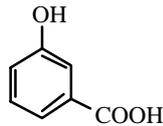


Problème IV :
Dosage acido-basique d'un diacide

L'influence de la présence de NaCl sur la solubilité en phase aqueuse d'un composé est mise en évidence sur la manipulation décrite ci-dessous : dans deux ampoules à décanter (ampoule A et ampoule B), on introduit 100 mL d'eau dans 100 mL d'éther et 3,45 g d'acide 3-hydroxybenzoïque (0,025 mole). Dans l'ampoule B, on ajoute 10 g de NaCl. Après agitation et décantation, la solution aqueuse de chacune des ampoules est progressivement versée dans 100 mL d'une solution 0,005 mol.L⁻¹ de soude. Les variations du pH de la solution obtenue en fonction du volume de solution versé sont représentées en annexe.

- 1 Expliquer pourquoi l'acide 3-hydroxybenzoïque est un diacide.

Justifier en particulier l'acidité du groupement phénolique (pKa compris entre 9 et 10).



acide 3-hydroxybenzoïque

- 2 En supposant qu'une solution aqueuse 0,01 mol.L⁻¹ de cet acide est versée dans 100 mL d'une solution 0,005 mol.L⁻¹ de soude, quelles sont les réactions prépondérantes observées successivement ?

Préciser les volumes limites de chaque séquence.

Pour quelles valeurs de volume versé le pH de la solution est-il égal :

- au pKa de la fonction phénol ?
- au pKa de la fonction acide carboxylique ?

Votre réponse devra être justifiée très clairement.

- 3 Dans le cas précis de la manipulation étudiée, déduire des graphes proposés la concentration de l'acide 3-hydroxybenzoïque dans la solution aqueuse de l'ampoule A et dans celle de l'ampoule B.

- 4 En utilisant les résultats de l'expérience réalisée avec l'ampoule A, déterminer graphiquement les pKa de l'acide 3-hydroxybenzoïque.

Indiquer clairement sur la courbe fournie les points C et D utilisés pour déterminer ces pKa..

Dosage acido-basique

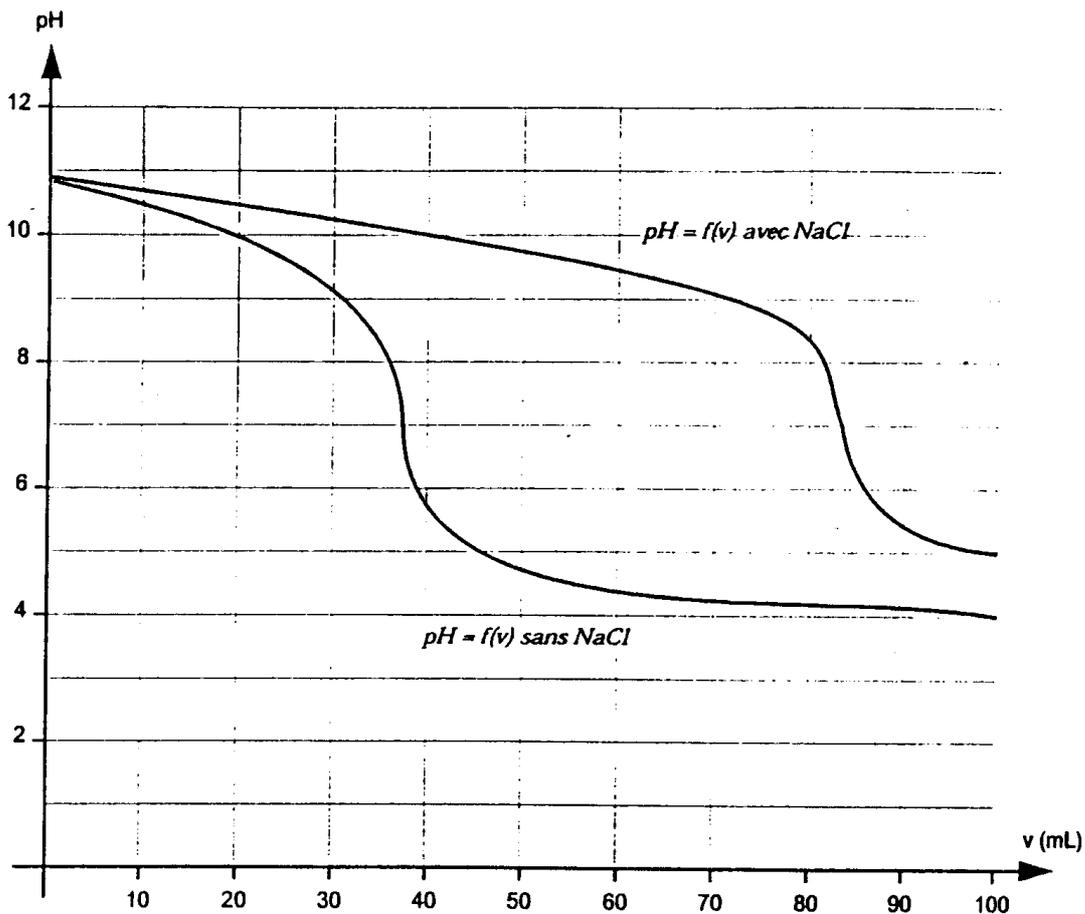
- 5 Commenter la valeur du pH mesuré pour $v = 0$ mL.
- 6 En notant C_a la concentration de l'acide dans la solution aqueuse et C_0 la concentration de l'acide dans la phase organique, on appelle constante de partage de l'acide entre l'eau et l'éther le rapport :

$$K = \frac{C_a}{C_0}$$

Calculer la valeur de K dans chacune des expériences précédentes.

Proposer une explication qualitative à la différence observée.

- 7 Lors de l'extraction liquide-liquide, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer un relargage. Expliquer en quoi consiste cette opération et quel est son intérêt.

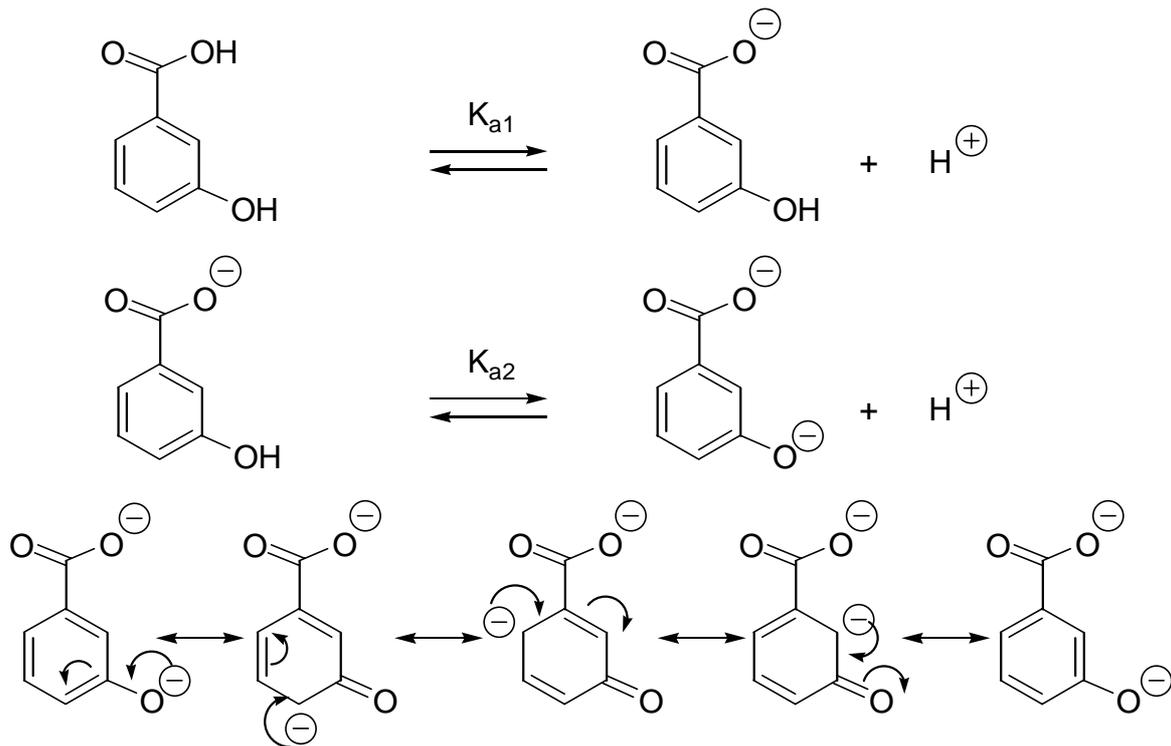


Courbes annexes de dosage

Correction :

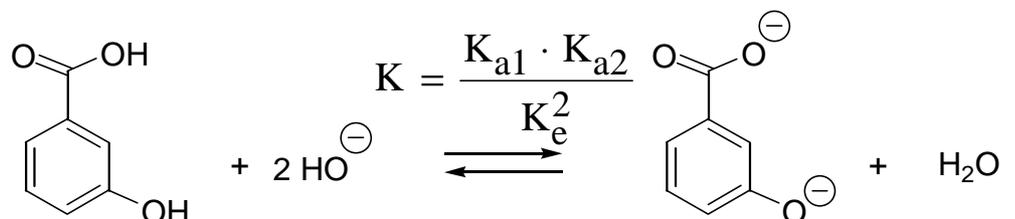
1 L'acide 3-hydroxybenzoïque est un diacide en raison de la présence des 2 fonctions :

- acide carboxylique, R-COOH de pKa de l'ordre de 4-5 ;
- fonction phénol, Ar-OH dont la base conjuguée est stabilisée par mésomérie d'où un pKa compris entre 9 et 10 :



2 En supposant qu'une solution aqueuse $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de cet acide est versée dans 100 mL d'une solution $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de soude, les réactions prépondérantes observées successivement sont :

- pour $v < 25 \text{ mL}$, on observe deux réactions prépondérantes dont le bilan est (avec v est en mL) :

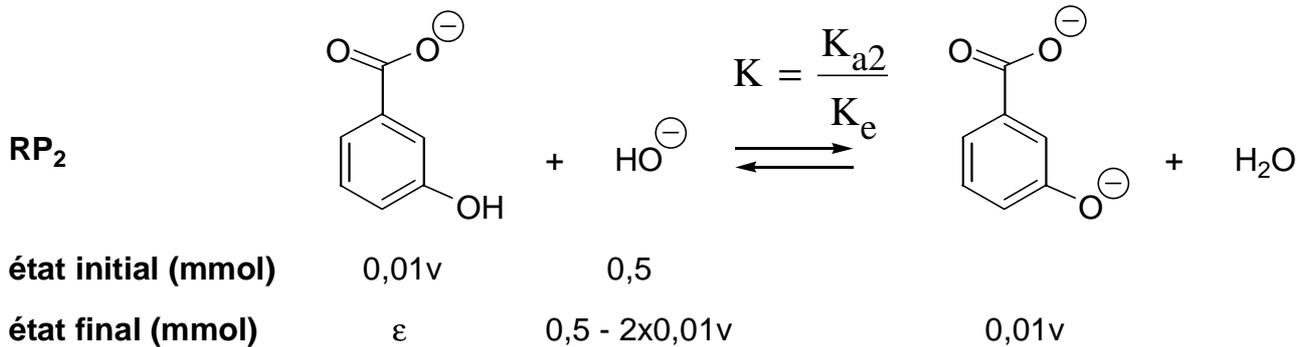
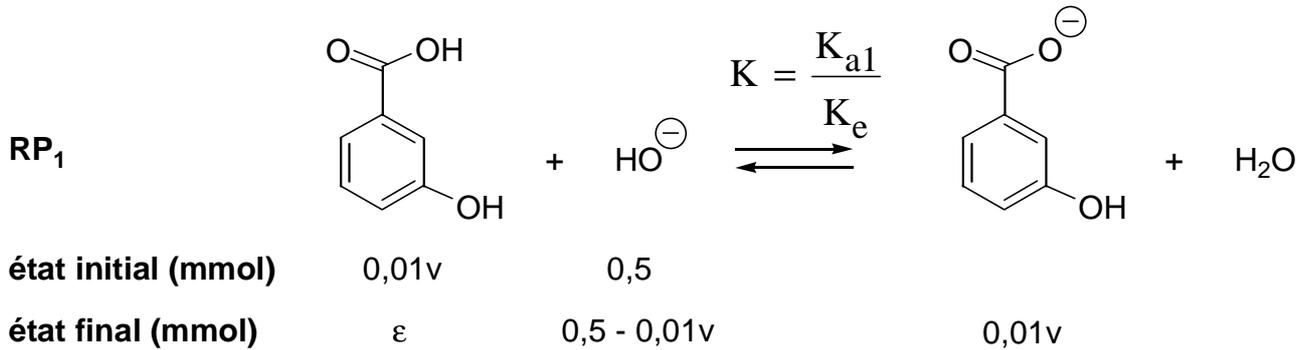


état initial (mmol) 0,01v 0,5

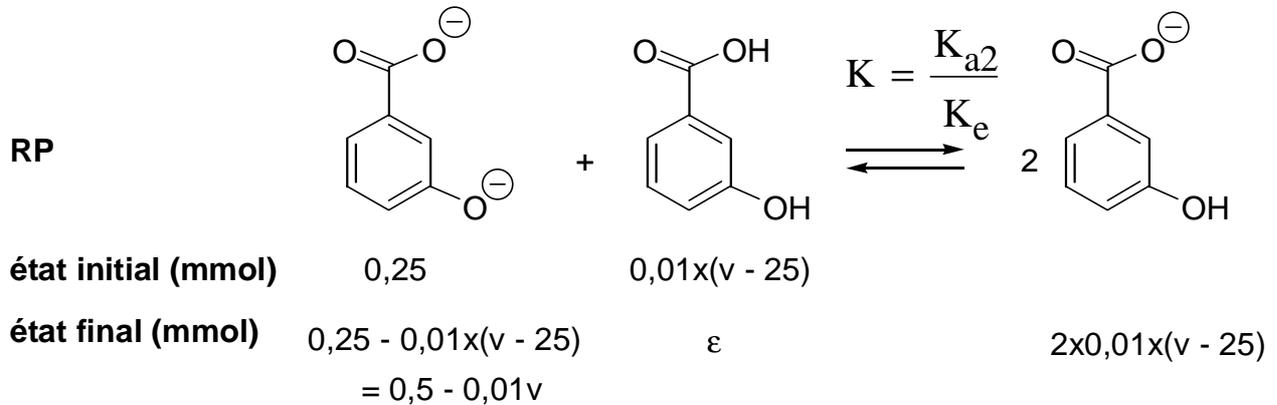
état final (mmol) ε 0,5 - 2x0,01v 0,01v

En effet, cette réaction résulte de l'enchaînement des 2 réactions prépondérantes suivantes :

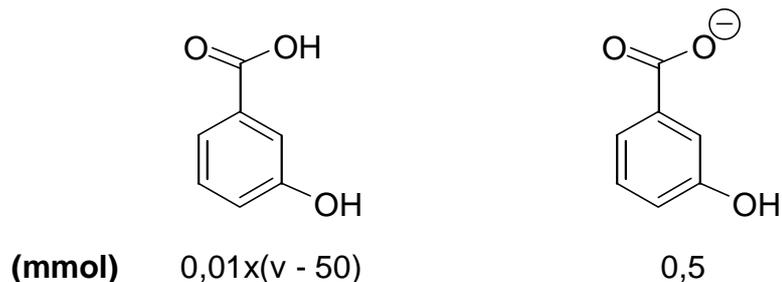
Dosage acido-basique



- à $v = 25$ mL, on obtient alors 0,25 mmole de la dibase. L'addition d'acide 3-hydroxybenzoïque conduit alors à la réaction suivante :



- au-delà de 50 mL, l'acide 3-hydroxybenzoïque s'accumule soit un nombre de moles restant de $0,01x(v - 50)$, en présence de sa base conjuguée en quantité 0,5 mmole :



Dosage acido-basique

Le pH est égal au pKa de la fonction phénol lorsque les quantités en dibase et monobase sont égales, soit :

$$0,5 - 0,01 \cdot v = 0,02 \cdot (v - 25)$$

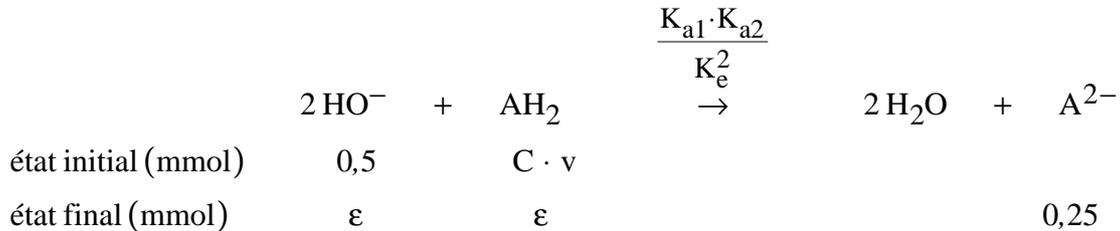
$$\text{ou } v = 33 \text{ mL}$$

Le pH est égal au pKa de la fonction acide carboxylique si le nombre de moles d'acide 3-hydroxybenzoïque et de monobase sont égales, soit :

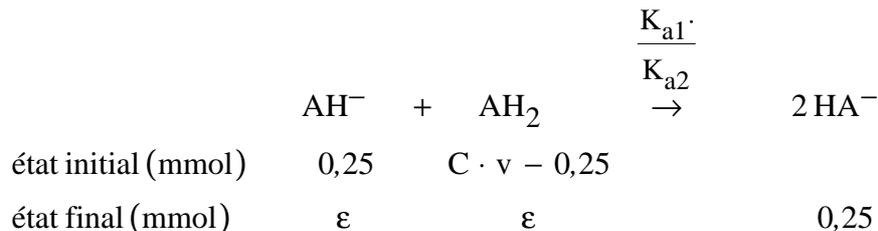
$$0,5 = 0,01 \cdot (v - 505)$$

$$\text{ou } v = 100 \text{ mL}$$

3 Les réactions ayant lieu au cours du dosage pour l'ampoule A sont :



Lorsque les ions hydroxyde HO^- ont complètement réagi, seules 0,25 mmol de AH_2 ont alors réagi (moitié moins). En ce point, le pH est celui d'une dibase, A^{2-} , pouvant être considérée comme une monobase faible. Le pH serait néanmoins nettement supérieur à 7. Or le pH observé à lors du saut est voisin de 7. La réaction suivante a donc lieu :



A l'équivalence :

$$0,25 = C \cdot v_{\text{équivalence}} - 0,25$$

$$\text{soit } C = \frac{0,5}{v_{\text{équivalence}}}$$

Le pH en ce point est celui d'un ampholyte, AH^- , voisin :

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Dosage acido-basique

effectivement voisin de 7, si $pK_{a1} \approx 4$ et $pK_{a2} \approx 10$

On mesure d'après la méthode des tangentes un volume équivalent de 37 mL, soit :

$$C_A = \frac{0,5}{37} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On fait le même raisonnement pour l'ampoule B, avec un volume équivalent de 83 mL :

$$C_B = \frac{0,5}{83} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4 En utilisant les résultats de l'expérience réalisée avec l'ampoule A, on détermine graphiquement les pK_a de l'acide 3-hydroxybenzoïque pour les points de la courbe de volume :

- le pH est égal au pK_a de la fonction phénol lorsque :

$$V = \frac{33}{50} \times 37 = 24,4 \text{ mL} \quad \text{soit } pK_{a2} \approx 9,6$$

- le pH est égal au pK_a de la fonction acide carboxylique lorsque :

$$V = \frac{100}{50} \times 37 = 74 \text{ mL} \quad \text{soit } pK_{a1} \approx 4,1$$

5 Pour $v = 0$ mL, on a une solution de base forte, avec une concentration en ions hydroxyde, HO^- , de $C_{\text{HO}^-} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On s'attend à mesurer un pH voisin de :

$$p\text{OH} = \log_{10}(5,0 \cdot 10^{-3}) = 2,20$$

soit $\text{pH} = 11,8$

La valeur de pH mesurée pour $v = 0$ mL est de 10,9. Cet écart est très important, car une valeur de pH est en général mesurée à 0,05 unité de pH près pour une gamme de pH compris entre 2 et 13 (« réponse » la plus précise de l'électrode de verre).

Cet écart peut être dû à :

- une température différente de 298 K ;
- un mauvais étalonnage ou une détérioration de l'électrode de verre ;
- une activité des ions hydroxyde, HO^- , ne pouvant être assimilée au rapport de leur concentration sur la concentration standard :

Dosage acido-basique

$$a_{\text{OH}^-} \neq \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}$$

- 6 La constante de partage dans l'ampoule A est :

$$K = \frac{1,3 \cdot 10^{-2}}{23,7 \cdot 10^{-2}} = 5,7 \cdot 10^{-2}$$

La constante de partage dans l'ampoule B est :

$$K = \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{24,4 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

La solubilité de l'acide 3-hydroxybenzoïque est donc plus grande dans l'eau que dans l'eau en présence de chlorure de sodium.

Ceci est dû *très qualitativement* que l'eau solvate énormément le chlorure de sodium et donc tout se passe comme si les sites de solvation de l'eau étaient « occupés » par le chlorure de sodium...

Plus sérieusement, la présence de chlorure de sodium modifie la force ionique de l'eau (la force

ionique du milieu, I , étant égale à $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot [M_i^{z_i}]$ avec z_i charge de l'ion $M_i^{z_i}$). La force

ionique affecte la valeur des coefficients d'activités, donc des activités, ce qui a pour conséquence de diminuer la solubilité de l'acide 3-hydroxybenzoïque dans l'eau salée.

- 7 L'opération de relargage consiste à laver une phase organique contenant encore de l'eau par effet de masse par une solution de chlorure de sodium saturée en NaCl. L'eau de la phase organique va passer en phase aqueuse et sera ainsi largement éliminée de la phase organique.