TP 4 : solubilité de l'acide benzoïque

La plupart des dissolutions sont des transformations endothermiques. Sous l'effet d'une augmentation de température, l'équilibre se déplace dans le sens direct.

C'est ce que l'on va chercher à illustrer dans ce TP, avec une mesure de la constante d'équilibre de la dissolution de l'acide benzoïque à deux températures différentes.

La dissolution de l'acide benzoïque est lente. Le technicien a donc préparé deux solutions saturées d'acide benzoïque il y a plusieurs heures : l'une a été laissée à température ambiante, et l'autre a été placée à l'étuve à 40°C environ. La dissolution est modélisée par la réaction suivante, de constante d'équilibre K_s .

$$C_6H_5COOH(s) = C_6H_5COOH(aq)$$

Il n'y a pas de séparation d'ions, juste une solvatation par les molécules d'eau.

Le dosage de l'acide benzoïque dissous est réalisé par de la soude ($Na^+ + OH^-$) à la concentration $C_b = 0.020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sécurité : blouse et lunettes obligatoires

1 Protocole de titrage

- 1. Avec une pipette jaugée, prélever un volume $V_a = 10.0$ mL de solution d'acide benzoïque, dont la concentration est notée C_a . Les verser dans un bêcher propre de 100 mL, placer le barreau de l'agitateur magnétique. Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré phénolphtaléine.
 - NB : si la pipette jaugée n'est pas propre et sèche, la rincer au préalable avec la solution d'acide benzoïque que vous allez prélever ensuite.
- 2. Préparer la burette : la rincer avec la solution de soude, puis la remplir en dépassant un peu le 0, ajuster le zéro à la goutte près en versant quelques gouttes dans le verre à pied poubelle. Le bas du ménisque doit être au niveau du zéro, lorsque les yeux sont placés bien à l'horizontale du trait.
- 3. Effectuer le titrage en versant progressivement la soude. Ne pas aller trop vite : l'équivalence doit être repérée à la goutte près. On repère l'approche de l'équivalence par le fait que la couleur rose persiste de plus en plus. L'équivalence est atteinte lorsque la couleur rose persiste définitivement.
- 4. Noter le volume équivalent $V_{b,eq}$.

2 Rappel sur les titrages directs

Pour mesurer la quantité de matière d'une espèce A dans une solution, on introduit progressivement une quantité de matière connue d'une espèce B réagissant **rapidement et totalement** avec A. Lorsque A a tout juste disparu, cela se détecte par un changement de couleur, ou un saut de pH ou de conductivité : c'est l'équivalence.

Considérons par exemple la réaction de titrage $\alpha A + \beta B = C$. Initialement il y a une quantité de matière n_A inconnue d'espèce A dans la solution située dans le bêcher. On verse de la solution contenant l'espèce B avec la burette, progressivement, jusqu'à détecter l'équivalence. On note n_B la quantité versée lorsque l'équivalence est détectée. On peut alors modéliser ce qu'il s'est passé par le tableau d'avancement suivant :

3 Loi de Van't Hoff

Pour une réaction de constante d'équilibre K^o et d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^o$,

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^o}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

4 Travail demandé

- 1. Réaliser le protocole de titrage avec la solution d'acide benzoïque à température ambiante T_1 . La concentration en acide benzoïque est alors notée $C_{a,1}$. Mesurer le volume équivalent obtenu $V_{b,eq,1}$, et la température T_1 .
- 2. Réaliser le protocole de titrage avec la solution d'acide benzoïque à température de l'étuve T_2 . La concentration en acide benzoïque est alors notée $C_{a,2}$ Pour cela, je vous remettrai deux bêchers à la température T_2 (dont l'un contiendra de la solution) et une pipette jaugée de 10 mL à la température T_2 . Il n'y a pas lieu de se précipiter. Il faut toutefois être concentré et faire le titrage efficacement. Noter le volume équivalent $V_{b,eq,2}$ et la valeur de T_2 .
- 3. En justifiant soigneusement à l'aide du rappel sur les titrages, déterminer les relations entre $C_{a,1}$, V_a , C_b et $V_{b,eq,1}$ d'une part, et $C_{a,2}$, V_a , C_b et $V_{b,eq,2}$ d'autre part.
- 4. En déduire les valeurs numériques de $C_{a,1}$ et $C_{a,2}$.
- 5. Justifier que $K_s(T_1) = C_{a,1}$ et $K_s(T_2) = C_{a,2}$.
- 6. Intégrer la loi de Van't Hoff entre les températures T_1 et T_2 . En déduire l'expression de $\Delta_r H^o$ en fonction des constantes d'équilibre et des températures.
- 7. Compléter le tableur pour obtenir les valeurs de $K_s(T_1)$, $K_s(T_2)$ et $\Delta_r H^o$ avec les incertitudes. Noter vos résultats sur le compte rendu, en étant vigilant sur les chiffres significatifs. La valeur de référence dans la littérature est 27,2 kJ.mol⁻¹ pour $\Delta_r H^o$. Commenter vos résultats ainsi que la valeur obtenue du z-score.