

Corrigé exercice 13

LE PHÉNOL EN SOLUTION AQUEUSE

1) Il s'agit de convertir la solubilité massique en solubilité molaire :

$$s = \frac{s_m}{M} = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Remarque : on donne bien trois chiffres significatifs pour s car, le premier chiffre étant un « 1 », cela correspond à une précision de l'ordre du %, à peu près identique à celle donnée sur s_m où le premier chiffre est un « 9 ».

La concentration maximale du phénol en solution aqueuse est $s = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2) La concentration C_1 demandée étant inférieure à la solubilité s , il est bien possible de réaliser une solution limpide. La solution doit être préparée dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100 \text{ mL}$. Comme on veut une concentration C_1 , la quantité de matière de phénol à introduire est :

$$n = C_1 V_f$$

Comme le phénol est un solide, il faut prélever cette quantité au moyen d'une balance, donc peser une masse :

$$m = nM = C_1 V_f M = 0,188 \text{ g}$$

Protocole :

- Étant donnée la forte toxicité du phénol, y compris par contact cutané et par inhalation des vapeurs, se munir de gants et de lunettes de protection et travailler impérativement sous une hotte bien ventilée, derrière une vitre de sécurité.
- Peser précisément $m = 0,188 \text{ g}$ de phénol dans une coupelle.
- L'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Rincer la coupelle avec de l'eau distillée à récupérer dans la fiole, puis ajouter de l'eau distillée en s'arrêtant nettement avant le trait de jauge.
- Boucher et agiter jusqu'à dissolution complète (il se produit $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(s)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}$).
- Ajouter progressivement de l'eau distillée dans la fiole, en agitant régulièrement.
- Faire précisément la mise au trait avec de l'eau distillée, et agiter.

3) Après le mélange, on obtient une solution de volume $V_1 + V_2 = 40,0 \text{ mL}$. La concentration apportée de phénol est donc :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'hydroxyde de sodium étant un solide ionique, son équation de dissolution est $\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$. L'apport d'une mole de NaOH correspond donc à l'apport d'une mole d'ions Na^+ et une mole d'ions HO^- . D'où :

$$[\text{HO}_{(aq)}^-]_0 = [\text{Na}_{(aq)}^+]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

4) Le quotient réactionnel s'exprime à chaque instant par :

$$Q = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{(aq)}^-]^{c^\circ}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}][\text{HO}_{(aq)}^-]}$$

Initialement, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{(aq)}^-]_0 = 0$, donc $Q = 0 < K^\circ$: la réaction se met donc à évoluer dans le sens direct. Au fur et à mesure que la réaction avance, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{(aq)}^-]$ augmente et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}]$ et $[\text{HO}_{(aq)}^-]$ diminuent, donc Q augmente et se rapproche de K° . Si Q atteint la valeur K° , la réaction s'arrête : c'est

l'équilibre chimique.

Ici, les réactifs sont des solutés. Il est donc impossible que l'un disparaisse totalement sans que l'on atteigne l'état d'équilibre chimique. En effet, si l'une des concentrations des réactifs tendait vers zéro, Q tendrait vers $+\infty$... on serait donc nécessairement passé par $Q = K^\circ$!

La réaction ne peut pas être rigoureusement totale :
elle atteint nécessairement l'équilibre chimique (au bout d'une durée suffisante).

5) On réalise un tableau d'avancement *volumique*, ce qui est pertinent car le système est constitué d'une unique phase de volume constant, la solution aqueuse.

	$C_6H_5OH_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$C_6H_5O^-_{(aq)}$	$H_2O_{(\ell)}$
apporté	0,0100	0,0400	0	solvant
équilibre	$0,0100 - x'$	$0,0400 - x'$	x'	solvant

(concentrations en mol·L⁻¹ ; x : avancement volumique ; $x' = x/c^\circ$)

On détermine x en appliquant la loi de l'équilibre chimique (loi de Guldberg et Waage) :

$$K^\circ = 1,0 \cdot 10^{+4} = \frac{x'}{(0,0100 - x')(0,0400 - x')}$$

En développant, on obtient une équation du second degré, que l'on sait donc résoudre.

Attention cependant. La résolution donne x' très voisin de 0,0100. Il faut donc garder davantage de chiffres significatifs pour x' pour calculer la concentration résiduelle de $C_6H_5OH_{(aq)}$, mais alors on n'est plus cohérent avec la précision de la concentration initiale quand on effectue $0,0100 - x'$.

Il est donc plus pertinent, sans même calculer x' par l'équation du second degré, de faire directement **l'hypothèse que la réaction sera quasi-totale**. On peut y penser dès le départ en constatant que $K^\circ \gg 1$, ce qui révèle une réaction a priori très favorable dans le sens direct.

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve donc immédiatement $x' \approx x_{max} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le réactif limitant étant le phénol. Le tableau d'avancement devient :

	$C_6H_5OH_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$C_6H_5O^-_{(aq)}$	$H_2O_{(\ell)}$
apporté	0,0100	0,0400	0	solvant
équilibre	ϵ (traces)	0,0300	0,0100	solvant

(concentrations en mol·L⁻¹ ; x : avancement volumique ; $x' = x/c^\circ$)

Il faut maintenant calculer la concentration résiduelle de phénol grâce à la loi de l'équilibre chimique :

$$K^\circ = 1,0 \cdot 10^{+4} = \frac{0,0100}{0,0300\epsilon}$$

On trouve alors :

$$\epsilon = \frac{0,0100}{0,0300 \times 1,0 \cdot 10^{+4}} = 3,3 \cdot 10^{-5}$$

On constate que l'on a bien sans aucun problème $\epsilon \ll 0,0100$, l'hypothèse est parfaitement valide, on peut même garantir tous les chiffres significatifs. La réaction était bien quasi-totale.

Dans l'état d'équilibre, les concentrations sont :

$$[C_6H_5O^-_{(aq)}] = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[C_6H_5OH_{(aq)}] = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[HO^-_{(aq)}] = 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[Na^+_{(aq)}] = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

6) La concentration résiduelle de phénol représente :

$$\frac{\epsilon}{0,0100} \times 100 \approx 0,3\%$$

... de la concentration initiale. Autrement dit :

Le phénol s'est transformé en phénolate à 99,7%. La réaction est bien quasi-totale.

7) On peut reconstituer l'état d'équilibre précédent en apportant les ions HO^- et les ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ aux concentrations d'équilibre précédentes, respectivement $0,0300$ et $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En effet, la réaction évoluera alors dans le sens indirect de manière très peu avancée, pour recréer $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de phénol, ce qui est une quantité négligeable :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
apporté	0	0,0300	0,0100	solvant
équilibre	$\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-5}$	$0,0300 + \epsilon$ $\approx 0,0300$	$0,0100 - \epsilon$ $\approx 0,0100$	solvant

On veut préparer $V_f = 40,0 \text{ mL}$ de solution, il faut donc apporter :

$$n_A = (0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f$$

... d'ions HO^- à partir de la solution (S2), donc en prélever un volume :

$$V_A = \frac{n_A}{C_2} = \frac{0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{C_2} V_f = 15,0 \text{ mL}$$

Et il faut apporter :

$$n_B = (0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f$$

... d'ions phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ à partir du solide $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, ce qui représente une masse :

$$m_B = n_B M = (0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f M = 46 \text{ mg}$$

Protocole :

- Peser précisément $m = 46 \text{ mg}$ de phénolate de sodium dans une coupelle.
- L'introduire dans une fiole jaugée de 40 mL .
- Rincer la coupelle avec de l'eau distillée à récupérer dans la fiole, puis ajouter de l'eau distillée à moitié de la fiole.
- Boucher et agiter jusqu'à dissolution complète (il se produit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}_{(\text{s})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$).
- Prélever $15,0 \text{ mL}$ de la solution (S2) avec une pipette graduée (ou jaugée si on en a une de 15 mL) et les introduire dans la fiole.
- Boucher et agiter.
- Faire la mise au trait avec de l'eau distillée, boucher et agiter.