

Mesure pH-métrique de la constante de stabilité d'un complexe borate-mannitol

par J.-F. VERCHÈRE,

Faculté des Sciences, 76130 Mont Saint-Aignan.

INTRODUCTION.

Il est connu depuis longtemps que l'addition de polyols (en particulier de mannitol) à une solution d'ions borate conduit à la formation de complexes chélatés, avec libération de protons. Ce phénomène est mis à profit pour faciliter le dosage de l'acide borique par une base forte, la force apparente de l'acide s'en trouvant augmentée [1].

Nous nous proposons ici d'appliquer cette technique de dosage à la détermination de la formule et de la constante de stabilité du principal complexe obtenu dans le système borate-mannitol en solution aqueuse. La manipulation est une adaptation de la méthode potentiométrique utilisée par KNOECK et TAYLOR [2] pour clarifier définitivement la nature des différents complexes observés dans ce système.

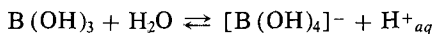
Au point de vue pratique, il s'agit d'une manipulation très simple de pH-métrie. Cependant, le niveau théorique requis pour l'interprétation des résultats est celui de Licence ou de Maîtrise de Chimie (*).

Afin de permettre l'adaptation de cette manipulation à divers publics, nous avons testé plusieurs modes opératoires et modalités d'exploitation, dont les mérites respectifs sont discutés.

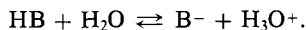
I. PARTIE THEORIQUE.

1) Acidités de l'acide borique.

L'acide borique (H_3BO_3 ou HB) est un acide faible dans l'eau, par suite de la réaction équilibrée :



que l'on écrit plus commodément :



(*) N.D.L.R. : ou celui d'élèves des classes de mathématiques spéciales des lycées.

La valeur du pK_a correspondant est égale à 9,18 à 25 °C. Les ionisations ultérieures de H_3BO_3 ont des pK_a très élevés (12,7 et 13,8) et ne seront pas observées dans nos conditions expérimentales.

2) Le borax.

Ce produit commercial solide est le tétraborate de disodium, de formule $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ce qui correspond à un mélange équimolaire de H_3BO_3 et de NaH_2BO_3 . Le borax en solution est donc équivalent à de l'acide borique à demi neutralisé par la soude.

Le pH d'une solution de borax est exactement égal au pK_a du couple HB/B^- , soit 9,20 à température ordinaire.

3) Complexes boriques du mannitol.

Le mannitol est un hexaalcool de formule :

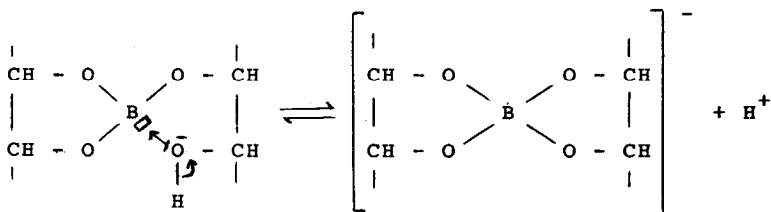


que l'on symbolisera par M.

Ce produit ne manifeste pas de propriétés acide-base dans l'eau. Par contre, il réagit avec les ions $[B(OH)_4]^-$ pour donner :

a) un complexe 1 : 1 de faible stabilité qui ne sera pas considéré dans ce travail,

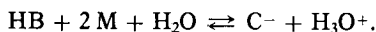
b) un complexe 2 : 1 (à deux molécules M) dans lequel l'atome de bore est tétracoordonné et possède une structure de type spiranne :



On remarque sur le schéma ci-dessus que la formation de ce complexe (dénommé C^-) demande l'établissement d'une liaison dative entre l'atome de bore (accepteur) et le 4^e atome d'oxygène (donneur), ce dernier libérant le proton auquel il était lié. Divers travaux ont prouvé que l'ion C^- est une base très faible dans l'eau (CH serait un acide fort).

4) Influence du pH sur la formation du complexe.

Comparons la réaction des espèces HB et B^- avec le mannitol, pour donner le complexe 1 : 2 désigné par C^- .



La réaction de l'ion borate B^- est indépendante du pH. Par contre, la réaction de l'acide borique HB est accompagnée de la libération d'un proton et donc d'une diminution du pH.

Il est facile de vérifier expérimentalement :

- que l'addition de mannitol à l'acide borique entraîne une acidification du milieu,
- que l'acidification d'une solution de complexe entraîne sa dissociation en acide borique et en mannitol.

Inversement, l'addition de base au mélange ($HB + 2M$) entraîne la formation du complexe par déplacement de l'équilibre, consécutif à la consommation des protons émis.

Il est donc possible de réaliser l'équivalent d'un dosage pH-métrique d'une solution ($HB + 2M$).

5) Constantes d'équilibre.

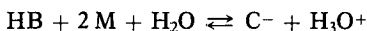
La constante d'équilibre de la réaction :



est désignée, selon la terminologie de RINGBOM [3], par β_2 :

$$\beta_2 = \frac{(C^-)}{(B^-)(M)^2}.$$

Définissons la constante d'équilibre K_f pour la réaction



$$K_f = \frac{(C^-)(H_3O^+)}{(HB)(M)^2}.$$

Relions K_f à β_2 au moyen de la constante d'acidité du couple HB/B^- (notée K_1) :

$$K_1 = \frac{(B^-)(H_3O^+)}{(HB)}.$$

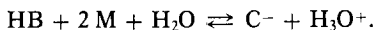
Il vient : $K_f = \beta_2 \cdot K_1$.

Remarque.

Comme $K_1 = 10^{-9.2}$, K_f est très inférieur à β_2 . On retrouve le fait que la complexation de l'ion borate est beaucoup plus importante que celle de l'acide borique, que l'on peut ainsi négliger.

6) Influence de la concentration du mannitol.

Considérons la réaction de complexation :



On voit que le mélange ($\text{HB} + 2 \text{M}$) joue le rôle d'un acide faible au sens de BRÖNSTED, une molécule de HB libérant un proton. Il est possible de doser ce mélange par une base forte comme tout acide faible.

La fig. 1 montre une sélection de courbes de titrage [$\text{pH} = f$

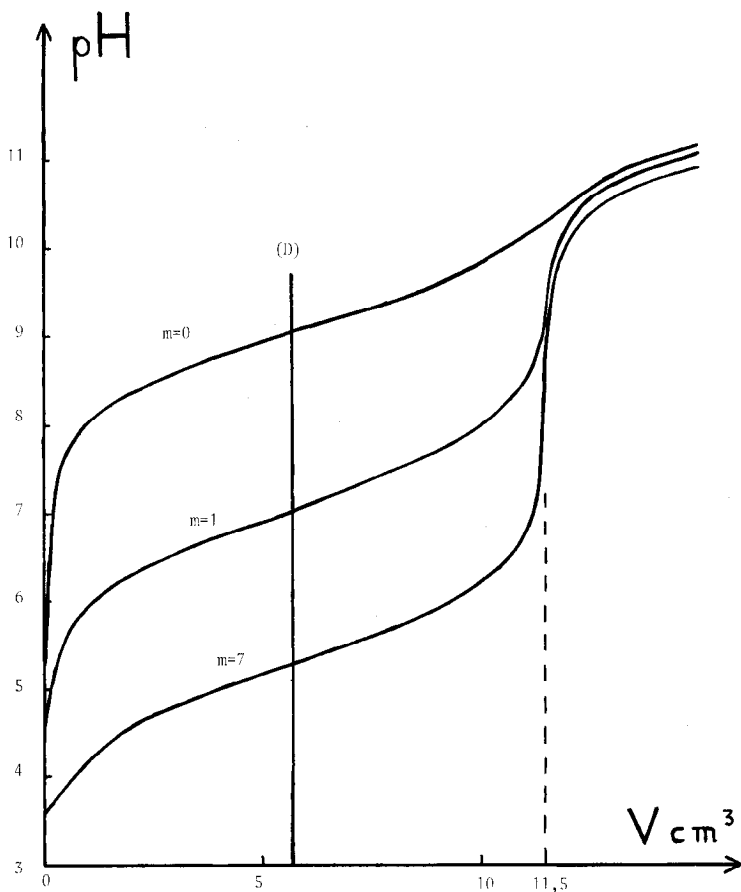


Fig. 1. — Courbes de dosage de l'acide borique 0,115 M (10 cm^3 dilués à 200 cm^3) par la soude 0,1 M en présence de masses m croissantes de mannitol.

De haut en bas : $m = 0$, $m = 1 \text{ g}$, $m = 7 \text{ g}$.

(volume de soude)] tracées en présence de quantités croissantes de mannitol. Se souvenant que le pH à la demi-équivalence est égal au pK_a du couple acide-base dosé, tout se passe comme si la force de l'acide borique HB augmentait avec la concentration du mannitol.

Le K_a apparent de l'acide borique est donné par la relation :

$$K_a = \frac{(C^-)(H_3O^+)}{(HB)}.$$

Cherchons la relation entre K_a et (M) : puisque,

$$K_f = \frac{(C^-)(H_3O^+)}{(HB)(M)^2}$$

nous pouvons écrire :

$$K_a = K_f(M)^2 \text{ ou encore } pK_a = pK_f - 2 \log(M).$$

II. PARTIE PRATIQUE.

Principe de la manipulation.

La manipulation consiste à étudier la variation du pK_a apparent de l'acide borique en fonction de la concentration du mannitol, afin de vérifier la formule :

$$pK_a = pK_f - 2 \log(M).$$

On opérera dans des conditions telles que $(M) \gg (HB)$, afin que la quantité de mannitol consommée par la formation du complexe soit négligeable. On pourra ainsi considérer la concentration du mannitol à l'équilibre comme égale à la concentration introduite. Puisque pK_f est une constante, on observera alors une variation linéaire de pK_a en fonction de $\log(M)$.

Méthode A.

Si l'on dispose d'un pH-mètre enregistreur, on peut répéter le dosage de l'acide borique en présence de quantités connues de mannitol, et tracer le faisceau de courbes de titrage, sur lesquelles on relève les pK_a .

Méthode B.

On peut obtenir directement les pK_a à partir d'une solution de borax à laquelle on ajoute des masses connues de mannitol. En effet, le rapport $\frac{(\text{complexe})}{(\text{borate})}$ reste alors égal au rap-

port $\frac{(B^-)}{(HB)}$ fixé à 1 par le borax.

Ceci revient à parcourir la droite (D) sur la fig. 1.

MODE OPERATOIRE.

Produits utilisés (tous de marque Prolabo) :

- acide borique, $M = 61,84 \text{ g. mol}^{-1}$,
- borate de sodium, $M = 381,37 \text{ g. mol}^{-1}$,
- D-mannitol, $M = 182,17 \text{ g. mol}^{-1}$.

Tout pH-mètre courant ayant une précision de 1/100 convient pour la manipulation. Le matériel se limite à une balance et un poste de titrage : burette, pipettes et agitateur magnétique.

a) Méthode A (dosages de l'acide borique).

Les étudiants dosent par la soude 0,1 N une prise d'essai de 10 cm^3 d'une solution d'acide borique diluée à exactement 200 cm^3 (solution à 7 g/l d'acide borique, soit à $0,113 \text{ mol. l}^{-1}$).

L'opération est répétée avec plusieurs solutions contenant des masses croissantes de mannitol (entre 0 et 10 g dans les 200 cm^3).

b) Méthode B (pH de solutions de borax).

Les étudiants préparent une solution de borax (*) (100 mg dans 200 cm^3 d'eau, soit $c = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$) dont ils mesurent le pH. Ils y versent un gramme de mannitol solide et lisent le pH. L'opération est répétée 10 fois sans changer la solution, la dilution due à l'apport de solide étant négligeable. Remarquer que dans les deux méthodes, la concentration du mannitol est en grand excès devant celle des espèces boriques.

EXPLOITATION DES RESULTATS.

1) Méthode graphique.

Cette méthode permet de déterminer la composition du complexe, en vérifiant la formule $K_a = K_f(M)^2$ sous forme logarithmique :

$$pK_a = pK_f - 2 \log (M).$$

Le tracé de $pK_a = f [\log (M)]$ conduit à une droite de pente -2 ; pK_f est l'ordonnée à l'origine.

(*) Ne pas chercher à lire le pH de la solution de borax en l'absence de mannitol ! On observe une lente dérive de l'électrode qui est attaquée par la solution de borate.

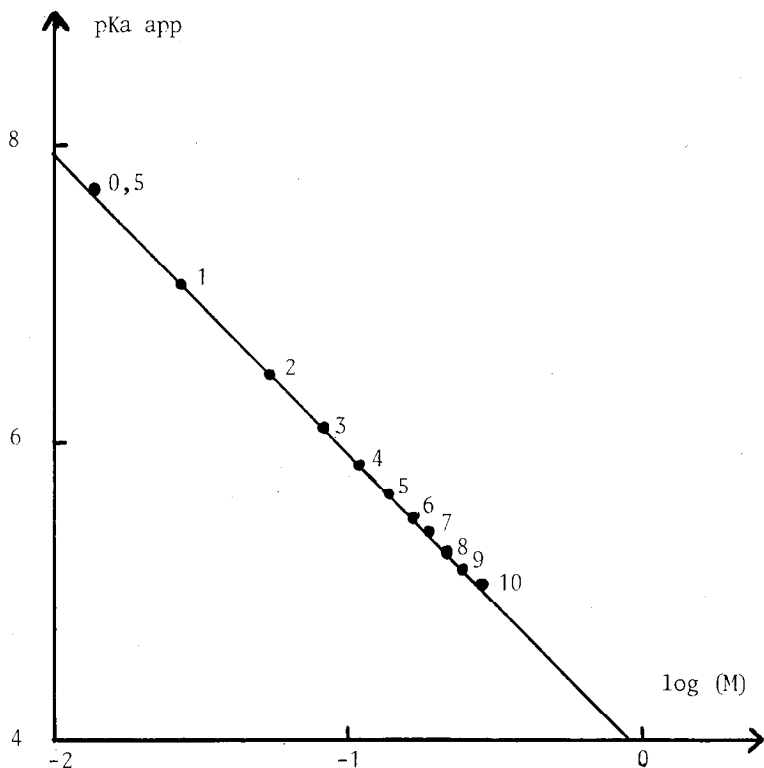


Fig. 2. — Variation du pK_a apparent de l'acide borique avec la concentration de mannitol. Les valeurs sont tirées du tableau de résultats (voir texte).

2) Méthode numérique.

On fait remplir le tableau suivant :

masse de M (en g)	(M) mol. l ⁻¹	log (M)	pK_a	pK_f
----------------------	-----------------------------	---------	--------	--------

et on vérifie l'invariance de K_f quand (M) varie.

3) Comparaison des deux méthodes (facultative).

Avec des étudiants de 2^e cycle, nous avons utilisé successivement les deux méthodes. On observe que la méthode graphique

est préférable dans le cas d'un complexe « inconnu ». On peut alors « découvrir » la composition du complexe à l'aide de la valeur de la pente. Dans le cas général d'un complexe à n coordnats, la droite $pK_a = f [\log (M)]$ serait une droite de pente $-n$. Par contre, la valeur de K_f , obtenue par extrapolation de cette droite, est peu précise.

Au contraire, une fois la composition établie, la méthode numérique se révèle bien supérieure pour calculer la valeur de K_f avec précision, comme on le vérifie dans le tableau.

Tableau de résultats

m (g)	(M) / (mol.l ⁻¹)	pK _a	log (M)	pK _f
0,5	0,0137	7,65	-1,863	3,92
1	0,0274	7,05	-1,561	3,93
2	0,0548	6,45	-1,260	3,94
3	0,0823	6,10	-1,084	3,93
4	0,1098	5,85	-0,959	3,93
5	0,1370	5,65	-0,863	3,95
6	0,1647	5,50	-0,783	3,94
7	0,1921	5,40	-0,716	3,97
8	0,2196	5,25	-0,658	3,93
9	0,247	5,15	-0,607	3,94
10	0,274	5,05	-0,562	3,93

pK_a est le pH d'une solution de borax ($1,31 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹) additionnée de m grammes de mannitol. V = 200 cm³.

(M) est la concentration du mannitol, (libre ou total, la différence étant négligeable).

pK_f est égal à $-\log K_f$, K_f étant la constante d'équilibre de la réaction $HB + 2M \rightleftharpoons C^- + H^+_{aq}$.

COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA LITTERATURE.

Les résultats obtenus par une vingtaine d'étudiants de Maîtrise de Chimie se situent dans la fourchette :

$$pK_f = 3,95 \pm 0,05 \quad (\text{avec } n = 2)$$

soit :

$$\beta_2 = 10^{-3,95} / 10^{-9,2} = 10^{5,25} \quad \text{et} \quad \log \beta_2 = 5,25$$

contre une valeur de 5,00 dans la référence [2].

La faible différence avec notre résultat peut provenir du fait que nos conditions expérimentales de T.P. sont moins rigoureuses que celles retenues par différents chercheurs. Nous avons opéré à température ambiante (au lieu de 25°) et nos dosages ont été effectués sans corrections pour la dilution (l'erreur introduite étant cependant très faible). Enfin, toute variation de la force ionique modifie assez sensiblement les constantes d'équilibre étudiées, ce que nous avons d'ailleurs vérifié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.-B. HESLOP et P.-L. ROBINSON. — *Chimie Inorganique*. Flammarion, 1973, p. 372.
- [2] J. KNOECK et J.-K. TAYLOR. — *Anal. Chem.* 41, (1969), 1730-1734.
- [3] A. RINGBOM. — *Les complexes en chimie analytique*. Dunod, 1967, p. 26.

Voir aussi exercice sur le dosage de l'acide borique p. 154-155.
