

Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité

Introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff

Stéphane Mathé et Jean-Noël Foussard

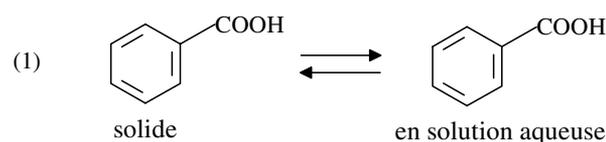
Summary	Study of the solubility of the benzoic acid in water according to the temperature and salinity. Experimental introduction of the activity coefficient and the relation of Van't Hoff. The solubility of the benzoic acid in water and in a salted solution is determined by acido-basic titration. The results, for several temperatures, allow to introduce the relation of Van't Hoff and the concept of activity coefficient.
Mots-clés	Solubilité, acide benzoïque, recristallisation, coefficient d'activité, Van't Hoff.
Key-words	Solubility, benzoic acid, recrystallisation, activity coefficient, Van't Hoff.

Cette manipulation est proposée aux étudiants de 1^{ère} année de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse. Elle illustre une partie du cours de chimie des solutions aqueuses. L'objectif est d'étudier l'influence de la température et de la présence de sel sur la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Pour cela, les étudiants préparent des solutions saturées en recristallisant l'acide benzoïque dans différentes conditions. Ces manipulations permettent aussi d'introduire expérimentalement la notion de coefficient d'activité ainsi que la relation de Van't Hoff. Les 4 premiers paragraphes correspondent aux documents fournis aux étudiants, les résultats expérimentaux sont présentés dans le 5^e paragraphe et les réponses aux diverses questions sont données dans le 6^e.

Principe

La solubilité dans l'eau pure

Le but de cette manipulation est de déterminer, à différentes températures, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Ces résultats permettent d'accéder à la constante de solubilité $K_s(T)$ caractéristique de l'équilibre (1) étudié à différentes températures.



$$K_s(T) = \frac{(\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}}}{(\text{PhCOOH})_{\text{solide}}}$$

En solution aqueuse, l'acide benzoïque est un acide faible ($pK_a = 4,19$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$), il est dosé par une solution de soude. L'équilibre étant établi, la concentration de la solution

surnaissante s'appelle la solubilité (s). La solubilité représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale d'acide benzoïque sous toutes ses formes que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant. Par définition : $s = [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} + [\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}$

La constante de solubilité

La constante thermodynamique $K_s(T)$ s'exprime en fonction des activités des composés et ne dépend, dans un solvant donné, que de la température.

- Pour un solide pur, l'activité est égale à l'unité, donc :

$$(\text{PhCOOH})_{\text{solide}} = 1 \text{ et } K_s(T) = (\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}}$$

- Pour une solution idéale (faible concentration du soluté dans le solvant quasiment pur), l'activité est donnée par :

$$(\text{PhCOOH}) = \frac{[\text{PhCOOH}]}{C^\circ}$$

$C^\circ = 1 \text{ mol/L}$, concentration de l'état de référence.

Ainsi, l'activité d'un soluté de comportement idéal s'exprime par le même chiffre que la concentration si celle-ci est en mol/L.

Si $[\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} = 0,002 \text{ mol/L}$, alors $(\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}} = 0,002$.

Dans ces conditions, on considère que l'acide benzoïque n'interagit qu'avec l'eau. Cette approximation est raisonnable si la concentration totale en soluté est faible [1].

A l'équilibre, la solution aqueuse d'acide benzoïque est saturée puisque l'acide benzoïque solide est présent. Dans les conditions de l'expérience :

$[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}} \ll [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}}$ (hypothèse que les étudiants devront vérifier),

donc $K_s(T) = s$ (en exprimant s en mol/L).

Comme toute constante thermodynamique d'équilibre, $K_s(T)$ ne dépend que de la température selon la relation de Van't

Hoff qui sera introduite dans le cours de thermodynamique :

$$\frac{d \ln K_s(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

avec T : température en Kelvin, $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$,
 R : constante des gaz parfaits, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 et $\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction de dissolution ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), considérée constante pour un petit intervalle de température ;

En intégrant, on obtient : $\ln K_s(T) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + C^{te}$

et dans notre cas : $\ln(s) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + C^{te}$

La relation de Van't Hoff est vérifiée expérimentalement en traçant $\ln(s) = f(1/T)$ [2].

La solubilité dans l'eau en présence de sel

Lorsqu'un soluté est présent en forte concentration, l'activité des espèces dissoutes diffère de leur concentration molaire volumique. Afin de vérifier expérimentalement cela, la solubilité de l'acide benzoïque sera déterminée, à la même température, dans de l'eau déminéralisée et dans de l'eau déminéralisée contenant du chlorure de sodium en forte concentration.

Partie expérimentale

Chaque binôme préparera une solution aqueuse saturée en acide benzoïque à une température donnée. La solubilité sera déterminée par un dosage avec une solution de soude. Un ou deux binômes utiliseront une solution aqueuse de chlorure de sodium comme solvant au lieu de l'eau déminéralisée. Pour réaliser ces solutions saturées, il faut dissoudre à chaud une masse d'acide benzoïque excédentaire, puis laisser refroidir la solution dans un bécher à double enveloppe thermostaté par circulation d'eau, jusqu'à la température souhaitée.

- Peser 0,55 g d'acide benzoïque (0,4 g pour l'étude dans la solution aqueuse de chlorure de sodium).
- Placer l'acide benzoïque dans un erlenmeyer et ajouter 100 mL d'eau déminéralisée (ou 100 mL de solution de chlorure de sodium à 100 g/L).
- Chauffer au bain-marie afin de dissoudre l'acide benzoïque.
- Refroidir sous courant d'eau froide jusqu'à une température supérieure de 5 °C à la température souhaitée.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans le bécher thermostaté, adapter le couvercle et la sonde thermométrique. Attendre que la température se stabilise (15 à 20 minutes).
- Arrêter l'agitation et laisser le solide se déposer. En prenant soin de ne pas aspirer de solide, prélever, avec l'ependorf muni du combitip de 25 mL [3] un volume de solution pour le dosage [4].
- Doser par la soude :
 - Microburette de 5 mL : la solution de soude fournie pour le dosage a une concentration voisine de 0,1 mol/L.
 - Erlenmeyer : solution d'acide benzoïque à doser (volume à choisir par l'élève), indicateur coloré (à choisir par l'élève).
- Le titre de la solution de soude pouvant évoluer au cours du temps à cause de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique, il est nécessaire de déterminer exactement son titre avant de l'utiliser.

Dosage de la solution de soude (à effectuer pendant l'étape e) :

- Microburette de 5 mL : la solution de soude fournie pour le dosage a une concentration voisine de 0,1 mol/L.
- Erlenmeyer : solution d'acide chlorhydrique (0,0400 mol/L, volume à choisir par l'élève), indicateur coloré (à choisir par l'élève).

Exploitation des résultats expérimentaux

- Calculer le titre de la soude et l'incertitude sur cette valeur.
- A la température de votre expérience, calculer la solubilité de l'acide benzoïque et l'erreur commise sur cette valeur. Exprimer le résultat en mol/L et en g/L.
- Relever les couples de valeurs (s , t °C) des différents binômes. Tracer $\ln(s) = f(1/T)$.
- Comparer, à la même température, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau pure et dans la solution aqueuse de chlorure de sodium. En déduire la valeur du coefficient d'activité de l'acide benzoïque dans la solution de chlorure de sodium pour les conditions considérées.
- Vérification de la faible dissociation de l'acide benzoïque : dans les conditions de votre expérience, calculer le pH de la solution saturée en acide benzoïque et déterminer le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque (pour les expériences dans l'eau pure). Établir la relation $s = f(K_s(T), \text{pH}, K_a)$. La base conjuguée de l'acide benzoïque est très soluble dans l'eau. K_a variant très peu dans l'intervalle de température de la manipulation, sa valeur à 25 °C sera utilisée quelle que soit la température.
- Quelle quantité d'acide benzoïque est perdue lorsque l'on en recristallise 10 g dans l'eau pure ? La solubilité de l'acide benzoïque à 0 °C et à 100 °C sera déduite de la droite expérimentale.

Questions de préparation [5]

Ces questions se rapportent au chapitre « Partie expérimentale ».

- Faut-il peser très précisément cette masse d'acide benzoïque ?
- Faut-il mesurer très précisément ce volume d'eau ?
- Le combitip est à la température ambiante qui peut être inférieure à la température de la solution prélevée. Que peut-il se passer ? Que faut-il faire dans ce cas ?
- L'erlenmeyer est à la température ambiante qui peut être inférieure à la température de la solution prélevée. Que peut-il se passer ? Que faut-il faire dans ce cas ? Quel indicateur coloré faut-il utiliser ?
- Quel volume d'acide chlorhydrique et quel indicateur coloré utiliserez-vous pour ce dosage ?

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus pour la solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium, sont rassemblés dans le *tableau 1*.

Exemples de calcul

Le matériel utilisé est choisi de manière à minimiser les quantités de produit utilisées (330 étudiants font cette

Tableau I - Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium.

Solvant	Température (°C)	s (mol/L)	s (g/L)
Eau pure	36,0	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	35,8	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	30,0	$3,22 \cdot 10^{-2}$	3,93
Eau pure	29,9	$3,19 \cdot 10^{-2}$	3,90
Eau pure	24,4	$2,67 \cdot 10^{-2}$	3,26
NaCl 192,54 g/L	36,0	$1,09 \cdot 10^{-2}$	1,33
NaCl 192,54 g/L	29,8	$8,48 \cdot 10^{-3}$	1,04
NaCl 192,54 g/L	24,7	$7,44 \cdot 10^{-3}$	0,91
NaCl 96,27 g/L	35,8	$2,09 \cdot 10^{-2}$	2,55
NaCl 96,27 g/L	29,8	$1,76 \cdot 10^{-2}$	2,15
NaCl 96,27 g/L	23,6	$1,39 \cdot 10^{-2}$	1,70
NaCl 5 g/L	22,9	$2,54 \cdot 10^{-2}$	3,10
NaCl 10 g/L	22,9	$2,42 \cdot 10^{-2}$	2,95
NaCl 20 g/L	22,9	$2,24 \cdot 10^{-2}$	2,74
NaCl 30 g/L	23,1	$2,16 \cdot 10^{-2}$	2,63
NaCl 40 g/L	23,1	$2,05 \cdot 10^{-2}$	2,50
NaCl 50 g/L	23,1	$1,87 \cdot 10^{-2}$	2,28

manipulation). Un volume de 100 mL de solution saturée est suffisant pour effectuer un essai préliminaire et deux dosages précis. Pour la même raison, nous utilisons des microburettes (burette de 2, 3, ou 5 mL à remplissage automatique).

Titre de la soude

La soude est étalonnée par dosage avec une solution d'acide chlorhydrique ($C_a = 0,0400$ mol/L et $\Delta C_a/C_a = 0,2$ %). Le bleu de bromothymol est utilisé comme indicateur coloré. Le volume (V_a) d'acide chlorhydrique prélevé est de 10 mL (pipette jaugée 2 traits, $\Delta V_{a,lec} = \pm 0,01$ mL ; $\Delta V_{a,sys} = \pm 0,012$ mL). Dans ces conditions, le volume équivalent (V_b) est 4,00 mL (microburette de 5 mL, $\Delta V_{b,lec} = \pm 0,01$ mL ; $\Delta V_{b,sys} = \pm 0,01$ mL).

A l'équivalence : $C_b = C_a V_a / V_b$

$$\text{avec } \frac{\Delta C_b}{C_b} = \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_{a,lec}}{V_a} + \frac{\Delta V_{a,sys}}{V_a} + \frac{\Delta V_{b,lec}}{V_b} + \frac{\Delta V_{b,sys}}{V_b} [6],$$

$$\text{soit } \frac{\Delta C_b}{C_b} = 0,92 \%,$$

on obtient $C_b = 0,100 \pm 0,001$ mol/L.

Titre de la solution saturée en acide benzoïque

Exemple de l'expérience à 24,4 °C dans l'eau pure :

La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur coloré. Le volume (V_{ep}) de solution d'acide benzoïque prélevé est 10 mL (ependorff avec combitip de 25 mL [3], $\Delta V_{ep}/V_{ep} = 0,3$ %). Dans ces conditions, le volume équivalent (V'_b) est 2,67 mL (microburette de 5 mL, $\Delta V_{b',lec} = \pm 0,01$ mL ; $\Delta V_{b',sys} = \Delta V_{b,sys} = \pm 0,01$ mL).

A l'équivalence : $s = C_b V'_b / V_{ep}$,

$$\text{soit } s = (C_a V_a / V_b) V'_b / V_{ep},$$

$$\text{avec } \frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_{a,lec}}{V_a} + \frac{\Delta V_{a,sys}}{V_a} + \frac{\Delta V_{ep}}{V_{ep}} + \frac{\Delta V_{b,lec}}{V_b} + \frac{\Delta V_{b',lec}}{V'_b} + \Delta V_{b,sys} \left| \frac{1}{V'_b} - \frac{1}{V_b} \right|,$$

$$\text{soit } \frac{\Delta s}{s} = 1,5 \%,$$

on obtient $s = 0,0267 \pm 0,0004$ mol/L.

La recristallisation

On constate (tableau I) que dans l'eau pure comme dans l'eau salée, la solubilité augmente quand la température augmente. Cette variation de la solubilité avec la température est mise à profit pour purifier les produits : il s'agit de la recristallisation. Pour purifier de l'acide benzoïque impur par recristallisation, il faut le solubiliser dans un minimum d'eau en préparant une solution saturée à la température la plus élevée possible qui est la température d'ébullition de l'eau. Ensuite, cette solution est lentement refroidie ; la solubilité étant plus faible à basse température, il y a précipitation d'acide benzoïque pur. Les impuretés étant présentes en plus petites quantités, leur concentration reste inférieure à leur solubilité, elles restent donc en solution. Par filtration, on sépare le solide constitué d'acide benzoïque pur et la solution contenant les impuretés (ainsi qu'une petite quantité d'acide benzoïque).

En utilisant les résultats expérimentaux (figure 1, droite $\ln(s) = f(1/T)$ pour l'eau pure), on obtient une solubilité de 0,0104 mol/L à 0 °C (s_0) et 0,2223 mol/L à 100 °C (s_{100}). Il recristallise donc $s_{100} - s_0$ mol/L d'acide benzoïque, soit 0,212 mol/L. Le volume minimum d'eau à utiliser pour dissoudre à 100 °C une masse m d'acide benzoïque impur est :

$$V = \frac{m}{M_m s_{100}}$$

(M_m : masse molaire de l'acide benzoïque, soit 122,12 g/mol).

La masse d'acide benzoïque m' qui reste en solution à 0 °C est $m' = \frac{s_0 m}{s_{100}}$.

En recristallisant 10 g d'acide benzoïque, on en perd donc 0,47 g.

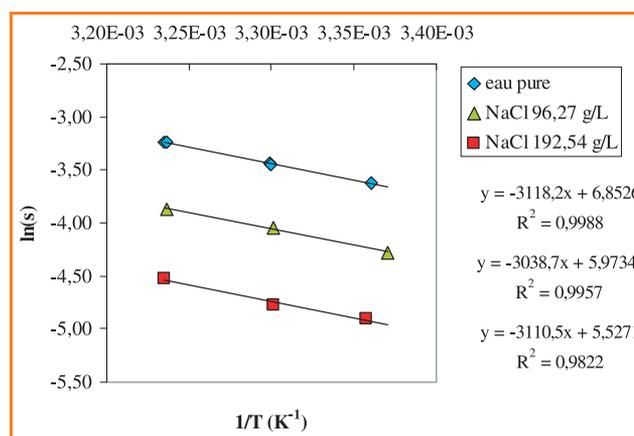


Figure 1 - Solubilité (s) de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température.

Variation de la constante d'équilibre avec la température

Le pH de la solution saturée est :

$$\text{pH} = -\text{Log} \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4sK_a}}{2} \text{ si } \text{pH} < 6$$

Le coefficient de dissociation est :

$$\alpha = \frac{[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}}{s}, \text{ soit } \alpha = \frac{1}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_a}}$$

A 24,4 °C dans l'eau pure, on obtient $\text{pH} = 2,9$ et $\alpha = 4,8 \%$.

Dans ces conditions, $\frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}}}{[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}} = 20$

et l'hypothèse $[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}} \ll [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} = s$ est raisonnable.

La relation $K_s(T) = s$ (en exprimant s en mol/L) est donc utilisable.

En traçant $\ln(K_s(T))$ en fonction de $1/T$, on observe bien des droites (figure 1) ; la relation de Van't Hoff est donc vérifiée.

La pente permet de calculer une enthalpie standard de dissolution de 25,9 kJ/mol, ce qui est proche de la valeur obtenue dans la littérature (27,2 kJ/mol) [7].

On remarque que l'enthalpie de dissolution ne dépend pratiquement pas de la présence de sel dans la solution.

Variation de la solubilité avec la présence de sel

Les résultats expérimentaux (tableau I) montrent qu'à température donnée, la solubilité diminue quand la concentration en sel (C) augmente. On observe une relation linéaire entre $\ln(s)$ et C (figure 2).

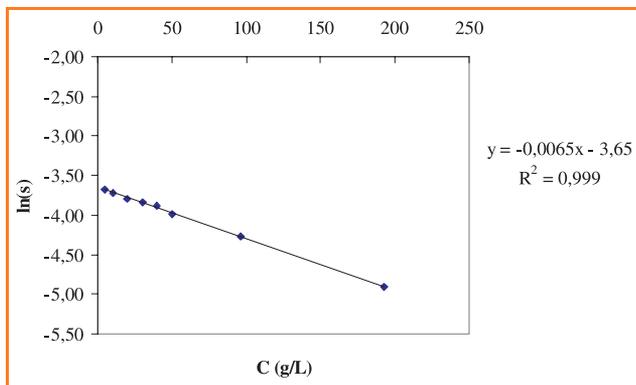


Figure 2 - Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à 23 °C en fonction de la concentration en NaCl.

Cette diminution de la solubilité peut s'expliquer par une diminution de la solvatation de l'acide benzoïque en présence de sel. Ce phénomène est mis à profit dans la technique de relargage. Pour extraire plus facilement un composé organique présent dans une phase aqueuse, on sature celle-ci avec du sel avant de la laver avec le solvant d'extraction.

Notion d'activité et calcul du coefficient d'activité

A la même température, si l'on compare la solubilité dans l'eau et dans une solution de chlorure de sodium, on obtient donc deux valeurs différentes. Dans les deux cas, l'eau est le solvant et il s'agit du même équilibre (1) ; on devrait donc

obtenir la même constante $K_s(T)$, c'est-à-dire la même solubilité. Cet écart entre les valeurs de $K_s(T)$ montre que, dans la solution de chlorure de sodium, l'activité de l'acide benzoïque diffère de sa concentration molaire volumique. On doit donc écrire :

$$K_s(T) = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}} \gamma_{\text{eau}}^{\text{PhCOOH}}}{C^\circ} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}} \gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}}}{C^\circ}$$

C° est la concentration de l'état de référence (1 mol/L), γ^{PhCOOH} est le coefficient d'activité de l'acide benzoïque dans la solution considérée.

γ tend vers 1 quand la concentration de l'espèce tend vers zéro et que l'espèce est seule dans le solvant. Dans ces conditions, l'activité (grandeur sans dimension) s'exprime avec le même chiffre que la concentration si celle-ci est en mol/L. Le coefficient d'activité d'une espèce dépend de sa concentration dans le milieu, des autres espèces en solution, du solvant et de la température.

Dans notre cas : $\gamma_{\text{eau}}^{\text{PhCOOH}} \rightarrow 1$ et $\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} \neq 1$.

On calcule ainsi $\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}}}$,

$$\text{soit } \gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} = \frac{s_{\text{eau}}}{s_{\text{eau salée}}}$$

Les résultats obtenus [8] en fonction de la concentration en sel et de la température sont rassemblés dans le tableau II. On constate que pour une concentration donnée en sel, la variation du coefficient d'activité en fonction de la température n'est pas significative dans l'intervalle 23,0-36,0 °C. On observe une relation linéaire entre $\text{Log}(\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}})$ et C (figure 3).

Tableau II - Coefficient d'activité de l'acide benzoïque en fonction de la concentration en sel et de la température.

$\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}}$	à 23,0 °C	à 30,0 °C	à 36,0 °C
NaCl 5 g/L	1,00		
NaCl 10 g/L	1,05		
NaCl 20 g/L	1,13		
NaCl 30 g/L	1,17		
NaCl 40 g/L	1,23		
NaCl 50 g/L	1,36		
NaCl 96,27 g/L	1,84	1,85	1,86
NaCl 192,54 g/L	3,67	3,66	3,62

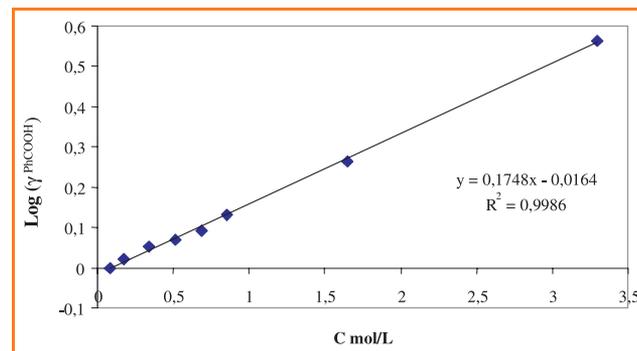


Figure 3 - $\text{Log}(\gamma^{\text{PhCOOH}})$ à 23 °C en fonction de la concentration en NaCl.

Notes et références

- [1] Les résultats expérimentaux (*tableau II*) montrent que l'acide benzoïque a un comportement quasi idéal ($\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} < 1,05$) quand la concentration en chlorure de sodium est inférieure à 0,17 mol/L.
- [2] Wilson J.M., Newcombe R.J., Denaro A.R., Rickett R.M.W., *Manipulations de chimie physique*, Gauthier-Villars Paris, 1964, p 37.
- [3] eppendorf et combitip : le combitip est une seringue en plastique fixée à un auxiliaire de pipetage appelée eppendorf (multipette 4780 de marque eppendorf) qui déplace le piston d'un volume pré-régulé. Ce matériel permet de réaliser un prélèvement rapide (pas de cristallisation lors du pipetage) et précis (absence d'erreur de lecture, l'erreur relative donnée par le fabricant est égale à 0,3 %).
- [4] Le choix du volume prélevé est laissé à l'initiative de l'étudiant. On observe alors deux comportements : certains étudiants font un essai préliminaire avec un petit volume choisi arbitrairement, d'autres déduisent par le calcul le volume minimum correspondant à une dissolution totale de l'acide benzoïque mis en jeu.
- [5] Les étudiants doivent répondre à ces questions lorsqu'ils préparent le TP. Le numéro de la question correspond au numéro du paragraphe sur lequel elle porte.
- [6] Taylor J., *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, Dunod, Paris, 2000.
- [7] Perry and Chilton, *Chemical Engineer's Handbook*, 5th ed., Mc Graw-Hill, 1973, p 3.
- [8] L'étude de la variation du coefficient d'activité avec la concentration en sel n'est pas effectuée pendant ce TP.



S. Mathé

Stéphane Mathé¹

est docteur es sciences et professeur agrégé au Département de génie des procédés industriels de l'INSA de Toulouse*.



J.-N. Foussard

Jean-Noël Foussard²

est maître de conférence au Département de génie des procédés industriels de l'INSA de Toulouse*.

* Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4.

<http://www.insa-tlse.fr/gpi/>

¹ Tél. : 05 61 55 97 69.

E-mail : stephane.mathe@insa-tlse.fr

² Tél. : 05 61 55 97 65.

E-mail : jean-noel.foussard@insa-tlse.fr



Une des quatre salles utilisées par les étudiants en première année à l'INSA de Toulouse pour les travaux pratiques de chimie.