

## Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque

Fosset (Chimie Physique expérimentale) p. 106

**Phase de manip :** descente de burette (dosage colorimétrique), traitement des données

**Matériel et produit :**

- Acide benzoïque (solide),  $C_6H_5COOH$
- Hydroxyde de sodium (solide ou solutions fraîches à 0,1 et 0,02 mol/L), NaOH
- Solution de bleu de thymol
  
- filtre milipore
- seringue de 20 mL

**Protocole :**

- Mettre un bécher de 100 mL et contenant 50 mL d'eau dans un bain thermostaté à 50°C. Ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter avec une baguette en verre.
- Faire de même avec un bain à 25°C (ou à T.A.) et un bain eau/glace à 0°C.
- Attendre que l'équilibre de dissolution soit atteint (environ 30 min) et éviter l'agglomération de cristaux d'acide à l'interface air/eau.
- Mesurer la température des solutions.
- Introduire 0,4 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée (solution à  $C_0 = 0,1$  mol/L). *Étalonner la solution si on a le temps (Cachau Acide/Base p. 84)*
- Prélever 20 mL de cette solution, les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée (solution à  $C_0 = 0,02$  mol/L).
- Remplir 2 burettes graduées de 25 mL avec cette dernière solution d'hydroxyde de sodium.
- Pour chacune des 3 températures, prélever rapidement  $V_0 = 20$  mL de la solution avec une pipette jaugée sans prendre de cristaux d'acide (si c'est trop difficile, prélever à la seringue avec un filtre milipore) (si l'acide précipite dans la pipette jaugée, pour le bain à 50°C, rincer la pipette avec un peu d'eau distillée).
- Ajouter quelques gouttes d'une solution de bleu de thymol et doser avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L pour les béchers à 25°C et 50°C et 0,02 mol/L pour le bécher à 0°C.

**Résultats :**

On dose les solution pour déterminer les concentrations en acide benzoïque dans les solutions saturées à 3 températures différentes et donc les constantes d'équilibre de dissolution de l'acide benzoïque à ces températures :  $PhCOOH(s) = PhCOOH(aq) \quad K$

En supposant que la dissociation de l'acide benzoïque est négligeable et que le coefficient d'activité est proche de 1 (molécule neutre), on a :  $K = [PhCOOH(aq)] = C_0 * V_{\text{éq}}/V_0$

En faisant l'approximation d'Ellingham (entropie et enthalpie de dissolution standard indépendantes de la T), la courbe  $-RT \ln(K) = f(T)$  permet de remonter à ces grandeurs car

$$\langle \Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rangle$$

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 :



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

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

### Remarques :

- L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau car il a une grande partie organique (cycle aromatique)
- Perturbations précision des mesures : par l'aspiration de quelques cristaux d'acide benzoïque → surestimation de la solubilité

par la précipitation de l'acide pour la solution à 50°C

dans la pipette → sous-estimation de la solubilité si les cristaux ne sont pas récupérés et inclus dans l'acide à doser

- L'exploitation des données peut être compliquée à cause de 2 autres équilibres : la dissociation de l'acide (notable si l'acide est trop peu soluble) et l'éventuelle dimérisation de l'acide carboxylique mais ici l'acide benzoïque est assez fort ( $\text{pK}_a = 4,2$ ), même pour la plus faible concentration ( $1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour la solution à 0°C) il y a peu de dissociation. De plus, l'eau fait des liaisons hydrogènes avec l'acide carboxylique ce qui évite sa dimérisation.
- Enthalpie de solvation → processus exothermique → interactions stabilisantes entre le soluté et les molécules de solvant. Ici, enthalpies faiblement positives dues aux liaisons H et interactions entre dipôles.  
Pour les ions, les enthalpies de solvation sont plus élevées (centaine à milliers de kJ/mol) à cause des interactions ions-dipôles des molécules de solvants
- Les entropies de solvation sont difficiles à interpréter qualitativement car le phénomène de solvation met en jeu beaucoup de réorganisation du solvant autour du soluté

**Support :** Equation de dissolution, (diagramme de prédominance de l'acide benzoïque), équation de titrage, formule thermodynamique (enthalpie, entropie, enthalpie libre de dissolution et constante d'équilibre).

### Discours :

- Détermination d'enthalpie et entropie de dissolution à partir de  $\Delta_r G^\circ$
- Acide benzoïque = conservateur alimentaire ; présent dans plantes (ex : canneberge) ; acide salicylique = dérivé de l'acide benzoïque

### Questions :

- Peut-on dire que l'on est à l'état standard dans cette expérience ? On est à  $P^\circ$ , l'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau → approximation solution infiniment diluée → on peut considérer que l'activité de l'acide = sa concentration et celle du solvant = 1