Acide carboxylique inconnu

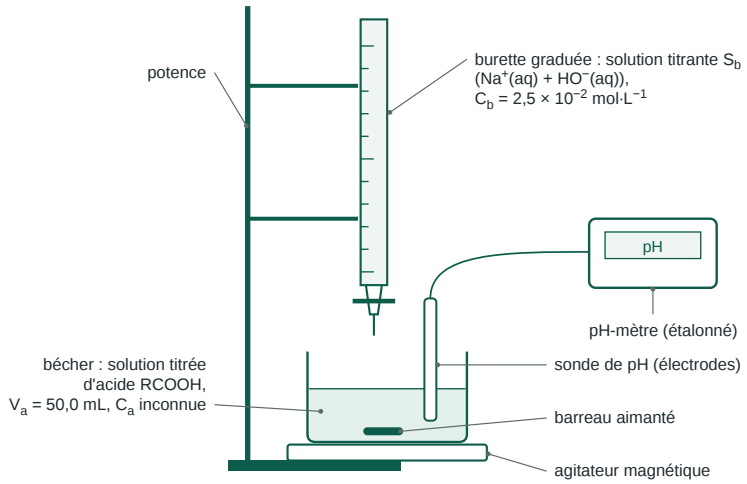
Bac S 2008 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce titrage.

Montage de titrage pH-métrique : la solution titrante S_b est dans la burette graduée, la solution titrée d'acide dans le bécher, sous agitation, avec la sonde du pH-mètre plongée dans le bécher.

Schéma légendé ci-dessous : burette (S_b, C_b), bécher (V_a d'acide), pH-mètre et sa sonde, agitateur magnétique et barreau aimanté.

PIÈGE
Une légende incomplète coûte des points : il faut nommer la verrerie et aussi préciser le contenu de la burette (solution titrante) et du bécher (solution titrée).



1.1 · Montage du titrage pH-métrique

1.2 Écrire l'équation de la réaction du titrage.

L'acide RCOOH réagit avec la base $\mathrm{HO^-}$ apportée par la solution d'hydroxyde de sodium ; les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs.

$$\mathrm{RCOOH\,(aq) + HO^-\,(aq) = RCOO^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Le signe « = » est la notation de l'ancien programme. Aujourd'hui, une réaction de titrage, totale, s'écrit avec une flèche simple $\longrightarrow$; la double flèche $\rightleftharpoons$ est réservée aux équilibres comme la réaction (1).

1.3 Compléter le tableau d'avancement du document 2, en utilisant les grandeurs C_a, C_b, V_a et V_b.

Quantités introduites : $n(\mathrm{RCOOH})_i = C_aV_a$ dans le bécher et $n(\mathrm{HO^-})_i = C_bV_b$ versée à la burette. L'eau est le solvant, en large excès.

Tableau complété ci-dessous ; à l'état final : $n(\mathrm{RCOOH}) = C_aV_a - x_f$, $n(\mathrm{HO^-}) = C_bV_b - x_f$, $n(\mathrm{RCOO^-}) = x_f$.

MÉTHODE
Pour un titrage, on raisonne comme si le volume V_b était versé d'un seul coup : l'état initial contient C_aV_a d'acide et C_bV_b d'ions hydroxyde. Le tableau reste alors valable pour tout volume versé.

équation de la réaction		$RCOOH(aq)$ + $HO^-(aq)$ = $RCOO^-(aq)$ + $H_2O(l)$			
état	avancement	quantités de matière en mol			
initial	x = 0	C_aV_a	C_bV_b	0	solvant
intermédiaire	x	$C_aV_a - x$	$C_bV_b - x$	x	solvant
final	x_f	$C_aV_a - x_f$	$C_bV_b - x_f$	x_f	solvant

1.3 · Document 2 complété (en orange : ce que l'élève écrit)

1.4 Définir l'équivalence du titrage.

L'équivalence est l'état du titrage où le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est HO^- (titrant) ; après, c'est $RCOOH$ (titré). L'équivalence correspond donc au changement de réactif limitant.

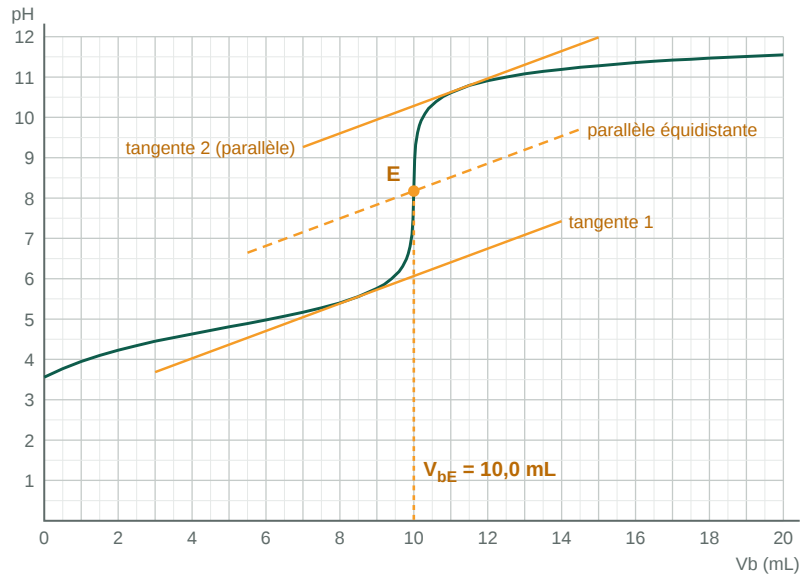
1.5 Déterminer graphiquement le volume V_{bE} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence, en laissant les traits de construction sur le document 1.

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle située à égale distance des deux. Cette droite coupe la courbe au point d'équivalence E.

On lit l'abscisse de E sur le document 1.

$V_{bE} = 10{,}0\ \text{mL}$

PIÈGE
Les deux tangentes doivent être réellement parallèles et placées dans les parties courbées, avant et après le saut. Sans traits de construction sur l'annexe, la lecture seule ne rapporte pas tous les points.



1.5 · Document 1 complété : méthode des tangentes parallèles

1.6 Écrire la relation existant entre C_a, V_a, C_b et V_{bE} à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire C_a de l'acide titré.

Données utiles $V_a = 50{,}0\ \text{mL}$; $C_b = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{bE} = 10{,}0\ \text{mL}$ (1.5)

À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés : $C_aV_a - x_f = 0$ et $C_bV_{bE} - x_f = 0$, d'où

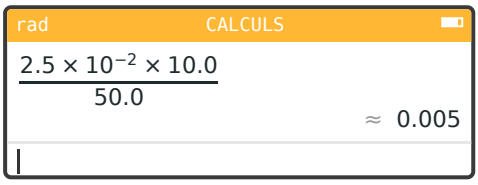
$$C_aV_a = C_bV_{bE} \qquad \text{soit} \qquad C_a = \frac{C_bV_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{2{,}5 \times 10^{-2} \times 10{,}0}{50{,}0}$$

$$\boxed{C_a = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_b, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL : leur rapport est sans unité.

À LA CALCULATRICE



2.1 Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\text{RCOOH(aq)}/\text{RCOO}^-\text{(aq)}$.

K_A est la constante d'équilibre associée à la réaction (1) de l'acide avec l'eau :

$$\boxed{K_A = \frac{[\text{RCOO}^-]_{éq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}}{[\text{RCOOH}]_{éq}}}$$

PIÈGE
L'eau, solvant, ne figure pas dans l'expression de K_A. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, pas les concentrations apportées.

2.2 Montrer qu'à partir de l'expression de K_A on peut écrire $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \dfrac{[\text{RCOO}^-]_{éq}}{[\text{RCOOH}]_{éq}}$.

On prend l'opposé du logarithme décimal de K_A, avec $\log(a \times b) = \log a + \log b$:

$$-\log K_A = -\log \frac{[\text{RCOO}^-]_{éq}}{[\text{RCOOH}]_{éq}} - \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}$$

Or $\text{p}K_A = -\log K_A$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}$, donc $\text{p}K_A = -\log \dfrac{[\text{RCOO}^-]_{éq}}{[\text{RCOOH}]_{éq}} + \text{pH}$.

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{RCOO}^-]_{éq}}{[\text{RCOOH}]_{éq}}}$$

PIÈGE
Dans le quotient, la base est au numérateur et l'acide au dénominateur. Inverser les deux change le signe du logarithme.

2.3.1 Quel est le réactif limitant lorsqu'on a versé un volume de solution S_b égal à $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$?

Pour $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2} < V_{bE}$, l'équivalence n'est pas atteinte : les ions hydroxyde versés sont entièrement consommés et il reste de l'acide dans le bécher.

$$\boxed{\text{Le réactif limitant est l'ion hydroxyde } \text{HO}^-.}$$

2.3.2 En utilisant la dernière ligne du tableau d'avancement, montrer que pour $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$ on a $x_f = \dfrac{C_b V_{bE}}{2}$.

$\mathrm{HO^-}$ est le réactif limitant (2.3.1) : sa quantité finale est nulle. La dernière ligne du tableau donne $C_b V_b - x_f = 0$, avec $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$:

$$C_b \frac{V_{bE}}{2} - x_f = 0$$

$$\boxed{x_f = \frac{C_b V_{bE}}{2}}$$

2.3.3 À l'aide des réponses aux questions 1.6 et 2.3.2, montrer que $[\mathrm{RCOOH}]_{éq} = [\mathrm{RCOO^-}]_{éq}$ lorsque $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$.

Données utiles $C_a V_a = C_b V_{bE}$ (1.6) ; $x_f = \dfrac{C_b V_{bE}}{2}$ (2.3.2)

Le volume du mélange est $V = V_a + \dfrac{V_{bE}}{2}$. D'après la dernière ligne du tableau :

$$[\mathrm{RCOO^-}]_{éq} = \frac{x_f}{V} = \frac{C_b V_{bE}}{2V}$$

$$[\mathrm{RCOOH}]_{éq} = \frac{C_a V_a - x_f}{V} = \frac{C_b V_{bE} - \dfrac{C_b V_{bE}}{2}}{V} = \frac{C_b V_{bE}}{2V}$$

$[\mathrm{RCOOH}]_{éq} = [\mathrm{RCOO^-}]_{éq} = \dfrac{C_b V_{bE}}{2V}$: les deux concentrations sont égales à la demi-équivalence.

COMPRENDRE
À la demi-équivalence, la moitié de l'acide initial a été transformée en sa base conjuguée : il reste autant d'acide qu'il s'est formé de base. Les deux espèces étant dans le même volume, l'égalité des quantités donne celle des concentrations.

2.4 À l'aide de la relation de la question 2.2 et de l'égalité $[\mathrm{RCOOH}]_{éq} = [\mathrm{RCOO^-}]_{éq}$, déduire l'expression du pH pour $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$.

Pour $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2}$, le quotient $\dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]_{éq}}{[\mathrm{RCOOH}]_{éq}}$ vaut 1 et $\log 1 = 0$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log 1$.

$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ à la demi-équivalence.

MÉTHODE
Résultat à retenir : sur la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte, le pH lu à la demi-équivalence donne directement le $\mathrm{p}K_A$ du couple.

2.5 En utilisant la courbe du document 1 et le tableau des pK_A, identifier l'acide carboxylique $RCOOH$.

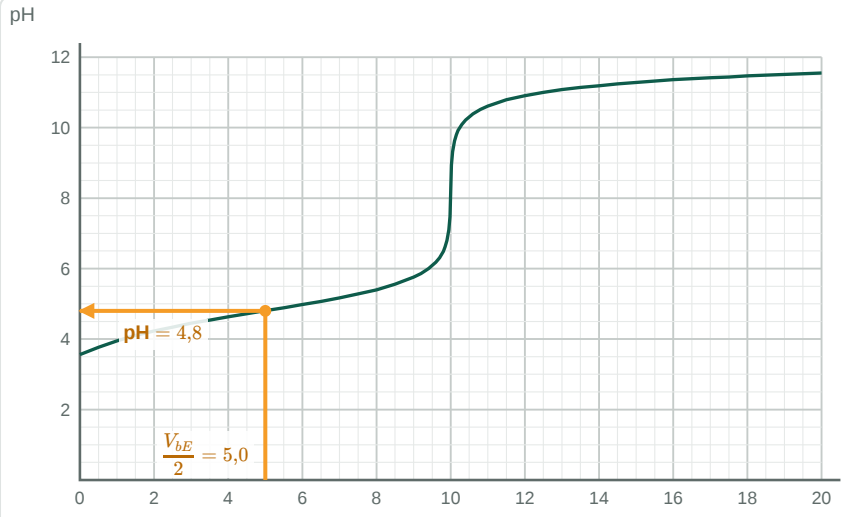
Données utiles $V_{bE} = 10{,}0\ mL$ (1.5) ; pK_A : $HCl_2C{-}COOH$ 1,3 ; $H_2ClC{-}COOH$ 2,9 ; $H{-}COOH$ 3,8 ; $H_3C{-}COOH$ 4,8

La demi-équivalence correspond à $V_b = \dfrac{V_{bE}}{2} = \dfrac{10{,}0}{2} = 5{,}0\ mL$.

Sur le document 1, pour $V_b = 5{,}0\ mL$, on lit $pH = 4{,}8$. D'après la question 2.4, $pK_A = 4{,}8$: c'est la valeur du couple $H_3C{-}COOH/H_3C{-}COO^-$.

L'acide inconnu est l'acide éthanoïque $H_3C{-}COOH$: R est le groupe méthyle CH_3.

PIÈGE
Lire le pH au point d'équivalence (environ 8) au lieu de la demi-équivalence. C'est à $V_b = 5{,}0\ mL$, et non à $10{,}0\ mL$, que le pH est égal au pK_A.



2.5 · Document 1 : lecture du pH à la demi-équivalence

À LA CALCULATRICE

