

Chaleur de neutralisation de l'acide phosphorique

Neutralisation

Dans une première manipulation, on peut réaliser d'une part le dosage volumétrique classique, d'autre part suivre au PHmètre la neutralisation de l'acide phosphorique. Dans un cas, comme dans l'autre, la troisième acidité ne peut être déterminée quantitativement.

L'expérience proposée permet de mettre en évidence les trois acidités de l'acide phosphorique. Le principe en est évident. Sur le plan pratique, les résultats sont satisfaisants en opérant de la façon suivante :

Dans un thermos à large col on introduit 300 cm³ de H₃PO₄ N/2. On verse à l'aide d'une burette 50 cm³ de soude 4N, de 3 en 3 ou de 4 en 4 cm³. Après chaque addition, on note la température : un thermomètre 35° au 1/5° avec loupe de lecture suffit. Un agitateur électrique facilite la rapidité de l'opération qui est importante. Dans ce cas, il est commode d'utiliser une burette avec tube de caoutchouc et pince qui permet d'excentrer la burette et laisser la place de l'agitateur.

L'élévation totale de température est un peu inférieure à 5°. On trace le graphique des variations de température avec le volume de soude versé. On obtient quatre segments de droites de pente décroissante dont les intersections donnent les points de neutralisation. Il convient d'effectuer le tracé avec soin, particulièrement pour les points pouvant suivre de près la fin de neutralisation d'une acidité, et qu'il faut affecter à la droite suivante. Les trois volumes correspondant aux trois acidités sont trouvés égaux aux incertitudes près.

Valeur en eau

Le calcul des chaleurs de neutralisation demande la connaissance des valeurs en eau du calorimètre, des accessoires et des solutions.

On peut en faire l'objet d'une partie d'une séance de travaux pratiques de calorimétrie. En soudant les deux extrémités d'une résistance électrique à deux fils de cuivre et en la faisant pénétrer dans une gaine isolante de plastique, on peut constituer une résistance utilisable pour échauffer les 300 cm³ d'acide, puis dans les mêmes conditions 300 cm³ d'eau. Un accumulateur de 6 V et une résistance de l'ordre de 2,5 Ohms donneront un rythme d'échauffement analogue à celui de l'expérience de neutralisation.

On peut aussi admettre que la chaleur volumique des solutions est voisine de 1 cal/cm³/deg. L'approximation est moins bonne pour la solution concentrée de soude, mais le volume utilisé en est relativement faible. Pour déterminer la valeur en eau du calorimètre et des accessoires, on y place 50 cm³ d'eau environ, qui permettent de mieux déterminer la température initiale et dont la masse exacte est déterminée par double pesée. Dans un bécber, on a placé au préalable de l'eau et de gros glaçons. On agite et on note la température d'équilibre. On verse alors rapidement 200 à 250 cm³ de cette eau dans le calorimètre en arrêtant les glaçons. On note la température finale et on détermine le poids d'eau ajoutée. La discussion de l'incertitude montre que l'on s'est placé dans les conditions les plus favorables, et, à l'usage, les fautes opératoires des élèves semblent moins fréquentes par ce procédé.

Résultats

Les trois volumes n_1 , n_2 , n_3 , sont sensiblement égaux, et on peut comparer aux dosages volumétriques préalables.

Le calcul des chaleurs de neutralisations est possible, on écrira par exemple avec des notations évidentes :

$Q_2 = [(300 + \mu + n_1) (\Theta_2 - \Theta_1) + n_2 (\Theta_2 - \Theta_0)] 20$
si la solution d'acide phosphorique peut être considérée comme N/2.

Les résultats trouvés sont voisins de 14,9, 12,3, 7,5 kcal/mole, valeurs données par Gallais et Rumeau pour les solutions M/300. Je n'ai pas eu le temps de chercher d'autres références, et, si un collègue pouvait m'en indiquer, je serais curieux de savoir les valeurs admises pour les solutions plus concentrées, ainsi que pour les chaleurs massiques ou volumiques des solutions utilisées.

J.L. ROBIN (Montréal).