

Réactions acido-basiques

Sommaire

2.1 Transformation acido-basiques	2
2.1.1 Couple acide/base	2
2.1.2 Réaction acido-basique	3
2.1.3 Notion de pH	3
2.2 Prévion réactionnelle	5
2.2.1 Acides forts/ bases fortes	5
2.2.2 Échelle d'acidité	5
2.2.3 Prévion thermodynamique	5
2.2.4 Cas d'une réaction limitée (non totale)	7

Questions de cours :

- Réaction acide/base : équation d'échange protonique, constante d'acidité, pK_A et exemples, notion de base forte et d'acide fort (avec exemple)
- Tracé d'un diagramme de prédominance et de distribution pour un couple acide/base.
- Prévion de réaction pour deux couples acide-base (autre que les couples de l'eau) : règle du gamma, lien avec les domaines de prédominance, expression de la constante d'équilibre associée.
- Détermination de la constante d'équilibre pour une réaction faisant intervenir un couple de l'eau, au choix du khôlleur.

Capacités exigibles du BO :

- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Les éléments acido-basiques sont présents au quotidien, que ce soit dans les produits alimentaires (boissons, fruits), les nettoyants (déboucheurs, détartrants) ou dans les eaux de pluie (dissolution de dioxyde d'azote ou de soufre dans l'eau). D'où l'importance de bien comprendre de quoi dépendent les réactions acido-basiques, savoir prévoir leur réactivité et mesurer des concentrations d'espèces acido-basiques.

I. Transformation acido-basiques

I.1 Couple acide/base

a) Définitions

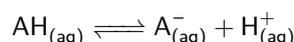
Quelques rappels :

- Un acide, selon Bronsted, est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ . Ex : CH_3COOH (acide acétique), HCl (acide chlorhydrique).
- Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ . Ex : NH_3 (ammoniac), $NaOH$ (soude).
- Un acide AH et la base associée A^- forment un couple, noté AH/A^- , les deux espèces sont dites conjuguées.

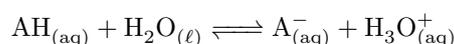
Il existe des diacides ou triacides, comme des dibases ou tribases, c'est-à-dire que ces espèces peuvent céder ou capter plusieurs protons H^+ . Exemple de diacide : H_2SO_4 (H_2SO_4/HSO_4^- , HSO_4^-/SO_4^{2-}); de triacide : H_3PO_4 .

b) Constante d'équilibre

L'acide AH et la base A^- sont reliées par une équation d'échange protonique :



qu'on peut (éventuellement) réécrire de la forme suivante :



où l'on fait intervenir une molécule d'eau.

Exemple : $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{3,(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ pour le couple de l'ammoniac.

Constante d'acidité

On associe à la réaction



une constante d'équilibre appelée constante d'acidité

*

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad (2.1)$$

ne dépendant que de la température. On pose par convention $pK_A = -\log(K_A)$. En particulier, $pK_A(H^+/H_2O) = 0$ et $pK_A(H_2O/HO^-) = 14$.

La plupart des constantes d'acidité sont telles que $pK_A \in [0; 14]$, mais certains couples possèdent des constantes d'équilibres négatives ou supérieures à 14, mais ce n'est pas mesurable dans l'eau.

c) Espèces ampholytes

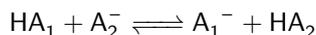
Il existe certaines espèces qui peuvent à la fois se comporter comme un acide et comme une base, on les appelle des **ampholytes** (on parle également d'espèces amphotères). Un ampholyte est donc la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

Exemple : l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte, car il appartient aux deux couples suivants $H_2O, CO_2/HCO_3^-_{(aq)}$ (encore écrit $H_2CO_{3,(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$) et $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$; l'eau également est amphotère.

I.2 Réaction acido-basique

a) Définition

Une transformation acido-basique correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Elle est modélisée par l'équation de réaction



Exercice

Écrire la réaction pouvant se produire si les deux couples mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ et $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

b) Autoprotolyse de l'eau

Un cas particulier de transformation acido-basique concerne l'eau. La réaction d'équation



est appelée **autoprotolyse de l'eau**. La constante d'équilibre associée s'écrit $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C) et est appelée **produit ionique** de l'eau. Sa valeur ne dépend que de la température.

Exercice

Détermination de la concentration en ions HO^- ou H^+ : si on connaît par exemple la concentration en ions HO^- $[\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que vaut la concentration en ions H^+ ?

Il faut se servir du produit ionique K_e car $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}^+]$ soit alors $[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

I.3 Notion de pH

a) Définition

Notion de pH

Le pH est défini à partir de l'activité des ions oxonium H_3O^+ selon

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (2.2)$$

En solution diluée, on peut écrire $\text{pH} \simeq -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$.

On utilise des fois pOH défini par $\text{pOH} = -\log([\text{HO}^-])$ tel que $\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_e = 14$ d'après la formule du produit ionique de l'eau.

Exercice

Déterminer la concentration en ions H^+ et HO^- si $\text{pH} = 4$.

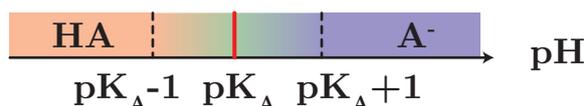
$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4}$ donc à l'aide du produit ionique $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = 10^{-10}$. On peut aussi calculer $\text{pOH} = 14 - 4 = 10$ et écrire $[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.

b) Diagramme de prédominance

On peut tracer ce type de diagramme de prédominance pour n'importe quel couple acido-basique. En effet, à partir de la définition de la constante d'acidité, on a $pK_A = pH - \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$ soit

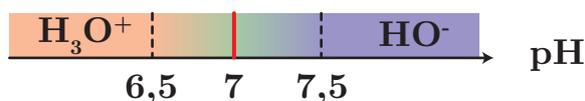
$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad (2.3)$$

* Ainsi, l'acide prédomine si $[AH] > [A^-]$, donc $\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) < 0$ ce qui implique $pH < pK_A$. De même, la base prédomine si $pH > pK_A$.



Il faut pour autant rester très prudent quant à cette séparation. On parle bien de domaine de prédominance, ce qui implique qu'autour de $pH = pK_A$, l'acide et la base sont en proportion comparable. On retiendra le critère suivant : lorsque $pH < pK_A - 1$, la concentration en acide vérifie $[AH] > 10[A^-]$ et vice versa pour $pH > pK_A + 1$.

De manière générale, une solution est dite acide si l'ion oxonium prédomine, basique si l'ion hydroxyde HO^- prédomine, la frontière entre les deux étant définie par $[HO^-] = [H_3O^+]$, soit $K_e = [H_3O^+]^2$ d'où une frontière pour $pH = \frac{pK_e}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$.



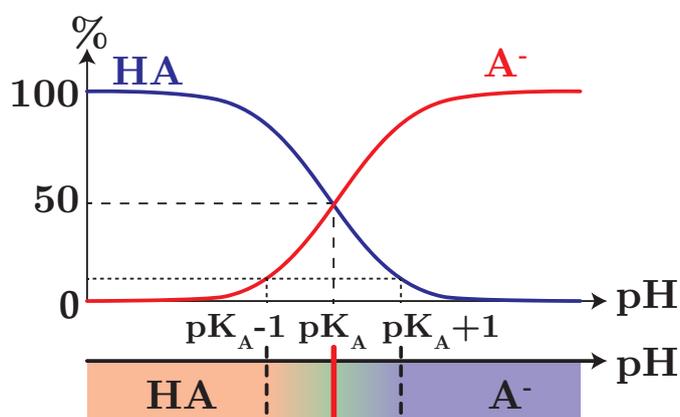
Exercice

Justifier la limite de 6,5 pour laquelle l'ion H_3O^+ est 10 fois plus concentrée que l'ion HO^- .

$$[H^+] = 10[HO^-] \implies [H^+] \times \frac{[H^+]}{10} = K_e = 10^{-14} \implies [H^+] = 10^{-6,5} \text{ donc } pH = 6,5.$$

c) Diagramme de distribution pour un mono-acide

On peut représenter sur un graphique les proportions relatives des espèces du couple HA/A^- dans une solution de concentration totale $c_0 = [HA] + [A^-]$ constante. On obtient l'allure ci-contre. **Un point important est que l'intersection des deux courbes se fait nécessairement lorsque les deux espèces sont en même proportions**, avec alors $pH = pK_A$.



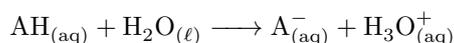
Pour un diacide, l'allure est plus complexe et dépend de l'écart entre les deux valeurs de pK_A .

On retrouve les éléments discutés dans le paragraphe qui précède concernant les frontières du diagramme de prédominance.

II. Prévion réactionnelle

II.1 Acides forts/ bases fortes

Un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. Cela signifie que la réaction

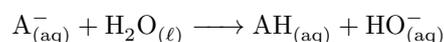


est totale, et leur **pKa est négatif**.

Acides forts à connaître

* | HCl (acide chlorhydrique), HNO₃ (acide nitrique), H₂SO₄ (acide sulfurique)

De même une base forte est une base totalement dissociée en solution aqueuse, ce qui signifie que la réaction

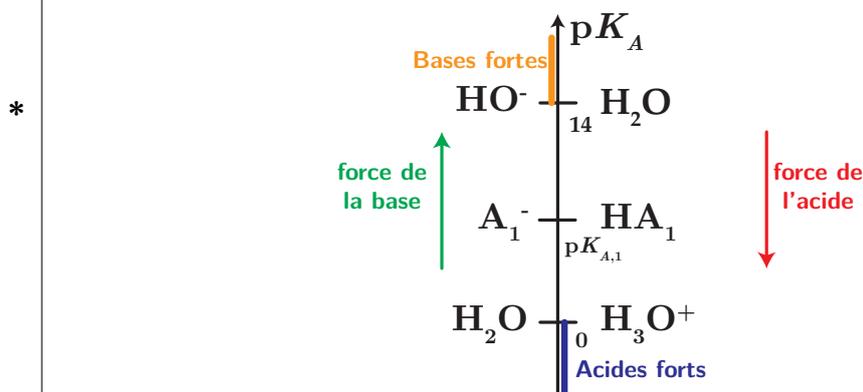


est totale et le couple vérifie $\text{p}K_A > 14$. On peut citer la soude NaOH, les alcoolates (base conjuguée des alcools) tels que CH₃CH₂O⁻, l'ion amidure NH₂⁻.

Les acides forts et bases fortes ne peuvent pas être comparés dans l'eau (ils se comportent tous de la même façon), c'est ce que l'on appelle l'**effet nivelant du solvant**.

II.2 Échelle d'acidité

De la même manière qu'on avait classé les couples rédox sur une échelle de potentiel, on peut classer les couples acido-basiques sur une échelle de $\text{p}K_A$, en plaçant la base à gauche, et l'acide à droite. Cela permet en particulier de comparer la force des acides et des bases en solution. On va même pouvoir prévoir la réactivité. On a pour habitude de placer les deux couples de l'eau en plus des couples que l'on étudie en solution.



II.3 Prévion thermodynamique

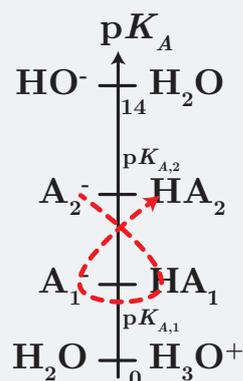
a) Règle du gamma

Exercice

À l'aide des diagrammes de prédominance, justifier quelle réaction doit se faire lorsque l'on considère deux couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$, de $\text{p}K_A$ respectifs $\text{p}K_{A,1} < \text{p}K_{A,2}$.

Règle du gamma

* À partir de l'échelle d'acidité, la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort aura effectivement lieu de manière quantitative si l'on peut tracer un gamma. La réaction sera considérée comme totale si l'écart entre les deux pK_A est supérieur à 4.



b) Constante d'équilibre

On cherche à déterminer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction faisant intervenir deux couples acide/base, par exemple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($pK_{A,1} = 4,8$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($pK_{A,2} = 9,3$). Mélangeons donc l'ammoniac NH_3 en présence d'acide acétique CH_3COOH . Ils réagissent selon la réaction :



Quelle est la constante d'équilibre? On peut l'exprimer à partir des concentrations à l'équilibre, mais on peut même faire intervenir les constantes d'acidité des couples :

$$* \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}} \quad (2.5)$$

$$= \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}} = 10^{4,5} \quad (2.6)$$

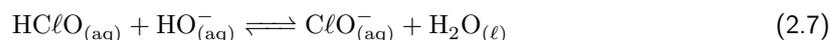
La réaction est donc totale, ce qui était prévisible *via* la règle précédente.

Réalisons un deuxième exemple avec la réaction de HO^- sur l'acide hypochloreux HClO ($pK_A = 8,0$).



Exercice

Déterminer l'équation de la réaction et exprimer la constante d'équilibre en fonction de K_A et K_e .



donc la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14 - pK_A} = 10^6 \quad (2.8)$$

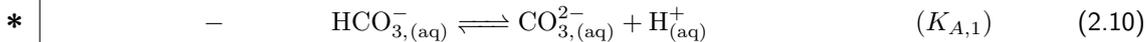
Déterminer une constante d'équilibre

Lorsqu'une réaction (R) fait intervenir une combinaison linéaire d'autres réactions (R_i) = $\sum_i \lambda_i (R_i)$ dont on connaît les constantes d'équilibre K_i , on peut déterminer très facilement la constante pour la réaction résultante : $K_R = \prod_i K_i^{\lambda_i}$

Exemple : Appliquons-le pour une réaction acido-basique faisant intervenir deux couples concrets $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{A,1} = 10,6$) et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($pK_{A,2} = 4,8$). On cherche la constante associée à la réaction :



Elle correspond à la différence entre l'équation de constante $K_{A,2}$ et celle d'équation $K_{A,1}$



d'où :

$$K = K_{A,2}K_{A,1}^{-1} = \frac{K_{A,2}}{K_{A,1}} = 10^{-\text{p}K_{A,2} - (-\text{p}K_{A,1})} = 10^{5.8} \quad (2.11)$$

Exercice

Appliquer cette méthode pour déterminer la constante d'équilibre lors de la réaction entre l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion H^+ lorsqu'on forme l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{p}K_{A,1} = 2,1$, $\text{p}K_{A,2} = 7,2$ et $\text{p}K_{A,3} = 12,3$).

$$K = \frac{K_{A,1}K_{A,2}K_{A,3}}{K_e} = 10^{-7,6}$$

II.4 Cas d'une réaction limitée (non totale)



Lorsque l'on cherche la réaction qui a le plus de chance de se produire d'un point de vue thermodynamique, on recherche toujours à faire réagir **l'acide le plus fort avec la base la plus forte** initialement présents en solution !! (que l'on puisse faire ou non un gamma!).

Exercice

Quelle réaction est la plus significative (on parle de **réaction prépondérante**) lorsqu'on met en solution aqueuse CH_3COO^- (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_A = 4.8$), NH_3 (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{p}K_A = 9.3$) et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{p}K_A = 10.3$). Préciser sa constante d'équilibre.

Échelle verticale de $\text{p}K_A$, on regarde quel acide est le plus fort (il n'y en a qu'un, HCO_3^-), et quelle est la base la plus forte (NH_3). On trouve après calcul $K = 10^{9.3-10.3} = 0,1$.

Il arrive que l'on s'intéresse justement à des réactions qui ne sont pas quantitatives, il faut alors écrire un tableau d'avancement et chercher l'avancement à l'équilibre pour en déduire le pH. Par exemple dans le cas de l'introduction d'un acide faible dans l'eau :

	$\text{AH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \longrightarrow$	$\text{A}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
EI	c_0	/	0	0
EF	$c_0 - x$	/	x	x

en notant x l'avancement volumique, correspondant à la concentration finale en H_3O^+ .

Par la constante d'équilibre il vient $K_A = \frac{x^2}{c_0 - x}$. On peut bien évidemment résoudre le polynôme du second degré associé à cette réaction, mais il est parfois judicieux (en particulier quand on n'a PAS de calculatrice) d'effectuer quelques hypothèses simplificatrices :

- * en supposant la réaction peu quantitative, et donc l'acide peu dissocié dans l'eau, on peut alors considérer qu'à l'équilibre $[\text{A}^-]_{\text{eq}} \ll [\text{AH}]_{\text{eq}}$ et donc $x \ll c_0$
- * ainsi on simplifie la constante d'équilibre : $K_A \simeq \frac{x^2}{c_0}$ et donc $x = \sqrt{K_A c_0}$
- * on peut alors calculer le pH : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(x) = \frac{1}{2}(-\log(K_A) - \log(c_0)) = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log(c_0))$.

Cette façon de procéder est évidemment applicable à d'autres réactions que l'on suppose faiblement avancées. Aucune formule n'est cependant exigible (i.e. vous devez la redémontrer avant de vous en servir).

Liste des principaux acides et bases à connaître

(le pK_A n'est évidemment pas à connaître par cœur, seule une connaissance des ordres de grandeurs est parfois nécessaire).

Nom de l'acide	Formule	pK_A	Base(s) conjuguée(s)
Acide chlorhydrique	HCl	acide fort	Cl^-
Acide nitrique	HNO ₃	acide fort	NO_3^-
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Diacide (forte, 1,9)	SO_4^{2-}
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Triacide (2,15 ; 7,2 ; 12,1)	$H_2PO_4^-$
Acide fluorhydrique	HF	3,2	F^-
Acide méthanoïque	HCOOH	3,8	$HCOO^-$
Acide éthanoïque	CH ₃ COOH	4,7	CH_3COO^-
Dioxyde de carbone	(CO ₂ , H ₂ O)	Diacide (6,4,10,3)	HCO_3^-

Nom de la base	Formule	pK_A	Acide conjugué
Ammoniac	NH ₃	9,2	NH_4^+
Hydroxyde de sodium	NaOH	base forte	Na^+

2.1 Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H est un monoacide faible de $\text{p}K_A$ égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution. Tracer l'allure du diagramme de distribution.
2. On part d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux de dissociation α à l'équilibre défini par $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = c_0(1 - \alpha)$. On sera éventuellement amené à faire des hypothèses simplificatrices.
3. Prévoir ainsi la valeur lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente.

2.2 Mesure d'un pKa

On prépare une solution d'acide gluconique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'on constate que le pH mesuré est de 2,5. Quel est le pKa de l'acide gluconique déduit de ces observations? On pourra noter H^+Glu l'acide gluconique et Glu^- l'ion gluconate.

2.3 Solution tampon

1. Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
2. À 50 mL de la solution précédente, on ajoute 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle réaction se produit? Calculer les concentrations en NH_3 et NH_4^+ . Quel est le pH du mélange?

2.4 Mélange d'acides et de bases

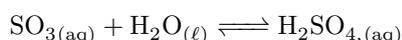
Dans un litre d'eau on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl , 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa . Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique et prévoir le pH du mélange. On donne : $\text{p}K_{A,1} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$, $\text{p}K_{A,2} = \text{p}K_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ et $\text{p}K_{A,3} = \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

2.5 Diacide ★

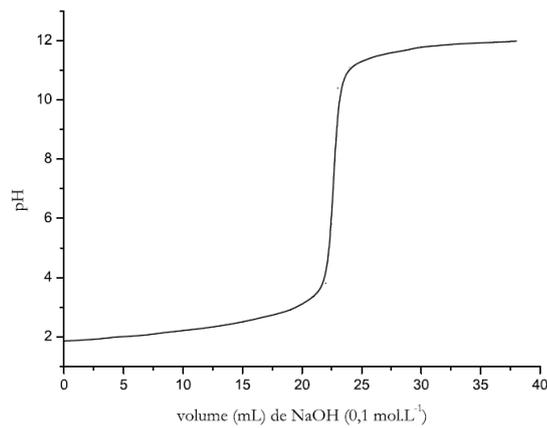
On considère le dioxyde de carbone dans l'eau H_2CO_3 , de $\text{p}K_A$ 6,4 et 10,3, de concentration initiale $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la concentration de chaque acidité du dioxyde de carbone pour un pH de 3, 7 et 12 en effectuant des approximations si nécessaire.

2.6 Analyse d'un oleum

Le trioxyde de soufre se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré en formant des oleums qui sont des mélanges $(\text{SO}_3)_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$. Afin de déterminer la composition d'un oleum on en prélève une masse $m = 1,00 \text{ g}$ que l'on dissout dans un litre d'eau. On réalise ainsi une solution d'acide sulfurique de concentration c , puisque lors de la dissolution, le trioxyde de soufre est hydraté en acide sulfurique :



On titre 100,0 mL de cette solution par de la soude de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH en fonction du volume V de soude versé. On obtient la courbe suivante :

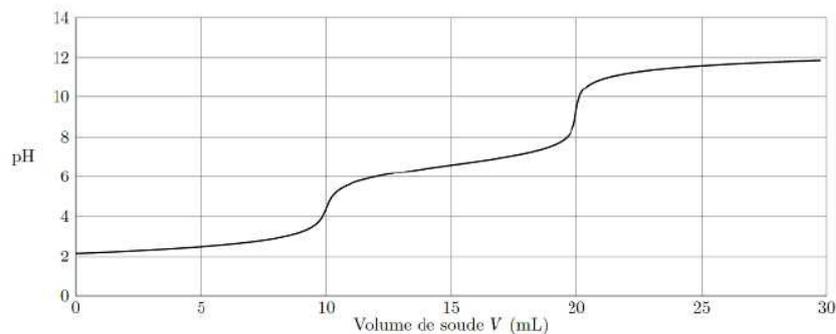


1. Déterminer le volume V_e de soude versée à l'équivalence ? Quelle est l'espèce soufrée majoritaire en solution à l'équilibre ?
2. Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?
3. Ecrire la (les) réaction(s) chimique(s) associée(s) au titrage pour $0 < V < V_e$.
4. Calculer la concentration c' de la solution d'acide sulfurique.
5. En déduire les quantités de matière de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique H_2SO_4 présentes dans la masse m d'oléum analysée (il faudra résoudre un système). Calculer les pourcentages molaires de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique dans cet oléum.

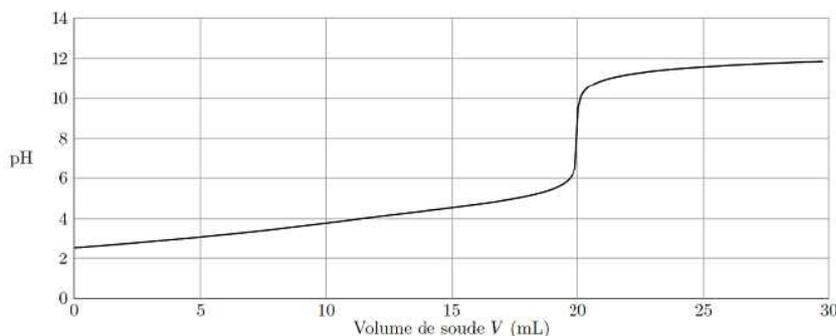
Données : $M(S) = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, acide sulfurique : première acidité forte et $pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2,1$.

2.7 Titrage des acides maléique et fumarique ★

Les acides maléiques (noté MalH₂) et fumarique (FumH₂) sont deux diacides carboxyliques diastéréoisomères l'un de l'autre. On va étudier la faisabilité de les doser ensemble. Étudions d'abord le dosage de chacun des acides seuls. On considère 10,0 mL d'une solution aqueuse d'acide que l'on dose avec une solution de soude à $c_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



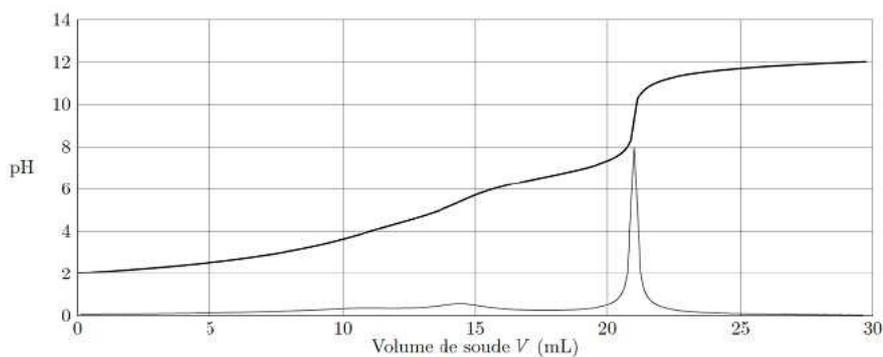
Titration de l'acide maléique



Titration de l'acide fumarique

1. Interpréter qualitativement ces courbes et en déduire la valeur de la concentration molaire initiale de chaque acide.
2. Évaluer très simplement le pK_A du couple $\text{MalH}^- / \text{Mal}^{2-}$ en justifiant.
3. On donne $pK_{A,1}(\text{MalH}_2 / \text{MalH}^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur grâce à la courbe de titrage ?
4. Interpréter les sauts de pH de la seconde courbe sachant que $pK'_{A,1}(\text{FumH}_2 / \text{FumH}^-) = 3,0$ et $pK'_{A,2}(\text{FumH}^- / \text{Fum}^{2-}) = 4,5$.

On s'intéresse alors au titrage d'une solution aqueuse de volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ contenant un mélange d'acide maléique de concentration c_M et d'acide fumarique de concentration c_F par de la soude à la même concentration que précédemment. On trace également la dérivée de $\text{pH}(V)$.



5. Déterminer les valeurs des concentrations molaires c_F et c_M en justifiant la méthode mise en œuvre. Cette méthode vous semble-t-elle précise ? Justifier.