

3 F.2 Dosage de l'acide phosphorique (calorimétrie)

CAPES :

12-13-14-26

Durée : Préparation 30 min
Manipulation 30 min

Bibliographie :

[M1] [M2] [M4] [M6]¹

Prérequis

Savoir utiliser un calorimètre.

Objectifs

Utiliser des mesures calorimétriques pour déterminer des points d'équivalence.

Thème d'enseignement

- Dosages
- enthalpies de réactions.

Matériel

3 A + :

vase de DEWAR avec agitateur et sonde de température (au 1/10° de degré)²,
burette de 50 mL,
bêcher de 250 mL, (NaOH)
erlen de 100 mL, (H₃PO₄)
pipette graduée de 25 mL1
1
1
1
1

Réactifs

NaOH(s) 75 g, H₃PO_{4(aq)} à environ 15 mol·L⁻¹, 25 mL, 
glace, eau distillée.

Principe

Les réactions acido-basiques sont exothermiques. Avec un calorimètre, il est donc possible d'effectuer un dosage acido-basique. La méthode calorimétrique présente l'intérêt de mettre en évidence les trois acidités de cet acide, ce qui n'est pas le cas de la pH-métrie. Le dosage complet de l'acide phosphorique par la soude s'écrit alors :



Mode opératoire

a) *Préparation de 250 mL de solution à ~ 7,5 mol·L⁻¹ de soude et étalonnage* 

! Attention : la réaction est très exothermique !

Dans un erlen gradué, dissoudre 75 g de NaOH dans 250 mL d'eau distillée en prenant soin de refroidir. Homogénéiser puis diluer cette solution au 1/10^{ème}, avec précision dans une fiole jaugée de 100 mL et étalonner en adaptant le mode opératoire de la fiche 3 B.1

b) *Préparation de 50 ml d'une solution à ~ 7,5 mol·L⁻¹ d'acide phosphorique* 

Dans un erlen contenant 25 mL d'eau distillée, verser 25 mL de la solution à ~ 15 mol·L⁻¹ d'acide phosphorique. Compléter à 50 mL et homogénéiser.

c) *Dosage par calorimétrie* 

Dans le vase de DEWAR, introduire 90 ml d'eau distillée et 10 ml de la solution à 7,5 mol·L⁻¹ de H₃PO₄. Attendre que la température soit stable, puis ajouter, à l'aide de la burette, la solution titrante (NaOH 7,5 mol·L⁻¹) par fractions de 1 mL. Après chaque addition, noter la température lorsqu'elle s'est stabilisée.

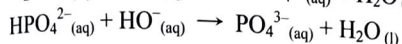
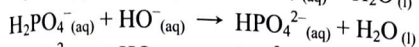
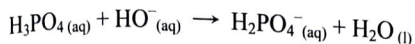
¹ Cette manipulation a été testée chaque année depuis 1993 par des étudiants effectuant leur « T.É.R. » au laboratoire de TP de chimie minérale de l'université Montpellier II, en utilisant des concentrations allant de 0,1 à 7,5 mol·L⁻¹, ainsi qu'à Fès au cours d'un atelier sur l'utilisation de matériel peu coûteux.

² Ou mieux, au 1/100° de degré, si cela est possible.



Compléments théoriques

L'acide phosphorique est un triacide dont les pK_A sont $pK_{A1} = 2,1$, $pK_{A2} = 7,2$ et $pK_{A3} = 12,4$. L'écart entre ces pK_A est suffisant pour que les trois acidités soient dosées séparément par une base forte. Les réactions de dosage avec la soude sont successivement :



À chacune de ces réactions est associée la rupture d'une liaison distincte : les trois enthalpies de réactions sont différentes ; les variations de températures étant proportionnelles aux enthalpies, la courbe $T = f(V)$ présente trois 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 $T = f(V)$.

Le dosage calorimétrique de l'acide phosphorique permet de mettre en évidence la troisième acidité de cet acide. Cette acidité est en effet trop faible pour pouvoir être détectée par pH-métrie, en milieu aqueux. Elle est légèrement visible en conductimétrie.

Compléments pratiques

La concentration de la solution commerciale d'acide phosphorique est $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ environ (85% en masse, densité 1,58).

Le bleu de bromothymol peut être utilisé pour l'étalonnage de la solution de NaOH. Il passe du jaune en milieu acide au bleu en milieu basique, dans l'intervalle [8,0–9,6].

Compléments culturels

L'acide phosphorique (du grec *phôs* - lumière et *pherein* - apporter), ou *acide orthophosphorique*, H_3PO_4 , est industriellement obtenu en traitant un phosphate par l'acide sulfurique, ou, si l'on désire un produit de plus haute pureté, en passant par le phosphore et l'anhydride phosphorique P_2O_5 .

C'est un solide facilement fusible, très soluble dans l'eau. Les sels de l'acide phosphorique sont les *phosphates*. Les phosphates *neutres* et *acides*¹ de sodium et d'ammonium sont importants dans l'industrie textile et pour diminuer la dureté de l'eau. Les phosphates mono- et disodique servent à la préparation des polyphosphates de sodium, qui étaient utilisés dans les lessives.

Mais le principal débouché des phosphates se trouve dans les engrais. On appelle *superphosphate* un mélange de phosphates divers et de sulfate de calcium, qui est utilisé comme engrais.

Mathieu [20], p. 441, établit un parallèle entre le classement électrochimique des acides et leur classement en fonction de la quantité de chaleur mise en jeu au cours du dosage : *Dans cette échelle calorimétrique – on fait trois groupements... acides qui dégagent plus de 13 calories en se combinant avec la soude. On les appelle acides forts. Ce sont HCl , NO^3H^2 , SO^4H^2 ... acides qui dégagent moins de 13 calories et plus de 11 calories ... moyens... PO^4H^3 pour la deuxième acidité... moins de 11 calories... faibles... PO^4H^3 pour la troisième acidité... BO^3H^3 , HCN ...*

¹ Cette dénomination, « acide », était utilisée pour des sels de polyacides dans lesquels un (ou plusieurs) hydrogène(s) ionisable(s) n'avait pas été remplacé(s). Selon les recommandations de l'UICPA on doit préciser le nombre de protons ionisables restant dans la formule, par exemple : NaH_2PO_4 est le dihydrogénophosphate de sodium (voire dihydrogénéotétraoxophosphate de sodium).

² Noter au passage l'évolution dans l'écriture des formules chimiques : NO^3H , puis NO_3H et actuellement HNO_3 .

Mesures ¹**Dosage de la soude diluée ²**

Masse $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $m_1 = (0,988 \pm 0,001) \text{ g}$ $m_2 = (0,977 \pm 0,001) \text{ g}$ $m_3 = (0,935 \pm 0,001) \text{ g}$
 Volumes équivalents : $V_1 = (21,3 \pm 0,1) \text{ mL}$ $V_2 = (21,2 \pm 0,1) \text{ mL}$ $V_3 = (20,1 \pm 0,1) \text{ mL}$

Dosage calorimétrique

Volume de la prise d'essai d'acide phosphorique : $V_a = (10,00 \pm 0,04) \text{ mL}$
 1^{er} volume équivalent : $V_{e1} = (9,6 \pm 0,2) \text{ mL}$
 2^e volume équivalent : $V_{e2} = (19,5 \pm 0,2) \text{ mL}$
 3^e volume équivalent : $V_{e3} = (29,4 \pm 0,2) \text{ mL}$

V / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$\theta / ^\circ\text{C}$	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	23,9	24,8	25,7	26,7	27,5	28,3	28,9
$\Delta rH^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		56	57	57	58	57	57	57	58	57	49	41
V / mL	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0
$\theta / ^\circ\text{C}$	29,7	30,4	31,0	31,6	32,3	32,8	33,4	33,9	34,3	34,7	34,9	35,2
$\Delta rH^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45	45	44	43	44	43	43	42	41	27	20	21
V / mL	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0
$\theta / ^\circ\text{C}$	35,6	35,8	36,0	36,2	36,3	36,4	36,4	36,3	36,2	36,0	35,9	35,9
$\Delta rH^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	22	21	20	19	18	17	17					

Calculs**Préliminaires**

Titre de la soude diluée $C_1 = 0,736 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $C_2 = 0,731 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $C_3 = 0,738 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Dans ce cas, $\Delta C_i = C_i \left[\frac{\Delta m_i}{m_i} + \frac{\Delta V_i}{V_i} \right]$ et on calcule la moyenne des concentrations trouvées pour chaque dosage : $C_m = (0,735 \pm 0,004) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Titre C_b de la solution d'hydroxyde de sodium concentrée

$$C_b = \frac{C_m V}{V_0} \quad \Delta C_b = C_b \left[\frac{\Delta C_m}{C_m} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right] \quad C_b = (7,35 \pm 0,07) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Concentration C_0 de la solution d'acide phosphorique

$$C_{a1} = \frac{C_b V_{e1}}{V_a} \quad \text{et} \quad C_{a2} = \frac{C_b V_{e2}}{2V_a} \quad \text{et} \quad C_{a3} = \frac{C_b V_{e3}}{3V_a} \quad \Delta C_{ai} = C_{ai} \left[\frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_{ei}}{V_{ei}} + \frac{\Delta V_a}{V_a} \right]$$

$$C_{a1} = (7,1 \pm 0,2) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad C_{a2} = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad C_{a3} = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_a = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

¹ Nous avons vérifié l'évolution de la température après le dosage : les pertes thermiques sont de moins de 2° sur 45 minutes.

² Exemple d'étalonnage par pesée.

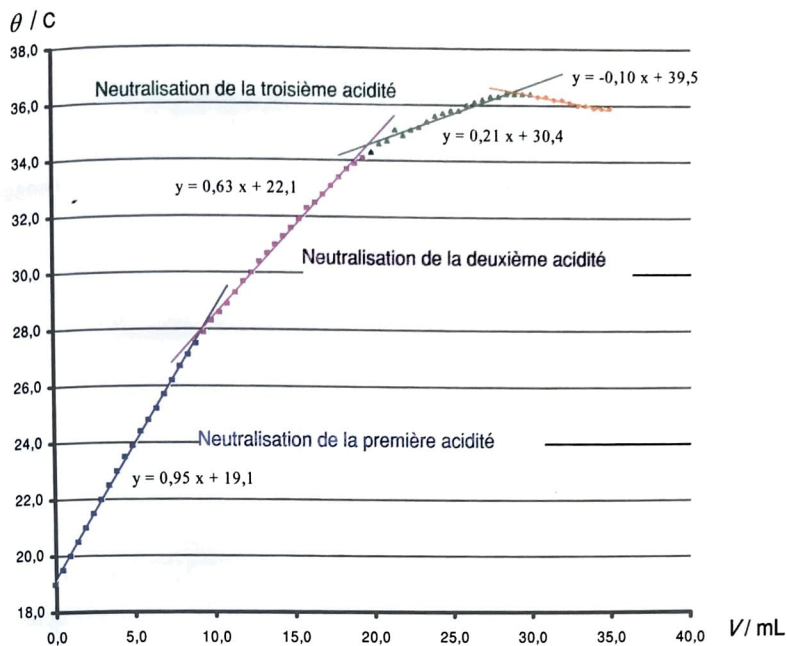


Fig. 3 F.2 : Dosage de 10 mL d'acide phosphorique par calorimétrie.

Le traitement mathématique, ici avec le logiciel Excel®, permet de calculer la quantité de chaleur $Q(V)$ échangée à tout moment au cours du dosage, d'où $\Delta_r H^0$, quantité qui figure dans le tableau de valeur. Pour ce faire, on calcule $-\Delta_r H^0 = Q(V) / n_{H_2O} = 4,18 m_t (\theta - \theta_i) / C_b V_b$ avec :

m_t (en g) $\approx (V_0 + V_b)$ (en mL) en assimilant la masse volumique de la solution à celle de l'eau. La capacité thermique du calorimètre est négligée. V et $(V - V_i)$ sont exprimés en mL, un artifice qui permet de simplifier la formule utilisée dans le tableur (facteur 10^3), ce qui conduit directement à la valeur de $\Delta_r H^0$ exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il ne faut pas oublier de considérer chaque intervalle séparément. Les incertitudes sont évaluées sur le modèle de la page 111 (fiche 3 D.1).

1^{re} « neutralisation » - θ_i température de début de manipulation, $V_i = 0$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V)$ conduit à $\Delta_r H^0 = -57 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur proche de celle trouvée au cours de la manipulation 3 D.1, ce qui montre que l'enthalpie de neutralisation d'acides fortement dissociés est indépendante de la nature de l'acide (HCl , H_3PO_4 ... la valeur couramment adoptée étant de $-57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

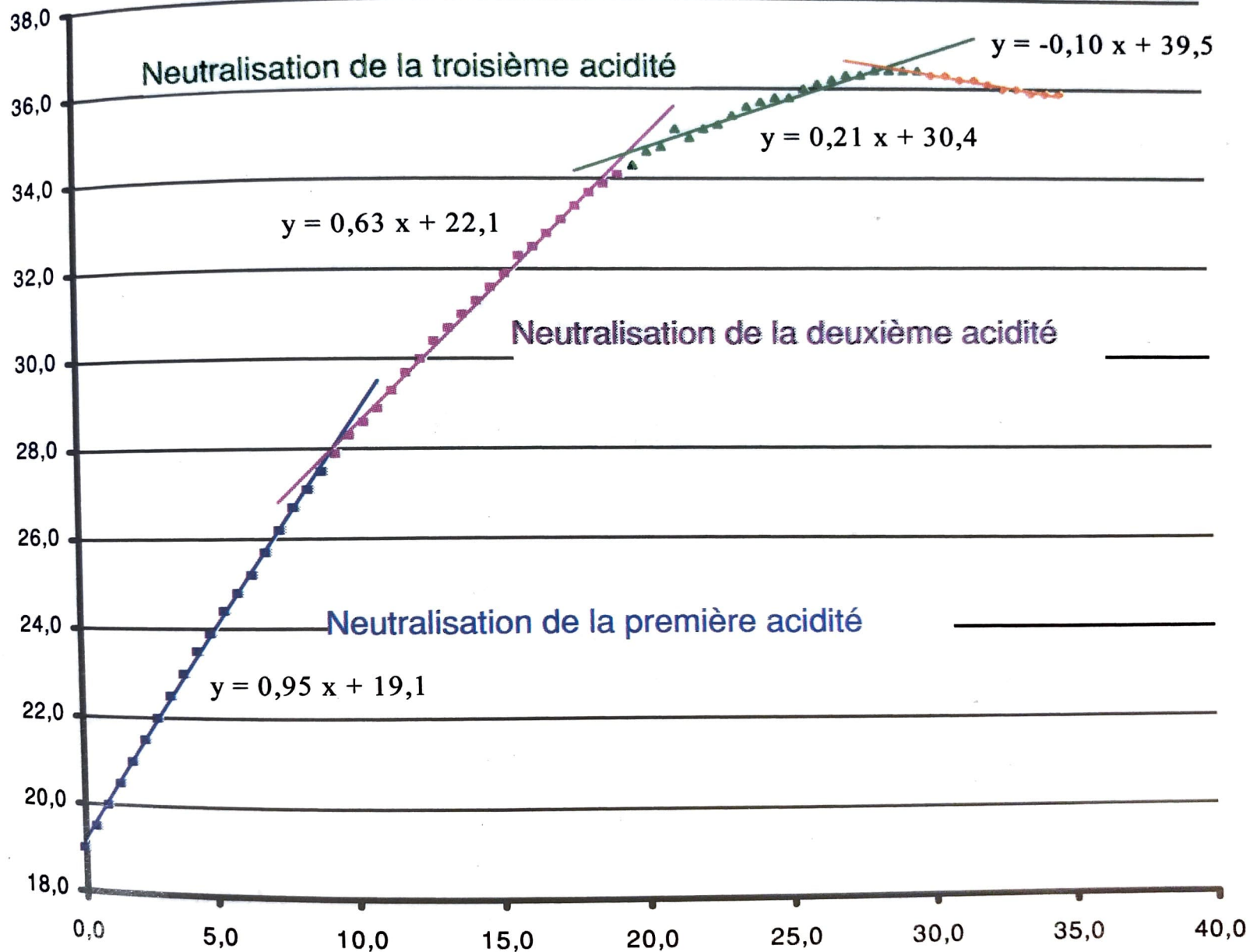
2^e « neutralisation » - θ_i température finale du premier intervalle, $V_i = V_{e1}$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V) / n_{H_2O}$ conduit à $\Delta_r H^0 = -43 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la valeur tabulée étant de $-49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3^e « neutralisation » - θ_i température finale du deuxième intervalle, $V_i = V_{e2}$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V) / n_{H_2O}$ conduit à $\Delta_r H^0 = -20 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la valeur tabulée étant de $-18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : la décroissance de $T = f(V)$ en fin de dosage s'explique par le fait qu'il n'y a plus réaction, mais seulement dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium (à $\sim 19^\circ\text{C}$) dans une solution à 37°C , ce qui refroidit cette dernière : on n'a donc pas de palier horizontal.

$\theta / ^\circ\text{C}$  V / mL