

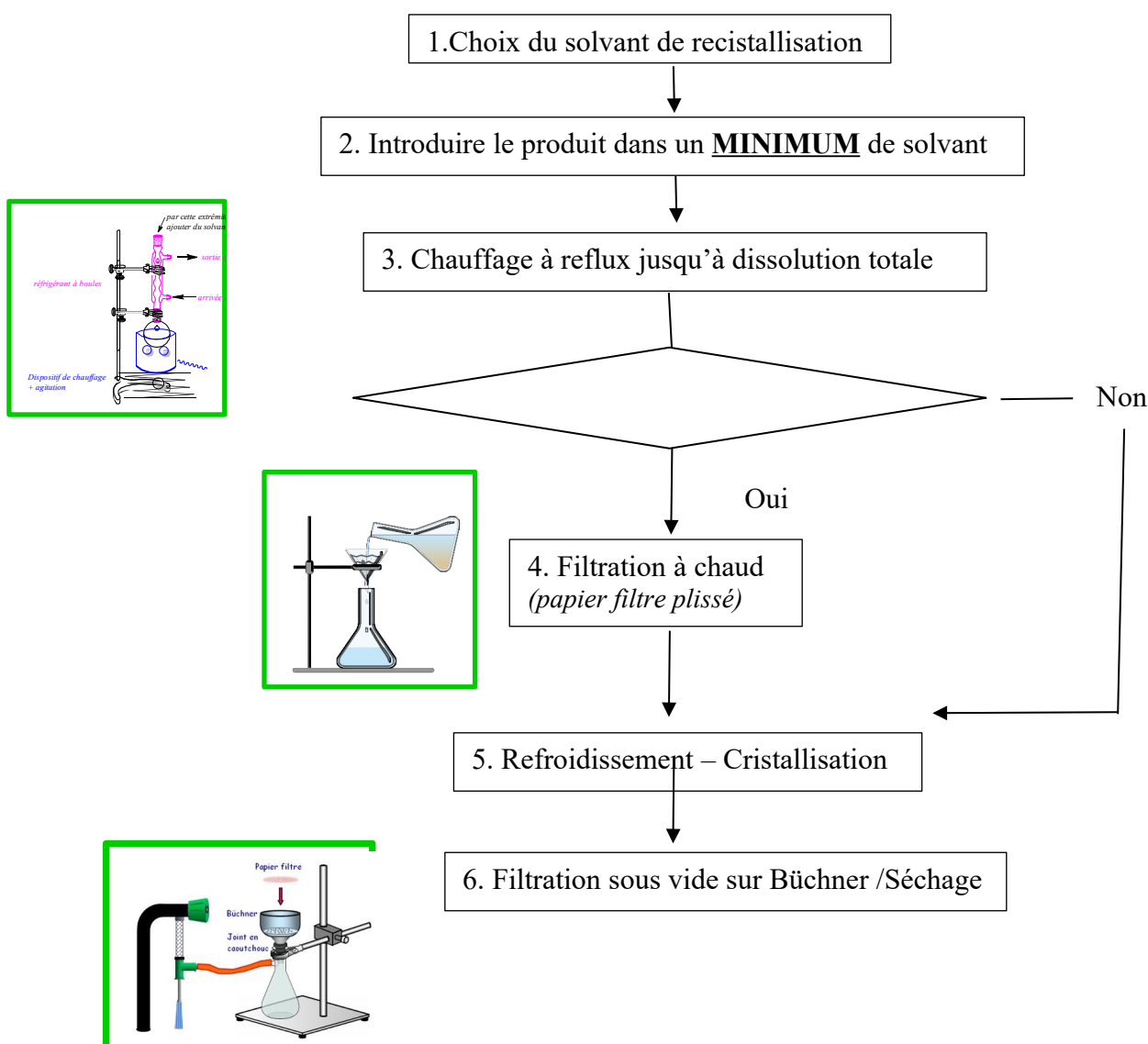
Première partie : Purification de l'acide benzoïque

Q1. Le critère principal permettant de choisir la méthode de purification d'un composé son **état physique**. On lit $t_{\text{fus}} = 122^{\circ}\text{C}$: A 20°C , l'acide benzoïque est **solide** et par conséquent la recristallisation est bien adaptée.

Principes d'une recristallisation :

- Méthode basée sur la différence de solubilité à froid et à chaud du composé à purifier et des impuretés.
- Méthode utilisant l'augmentation de la solubilité avec la température.

Les différentes phases d'une recristallisation



1. Choix du solvant :

► **Le composé à purifier doit être insoluble à froid et soluble à chaud** dans le solvant.

Lorsque la solubilité à chaud est 5 fois supérieure à celle à froid, le solvant est correct. On peut pour cela, utiliser des couples de solvants miscibles dont la solubilité du composé est différente dans chacun des solvants.

► **Le solvant doit dissoudre très bien à froid les impuretés** . Un autre cas intéressant est celui pour lequel les impuretés sont très peu solubles à chaud.

► Le solvant ne doit pas réagir avec le produit à purifier .

► Le solvant doit avoir un point d'ébullition le plus bas possible .

► Le solvant doit être le moins toxique possible , le moins cher possible .

Solvant retenu : Eau

2. Introduire le produit impur dans un MINIMUM de solvant.

3. Adapter sur le ballon un réfrigérant à boules pour chauffer à reflux : porter à ébullition et s'assurer que la dissolution du solide est totale . Si ce n'est pas le cas , il est possible de rajouter du solvant par le haut du réfrigérant .

4. Procéder à une filtration à chaud dans le cas où des impuretés seraient très peu solubles à chaud .

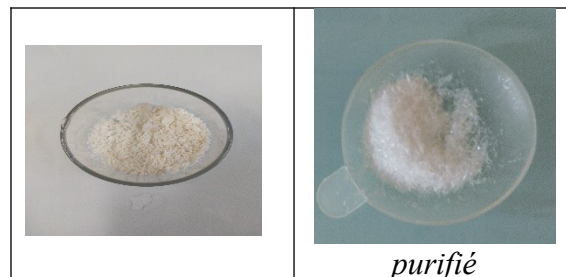
5. Laisser refroidir progressivement : le produit recristallise .

6. Filtrer sous vide sur Büchner : les impuretés passent dans le filtrat .

Sécher le produit et le placer éventuellement à l'étuve pour vaporiser les restes de solvant , d'où l'intérêt d'avoir choisi un solvant dont la température d'ébullition est plus faible que la température de fusion du produit .

Q2. Masse de l'échantillon : $m_0 =$

Masse après purification : $m =$

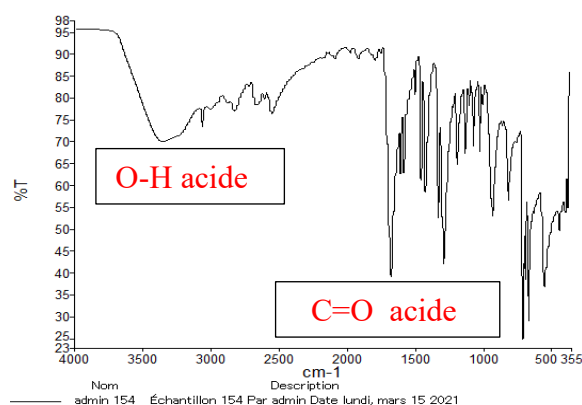


Q3. Contrôle de la pureté : la méthode la plus simple et la plus rapide est la **mesure du point de fusion à l'aide d'un banc Köfler**

Banc KÖFLER Ensemble mobile : index 3 à amener à la limite entre le liquide et le solide, et curseur 4 pour l'étalonnage et la lecture de la température.	3 étapes : - Passage rapide avec le produit à analyser - Etalonnage - Détermination précise de la température de fusion Valeur expérimentale : 122°C
---	--

Identification -confirmation de structure : Spectroscopie IR

► Il est impératif d'indiquer les bandes d'absorption spécifiques de l'acide .



Q4. La notion d'efficacité renvoie à celle de rendement que l'on peut exprimer ici simplement selon :

$$\text{efficacité} = \text{rendement} = 100 \frac{m}{m_0}$$

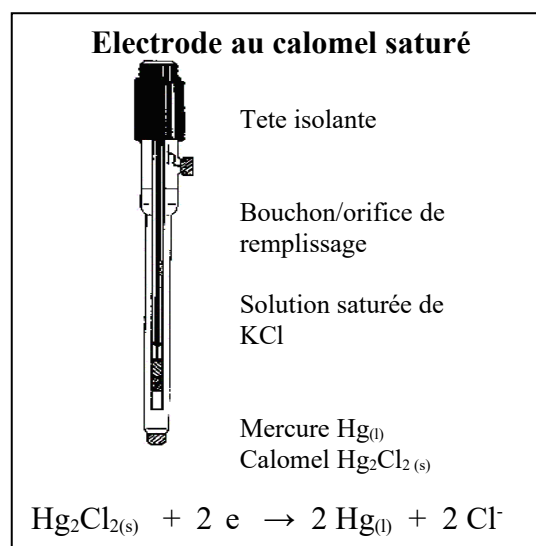
Deuxième partie : Grandeurs caractéristiques de l'acide benzoïque en solution aqueuse

Q5. Principe de la mesure d'un pH : la mesure du pH est un exemple de méthode potentiométrique . D'une façon générale , la potentiométrie consiste à

mesurer une différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** ou **électrode de mesure** et une électrode de référence

Dans le cas de la mesure du pH , l'électrode indicatrice est une **électrode de verre** et l'électrode de référence est une **électrode au calomel saturé** .

Le schéma de ces électrodes est rappelé ci –dessous :



► Les électrodes de verre sont reconnaissables par leur extrémité sphérique constitué d'un verre poreux permettant le transfert d'ion H^+ .

► Les mesures ont été réalisées non pas avec les deux électrodes citées ci-dessus mais avec une électrode de verre combinée , électrode double associant l'électrode de verre et une **électrode de référence AgCl/ Ag** *Pour une électrode de verre combinée , l'élément interne de référence n'est pas analogue à une électrode au calomel saturé .*



La grandeur effectivement mesurée est une ddp dont l'expression est $U = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}}$

Pour l'électrode de référence , par définition , le potentiel est connu et constant (pas de variation au cours des mesures) , ce potentiel dépend des activités des espèces constituant le couple redox associé à l'électrode et de la température .

Pour l'électrode de verre , son potentiel dépend précisément du pH et s'exprime selon $E_{\text{verre}} = a - b\text{pH}$

En conclusion la grandeur mesurée est une fonction affine du pH : **$U = a' - b\text{pH}$** .

La détermination des valeurs du pH nécessite de connaître les valeurs de a' et de b : c'est l'objectif de l'étalonnage . en pratique l'étalonnage est réalisé à l'aide de **2** solutions tampon

► Le TP nécessitant l'exploitation des valeurs de pH , il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre

Aspect expérimental

Il faut préciser les caractéristiques de la balance utilisée pour peser l'acide benzoïque .

► S'interroger sur la précision de la balance à utiliser : dans le cadre du TP , la masse de l'acide benzoïque devait être connue précisément : c'est la balance de précision qu'il faut choisir

Balance Mettler de précision



Portée : 110 g
Précision : 0,0001 g

Balance Mettler 2



Portée : 610 g
Précision : 0,01 g

► Bien noter la masse d'acide réellement pesée

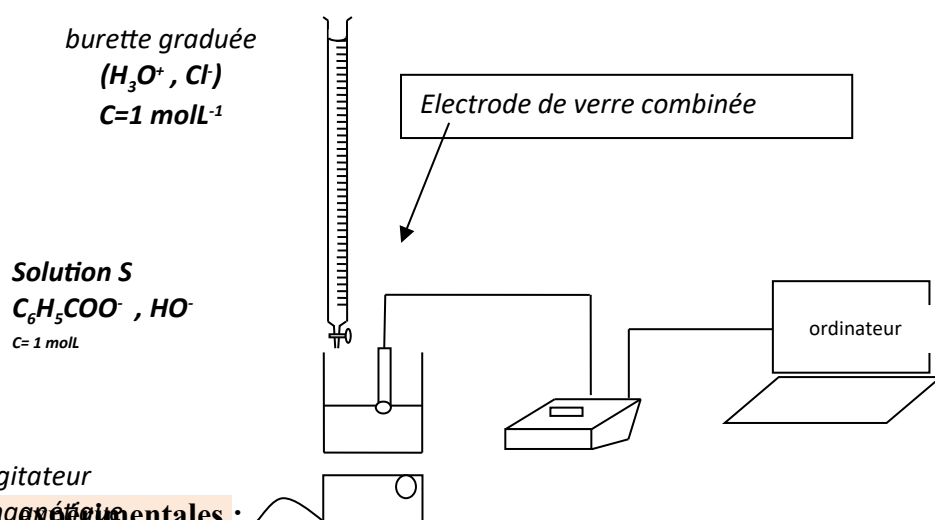
$$m = 1,2201 \pm 0,0001 \text{ g}$$

► S'interroger sur le matériel le plus judicieux pour prélever les solutions , ce qui revient à s'interroger sur la nécessité de prélever avec une grande précision ou pas .

Les 20 mL de la solution de soude ont été prélevés à l'aide **d'une pipette jaugée** de 20 mL

Les 25 mL d'eau ont été prélevés à l'aide d'une **éprouvette graduée** .

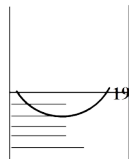
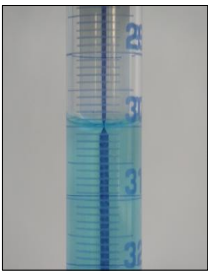
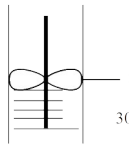
Dispositif expérimental :



Précautions expérimentales :

- Rincer la burette avec la solution d'acide
- Rincer l'électrode de verre avec de l'eau distillée et la sécher
- Bien ajuster le zéro de la burette

Rappel : les deux types de burette

Burette classique	Burette avec bande photophore
 Lecture :  19,2 mL	 Lecture :  30,0 mL

Résultats expérimentaux :

Principales observations :

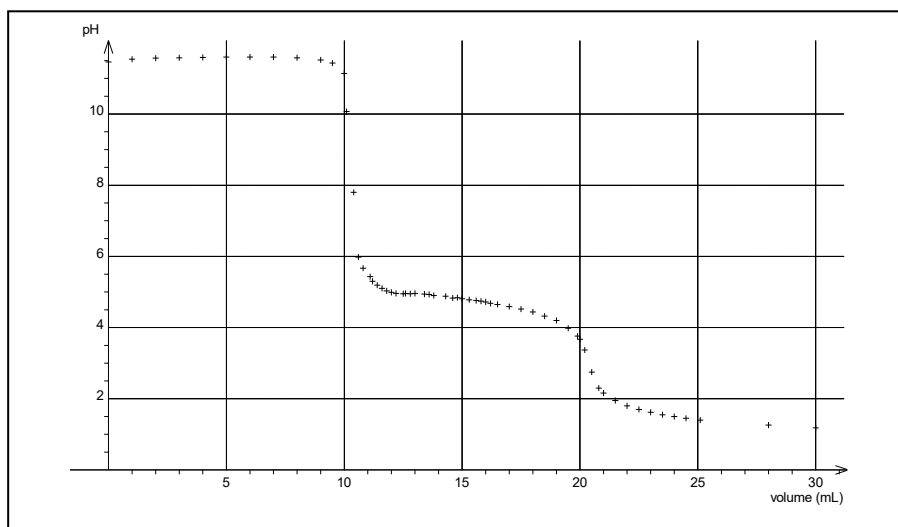
► un solide en suspension s'est formé à partir de $V_p = 11,8 \text{ mL}$.

La quantité de solide a ensuite progressivement augmenté .

La courbe pH (V) présente deux sauts de pH autour de $V_{e1} = 10,2 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 20,3 \text{ mL}$

La méthode de détermination des volumes équivalents doit être indiquée sur le compte rendu

Privilégier ici la méthode de la dérivée seconde (une équivalence se traduisant par un changement de concavité de la courbe , la dérivée seconde s'annule)



volume mL	pH		volume	pH		volume	pH		volume	pH
0.000	11.46		11.10	5.430		14.80	4.840		20.20	3.370
1.000	11.54		11.20	5.300		15.00	4.810		20.50	2.750
2.000	11.57		11.40	5.190		15.30	4.780		20.80	2.300
3.000	11.58		11.60	5.100		15.60	4.760		21.00	2.160
4.000	11.59		11.80	5.030		15.80	4.740		21.50	1.950
5.000	11.60		12.00	4.990		16.00	4.720		22.00	1.800
6.000	11.60		12.20	4.960		16.20	4.680		22.50	1.700
7.000	11.60		12.50	4.950		16.50	4.650		23.00	1.620
8.000	11.58		12.60	4.960		17.00	4.590		23.50	1.550
9.000	11.52		12.80	4.950		17.50	4.520		24.00	1.500
9.500	11.43		13.00	4.960		18.00	4.440		24.50	1.450
10.00	11.14		13.40	4.940		18.50	4.320		25.10	1.400
10.10	10.07		13.60	4.930		19.00	4.200		28.00	1.260
10.40	7.800		13.80	4.900		19.50	3.980		30.00	1.180
10.60	5.980		14.30	4.880		19.90	3.760			
10.80	5.670		14.60	4.830		20.00	3.670			

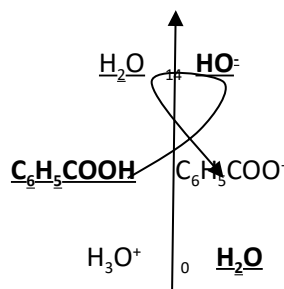
Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux :

Q6. Détermination de la composition de la solution S – à l'équilibre- : on applique la méthode usuelle :

- 1) bilan des espèces introduites
- 2) recherche de la réaction prépondérante parmi les réactions possibles à partir de l'analyse des propriétés chimiques des espèces introduites
- 3) bilan de matière et application de la loi d'action des masses

Ici les propriétés mises en jeu sont les propriétés acido-basiques ;

La réaction prépondérante (RP) est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte



$$K^o = K_a / K_e \quad K^o = 10^{14 - \text{p}K_a}$$

En supposant que $\text{p}K_a < 10$ (hypothèse tout à fait raisonnable pour un acide faible usuel) , on a

$K^o > 10^4$: la réaction est quantitative .

Pour déterminer la composition de la solution il faut déterminer les quantités introduites

Bien noter les valeurs des solutions fournies le jour du TP :

8 et 15 Septembre : $C(\text{NaOH}) = 1,03 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Lors du test , la solution de soude avait une concentration $C = 1,03 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$, d'où les valeurs ci-dessous :

Quantités initiales des réactifs

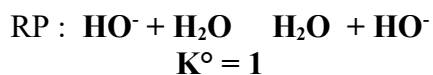
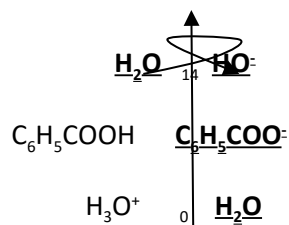
	C ₆ H ₅ COOH	HO ⁻
Caractéristiques		Solution molaire
Quantité prélevée	m = 1,2201 g	20 mL
Nombre de moles	n ₁ = 1,2201 / 122 = 10 ⁻²	CV = 20.10 ⁻³ * 1 = 2. 10 ⁻²
Concentration		$\frac{CV}{V_{\text{total}}} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{45 \cdot 10^{-3}} = 0,44 \text{ molL}^{-1}$

Remarque concernant le volume total : on néglige la variation de volume induite par l'introduction de l'acide solide : $V_{\text{total}} = 20 + 25 = 45 \text{ mL}$

Ainsi , **la soude est introduite en excès**, d'où la composition de la solution S

Solution S		
	C ₆ H ₅ COO ⁻	HO ⁻
Nombre de moles	n ₁ = 10 ⁻²	CV - n ₁ = 10 ⁻²
Concentration	$\frac{n_1}{V_{\text{total}}} = 0,22 \text{ molL}^{-1}$	$\frac{CV - n_1}{V_{\text{total}}} = \frac{10^{-2}}{45 \cdot 10^{-3}} = 0,22 \text{ molL}^{-1}$

Il s'agit d'un mélange de base forte et de base faible : pour « ce nouveau système » :



En ne considérant que cette réaction $\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] = 13,3$

Cette valeur ne peut être validée que si la solvolysse basique de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ peut être négligée, ce qui sera le cas si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$ (domaine de prédominance de l'ion benzoate).

Comparaison des valeurs de pH calculées et expérimentales

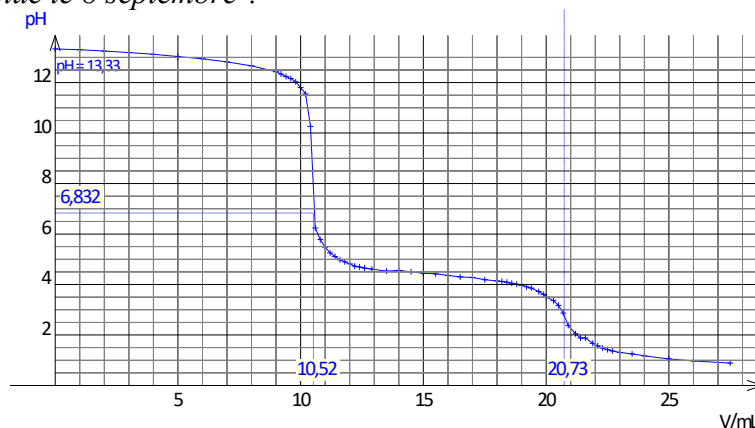
L'écart de valeurs peut avoir plusieurs origines :

1) L'électrode de verre combinée ou l'électrode de verre utilisée. Selon le modèle, la gamme de pH varie. Ainsi par exemple, le modèle d'électrode XG 100 correspond à une gamme $\text{pH} = 0 - 12$ ce qui signifie que l'électrode ne donne des résultats corrects que si le pH réel < 12 ; au-delà elle sature.

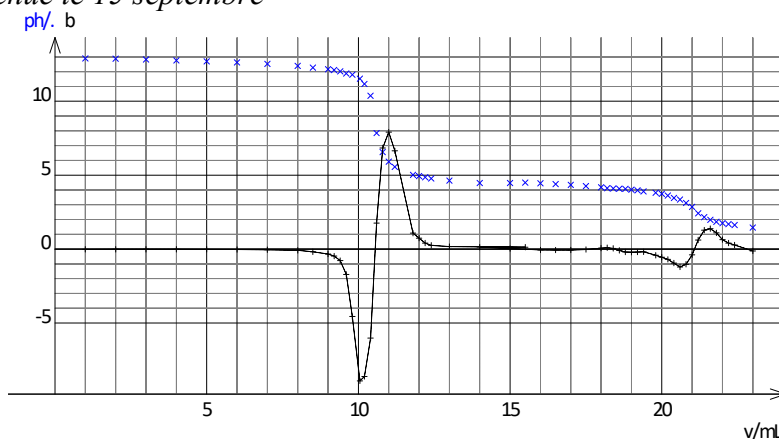
C'est le cas des résultats expérimentaux présentés ci-dessus

Cet écart n'a pas été observé lors du TP, la gamme de mesure des électrodes de verre utilisées étant 0 – 14

Exemple de courbe obtenue le 8 septembre :



Exemple de courbe obtenue le 15 septembre



$V_1 = 10,58 \text{ mL}$
 $V = 21,09 \text{ mL}$

2) la concentration élevée de la solution de soude.

Le pH ne peut pas alors se calculer ici en utilisant les concentrations ($[\text{HO}^-] > 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, l'approximation des solutions diluées n'est pas valable ; on ne peut pas confondre activité et concentration)

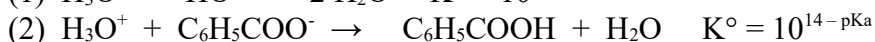
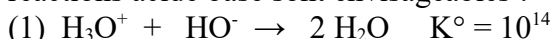
Q7. Interprétation de la courbe $\text{pH}(V)$ obtenue

Bien noter les valeurs des solutions fournies le jour du TP :

8et 15 Septembre : $C(\text{HCl}) = 0,99 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$

$C(\text{NaOH}) = 1,03 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$

La solution S contient une base forte et une base faible ; lorsqu'on introduit la solution d'acide fort deux réactions acide base sont envisageables :



► La question suivante est de savoir si ces deux réactions se produisent successivement ou simultanément .

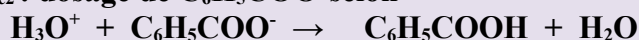
Avec $\text{pK}_a < 10$ et surtout compte tenu des résultats expérimentaux , on peut considérer que les deux réactions se produisent indépendamment l'une de l'autre .

Par conséquent :

Pour $0 < V < V_{e1}$: dosage de HO^- selon



Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$: dosage de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ selon



Les relations à l'équivalence s'écrivent alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-) \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$$

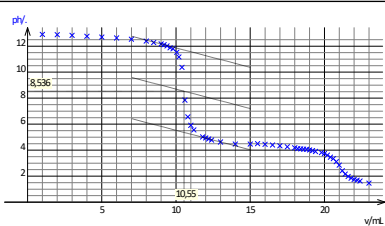
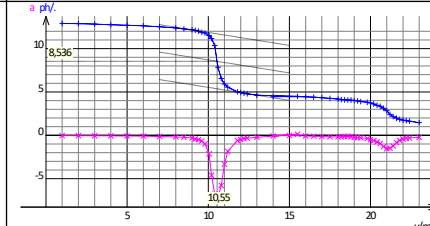
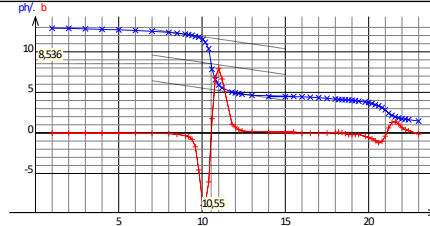
Or , pour la solution S $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = n(\text{HO}^-) = n_1$, d'où

$$V_{e2} = 2 V_{e1} \quad \text{et} \quad C V_{e1} = 10^{-2}, \text{ soit } V_{e1} = 10 \text{ mL}$$

Les valeurs de V_{e1} et V_{e2} calculées sont compatibles avec les valeurs expérimentales . Cependant on n'a pas tout à fait $V_{e2} = 2 V_{e1}$, ce qui signifie que le nombre de moles d'acide initialement introduit n'est pas égal à n_1 .

On peut expliquer ceci par la présence d'impuretés au niveau du solide pesé.

Détermination des volumes équivalents :

Méthode des tangentes	Méthode de la dérivée 1 ^{ère}	Méthode de la dérivée 2 ^{nde}
		
$V1 = 10,55 \text{ mL}$	$V1 = 10,60 \text{ mL}$	$V1 = 10,54 \text{ mL}$

La méthode des tangentes est correcte à condition d'avoir un saut de pH bien marqué et d'avoir des points resserrés juste avant et juste après l'équivalence ...

La méthode de la dérivée 1^{ère} qui est basée sur la recherche du volume pour lequel la dérivée présente un extremum suppose qu'il y ait des points expérimentaux très proches de l'équivalence , ce qui n'est pas forcément le cas .

La méthode de la dérivée seconde qui est basée sur la recherche du volume qui annule la dérivée est plus intéressante , elle donne une bonne estimation du volume équivalent même s'il n'y a pas des points expérimentaux très proches de l'équivalence : on privilégie cette méthode .

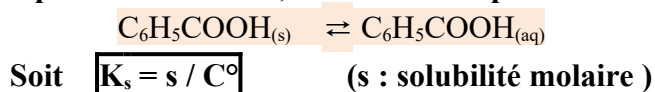
► Enfin la dernière question à se poser est celle de l'état sous lequel se trouve l'acide benzoïque forméce qui conduit à sa solubilité .

Q8. Par définition , **la solubilité** de l'acide benzoïque dans l'eau est la quantité maximale d'acide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau .

La quantité de matière est généralement exprimée en mol ou en g

Ainsi « solubilité = 3 gL⁻¹ » signifie que dans un litre d'eau on ne peut dissoudre que 3 g d'acide et donc dans 50 mL , on ne peut en dissoudre que 0,15 g . Par conséquent si on introduit 1,22g dans 50 mL , on obtiendra un système hétérogène constitué d'une solution saturée et d'acide solide

La constante de solubilité est par définition la constante d'équilibre de la réaction de dissolution . Pour l'acide benzoïque , composé moléculaire , elle admet simplement comme équation bilan :



Détermination expérimentale :

Pour $V > V_{el}$, si on forme effectivement de l'acide benzoïque , l'état dans lequel il se trouve dépend de la quantité formée .

↳ Si $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\text{formé}} / V < \text{solubilité}$,

l'acide formé est totalement dissous : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}$.

On observe alors une solution homogène .

↳ Si $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\text{formé}} / V > \text{solubilité}$,

l'acide formé ne peut pas être totalement dissous ,

une partie reste solide et on observe alors un système hétérogène :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(s)}$ et une solution saturée

Conclusion : lorsque le solide apparaît , on dispose de la solution saturée .

Par conséquent ,pour V_p la quantité d'acide formée correspond à la solubilité :

$$s = n_{\text{acide}} / V_p$$

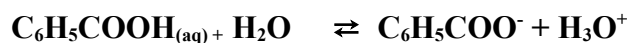
$$\text{A.N. : } s = \frac{11,8 - 10,3}{45 + 11,8} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \quad \text{et} \quad K_s = 2,8 \cdot 10^{-2} \quad \text{Soit} \quad 3,42 \text{ gL}^{-1}$$

La valeur expérimentale est bien compatible avec la valeur indiquée en préambule .

Q9 . La synthèse des résultats précédents concernant la composition du milieu réactionnel -après les réactions de dosage - est reprise dans le tableau suivant :

	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	$[C_6H_5COOH]$	$[C_6H_5COO^-]$	C_6H_5COOH solide
$V < V_{e1}$	-	$\frac{n_1 - CV}{V_0 + V}$	-	$\frac{n_1}{V_0 + V}$	non
$V_{e1} < V < V_p$	-	-	$\frac{C(V - V_{e1})}{V_0 + V}$	$\frac{n_1 - C(V - V_{e1})}{V_0 + V}$	non
$V_p < V < V_{e2}$	-	-	s	$\frac{n_1 - C(V - V_{e1})}{V_0 + V}$	oui
$V > V_{e2}$	$\frac{C(V - V_{e2})}{V_0 + V}$	-	s	-	Oui

Par ailleurs, par définition, la constante d'acidité de l'acide benzoïque est la constante d'équilibre de la réaction de solvolysse acide :



Elle s'exprime selon : $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$ d'où $pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$

On considère la partie du dosage où les deux espèces C_6H_5COOH et $C_6H_5COO^-$ se trouvent en solution, c'est-à-dire la partie $V_{e1} < V < V_{e2}$.

La relation précédente se réécrit :

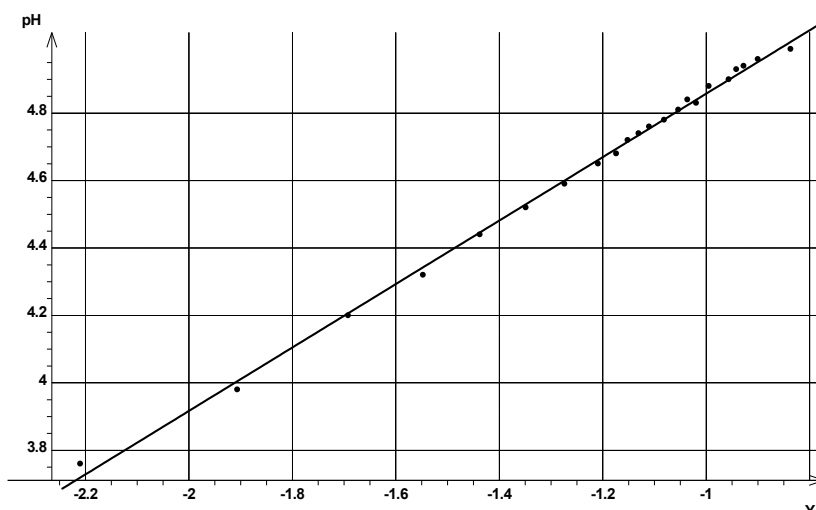
Pour $V_{e1} < V < V_p$: $pH = pK_a + \log \left(\frac{n_1 - C(V - V_{e1})}{C(V - V_{e1})} \right)$ soit $pH = pK_a + \log \left(\frac{20 - V}{(V - 10)} \right)$

Pour $V_p < V < V_{e2}$: $pH = pK_a + \log \left(\frac{n_1 - C(V - V_{e1})}{s(V_0 + V)} \right)$

Or $n_1 = C(V_{e2} - V_{e1})$ soit $pH = pK_a + \log \left(\frac{C(V_{e2} - V)}{s(V_0 + V)} \right)$

Ou $pH = pK_a - \log s + \log \left(\frac{C(V_{e2} - V)}{(V_0 + V)} \right)$

A partir des résultats expérimentaux : (points entre V_p et V_{e2})



volume	pH	$\log(20.3 - V) - \log(45 + V)$
mL		
12	4.99	-0.8368
13	4.96	-0.9001
13.4	4.94	-0.9276
13.6	4.93	-0.9418
13.8	4.9	-0.9565
14.3	4.88	-0.9949
14.6	4.83	-1.019
14.8	4.84	-1.036
15	4.81	-1.054
15.3	4.78	-1.081
15.6	4.76	-1.11
15.8	4.74	-1.131
16	4.72	-1.152
16.2	4.68	-1.174
16.5	4.65	-1.209
17	4.59	-1.274
17.5	4.52	-1.349
18	4.44	-1.438
18.5	4.32	-1.548
19	4.2	-1.692
19.5	3.98	-1.906
19.9	3.76	-2.21

La modélisation conduit à

Ecart relatif /expérience : 0,33 %

Coefficient de corrélation : 0,9988

Ordonnée à l'origine : 5,8

On en déduit $pK_a = \log s + 5,8$ **$pK_a = 4,25$**

Dans la littérature (Tables de chimie , de Boeck) , on trouve : $pK_a = 4,2$

Remarque : le pK_a peut aussi être déterminé à partir d'un point donné ,

Pour $V_p < V < V_{e2}$; on a
$$pH = pK_a - \log s + \log \left(\frac{C(V_{e2} - V)}{(V_0 + V)} \right)$$
 soit

$$pK_a = pH + \log s - \log \left(\frac{C(V_{e2} - V)}{(V_0 + V)} \right)$$

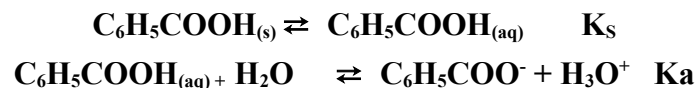
Exemple : pour $V = 15 \text{ mL}$, $pH = 4,81$
$$pK_a = 4,81 + \log(2,82 \cdot 10^{-2}) - \log \left(\frac{(20,3 - 15)}{(45 + 15)} \right) = 4,3$$

Q10. Conformément à ce qui a été observé lors de la préparation de la solution S , il n'y a pas de problème de dissolution de l'acide en milieu basique :

La solubilité de l'acide benzoïque augmente quand le pH augmente

Expression de la solubilité en fonction du pH : il s'agit d'exprimer la solubilité de l'acide dans une solution de pH fixé .

Le système à considérer est siège de deux réactions :



Compte tenu de l'évolution de l'acide selon la réaction de solvolysé acide , sa solubilité peut s'exprimer selon : $s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$

On note $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

d'où $s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] K_a C^\circ}{h}$

$$\text{Et } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}] = C^\circ K_s$$

$$\text{Finalement } s = C^\circ K_s \left(1 + \frac{K_a}{h} \right)$$

Approximations :

$pH < pK_a - 1$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ majoritaire devant $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$:
 $s \approx [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ et $\log s = \log (C^\circ K_s) = -pK_s$

$pH > pK_a - 1$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ majoritaire devant $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$:
 $s \approx [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $\log s = \log (C^\circ K_s K_a / h) = -pK_s - pK_a + pH$: droite affine

Représentation de logs en fonction de pH

