

DS 4 : Réactions acide-base et de précipitation

La calculatrice est autorisée

L'énoncé comporte deux exercices indépendants. Durée de l'épreuve : 1h.

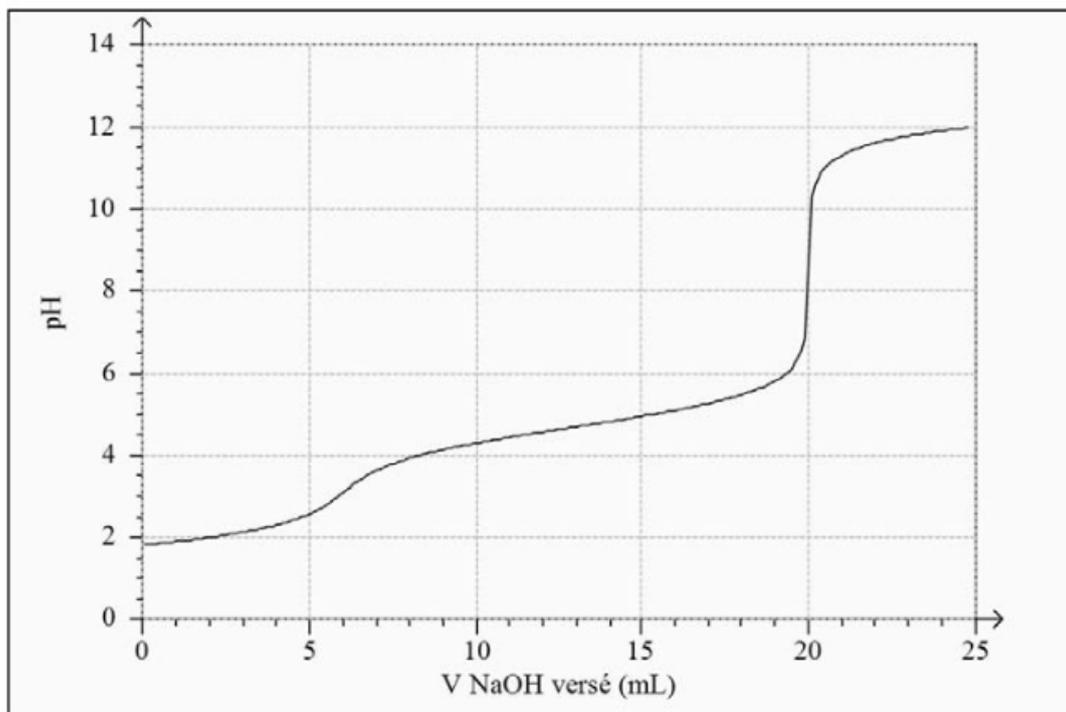
EXERCICE 1 : Dosage de l'ion anilinium par HO^-

On souhaite préparer une solution aqueuse d'aniline. Cette solution est appelée S0. Pour préparer la solution S0, une masse $m = 3,260$ g d'aniline notée $PhNH_2$ est pesée et introduite dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On complète ensuite la fiole jaugée avec de l'eau distillée. L'aniline est un composé incolore mais qui, stocké sur une longue période, peut présenter une coloration jaune plus ou moins foncée. La basicité de l'aniline peut alors être mise à profit pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'aniline, en cas de doute sur la pureté de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution.

On prélève un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution S0, qu'on introduit dans un bécher. On ajoute alors un volume $V_{eau} = 70$ mL d'eau distillée puis un volume V_1 d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution S1 obtenue est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Proposer des électrodes permettant un suivi par pH-métrie du titrage décrit. Préciser le rôle de chacune des électrodes utilisées.

La figure suivante représente la courbe obtenue lors du titrage de la solution S1 par une solution d'hydroxyde de sodium :



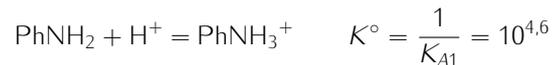
2. Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'ajout d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse d'aniline. En déduire la liste des espèces présentes dans la solution S1 en observant l'allure de la courbe de titrage.
3. Pour chaque domaine de la courbe de dosage, préciser l'(ou les) équation(s) de la (ou des) réaction(s) de titrage.
4. Déterminer le volume V_1 d'acide chlorhydrique à prélever pour obtenir un volume $v_{e2} = 20,0$ mL de solution d'hydroxyde de sodium versé à la seconde équivalence.
5. Le volume v_{e1} de solution d'hydroxyde de sodium versé à la première équivalence est de 6,20 mL. Conclure sur l'éventuelle dégradation de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution S0.
6. Justifier le choix de la phénolphtaléine (notée HIn) comme indicateur coloré acido-basique pour mettre en évidence la fin du second titrage.
7. Pour améliorer la précision du dosage étudié, proposer une autre méthode de suivi du titrage. Expliquer succinctement la réponse.

Données :

- masse molaire de l'aniline PhNH_2 : $93,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_e = 10^{-14}$;
- $pK_{A1} = 4,6$ (couple $\text{PhNH}_3^+/\text{PhNH}_2$) ; $pK_{A2} = 9,4$ (couple HIn/In^-).

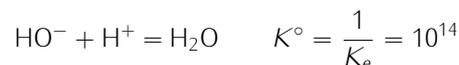
Exercice 1 – Correction

1. On utilise une électrode de verre (dont le potentiel est sensible à la concentration en ions H^+) et une électrode de référence (dont le potentiel ne varie pas). On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. La réponse en potentiel est une fonction affine du pH et l'étalonnage du pH-mètre permet la détermination implicite des constantes de la relation affine.
2. On observe la réaction acido-basique entre l'acide chlorhydrique et l'aniline qui est une base faible (la notation H^+ désigne ici la forme solvatée du proton, qui peut aussi s'écrire H_3O^+) :

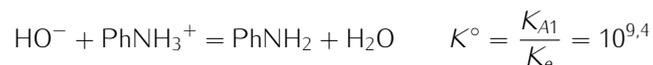


La courbe de titrage laisse apparaître deux sauts de pH : il y a (au moins) deux espèces acides titrées. Le mélange a donc fait intervenir un excès d'acide chlorhydrique et la solution titrée contient un mélange $\text{H}^+/\text{PhNH}_3^+$.

3. En notant v le volume de titrant ajouté, pour $v < v_{e1}$ on observe le titrage des ions H^+ :



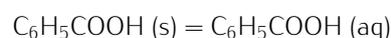
Pour $v_{e1} < v < v_{e2}$ on observe le titrage des ions anilinium PhNH_3^+ :



4. La quantité de matière en soude ajoutée à la deuxième équivalence correspond à la quantité de matière initiale en acide chlorhydrique (avant réaction avec l'aniline). Ainsi : $c_1 V_1 = c_2 v_{e2}$.
Application numérique : $V_1 = 20,0 \text{ mL}$
5. La relation à la deuxième équivalence permet de déterminer la quantité de matière en ions anilinium dans S1 (et donc la concentration en aniline dans S0) : $c_2(v_{e2} - v_{e1}) = c_0 V_0$.
Application numérique : $c_0 = 3,45 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Si l'aniline utilisée lors de la préparation de la solution S0 est pure, on obtient une solution de concentration $c'_0 = \frac{3,260}{93,0 \cdot 0,100} = 3,51 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'aniline n'a subi qu'une faible dégradation (2 % en quantité).
6. Le virage de l'indicateur coloré est observé pour un pH voisin du pK_a du couple HIn/In^- . Le pH à la seconde équivalence est basique (la solution contient alors la base aniline) et correspond bien à l'ordre de grandeur du pK_a du couple engageant l'indicateur coloré.
7. Un suivi conductimétrique est adapté. Pour $v < v_{e1}$ on observe que les ions H^+ sont remplacés par les ions Na^+ moins conducteurs et on mesure une diminution de la conductivité. Pour $v_{e1} < v < v_{e2}$ on observe que les ions anilinium PhNH_3^+ sont remplacés par les ions Na^+ . On peut supposer que l'ion Na^+ conduit un peu mieux que PhNH_3^+ (espèce plus volumineuse) ce qui conduit à une augmentation modérée de la conductivité. À la fin du titrage, pour $v_{e2} < v$, on ajoute un excès de soude et la conductivité augmente. Le suivi conductimétrique est particulièrement adapté à la détermination du premier volume équivalent (net progrès par rapport au suivi pH-métrique).

EXERCICE 2 : Solubilité de l'acide benzoïque

La réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau s'écrit :



Sa constante d'équilibre thermodynamique est notée $K_s = 10^{-1,5}$ à 298 K. On donne aussi $pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 5,0$ et le cologarithme du produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

1. Calculer la solubilité s de l'acide benzoïque en négligeant sa réaction sur l'eau.
2. Calculer la solubilité s' de l'acide benzoïque en tenant compte de ses propriétés acido-basiques. Comparer s et s' .

3. Déterminer le pH d'une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque à 298 K.

Le benzoate de sodium est un sel ionique soluble dans l'eau. On dispose d'un volume $V_0 = 1,0$ L d'une solution de ce sel à la concentration $c_0 = 3,52 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque lors de l'addition d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique à la solution précédente. L'acide chlorhydrique introduit étant fortement concentré, on pourra négliger la variation du volume de la solution.
5. Quelle est la quantité d'acide benzoïque précipité lorsque le pH de la solution vaut 1,0?

Exercice 2 – Correction

1. Comme la solution est saturée, la solubilité s de l'acide benzoïque correspond à la concentration en solution :

$$s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \quad \text{avec} \quad K_s = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{c^\circ}$$

Application numérique : $s = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. L'acide benzoïque est solubilisé sous forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ou sous forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Ainsi, dans le cas d'une solution saturée :

$$s' = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \quad \text{avec} \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = K_s c^\circ$$

La concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ est calculée par :

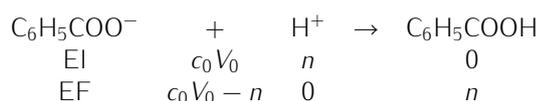
$$K_A = \frac{h[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]^2}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]^2}{K_s c^\circ}$$

Application numérique : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $s' = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qui est très voisin de la solubilité s .

3. En reprenant le calcul de la question précédente :

$$h = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 3,3.$$

4. Lors de l'addition d'acide chlorhydrique, on assiste à la réaction acido-basique entre les ions H^+ et les ions benzoate (réaction totale, de constante d'équilibre égale à $K^\circ = 10^5$). Le tableau d'avancement (en quantités de matière) est le suivant :



À l'apparition du solide :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 10^{-1,5} \quad \text{et} \quad n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = n = 10^{-1,5} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Nous calculons alors :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 0,320 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \text{pH} = pK_A + \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right) = 6,0.$$

5. Lorsque le pH de la solution vaut 1,0, la concentration en ions benzoate est négligeable. L'intégralité des ions benzoate initiaux est sous forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (solide ou en solution). La solution contient la quantité de matière : $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, et par conséquent la quantité d'acide benzoïque précipité est égale à :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH (solide)}) = 0,352 - 3,2 \cdot 10^{-2} = 0,320 \text{ mol}.$$

91 % de l'acide a précipité.