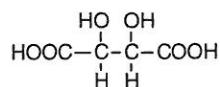


DISCUSSION

1. Pour un volume v supérieur à 10 ml, la concentration en ions Na^+ est suffisante pour négliger $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$ devant $[\text{Na}^+]$.
2. L'acide tartrique a pour formule développée plane :



Cet acide possède deux fonctions alcool qui assurent sa solubilisation dans l'eau. En effet, l'acide succinique (le diacide carboxylique correspondant en C_4) est très peu soluble dans l'eau.

2.1.3. Dosage des acides fumarique et maléique

OBJECTIFS

Le dosage pHmétrique de deux acides organiques diastéréoisomères met clairement en évidence leur différence de comportement acide.



| MATÉRIEL | PRODUITS |
|-------------------------------|--|
| ■ 1 pHmètre | ■ acide maléique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ |
| ■ 1 agitateur magnétique | ■ acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ |
| ■ 2 fioles jaugées de 250 ml | ■ solution titrée d'hydroxyde de sodium, NaOH , de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ |
| ■ 2 pipettes jaugées de 50 ml | |
| ■ 1 burette de 10 ml | |
| ■ 2 béchers de 100 ml | |

MODE OPÉRATOIRE

Dissoudre 0,145 g d'acide fumarique dans 250 ml d'eau ; on obtient ainsi une solution de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ d'acide fumarique. Faire de même pour l'acide maléique. Doser 50 ml de chacune de ces solutions par une solution de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ d'hydroxyde de sodium en enregistrant la courbe $\text{pH} = f(v)$, où v est le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'aide d'une burette de 10 ml.

RÉSULTATS

1. La courbe obtenue ne présente qu'un seul saut de pH pour l'acide fumarique mais deux pour l'acide maléique. La connaissance des volumes à l'équivalence permet de déterminer la concentration en acide.

2. Pour déterminer les pK_a de chacun de ces diacides, on utilisera les méthodes suivantes :

— Pour l'acide fumarique, on effectue le calcul déjà proposé (cf. § 2.1.2) en montrant que l'on a la relation

$$\frac{x}{2-x}h^2 = \frac{1-x}{2-x}h K_{a1} + K_{a2} K_{a1} \quad (1)$$

avec $h = [H_3O^+]$ et $x = v \cdot C_{NaOH} / v_{acide} \cdot C_{acide}$ (compte tenu des valeurs expérimentales, on a normalement $x = 0,4v$ avec v exprimé en ml). En portant $x \cdot h^2 / (2-x)$ en fonction de $(1-x) \cdot h / (2-x)$, on obtient une droite de pente K_{a1} et d'ordonnée à l'origine $K_{a2} \cdot K_{a1}$. Une expérience a donné $pK_{a1} = 3,3$ (littérature : 3,03) et $pK_{a2} = 4,3$ (littérature : 4,44).

— Pour l'acide maléique, une expérience a donné pour pH à la demi-équivalence $pH_1 = 2,8$ et $pH_2 = 6,1$. La valeur de pH_2 correspond au pK_{a2} de l'acide maléique (littérature : 6,07). En revanche, $-\log C_{acide}$ est trop proche de pH_1 pour pouvoir négliger la dissociation de l'acide maléique. Ainsi pH_1 est différent de pK_{a1} . En tenant compte de cette dissociation et en négligeant la deuxième acidité avant la première équivalence, on a la relation

$$K_{a1} = h \frac{x'}{1-x'} \quad \text{avec} \quad x' = x + \left(\frac{1}{C_{acide}} + \frac{x}{C_{NaOH}} \right) h$$

La moyenne des mesures avant la première équivalence donne alors

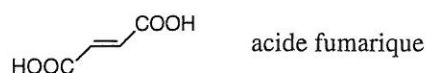
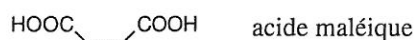
$$pK_{a1} = 2,1 \quad (\text{littérature : 1,87}).$$

DISCUSSION

1. Les valeurs calculées pour les premières acidités de ces diacides sont ici plus grandes que les valeurs de la littérature. Pour améliorer le calcul de ces constantes à partir des données expérimentales, on doit tenir compte des ions H_3O^+ qui ne sont pas toujours négligeables face à la concentration d'acide faible dans ces dosages. Pour l'acide fumarique, on développe le même calcul que précédemment (cf. § 2.1.2), en tenant compte des ions H_3O^+ . On peut montrer que la relation (1) est toujours valable si l'on remplace x par x' . D'après les résultats expérimentaux, on obtient ainsi $pK_{a1} = 3,15$ et $pK_{a2} = 4,46$ (coefficient de corrélation 0,997).

2. Le dosage d'un diacide présente deux équivalences si la différence entre leurs pK est assez grande. Pour l'acide maléique, ce ΔpK est de l'ordre de 4 et se trouve être suffisant, ce qui n'est pas le cas de l'acide fumarique avec un ΔpK d'environ 1,5.

3. Les acides fumarique et maléique ne diffèrent que par une isomérisie Z/E autour d'une double liaison :



L'anion de l'acide maléique est stabilisé par liaison hydrogène ce qui n'est pas le cas pour l'acide fumarique. À cause de cette stabilisation, la première acidité de l'acide maléique est plus forte que celle de l'acide fumarique. En revanche, cette liaison hydrogène dans le cas de l'acide maléique rend plus difficile le passage au dianion. De plus, le dianion de l'acide maléique a deux charges voisines et de même signe. C'est une situation énergétiquement moins favorable que celle du dianion de l'acide fumarique, où les deux charges sont plus éloignées. La deuxième acidité de l'acide maléique est donc plus faible que celle de l'acide fumarique.

2.1.4. Acidité d'ions métalliques hydratés

OBJECTIFS

Par pHmètrie, on montre qu'un ion métallique hydraté se comporte comme un monoacide dont la constante d'acidité dépend de la nature et du degré d'oxydation du cation métallique.



| MATÉRIEL | PRODUITS |
|------------------------------|---|
| ■ 1 pHmètre | ■ nitrate d'aluminium (III) nonahydraté, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| ■ 3 fioles jaugées de 100 ml | ■ nitrate de cobalt (II) hexahydraté, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| ■ 3 béchers de 50 ml | ■ nitrate de cuivre (II) trihydraté, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

MODE OPÉRATOIRE

Préparer les solutions suivantes de concentration $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ en ions métalliques :

- 1,502 g de nitrate d'aluminium (III) nonahydraté dans la fiole 1,
- 0,966 g de nitrate de cobalt (II) hexahydraté dans la fiole 2,
- 1,164 g de nitrate de cuivre (II) trihydraté dans la fiole 3.

Compléter chaque fiole à 100 ml. Mesurer le pH de chacune de ces solutions.