V_0 \\ C(F(V_{E2} - V_{E1})) &= C_H V_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_H = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad F = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



4.b. V_{E1} n'est pas déterminé avec suffisamment de précision par cette méthode.