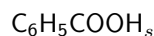


TP : Thermochimie de l'acide benzoïque.

L'acide benzoïque est composé solide, dans les conditions habituelles de température et de pression, qui sert de conservateur alimentaire de nom de code E210. Les composés E211, E212, E213 sont les sels, respectivement, de sodium, potassium, calcium de l'acide. L'acide benzoïque possède la formule brute :



Sa formule développée fait apparaître un cycle benzénique, voir la figure 1.

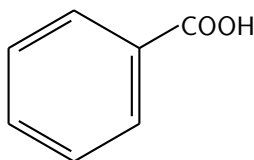
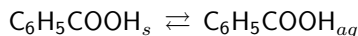


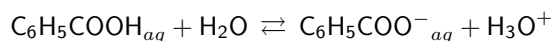
FIGURE 1 – Cycle benzénique et formule développée de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque possède une masse molaire $M = 122,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est un acide faible en solution aqueuse de $pK_A = 4,2$ à 25°C . Malgré le caractère polaire du groupe acide carboxylique $-\text{COOH}$, il est assez peu soluble dans l'eau en raison de la présence du cycle benzénique dans la molécule. Sa solubilité que l'on note s est, par exemple, d'environ de $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température ambiante. Anecdote : en 2021, il en a été trouvé sur la planète Mars.

L'équilibre de dissolution dans l'eau de ce solide est caractérisé par une constante d'équilibre, fonction unique de la température T , $K^\circ(T) = K_s$ qu'on appelle communément dans ce genre de contexte *produit de solubilité* et que l'on note plutôt K_s que le traditionnel $K^\circ(T)$. L'équilibre de dissolution est :



Une fois en solution aqueuse, l'acide benzoïque se dissocie faiblement selon la réaction classique :



Pour faciliter l'écriture, on notera l'acide benzoïque ABzH et ABz^- sa base associée.

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ABz}^-]}{[\text{ABzH}]} C^\circ \simeq 6,3 \times 10^{-5}$$

1 Objectifs

Nous allons déterminer, dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, les valeurs numériques de l'enthalpie standard de la dissolution ainsi que de l'entropie standard de la réaction pour établir ensuite la loi numérique :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

On procédera à une régression linéaire pertinente sur les résultats expérimentaux obtenus pour les températures mises en place lors du TP. La régression linéaire sera réalisée grâce au programme *Python* fourni pour le TP : *Python_AcideBenzoïque*. Pour déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard à une température donnée, il faut déterminer la valeur de la constante d'équilibre à cette même température. Cela sera réalisé grâce à un dosage acido-basique en tirant parti du fait que l'acide benzoïque est un acide. Le dosage sera réalisé en utilisant une base forte totalement dissocié en solution aqueuse, la soude ou hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{aq} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^-$. On peut utiliser trois méthodes pour le dosage. L'une utilisera un indicateur coloré acido-basique et les deux autres un conductimètre ou un pHmètre. L'objectif est le même bien sûr : trouver le volume de soude versé à l'équivalence. Vous veillerez à utiliser au moins une fois chacune des méthodes.

2 Matériel

Plusieurs bains thermostatés comme celui de la figure 2 seront mis à votre disposition. Ils contiendront un erlenmeyer dans lequel on a placé à l'avance une solution saturée en acide benzoïque. Au moment du TP l'équilibre sera déjà réalisé. On trouvera 5 températures différentes entre 20 °C (ou la température ambiante) et 40 °C ainsi qu'un bain de mélange eau-glace à basse température un peu au-dessus de 0 °C, température que l'on mesurera.

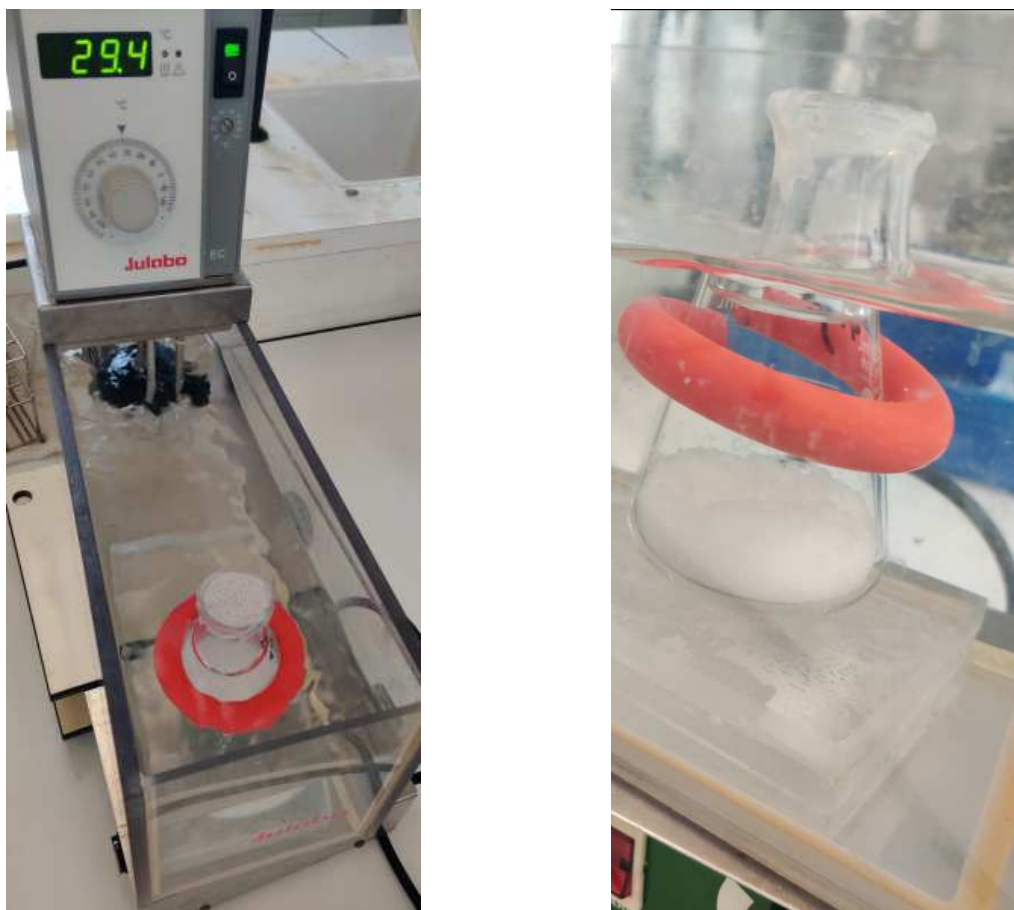


FIGURE 2 – Bain thermostaté

On utilise aussi un montage classique de dosage acido-basique, voir la photographie de la figure 3, avec agitateur magnétique, burette. Ceci suffit pour le dosage avec indicateur coloré. On utilise aussi un pH-mètre et un conductimètre.

On dispose d'un conductimètre *Chauvin Arnoux C320*, voir la photographie de la figure 4. La conductivité sera lue directement sur l'appareil.

La conductivité de la solution est mesurée entre deux plaques parallèles qui sont platinées que l'on plonge dans la solution. On a donc le système décrit sur la figure 5.

La conductance G de la solution comprise entre les plaques est donnée par : $G = \gamma \frac{S}{l}$ où on pose $K = \frac{l}{S}$. K s'appelle la constante de cellule et souvent elle s'exprime en cm^{-1} . On notera qu'on peut aussi définir la constante de cellule par $K' = \frac{S}{l}$ en cm. L'appareil que vous aurez à votre disposition donne directement la valeur de la conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ou dans une sous-unité. Lorsqu'on manipulera la cellule de conductimétrie, on veillera à ne jamais frotter les plaques platinées afin de ne pas altérer leurs qualités. C'est pourquoi, on ne fera que les rincer avec de l'eau distillée sans les essuyer. Le générateur utilisé n'est pas continu, mais alternatif, afin d'éviter les phénomènes d'électrolyse qui pourraient se produire sur les deux plaques.

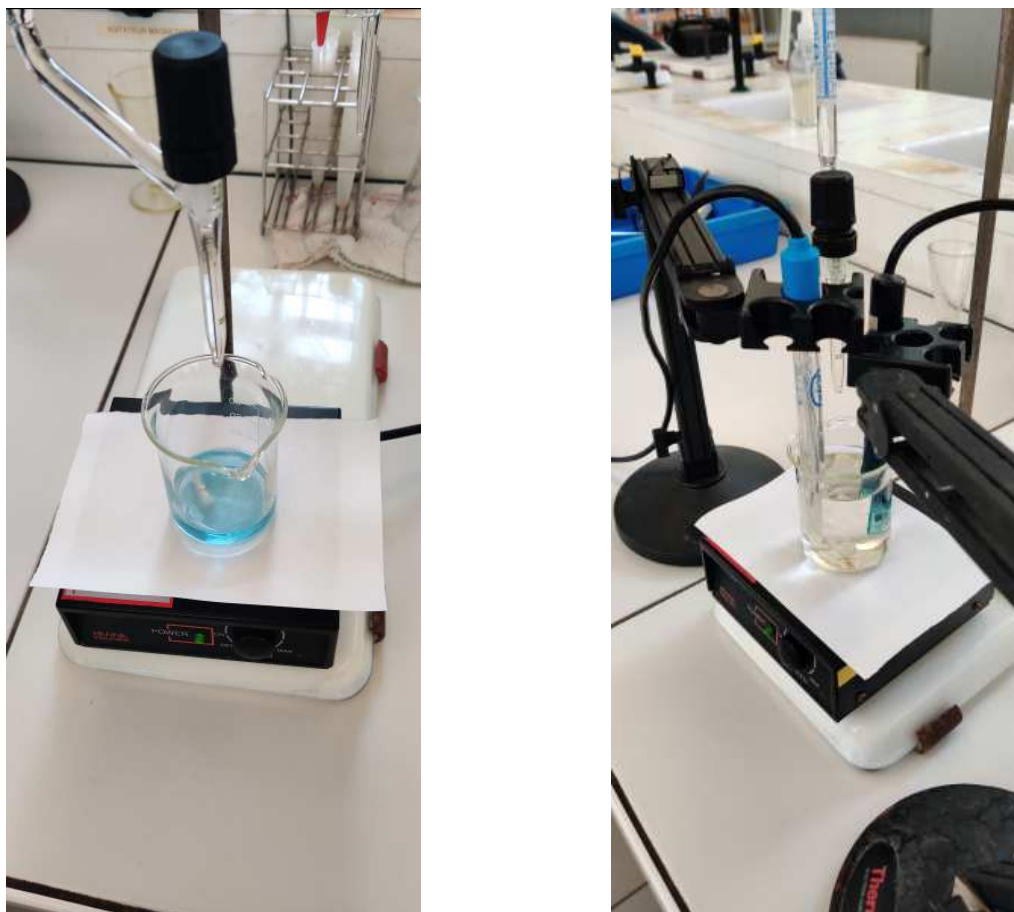


FIGURE 3 – Matériel pour le dosage. À gauche, dosage à l'indicateur coloré. À droite, dosage suivi par mesure du pH et de la conductivité γ .

3 Aspects théoriques

3.1 Solubilité de l'acide benzoïque

1. Expliquer pourquoi la solubilité de l'acide benzoïque est donnée par la relation :

$$s = [\text{ABzH}] + [\text{ABz}^-]$$

et que cela ne changera rien au fait que, lors du dosage, on déterminera bien s grâce au volume équivalent.

2. Montrer que la solubilité s en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de l'acide benzoïque est liée au produit de solubilité, à une température T donnée, par :

$$K_s(T) = \frac{s}{C^\circ}$$

3. Rappeler la relation existant entre $\Delta_r G^\circ(T)$ et $K_s(T)$.

3.2 Dosage à l'indicateur coloré et suivi pHmétrique

Nous allons nous intéresser à la courbe d'évolution du pH au cours du dosage par la soude de l'acide benzoïque. La constante d'équilibre de cette réaction est le K' .



4. Exprimer K' et établir la relation entre K' et K_B puis exprimer K' en fonction de K_A et K_e . En déduire la valeur numérique approximative de K' . Conclure.

5. On affirme que le pH de départ - avant l'ajout de la première goutte de soude - de la solution à doser est voisin de $pH = 3$. En partant d'une solution d'acide benzoïque ABzH de concentration initiale c_i voisine de



FIGURE 4 – Conductimètre C320 et sa cellule

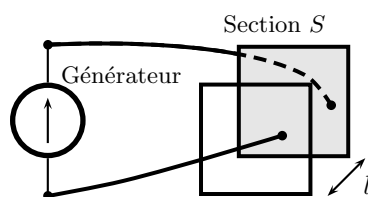


FIGURE 5 – Plaques platinées

$0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, vérifier l'affirmation précédente.

6. Pour simplifier, on imagine qu'au moment de l'équivalence la concentration obtenue en ions benzoate ABz^- est c_i voisine de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Écrire l'équation de sa réaction sur l'eau, faire un tableau d'avancement. Vérifier que le pH à l'équivalence est voisin de 8.

7. On utilise pour le dosage une solution de soude de concentration $c_b = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Situer le pH de la solution lorsque l'on a nettement dépassé l'équivalence. En déduire une allure de courbe $\text{pH} = f(v_b)$ où v_b est le volume de base versé.

8. L'indicateur coloré que l'on utilisera est le *bleu de thymol*. Il est bleu pour $\text{pH} > 9,8$ et jaune pour $\text{pH} < 8,0$. Est-il approprié pour le dosage ?

9. Montrer qu'à l'équivalence pour le volume de soude versé $v_{b,eq}$, on a la relation :

$$n_{\text{ABzH}} = c_b v_{b,eq}$$

3.3 Dosage conductimétrique

La conduction est assurée par le déplacement des ions des deux types de charges dans des sens contraires, les anions et les cations contribuent au courant dans le même sens comme cela sera démontré ensuite. Soit un ion de charge q_i , de concentration c_i a priori exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, plongé dans un champ électrique \vec{E} que nous supposons uniforme. Lors de son déplacement, il sera soumis à des forces d'interaction avec les autres ions, mais aussi avec les molécules (lors de ce qu'on peut appeler des chocs...). La résultante de ces interactions est une force de frottement de type *fluide* : $\vec{f} = -h_i \vec{v}_i$.

10. Établir l'équation différentielle vectorielle du mouvement de l'ion. Donner la solution de cette équation, qu'obtient-on en régime permanent ?

11. En déduire l'expression de la densité volumique de courant $\vec{j}_i = \rho_i \vec{v}_i$ due à cet ion en fonction de \vec{E} . ρ_i est la charge volumique associée à l'ion de charge q_i . On mettra la relation sous la forme :

$$\vec{j}_i = \lambda_i c_i \vec{E}$$

où λ_i s'appelle la conductivité molaire ionique de l'ion de charge q_i , on exprimera λ_i en fonction de paramètres intervenant dans l'équation différentielle et de la constante d'Avogadro N_A .

12. Montrer que les ions de charges négatives contribuent dans le même sens à la densité de courant. En déduire l'expression de la conductivité totale de la solution que nous noterons γ définie par : $\vec{j}_{tot} = \gamma \vec{E}$.

La solution que nous allons utiliser contiendra des ions hydroxyde HO^- , hydronium H^+ , sodium Na^+ et benzoate ABz^- . Afin de fixer en peu les idées, voici des valeurs que l'on peut retenir pour les conductivités molaires limites de ces ions :

ions	HO^-	H^+	Na^+	ABz^-
$10^3 \lambda_i$ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	19,9	35,5	5,0	2,9

13. Justifier l'unité de la conductivité molaire limite.

14. Avant l'équivalence au début du dosage, les ions HO^- réagissent sur les ions H^+ libérés par l'acide faible. Tout se passe comme si l'on remplaçait des ions H^+ par des ions Na^+ sur le plan de la conductivité. Comment évolue cette dernière évolue-t-elle au départ ? Ensuite, on peut dire que les ions HO^- réagissent avec l'acide ABzH non encore dissocié. Expliquer pourquoi la conductivité de la solution augmente jusqu'à l'équivalence.

15. Expliquer l'évolution de la conductivité après l'équivalence. Comment repérer l'équivalence ? On s'aidera d'un graphique représentant la conductivité $\gamma = f(v_b)$ pour se faire comprendre.

3.4 Détermination du K_s et des grandeurs thermodynamiques

Que l'on détermine le volume équivalent $v_{b,eq}$ lors du dosage par la méthode à l'indicateur coloré ou par une méthode conductimétrique ou pHmétrique, c'est sa valeur qui va nous permettre de déterminer le produit de solubilité K_s et ainsi remonter aux grandeurs thermodynamiques standard de réaction comme $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

16. On prélève un volume V de la solution saturée pour doser l'acide benzoïque présent. Montrer que :

$$K_s(T) = \frac{c_b v_{b,eq}}{V C^\circ}$$

17. Expliquer en quoi étudier une régression linéaire en $-R \ln K_s(T) = f(1/T)$ où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante molaire des gaz parfaits, est pertinent pour déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

4 Expériences

4.1 Consignes

Lors de vos activités expérimentales en TP, vous devrez systématiquement :

- * Élaborer un protocole et m'appeler pour que je le valide.
- * Mettre en œuvre ce protocole et m'appeler pour que j'évalue vos activités.
- * Communiquer les résultats dans le compte rendu sous forme de descriptions, de tableaux de mesures, de graphiques...
- * Valider les résultats en comparant les développements théoriques et les résultats expérimentaux en ayant le souci permanent de présenter de façon rigoureuse les résultats avec leur incertitude.
- * Remettre en fin de séance votre compte-rendu.

Vous serez évalué sur l'ensemble de ces exigences.

4.2 Initiative personnelle

4.2.1 Étalonnages facultatifs du conductimètre et du pH-mètre

Comme on étudie que les variations de la conductivité ou les variations du pH , il n'est pas nécessaire d'effectuer la procédure d'étalonnage qui est décrite ci-dessous.

L'étalonnage d'un conductimètre s'effectue normalement à chaque utilisation. Cela permet de déterminer sa constante de cellule K . Pour cela, on plonge la cellule dans une solution étalon de KCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont on trouve la conductivité dans une table. La conductivité dépend bien sûr de la température que l'on mesure simultanément. En suivant le protocole d'étalonnage de la notice du conductimètre, on fait afficher la valeur de la conductivité prévue. Ainsi on obtient automatiquement la valeur de la constante de cellule.

Pour le pH-mètre, on suit la notice. L'opération d'étalonnage s'effectue en utilisant deux solutions tampons qui sont des solutions dont le pH reste très stable même si les solutions sont soumises à des perturbations extérieures.

4.2.2 Réglage du conductimètre

18. Pour mesurer correctement la conductivité, il est indispensable de placer le conductimètre dans la gamme AUTO. Pour y arriver, il faut appuyer sur la touche 4 *Range*. Si tout va bien, on voit se succéder sur l'afficheur digital du conductimètre les différentes gammes possibles d'utilisation du conductimètre. Au moment où passe la mention AUTO COM, il faut appuyer sur une quelconque des touches numérotées de 1 à 8. Lorsque cela est fait, l'appareil va, après quelques instants indiquer une mesure puis son unité adapté à la valeur de conductivité mesurée.

4.2.3 Expériences

19. Préparer la burette à pointe avec la solution de soude $NaOH$ de concentration $c_b = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Avec celle-ci, il sera possible de faire un écoulement régulier *goutte à goutte* pour obtenir avec précision le volume équivalent.

20. Prélever un volume $V = 5 \text{ mL}$ de solution saturée d'acide benzoïque dans le bain à température ambiante. Comme tous les binômes doivent pouvoir prélever dans la même solution-mère, il est indispensable de s'assurer que la pipette utilisée soit propre. En cas de nécessité, on pourra la laver avec de l'eau distillée. Ensuite, on essuiera l'extérieur avec du papier absorbant. Pour l'intérieur, ce n'est pas forcément évident... Par capillarité avec contact du papier en bas de pipette, on peut récupérer un peu d'eau.

21. Réaliser le dosage de la solution saturée d'acide benzoïque avec suivi simultané de la conductivité γ et du pH . On tracera, après avoir relevé à la main les valeurs sur les appareils, les deux graphiques $pH = f(v_b)$ et $\gamma = g(v_b)$. On versera les $V = 5 \text{ mL}$ de solution d'acide benzoïque dans un volume de 100 mL d'eau distillée dans un bécher de 250 mL . On ajoutera quelques gouttes d'indicateur coloré (bleu de thymol). Ce bécher est assez gros pour pouvoir placer la cellule du conductimètre et l'électrode double de mesure du pH . On s'assurera qu'elles plongent assez dans la solution et que l'on peut faire tourner modérément le barreau magnétique sans risque pour la cellule de conductimétrie et l'électrode double de pH .

22. On effectuera le plus possible de dosages aux autres températures. Ils seront réalisés uniquement avec l'indicateur. Le volume $V = 5 \text{ mL}$ destiné à être dosé, sera versé dans un erlenmeyer de 100 mL avec un peu d'eau distillée pour réaliser le dosage avec l'indicateur coloré. 10 mL sera amplement suffisant. On mettra trois gouttes d'indicateur coloré. On utilise toujours la solution de soude $NaOH$ de concentration $c_b = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de la burette à pointe. Comme la solubilité de l'acide benzoïque évolue avec la température, on effectuera le prélèvement et le vidage des 5 mL de la pipette rapidement. Pour les températures plus élevées ($25 - 40^\circ \text{C}$) que la température ambiante, on utilisera des pipettes plongée dans le bain thermostaté afin de chauffer le verre et d'éviter que lors du prélèvement la solution ne baisse trop rapidement en température et qu'une précipitation se fasse dans la pipette. Bien sûr en essuyant la pipette, on a aura tendance à la refroidir... Il faudra effectuer le prélèvement rapidement. Ne pas oublier de relever la température du bain au moment du prélèvement.

23. Pour l'exploitation des mesures et la détermination des grandeurs thermodynamiques standard, on utilisera une procédure *Python* en s'aidant au départ du fichier fourni à cet effet : *Python_AcideBenzoique_Elev*. Toutes les initiatives que vous voulez pour aboutir à la mesure des grandeurs standard de la réaction de dissolution de l'acide benzoïque sont les bienvenues. On songera aux incertitudes. On indiquera sur le tableau de la salle de TP, les résultats des dosages associées à la température du bain au moment du prélèvement.

5 Sécurité

5.1 Solution saturée d'acide benzoïque

5.1.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 6.



FIGURE 6 – Pictogrammes de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_s$ - solution d'acide benzoïque

5.1.2 Phrases H

- H315 : Provoque une irritation cutanée.
- H318 : Provoque de graves lésions des yeux.
- H372 : Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (par inhalation).

5.1.3 Phrases P

- 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/...
- P314 : Consulter un médecin en cas de malaise.
- P321 : Traitement spécifique (voir ... sur cette étiquette).
- P332 + P313 : En cas d'irritation cutanée : consulter un médecin.
- P362 + P364 : Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.
- P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

5.2 Solution de soude à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5.2.1 Pictogramme de sécurité

Voir la figure 7.



FIGURE 7 – Pictogramme de NaOH - solution de soude (hydroxyde de sodium)

5.2.2 Phrases H

- H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.

5.2.3 Phrases P

- P260 : Ne pas respirer les poussières/ fumées/ gaz/ brouillard/ vapeurs/ aérosols.
- P264 : Se laver les mains soigneusement après manipulation.
- P280 : Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
- P301 + P330 + P331 EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir.
- 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.
- P303 + P361 + P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/ se doucher.

5.3 Bleu de thymol

5.3.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 8.



FIGURE 8 – Pictogrammes du bleu de thymol

5.3.2 Phrases H

- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables.
- H319 : Provoque une sévère irritation des yeux

5.3.3 Phrases P

- P210 : Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues, des surfaces chaudes. Ne pas fumer.
- P280 : Porter des gants de protection / un équipement de protection des yeux
- 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.
- P303 + P361 + P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau / se doucher.
- P501 : Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale / régionale / nationale / internationale.