PC* 2023 / 2024
Bellevue

TP2 : L'acide phosphorique en solution aqueuse

L'acide phosphorique H_3PO_4 est principalement destiné à la fabrication d'engrais phosphatés , engrais le plus souvent employés, en association avec l'élément azote. En 2022 , la capacité mondiale de production est de 220 millions de t , la chine étant le premier producteur .
L'acide phosphorique est préparé à partir de phosphates naturels, par attaque à l'acide sulfurique.
Dans l'Union européenne , la seule mine de phosphates en activité, exploitée par Yara, est située en Finlande, à Siilinjärvi. Sa production, en 2020, a été de 995 000 t.

Les objectifs de ce TP sont d'illustrer

- *la méthode de synthèse industrielle de l'acide phosphorique*
- *les titrages acido -basiques en solution aqueuse*

1ère partie : obtention de l'acide phosphorique

Conformément à la synthèse industrielle , l'acide phosphorique est préparé par action de l'acide sulfurique sur du phosphate de calcium contenu dans les minerais .

Le mode opératoire à mettre en œuvre est le suivant :

Introduire dans un bécher de 250 mL , 75 mL de la solution d'acide sulfurique de concentration C = 0,5 $molL^{-1}$. Ajouter progressivement sous agitation 3,90 g de phosphate tricalcique .
Après une quinzaine de minutes d'agitation , filtrer , laver le solide à l'eau distillée et **récupérer le filtrat** .
Le solide s'identifie à du phosphogypse (sulfate de calcium di hydraté) ; le sécher à l'étuve à 50°C pendant 30 minutes . Peser après séchage .

Aspect expérimental :
Masse réellement pesée notée sur le compte rendu : 1
Filtration : justification de l'utilisation du Büchner (solide produit d'intérêt) : : 1

Q1. Ecrire l'équation -bilan de la réaction modélisant la transformation chimique réalisée .
Formule correcte du phosphogypse : 1
Equation bilan correcte (conservation de P) : 1
Q2. Quel est le rôle du lavage à l'eau distillée ?
1 à condition que les impuretés soient identifiées.

Q3. A partir de la masse de phosphogypse sec , évaluer le rendement en acide phosphorique et l'utiliser pour évaluer la masse de minerai (phosphate tricalcique) nécessaire à la production d'une tonne d'acide phosphorique .
Expression générale du rdt : 1
Calcul des quantités de matière des réactifs + réactif limitant : 1
Valeur du rendement et commentaire (!) : 1

La suite a pour but de déterminer une deuxième estimation de ce rendement en procédant à un titrage acido-basique du filtrat .

2ème partie : Titrage acido-basique du filtrat

Q4 . Rappeler la chaine de mesure d'un pH . Indiquer comment étalonner le pH -mètre si besoin.
Expression de la grandeur mesurée : différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence qui conduit à U = a + bpH [1]
Chaine de mesure : **electrode de verre** (électrode indicatrice spécifique du pH) + électrode de référence reliées à un pH-mètre
Ou électrode de verre combinée reliée au pH-mètre : c'est ce qui a été utilisé [1]
(pas de point si électrode d everre non mentionnée)

Etalonnage : on fixe les valeurs de a et b : 2 mesures avec solution tampon [1]

Q5. Expérience 1 : Diluer 5 fois la solution d'acide sulfurique fournie et procéder au dosage pH-métrique d'un échantillon de 5 mL de la solution diluée par la soude de concentration C = 0,10 ± 0,01 $molL^{-1}$.
Matériel adapté à la dilution noté sur le CR : fiole jaugée de 50 mL et pipette jaugée de 10 mL : [2]
Titrage : pipette jaugée de 5 mL : [1]
Reflexion sur l'ajout d'eau - volume d'eau noté sur le CR : [1] + [1]
Résultats : courbe annotée sur le CR - détermination de Ve (précision de la méthode utilisée pour déterminer Ve) , valeur de Ve clairement notée et mise en évidence [2]
Exploitation : vérification de la cohérence de la valeur du Ve avec les données (C = 0,5 $molL^{-1}$) : [2]

Q6. **Expérience 2** : Prélever 10 mL du filtrat et diluer 10 fois . Doser 20 mL de la solution diluée par la soude de concentration C = 0,10 ± 0,01 $molL^{-1}$. Tracer soigneusement la courbe de variation du pH au cours de ce dosage .

Matériel adapté à la dilution noté sur le CR : fiole jaugée de 100 mL et pipette jaugée de 10 mL : [1]
Résultats : courbe annotée sur le CR - détermination de Ve (précision de la méthode utilisée pour déterminer Ve) [2]
Résultats : courbe annotée sur le CR - détermination de Ve (précision de la méthode utilisée pour déterminer Ve) , valeurs de Ve clairement notées et mises en évidence [2]
Observations :
-2 équivalences :différent du dosage de H2SO4 : ceci confirme que la réaction a bien formé un autre acide
Et plusieurs acidités dosées en meme temps vraisemblablement [2]
-Observer Ve2 différent de 2 Ve1 [1]

Q7. A l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX , tracer la courbe de simulation de dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide phosphorique par une solution de soude , on prendra la même concentration pour les 2 solutions C = 0,1 $molL^{-1}$.
Interpréter l'allure de cette courbe .
L'interprétation doit comporter
- l'identification des espèces dosées à chacune des équivalences : [2]
-l'écriture des équations -bilan des réactions support pour les deux équivalences [1]
- l'explication de l'absence de dosage pour la 3ème acidité : [1]
- l'adéquation des valeurs des Ve aux caractéristiques du dosage (écriture des relations aux équivalences et Ve2 = 2 Ve1) : [2]

Q8. A l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX , tracer la courbe de simulation de dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution constituée d'un mélange d'acide phosphorique (concentration C_P = 0,1 $molL^{-1}$) et d'acide

sulfurique (concentration C_S) par une solution de soude de concentration C = 0, 5 $molL^{-1}$ .Faire varier la concentration C_S : 0,05 $molL^{-1}$ 0,1 $molL^{-1}$ 0,2 $molL^{-1}$
Interpréter l'allure des courbes obtenues et leur évolution avec la concentration C_S .
- Observations : Ve1 évolue avec la quantité d'acide sulfurique ⇒ cet acide est dosé pour V < Ve1 1
Ve2 – Ve1 invariable ⇒ pour Ve1 < V < Ve2 , on dose une (ou des …) acidités uniquement de H_3PO_4 1
-identification des espèces dosées à chacune des équivalences et écriture des équations -bilan des réactions support pour les deux équivalences : 2

Q9. Interpréter la courbe expérimentale ; en déduire en fonction des volumes équivalents observés le rendement de sa formation ; **l'expression du rendement doit être établie uniquement en fonction des volumes équivalents .**
Comparer à la valeur obtenue à partir de la masse de phosphogypse .

Utilisation des observations sur la courbe expérimentale 2
1) Valeurs de pH aux 2 équivalences compatibles avec celles de la courbe simulée on peut confirmer la formation de l'acide phosphorique
2) On a Ve2 < 2 Ve1 : il reste un peu d'acide sulfurique

Utilisation des relations aux équivalences de la question Q8 pour déterminer les quantités relatives de H_3PO_4 et H_2SO_4 : 2

Expression du rendement en fonction des 2 Ve : 2
Calcul du rendement : 1
Commentaire : conclure sur la meilleure estimation du rendement par ce dosage , noter que ce calcul est indépendant du volume du filtrat et donc meme si on a rajouté « trop » d'eau pour le lavage , on peut utiliser cette méthode ! 2

Q10. Connaissez vous des applications du phosphogypse ? 1

Q11 . Pour aller plus loin : titrage de la soude par H_3PO_4 : A l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX , tracer la courbe de simulation de dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution de soude C = 0,01 $molL^{-1}$ par une solution d'acide phosphorique de même concentration .
Interpréter cette courbe en indiquant les équations bilan des réactions support du dosage dans les différentes parties de la courbe .

- identification des espèces dosées à chacune des équivalences : 2
-écriture des équations -bilan des réactions support pour les deux équivalences 2
- l'adéquation des valeurs des Ve aux caractéristiques du dosage (écriture des relations aux équivalences): 2

Données :
Masses molaires en $gmol^{-1}$ **H : 1 O : 16 S = 32 Ca : 40**
L'acide sulfurique est un diacide , la première acidité est forte , la deuxième est caractérisée par pKa = 2
L'acide phosphorique est un triacide en solution aqueuse .

Phosphate tricalcique	**Formule:** $Ca_3(PO_4)_2$ **Poids moléculaire:** 310,18 g/mol **Point de fusion:** 1670 °C **Densité:** 3,14 g/cm³ (20 °C)	

Solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4)	**Formule:** H_2SO_4 **Poids moléculaire:** 98,08 g/mol	
Solution aqueuse de soude (Hydroxyde de sodium)	**Formule:** NaOH **Poids moléculaire:** 40 g/mol **Point d'ébullition:** ~105 °C (1013 hPa) **Densité:** 1,327 g/cm³ (20 °C)	