TP 5 : Mesure d'une constante d'équilibre à deux températures

La plupart des dissolutions sont des transformations endothermiques. Sous l'effet d'une augmentation de température, la constante d'équilibre augmente. C'est ce que l'on va chercher à illustrer dans ce TP, en mesurant la constante d'équilibre de la dissolution de l'acide benzoïque à deux températures différentes.

La dissolution de l'acide benzoïque est une transformation 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 environ 40°C. La dissolution est modélisée par la réaction suivante, de constante d'équilibre $K_s(T)$. La solution étant saturée, l'état final est un état d'équilibre.

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

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

✍ Exprimer le quotient réactionnel. À quoi est-il égal à l'équilibre ?

L'acide dissous est titré par de la soude ($Na^+ + OH^-$) à la concentration C_b = 0,020 mol.L^{-1}.

Sécurité : lunettes de protection obligatoires

1 Titrage pH-métrique à température ambiante

1.1 Expérience

1. La solution d'acide benzoïque étant saturée, des cristaux de solides y sont présents. À l'aide du sopport en bois, de l'entonnoir et de papier filtre, filtrer environ 20 mL de solution. Dans la suite on note C_a la concentration en acide benzoïque.
2. Préparer la burette : la rincer avec la solution de soude, puis ajuster le 0 (le bas du ménisque doit être au niveau du zéro, lorsque les yeux sont placés bien à l'horizontale du trait).
3. Avec une pipette jaugée, prélever un volume V_a = 10,0 mL de la solution filtrée. Les verser dans un bêcher de 100 mL. Introduire la sonde du pH-mètre et le barreau de l'agitateur magnétique. Ajouter de l'eau distillée, de façon à ce que le bas de la sonde du pH-mètre soit bien immergée. Cet ajout ne modifie pas la quantité de matière d'acide benzoïque dissous.
4. Faire les mesures du pH en fonction du volume de soude versé et tracer la courbe sur excel. Les mesures prennent du temps : la stabilisation du pH peut être longue, notamment au voisinage de l'équivalence. Vous pouvez donc répondre aux questions suivantes tout en faisant les mesures. Faire un schéma du montage sur le compte-rendu. Une fois la courbe complète et légendée, la montrer à l'enseignant avant d'imprimer.

1.2 Théorie

Considérons un couple acido-basique général sous la forme AH/A^-. En solution aqueuse, les formes acide et basique s'équilibrent, par la réaction suivante :

$$AH(aq) + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad \text{qui peut aussi s'écrire simplement} \quad AH(aq) = A^- + H^+$$

La constante d'équilibre associée est appelée constante d'acidité K_a. On travaille souvent avec $pK_a = -\log K_a$. On rappelle par ailleurs que $pH = -\log[H_3O^+]$.

Les couples susceptibles d'intervenir ici sont $C_6H_5COOH(aq)/C_6H_5COO^-$ ($pK_a = 4{,}2$), et les couples de l'eau H_3O^+/H_2O ($pK_a = 0$) et H_2O/OH^- ($pK_a = 14$). Les constantes d'acidité sont considérées indépendantes de la température.

1. Pour un couple général, montrer que

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

2. En déduire le diagramme de prédominance associé au couple de l'acide benzoïque.
3. Ecrire la réaction acido-basique modélisant le titrage. Déterminer sa constante d'équilibre K et faire l'application numérique. Montrer que la réaction peut être considérée comme totale.
4. Quelle espèce prédomine en début de titrage : $C_6H_5COOH(aq)$ ou $C_6H_5COO^-$? En fin de titrage ?
5. Considérons une réaction de titrage de l'espèce A par l'espèce B. L'équation de la réaction est de la forme $\alpha A + \beta B = C$, donner la relation à l'équivalence entre la quantité A recherchée n_A et la quantité de matière de B versée à l'équivalence $n_{B,eq}$.
6. Dans ce cas de notre expérience, quelle est la relation entre C_a, V_a, C_b et le volume de soude versé $V_{b,eq}$? Justifier.

1.3 Conclusion

Répérer le volume équivalent sur la coube de pH. En déduire la concentration en acide-benzoïque de la solution saturée, puis la valeur de $K_s(T_1)$ à température ambiante T_1. Indiquer la valeur mesurée de la température T_1 de votre solution.

2 Titrage colorimétrique à température plus élevée

Le premier titrage a permis une étude complète de l'évolution du pH. Pour le second, il faut procéder plus rapidement, car la solution va refroidir. Pour cela, nous allons utiliser un indicateur coloré. Sa zone de virage doit être dans le saut de pH. Pour notre titrage, la phénolphtaléine dont la zone de virage est $[8{,}2; 10]$ convient. Incolore sous forme acide, elle prend une teinte rose-violette sous forme basique.

La solution saturée à 40°C est à l'étuve, ainsi que la verrerie utilisée pour le prélèvement et le titrage : 2 bêcher et la pipette jaugée.

1. Préparer la burette.
2. Aller chercher le matériel à l'étuve : une bouteille d'acide benzoïque saturé, une pipette jaugée, et deux béchers.
3. Filtrer environ 20 mL de solution, les récupérer dans l'un des bécher chauffé. Mesurer la température T_2 de la solution.
4. Prélever 10 mL à l'aide de la pipette chauffée et les introduire dans l'autre bêcher chauffé. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine.
5. Effectuer le titrage. L'équivalence est atteinte lorsque la couleur rose persiste. Ne pas aller trop vite !
6. En déduire la valeur de $K_s(T_2)$.

3 Conclusion

1. Comparer les deux constantes d'équilibre et conclure sur vos résultats.
2. Par intégration de la loi de Van't Hoff entre les températures T_1 et T_2, dans l'approximation d'Ellingham, déterminer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la solution de l'acide benzoïque.