

3.1.3. Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque

OBJECTIFS

La mesure de la solubilité d'un composé à différentes températures permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie de dissolution de celui-ci.



MATÉRIEL

- 2 bains thermostatés (à 25 °C et 50 °C)
- 1 bain de glace
- 1 thermomètre
- 2 fioles jaugées de 100 ml
- 4 pipettes jaugées de 20 ml
- 2 burettes graduées de 25 ml
- 3 béchers de 100 ml
- 3 béchers de 50 ml
- 1 baguette en verre

PRODUITS

- acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- hydroxyde de sodium, NaOH ⚠
- solution de phénolphthaléine

⚠ L'hydroxyde de sodium est un composé corrosif à utiliser avec précaution : le port de lunettes de protection est obligatoire.

MODE OPÉRATOIRE

Dans un bain thermostaté à 50 °C, introduire un bécher de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau. Ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter à l'aide d'une baguette en verre. Répéter l'opération avec un bain à 25 °C puis avec un bain de glace à 0 °C. Dans chaque cas, il faut attendre une durée suffisante pour que l'équilibre de dissolution soit atteint (au moins une demi-heure). Il est préférable d'éviter, pour le bon déroulement ultérieur des opérations, l'agglomération des cristaux d'acide non dissous à l'interface air/eau. Mesurer la température interne des solutions ainsi préparées.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 0,4 g d'hydroxyde de sodium et compléter avec de l'eau. La solution ainsi préparée est de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ en hydroxyde de sodium. Prélever à l'aide d'une pipette jaugée, 20 ml de celle-ci, les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau. La solution ainsi préparée est de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en hydroxyde de sodium. Remplir deux burettes graduées de 25 ml avec les deux solutions d'hydroxyde de sodium ainsi préparées.

Pour chacune des 3 températures, prélever à l'aide d'une pipette jaugée 20 ml de la solution saturée, en prenant garde à opérer rapidement et sans aspirer des

cristaux d'acide en suspension (une bonne méthode consiste à équiper le bout de la pipette d'un caoutchouc souple dont une extrémité est connectée à la pipette et l'autre extrémité, remplie de coton tassé, est plongée dans la solution). Dans le cas du bécher à 50 °C, si l'acide précipite à l'intérieur de la pipette jaugée, rincer celle-ci avec un peu d'eau. Ajouter quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine et doser avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ pour les béchers à 25 °C et 50 °C et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ pour le bécher à 0 °C.

RÉSULTATS

Les dosages acido-basiques permettent de déterminer la concentration de la solution saturée en acide benzoïque à trois températures différentes et donc la valeur de la constante K de l'équilibre de dissolution pour ces mêmes températures :



Si v_{eq} est le volume versé à l'équivalence de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration c_0 exprimée en mol l^{-1} et v_0 le volume de la solution en acide benzoïque (exprimé en ml, ici $v_0 = 20 \text{ ml}$), on a, en supposant que la dissociation de l'acide est négligeable et que le coefficient d'activité de celui-ci est proche de 1 (molécule neutre),

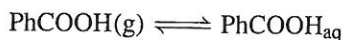
$$K = [\text{PhCOOH}_{\text{aq}}] = c_0 \frac{v_{\text{eq}}}{v_0}.$$

En supposant que l'enthalpie et l'entropie de dissolution standard de l'acide benzoïque sont indépendantes de la température (approximation d'Ellingham), la courbe $-RT \ln K = f(T)$ permet de déterminer ces grandeurs : on obtient en effet une courbe assimilable à une droite de pente $-\Delta S^\circ$ et d'ordonnée à l'origine ΔH° ($\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$).

Une expérience a donné

$$\Delta H^\circ = +22,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S^\circ = +47,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Sachant que, pour l'acide benzoïque, $T_{\text{sub}} = 395 \text{ K}$ et $\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 89,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, on en déduit l'entropie standard de sublimation ($\Delta S_{\text{sub}}^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ / T_{\text{sub}} = 226,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et les grandeurs de solvation dans l'eau de l'acide benzoïque, correspondant à l'équilibre :



$$\Delta H_{\text{solv}}^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H_{\text{sub}}^\circ = -66,7 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S_{\text{solv}}^\circ = \Delta S^\circ - \Delta S_{\text{sub}}^\circ = -179,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

DISCUSSION

1. L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau : ceci est dû à l'importante partie organique (le cycle aromatique) de la molécule.

2. La précision des mesures peut être perturbée par deux phénomènes : d'une part, l'aspiration lors du prélèvement de la solution de quelques cristaux d'acide benzoïque se traduit par une surestimation de la solubilité ; d'autre part, la précipitation de la solution saturée à 50 °C dans la pipette (initialement à température ambiante) se traduit par une sous-estimation de la solubilité si ces cristaux ne sont pas récupérés et inclus dans l'acide à doser.

3. L'exploitation des données de solubilité en fonction de la température pourrait être compliquée par la superposition de deux autres équilibres : d'une part, la dissociation de l'acide qui peut être notable si l'acide est trop peu soluble et d'autre part, l'éventuelle dimérisation de l'acide carboxylique.

Ici, compte tenu de la force de l'acide benzoïque ($pK_a = 4,2$), même la plus faible concentration ($1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, obtenue à 0 °C) correspond à une faible dissociation de l'acide. Par ailleurs, l'eau solvant forme avec les groupements acide carboxylique de fortes liaisons hydrogène qui évitent la dimérisation par liaison hydrogène (cf. § 7.2.4).

4. Les enthalpies de solvation correspondent à des processus exothermiques : cela traduit les interactions stabilisantes entre le soluté et les molécules de solvant. Dans le cas d'un composé moléculaire comme l'acide benzoïque, les enthalpies de solvation sont faiblement positives (quelques dizaines de kJ mol^{-1}) : elles sont dues à des liaisons hydrogène, des interactions entre dipôles (permanents ou induits). Dans le cas des ions, les enthalpies de solvation sont très supérieures (plusieurs centaines à plusieurs milliers de kJ mol^{-1}) : elles mettent en jeu des interactions entre les ions et les dipôles des molécules du solvant.

Les entropies de solvation sont difficiles à interpréter qualitativement car le phénomène de solvation met en jeu de profondes réorganisations du solvant autour du soluté.

3.1.4. Solubilité du sulfate de calcium – mise en évidence de paires d'ions par conductimétrie

OBJECTIFS

La solubilité du sulfate de calcium est déterminée par deux méthodes. Le traitement des mesures conductimétriques doit tenir compte de l'existence de paires d'ions en solutions.