

Titration calorimétrique de l'acide phosphorique

Cachau acide-base p190, Fosset p82

Temps : 1h 30

Phase de Manip : Préparation solution H_3PO_4 , chute de burette pour visualiser la montée de T et exploiter la courbe $T=f(V)$

Objectifs :

- Détermination de grandeur standard de réaction
- ou Remonter aux titres de la solution par calorimétrie

Matériel :

- Dewar de 0,5L
- Thermomètre
- éprouvette graduée 200 mL
- burette graduée de 25 mL
- agitateur en verre
- Pas de Hotte

Produits :

- Solution titrée de NaOH à 4 mol/L (à doser avant)
- Solution d'acide phosphorique de concentration 0,2 mol/L (environ si on veut remonter à la concentration, précis si on veut remonter à ΔrH°)

Protocole :

- Placer 200 ml d'une solution d'acide phosphorique de concentration 0,2 mol/L dans un vase Dewar et en mesurer sa température, l'équilibre thermique étant atteint.
- Remplir une burette de 25 ml avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 4 mol/L.
- Ajouter alors 0,5 ml de la base dans le vase Dewar.
- Agiter et mesurer la température du mélange.
- Continuer ainsi le dosage en opérant avec une grande régularité dans l'ajout de base.

Si on veut remonter à ΔrH° , il faut déterminer la capacité calorifique du Dewar avant. (Duffait Théorie Cachau AB p.130)

Principe/ Résultats :

Réaction acide-base exothermique \rightarrow avec un calorimètre, il est donc possible d'effectuer un dosage acido-basique. Intérêt : met en évidence les trois acidités de l'acide phosphorique, ce n'est pas le cas en pH-métrie.

Equation de dosage complet :



$\text{pK}_a = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$. Les trois acidités sont dosées séparément.

A chacune de ces réactions est associée la rupture d'une liaison distincte : les 3 enthalpies de réactions sont différentes. Les variations de T étant proportionnelles aux enthalpies, la courbe $T=f(V)$ présente 3 changements de pente : plus l'acidité est faible, plus l'effet thermique est faible. Les points équivalents sont à l'intersection des droites représentatives de $T=f(V)$

On prend des mesures régulières (les fuites auront une contribution constante)

On obtient une courbe avec trois pentes.

V_{eq} : changement de pente.

On en déduit à chaque fois la chaleur échangée et on remonte à ΔrH°

$\Delta H = Q = -n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta rH^\circ$ (1er principe, pas d'enthalpie de mélange)

On calcul : $-\Delta rH^\circ = Q(V) / n_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} m (T - T_i) / C_b V_b$

Ti : température initiale à chaque nouvel intervalle, Cb concentration de la soude, Vb volume de soude ajouté, et $m = m_i + m_b$

On néglige capacité thermique du calorimètre.

On calcul la moyenne de Q(V) sur la pente et on détermine $\Delta_r H^\circ$

Valeur tabulée : $\Delta_r H_1^\circ = -57 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r H_2^\circ = -49 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r H_3^\circ = -18 \text{ kJ/mol}$

En connaissant le pKa on a donc le $\Delta_r G^\circ$ donc on peut revenir au $\Delta_r S^\circ$.

Support visuel :

Equation de réaction

Premier principe : => Bilan énergétique en enthalpie, 1er principe

Remarques :

- la dilution de la base forte entraine une augmentation de la T
- les fuites thermiques et l'addition de base à Tamb, diminue la T

Complément culturel :

- Acide phosphorique est industriellement obtenu en traitant un phosphate par l'acide sulfurique.

Ou si on veut grande pureté, en passant par le phosphore et l'anhydride phosphorique P_2O_3 .

- Sel de l'acide phosphorique = phosphate, phosphate desodium et d'ammonium sont importants dans l'industrie textile et pour diminuer dureté de l'eau.

- Phosphate surtout utilisé dans les engrais.