

CORRECTION Ex sur Acide Malonique du TP Synthèse de l'acide de NEUDRUM.

g. Hygroscopique : qui absorbe l'eau

h. Analyse de la courbe en relation avec la formule de l'acide malonique $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$: diacide. Noté H_2A

→ 3 "paliers" de pH (et 2 équivalences)

⇒ 2 acidités dosées, ce qui est cohérent avec la formule H_2A .

→ Le 1^{er} équivalence est mal définie, peu exploitable $\approx 6 \text{ mL} = N_{\text{eq}_1}$

→ Le 2^o équivalence est très bien définie : $N_{\text{eq}_2} = 12,50 \text{ mL}$

Exploitation : Soit m_0 le nombre de moles de H_2A dans l'échantillon de $0,1531 \text{ g}$ (impur, a priori).

de $N=0$ à $N=N_{\text{eq}_1}$: $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$ totale

⇒ $m_0(\text{H}_2\text{A})$ sont devenues $m_0(\text{HA}^-) = m_0(\text{H}_2\text{A})$

de $N=N_{\text{eq}_1}$ à $N=N_{\text{eq}_2} = 12,50 \text{ mL}$: $\text{OH}^- + \text{HA}^- \rightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ totale

⇒ $m_0(\text{HA}^-)$ sont devenues $m_0(\text{A}^{2-}) = m_0(\text{H}_2\text{A})$

Donc de $N=0$ à $N=N_{\text{eq}_2}$, $\underbrace{m_{\text{OH}^- \text{ versé}}}_{C_{\text{OH}^-} \times (N_{\text{eq}_2} - 0)} = 2 m_0(\text{H}_2\text{A})$

$$C_{\text{OH}^-} \times (N_{\text{eq}_2} - 0) = 2 m_0(\text{H}_2\text{A})$$

$$\Rightarrow m_0(\text{H}_2\text{A}) = \frac{0,200 \times 12,5 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{m_0(\text{H}_2\text{A}) = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}}$$

Rq : On peut aussi dire qu'à N_{eq_2} , la "réaction renversée" est



Soit à l'équivalence : $\frac{m_{\text{OH}^- \text{ versé}}}{2} = m_0(\text{H}_2\text{A})$

Donc l'échantillon contenait seulement une masse de $12,5 \text{ g}$ de H_2A :

$$m_0 = \underbrace{12,5 \times 10^{-4}}_{m_0(\text{H}_2\text{A})} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 12,5 \times 10^{-4} \times 104,06 \text{ g} = 0,1300 \text{ g}.$$

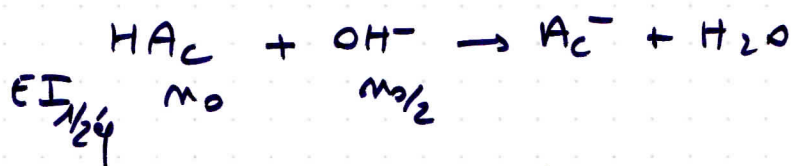
$$\Rightarrow \% \text{ masse de } \text{H}_2\text{A} = \frac{0,1300}{0,1531} \times 100$$

$$\Rightarrow \boxed{\% \text{ masse} = 84,96 \%}$$

→ Détermination des valeurs de pK_A .

Rappel

l'acide



Or le $1/2 \text{eq}$ est un état d'équilibre (aussi!).

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

$$\text{or } [\text{Ac}^-]_{1/2\text{eq}} = [\text{HAc}]_{1/2\text{eq}}$$

$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$ À la $1/2$ équivalence du dosage d'un acide faible.

Ici : Comme H_2A est un diacide, $N_{\text{eq}1} \stackrel{\text{strictement}}{=} \frac{N_{\text{eq}2}}{2}$

Comme $N_{\text{eq}2} = 12,50 \text{ mL}$ (déterminé précisément)

$\Rightarrow N_{\text{eq}1} = 6,25 \text{ mL}$ (calculé précisément).

de $N=0$ ——— $N=6,25 \text{ mL}$ dosage de $\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{HA}^-$
 $1/2 \text{eq}$ à $3,125 \text{ mL}$: à $3,12 \text{ mL}$ on lit $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = \text{pH}$

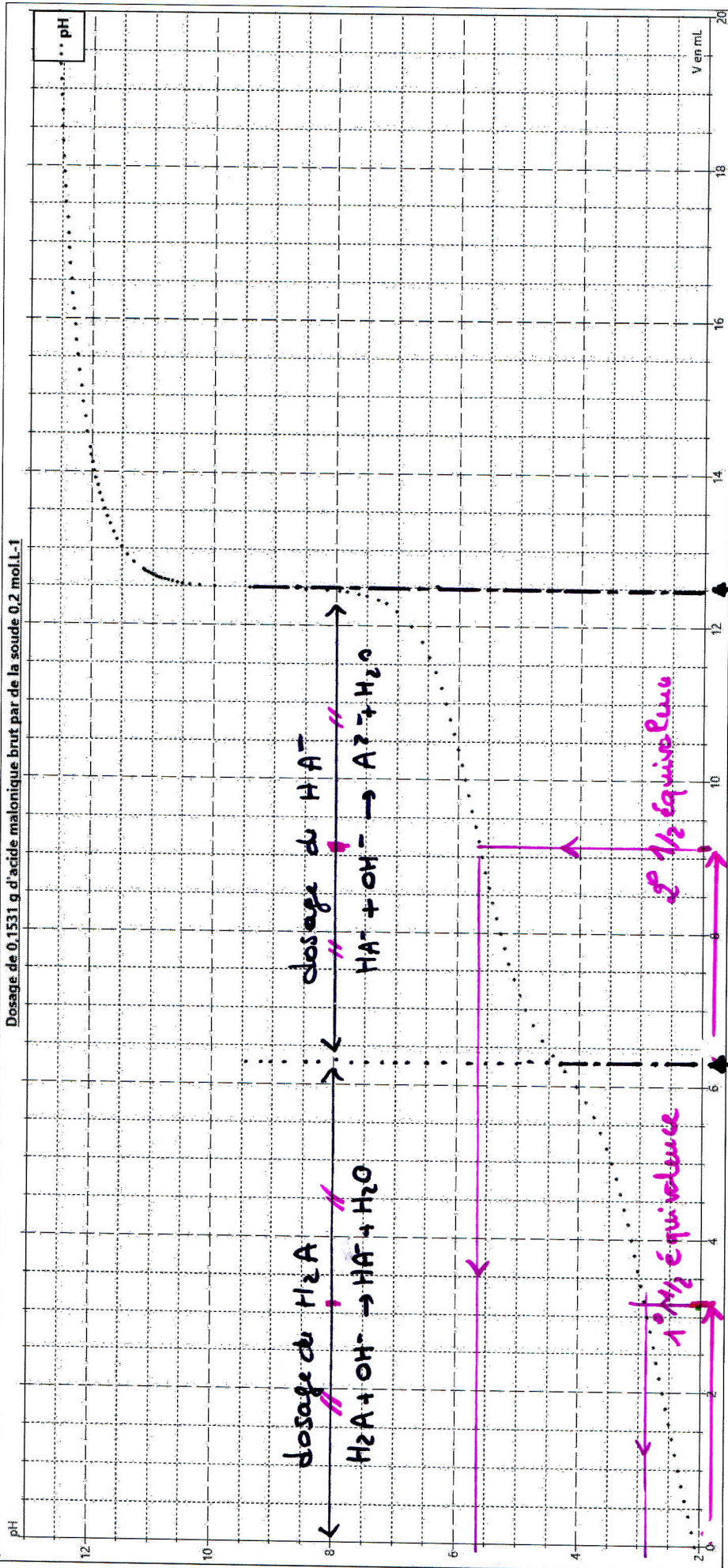
de $N=6,25 \text{ mL}$ ——— $N=12,50 \text{ mL}$ dosage de $\text{HA}^- \rightarrow \text{A}^{2-}$
 $1/2 \text{eq}$ à $9,375 \text{ mL}$ ($= 6,25 + 3,125 \text{ mL}$).

à $9,375 \text{ mL}$, on lit $\text{p}K_A(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = \text{pH}$

$$\Rightarrow \boxed{\text{p}K_A(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 2,8}$$

$$\boxed{\text{p}K_A(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 5,7}$$

Dosage de 0,1531 g d'acide malonique brut par de la soude 0,2 mol.L⁻¹



5,7

2,8

$N_{eq2} = 12,50 \text{ mL}$
précis

$6,25 + 3,125$

$= (9,375 \text{ mL})$

Remarque : $\Delta pK_A = 5,7 - 2,8 = 2,9 < 4$
ce qui justifie que la 1^{re} équivalence soit peu visible mais visible.

i) pH mètre + électrode de verre COMBINÉE
ou électrode de verre + électrode de référence

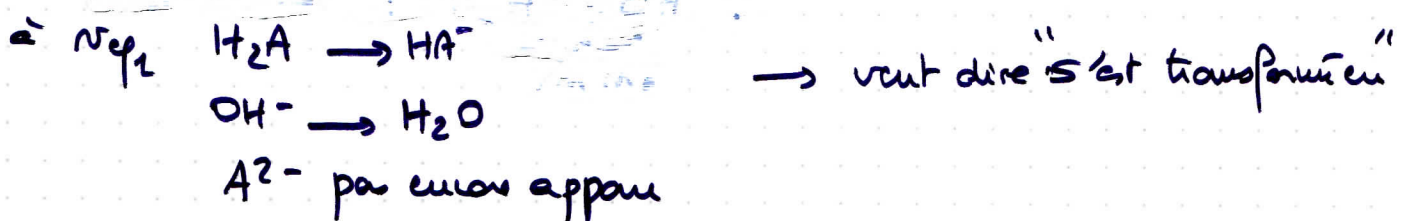
d'indicateur coloré doit être choisi pour déterminer l'équivalence & le virage doit avoir lieu autour du pH à l'équivalence (autour de $pH \approx 9$).

$\Rightarrow$ choix : phénolphthaleïne : $pK_A = 9,6$

$\Rightarrow$ teinte sensible autour de l'équivalence.

j) Calcul du pH à la 1^{re} équivalence

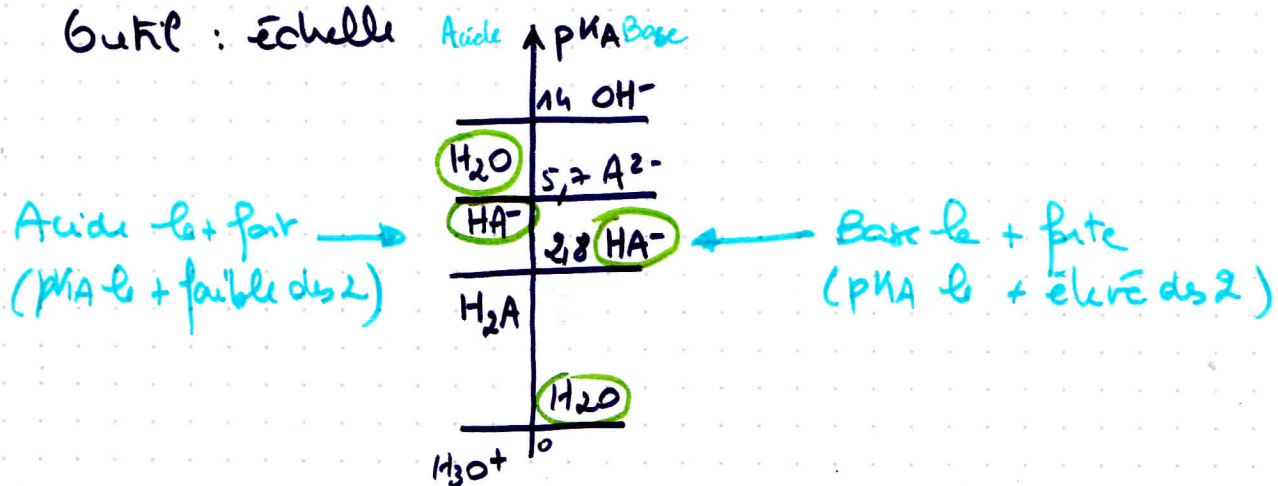
Q1 : Quelles espèces présentes en solution ?

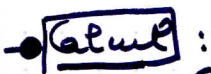


Donc la solution contient : H_2O et HA^-

Q2 : Réaction prépondérante d'équilibre ?

Graph : échelle





On reconnaît ici l'action d'un ampholyte ou lui-même $\Rightarrow$

c) Equilibre

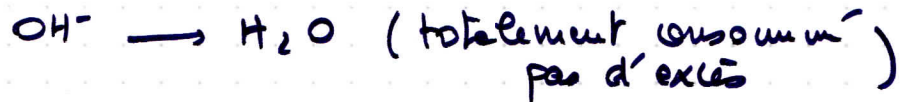
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$$

ph d'une solution d'ampholyte

Ici : $\boxed{\text{pH}} = \frac{5,7 + 2,8}{2} = \boxed{4,25}$

Calcul du pH à la 2^e équivalence

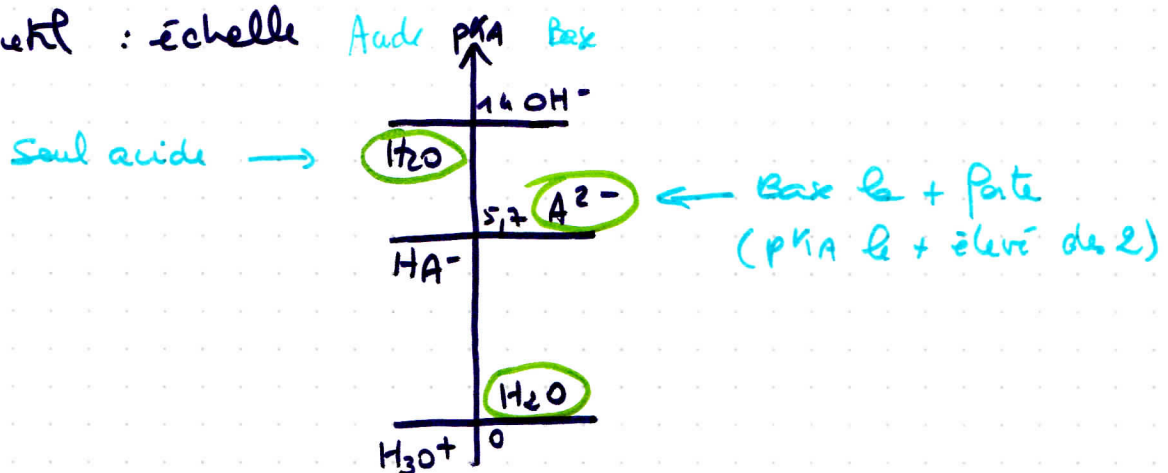
Q1: Quelles espèces présentes en solution?



Donc la solution contient : H_2O et A^{2-}

Q2 : Réaction prépondérante d'équilibre ?

Gekl : échelle Aude PRA Bosx



Éprou avancée

$$\frac{EI}{L}$$

EF₉

$$\frac{m_0}{\sqrt{\quad}}$$
 $\frac{m_0}{v}$

1

3

par hypothèse

À l'équilibre $K = Q \Rightarrow 10^{-8,3} = \frac{9^2}{0,1300 \cdot (20 + 12,5) \cdot 10^{-3}}$

$$V = 20 \text{ mL d'eau} + 12,5 \text{ mL} (\cong \sqrt{42})$$

$$\Rightarrow \xi^2 = 1,005 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \xi = 1,416 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-3,85}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - 3,85 = 10,15}$$

[k] Une solution tampon est une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée en concentrations proches.

$\Rightarrow$ Propriété : le pH d'une solution tampon varie peu par addition d'acide ou de base, ou par dilution.

$\Rightarrow$ Le pH de la solution tampon est proche du pK_A du couple acide/base constitutif de la solution.

Solution tampon molaire de pH = 6 : proche de $\text{pK}_A = 5,7$

$$\Rightarrow 1 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Acide}] + [\text{Base}].$$

$\Rightarrow$ Cette solution tampon doit contenir $\boxed{\text{HA}^- \text{ et } \text{A}^{2-}}$

Pour avoir de $\text{H}_2\text{A} \xrightarrow{\text{total}} \text{HA}^- \xrightarrow{\text{partiel}} \text{A}^{2-}$ en ajoutant MOH^- qui concède.

$1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow n_0 = 1 \text{ mol}$
dans 1 L

$\text{pH}_{\text{final}} = 6$. Or dans toute solution est à l'équilibre A/B.

$\Rightarrow$ pour le couple constitutif, en particulier :

$$K_A(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

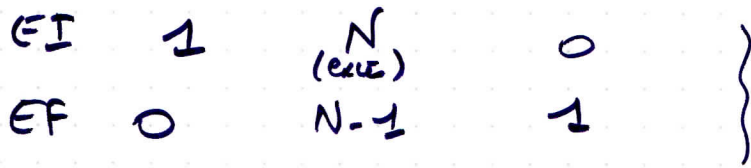
$\hat{=}$ écrire directement $\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_A(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$

$$\Leftrightarrow \underset{\substack{\uparrow \\ \text{pH souhaité}}}{6} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{pK}_A \text{ proche}}}{5,7} + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

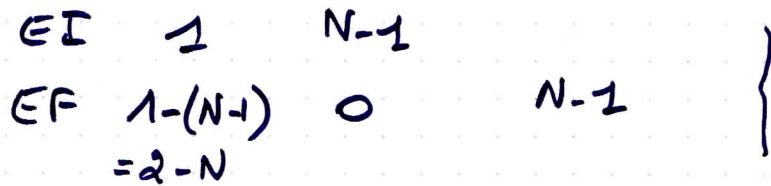
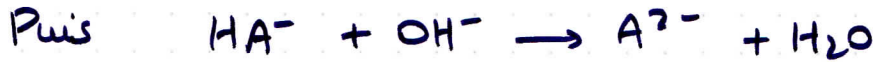
l'appair "imposé".

$$\Rightarrow \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = 6 - 5,7 = 0,3 \Leftrightarrow \boxed{\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = 10^{0,3}} \rightarrow \text{rapport des } []$$

On ces concentrations sont obtenues par addition de soude OH^- dans une solution mélange de H_2A . Soit N le nbre de mols de NaOH .



OH^- doit être en excès pour faire disparaître H_2A .



OH^- doit être en défaut pour conserver un mélange $\text{HA}^- / \text{A}^{2-}$

On $\text{pH} = 6 \Rightarrow \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = 10^{0,3}$

$$\Rightarrow \frac{N-1}{2-N} = 10^{0,3} \Rightarrow N-1 = 2 \cdot 10^{0,3} - 10^{0,3} \cdot N$$

$$\Rightarrow N = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,3}}{1 + 10^{0,3}}$$

$$\Rightarrow \boxed{N = 1,666 \text{ mol.}}$$

Protocole : Dissoudre 104,71 g d'acide malonique (1 mole)

$$+ 1,666 \times (23+17) = \boxed{66,65 \text{ g de soude}}$$

dans 1 fide de 1 L d'eau.

$\hookrightarrow$ solution tampon de $\text{pH} = 6$.