

# TP 8 : Détermination de grandeurs standards de réaction

## CORRECTION

### Capacités expérimentales travaillées :

- Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- Mettre en œuvre et exploiter un protocole expérimental correspondant à un titrage direct. Identifier et exploiter la réaction support du titrage. Utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- A l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude-type sur les paramètres du modèle

### Fiches méthode à consulter :

- Verrerie en TP de chimie
- Mesures et incertitudes en chimie
- Dosages et Titrages

L'**acide benzoïque** est un acide carboxylique aromatique qui dérive du benzène. Il est utilisé comme conservateur pour plusieurs boissons ou desserts sucrés (additif E210), ou encore comme précurseur de colorants et de parfums. Il est donc produit industriellement à de très importants tonnages. Il se retrouve également dans certaines plantes où il sert d'intermédiaire à la synthèse de métabolites.

Ce TP a pour but d'étudier la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. A partir de mesures de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à plusieurs températures, on souhaite remonter à l'enthalpie standard et l'entropie standard de dissolution de l'acide benzoïque.

**Objectifs :** Mesurer la solubilité de l'acide benzoïque à une température T.

Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de dissolution de l'acide benzoïque.

### Document : Acide benzoïque

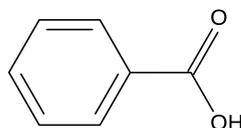
L'acide benzoïque est un acide carboxylique aromatique qui dérive du benzène. Sa formule brute est  $C_7H_6O_2$ .

### Données physico-chimiques :

Masse molaire :  $M = 122,0 \text{ g/mol}$

$pK_a (\text{PhCOOH}/\text{PhCOO}^-) = 4,2$  à 298 K

Solubilité dans l'eau à 20°C :  $s = 2,9 \text{ g/L}$



### Sécurité :



#### Mentions de danger

H315 Provoque une irritation cutanée.  
H318 Provoque des lésions oculaires graves.  
H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes (poumon) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (en cas d'inhalation).

#### Conseils de prudence

##### Conseils de prudence - prévention

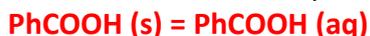
P260 Ne pas respirer les poussières.  
P280 Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux.

##### Conseils de prudence - intervention

P302+P352 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau.  
P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.  
P310 Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

## Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Écrire l'équation modélisant la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.



Soit  $K_{diss}^0$  la constante thermodynamique pour cet équilibre de dissolution.

2. Définir la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, notée s.

**s est la quantité maximale de solide (en mole ou en gramme) que l'on peut dissoudre dans un volume donné.**

$$s = [\text{PhCOOH(aq)}]$$

**s est ici exprimé en mol.L<sup>-1</sup>, de plus on considère la quantité de matière de PhCOO<sup>-</sup>(aq) négligeable.**

3. Exprimer  $K_{diss}^0$  en fonction de la solubilité s de l'acide benzoïque. La dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau sera supposée négligeable.

$$K_{diss}^0 = \frac{s}{c^0} \text{ avec } s \text{ en mol.L}^{-1}$$

4. En déduire comment calculer l'enthalpie libre de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau à une température T.

$$\Delta_{diss}G^0(T) = -RT \ln(K_{diss}^0(T)) = -RT \ln\left(\frac{s}{c^0}\right)$$

**En titrant PhCOOH par HO<sup>-</sup>, on peut connaître s puis déterminer  $\Delta_rG^0$**

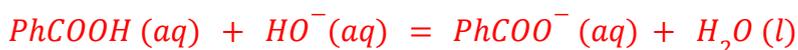
5. Calculer, à l'aide des données, la masse maximale d'acide benzoïque qu'il est possible de dissoudre dans 50 mL d'eau à 20°C.

$$s = 2.9 \text{ g.L}^{-1} \text{ (ici } s \text{ est en g.L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Donc dans 50 mL, on a } m_{\text{acide-benzoïque-dissous}} = 2,9 * 50 * 10^{-3} = 1.5 * 10^{-1} \text{ g}$$

Pour mesurer la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, un titrage acido-basique de la solution saturée sera réalisé à l'aide d'une solution de soude.

6. Écrire l'équation support de titrage et calculer sa constante.



**En réalisant un axe des pKa, on peut montrer que le gamma est dans le bon sens donc la réaction est favorisée.**

$$K^0 = 10^{pKa, \text{base} - pKa, \text{acide}} = 10^{14-4.2} = 10^{9.8} > 10^3 \text{ donc la réaction est totale (ce qui est bien cohérent pour une réaction de titrage qui doit être TRU (Totale, Rapide, Unique)).}$$

7. Écrire la réaction à l'équivalence et indiquer comment remonter à la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à une température T.

**La relation à l'équivalence est (avec s en mol.L<sup>-1</sup>)**

$$s V_1 = C_b V_{eq}$$

$$\text{donc } s = \frac{C_b V_{eq}}{V_1}$$

8. Proposer un protocole pour préparer par dissolution un volume V = 100,0 mL de solution aqueuse de soude à  $c_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$M_{NaOH} = M_{Na} + M_O + M_H = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_1 = \frac{n_{NaOH}}{V} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH} V}$$

$$\text{donc } m_{NaOH} = C_1 M_{NaOH} V$$

### Application numérique :

$$m_{NaOH} = 5,00 * 10^{-2} * 4,0 * 10^1 * 100,0 * 10^{-3} = 2,0 * 10^{-1} \text{ g}$$

### Pour préparer la solution S<sub>1</sub>:

- Peser 0.20 g de soude avec une coupelle et les verser dans une fiole jaugée de 100 mL
- Rincer la coupelle avec de l'eau distillée de telle manière à ce qu'il ne reste plus de grain de solide dessus
- Remplir la fiole jaugée au trois quart avec de l'eau distillé avec la picette
- Agiter la fiole jaugée jusqu'à dissolution complète du solide
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à s'approcher du trait de jauge avec la picette
- A l'aide d'une pipette pasteur, ajuster l'eau distillée au trait de jauge

9. Proposer un protocole pour préparer par dilution de la solution précédente une solution de concentration  $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de volume  $V = 100,0 \text{ mL}$ .

Pour connaître le facteur de dilution, on réalise le rapport  $\frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{filie}}}$

$$\frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{filie}}} = \frac{5,00 * 10^{-2}}{1,00 * 10^{-2}} = 5$$

On doit donc effectuer une dilution par 5.

### Pour préparer la solution S<sub>2</sub> à partir de S<sub>1</sub> :

- Prélever 20 mL de la solution S<sub>1</sub> à l'aide d'une pipette jaugée pour les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à s'approcher du trait de jauge
- Agiter
- A l'aide d'une pipette pasteur, ajuster l'eau distillée au trait de jauge

### Données :

Masse molaire (en g/mol) : H : 1,0 ; O : 16,0 ; Na : 23,0

## Travail pratique

### ① Préparation d'une solution saturée en acide benzoïque à la température T

- Dans un bain thermostaté à la température T choisie (de 25°C à 50°C) ou dans un bain de glace à 0°C, introduire un bécher de 100 mL contenant environ 50 mL d'eau.
- Ajouter un excès d'acide benzoïque (l'excès ne doit pas être trop important pour que le filtrage soit plus facile)
- Attendre environ 30 min que l'équilibre de dissolution soit atteint en agitant régulièrement
- Mesurer la température de la solution

## ② Préparation de la solution titrante de soude

- Mettre en œuvre le protocole pour préparer par dissolution un volume  $V = 100,0$  mL de solution aqueuse de soude à  $c_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution sera notée  $S_1$ .
- Préparer la burette avec la solution  $S_1$  (ou la solution  $S_2$  si vous travaillez à  $0^\circ\text{C}$ )



La solution  $S_1$  sera utilisée pour titrer les solutions saturées d'acide benzoïque pour des températures comprises entre  $25^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ .  
Si vous travaillez à  $0^\circ\text{C}$ , préparer la solution titrante  $S_2$  par dilution de la solution  $S_1$ .

## ③ Détermination de la solubilité de l'acide benzoïque à la température T par titrage colorimétrique

- Mesurer la température de la solution
- Prélever à l'aide d'une pipette jaugée  $V = 20,0$  mL de la solution saturée (veiller à ne pas donner des gages à cela) et introduire le prélèvement dans un erlenmeyer de 50 mL contenant au préalable un barreau aimanté.
- Ajouter quelques gouttes de bleu de Thymol (indicateur coloré).
- Titrer sans attendre à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium préparée précédemment.

- Calculer la solubilité de l'acide benzoïque à la température T

Pour calculer la solubilité :  $C_{HO^-} V_{eq} = s V$

$$s = \frac{C_{HO^-} V_{eq}}{V}$$

- En déduire la valeur de  $K_{diss}^0(T)$  et de  $\Delta_{diss}^0 G(T)$

$$K_{diss}^0 = s$$

$$\Delta_{diss}^0 G(T) = -RT \ln(K_{diss}^0(T)) = -RT \ln(s)$$

- Discuter des sources d'erreurs sur la mesure de l'enthalpie libre standard de dissolution

- Mesure de la température : Erreur de lecture + Erreur constructeur

- Concentration en soude :

- Erreur sur la masse mesurée : précision de la balance (vérifier l'erreur constructeur éventuellement)
- Erreur sur le volume inséré : erreur constructeur de la fiole jaugée et si dilution : erreur constructeur de la pipette jaugée et erreur constructeur de la seconde fiole jaugée

- Volume équivalent : Erreur sur la lecture du zéro, Erreur sur la lecture du volume équivalent, erreur sur la goutte restante, erreur constructeur de la burette

- Volume initiale de solution saturée d'acide benzoïque : Incertitude constructeur de la fiole jaugée

- Ouvrir le programme Python : TP7\_Incertitudes.py. Compléter le script, permettant de calculer l'incertitude-type sur l'enthalpie libre standard de dissolution à l'aide d'une simulation Monte-Carlo.

- Réunir les résultats de l'ensemble des groupes :

$T$ (K)					
$V_{eq}$ (mL)					
$s$ (mol.L <sup>-1</sup> )					
$K_{diss}^o(T)$					
$\Delta_{diss} G^o(T)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )					
$u(\Delta_{diss} G^o)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )					

#### ④ Détermination des grandeurs standards de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau

- Proposer une représentation graphique permettant de déterminer simplement  $\Delta_{diss} H^o$  et  $\Delta_{diss} S^o$ .
- Ouvrir le programme Python : TP7\_RegressionLLineaire.py. Compléter le script, permettant de tracer la régression linéaire proposée et en déduire les incertitudes-type sur les paramètres de cette régression.
- En déduire les valeurs numériques de  $\Delta_{diss} H^o$  et  $\Delta_{diss} S^o$ , ainsi que leurs incertitudes.

**A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour déterminer des grandeurs de réaction. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

#### Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour la détermination de grandeurs standards de réaction

Présentation de la réaction étudiée

- Équation de réaction

Détermination de la solubilité de l'acide benzoïque à une température T

- Température T choisie
- Présentation du titrage de la solution saturée
- Détermination de la solubilité de l'acide benzoïque à la température T
- Calcul de  $K_{diss}^o(T)$  et de  $\Delta_{diss} G^o(T)$ , incertitudes sur cette valeur

Détermination des grandeurs standards de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau

- Justification de la régression linéaire effectuée
- Courbe obtenue
- Détermination des valeurs de  $\Delta_{diss} H^o$  et  $\Delta_{diss} S^o$  et incertitudes sur ces valeurs

Commentaires sur les valeurs obtenues (signe, évolution de la solubilité avec la température...)