

**Capacités expérimentales de la séance****↳ Suivre un protocole****↳ Méthodes de filtration**

- S'interroger sur la méthode de filtration à privilégier : entonnoir simple ou Büchner ?

Ce qui revient à s'interroger sur l'intérêt du produit solide ...

Si le solide est un produit d'intérêt , procéder à une filtration sous vide sur Büchner

- Protocole expérimental à maîtriser : utilisation de la pompe à vide , vocabulaire associé au matériel ( fiole à vide , entonnoir Büchner) , NPO d'humidifier le papier filtre au préalable

**↳ Lavage d'un solide**

- Protocole expérimental à maîtriser : couper le vide avant de disperser le solvant de lavage / le solvant de lavage doit être refroidi

**↳ Titrage : cf TP 1 ... révisions****↳ Suivi pH-métrique du titrage**

- Chaîne de mesure d'un pH : électrode de VERRE reconnaissable entre toutes par son extrémité sphérique en verre poreux + électrode de référence ou Electrode de verre combinée reliées à un pH-mètre / exemple de méthode potentiométrique / Intérêt de l'étalonnage avec 2 solutions tampon

- courbe pH ( V ) annotée : elle doit figurer sur le CR

- Exploitation de la courbe pH ( V ) : une équivalence est repérée par un saut de pH

Pour la détermination de  $V_e$  , plusieurs méthodes : méthode des tangentes , méthode de la dérivée 1ere ou de la dérivée seconde .

**Privilégier la méthode de la dérivée seconde .**

**1<sup>ère</sup> partie : Obtention de l'acide phosphorique****Aspect expérimental**

- s'interroger sur le matériel le plus adapté pour prélever les produits chimiques .

Les indications 75 mL ( et pas par exemple 75,0 mL) et 3,9 g montrent que le degré de précision souhaité n'est pas très grand : une éprouvette graduée de 100 mL et une balance à 0,01 g suffisent .

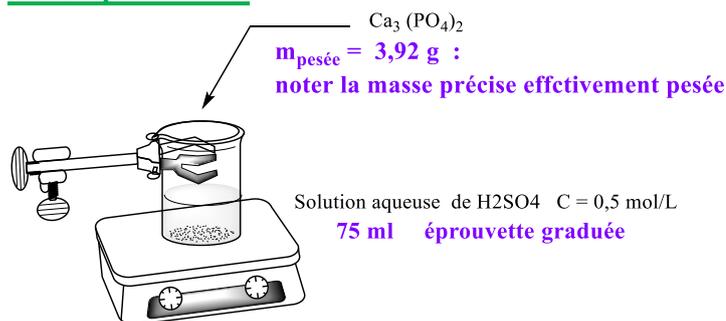
Capacité exigible : Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise

- Cette première expérience a pour objectif de revoir la méthode de filtration sous vide sur Büchner , le principe et la mise en œuvre d'un lavage .

**Capacités exigibles :**

· Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.

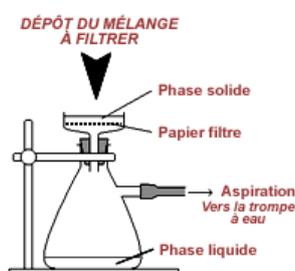
· Lavage d'un solide. : Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.

**1<sup>ère</sup> étape : RAS****2<sup>ème</sup> étape : filtration**

Le produit solide est un produit d'intérêt : on retient la méthode de filtration sous vide sur Büchner

Entonnoir **Büchner**

**Fiole à vide**



Le liquide contenu dans la fiole à vide est appelé **filtrat**

**3<sup>ème</sup> étape : lavage du précipité à l'eau distillée .**

Couper le vide / Ajouter **un peu** d'eau **froide** au dessus du solide en prenant soin de mouiller tout le solide / éventuellement triturer / remettre le vide pour que le solvant de lavage soit aspiré / bine tasser le solide avec une spatule

**4<sup>ème</sup> étape** : Recueillir le solide dans un petit cristallisoir **préablement taré** (!) en veillant à en récupérer le maximum .

Placer le cristallisoir dans l'étuve à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes .

**5<sup>ème</sup> étape** : peser afin d'évaluer la masse de produit obtenu et noter cette masse sur le compte rendu

Après 4 heures de séchage  $m = 27,78 - 21,68$   
 Aspect : solide blanc

$m = 6,1 \text{ g}$

**Q1.** En se basant sur les indications fournies et en respectant la conservation des atomes (en particulier Ca et P) , on obtient



**Q2.** Le lavage a pour but d'éliminer les espèces indésirables qui seraient restées fixées sur le solide . Ici il s'agit d'ions présents dans la solution aqueuse .

Q3. Le rendement en acide phosphorique s'exprime selon

$$rdt = \frac{n(H_3PO_4) \text{ obtenu}}{n(H_3PO_4) \text{ que l'on obtiendrait si la reaction etait totale}}$$

► Le calcul d'un rendement nécessite d'identifier le réactif limitant

Calcul des quantités de matières introduites

$$\begin{aligned} H_2SO_4 & \quad n_0 = CV = 0,5 * 0,075 = 0,0375 \text{ mol} \\ Ca_3(PO_4)_2(s) & \quad n'_0 = m / M = \text{pureté} * m_{\text{pesée}} / M, \\ & \quad \text{pour une pureté de 100\%} \quad n'_0 = 3,90 / 310,17 = 0,0125 \text{ mol} \end{aligned}$$

$n_0 / n'_0 = 3$  : les deux réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques : ils sont tous les deux limitants

Par ailleurs on peut dresser le bilan de matière final suivant



|                     |              |              |        |        |
|---------------------|--------------|--------------|--------|--------|
| <b>Etat initial</b> | $n_0'$       | $n_0$        |        |        |
| Etat final          | $n'_0 - \xi$ | $n_0 - 3\xi$ | $3\xi$ | $2\xi$ |

Si la réaction est quantitative :  $\xi_{\max} = n'_0 = n_0 / 3$

En conclusion le rendement peut s'exprimer selon

$$rdt = \frac{2\xi}{2\xi_{\max}} = \frac{\xi}{n'_0} = \frac{n(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{3n'_0} \quad \text{ou} \quad rdt = \frac{n(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{n_0}$$

Application numérique - Valeurs obtenues

$$\begin{aligned} M(CaSO_4 \cdot 2H_2O) &= 172 \text{ gmol}^{-1} \\ m(CaSO_4 \cdot 2H_2O) &= \quad \quad \quad n(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = \quad \quad \quad rdt = \end{aligned}$$

► masse maximale que l'on peut recueillir  $m_{\max} = 2 * 0,0125 * 172 = 4,3 \text{ g}$

**Application** : masse de minerai nécessaire à la production d'une tonne d'acide phosphorique

$$M(H_3PO_4) = 98 \text{ gmol}^{-1} \quad n(H_3PO_4 \text{ dans uen tonne}) = 10204 \text{ mol}$$

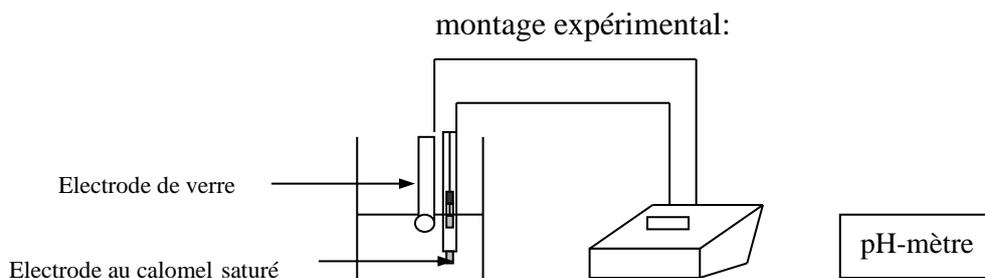
$$\begin{aligned} \text{Et } n(H_3PO_4) &= rdt * n'_0 & n'_0 &= 10204 / rdt \\ \text{Et enfin } m &= n'_0 M & m &= \end{aligned}$$

2<sup>ème</sup> partie : Titrage acido basique du filtrat

Q4. La réponse est dans le cahier de TP :

Capacité exigible : Choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique  
Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.

Mesurer un pH revient à mesurer **une différence de potentiel**, c'est un cas particulier de potentiométrie



**L'électrode de verre** constitue l'électrode **indicatrice** dans la mesure où le potentiel pris par cette électrode dépend effectivement du pH de la solution dans laquelle elle plonge. Plus précisément, on montre que le potentiel de l'électrode de verre s'exprime selon :

$$U_{\text{verre}} = a - b \text{ pH} \text{ où } b \text{ est un paramètre dépendant de la température.}$$

L'électrode de verre est facilement reconnaissable par son extrémité sphérique ; cette extrémité est constituée d'une membrane de verre mince ( épaisseur variant de 0,03 à 0,1 mm)

**L'électrode au calomel saturé** constitue l'électrode de **référence** : son potentiel est indépendant de la valeur du pH et garde une valeur constante .

Ainsi , lors de la mesure du pH , on mesure

$$U = V_{\text{verre}} - V_{\text{ref}} = A - b\text{pH} \text{ avec } b \text{ est un paramètre dépendant de la température}$$

### Electrode de verre



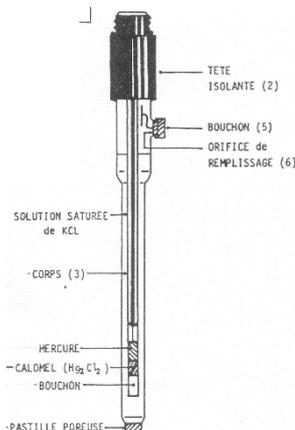
#### Electrodes de verre simples

Références : XG100, TG100 ou TG110.

- Conservation pendant les périodes d'utilisation (TP) dans l'eau distillée ou tampon légèrement acide (pH 4.00 par exemple).
- Pendant les périodes de non-utilisation prolongée, conservation possible à sec. Réimmerger dans eau distillée pendant quelques heures avant une nouvelle utilisation.
- Lavage possible tous les 2 mois pendant 1 minute dans l'eau de javel à 5 % puis rinçage à l'eau distillée et immersion une nuit dans l'eau distillée ou un tampon légèrement acide.

### Schéma des électrodes :

#### Electrode au calomel saturé



#### Electrode de verre combinée



#### Electrodes combinées

Références : TC100, XC100 ou TC110, TC200, XC200, pHC3001-8, pHC3005-8.

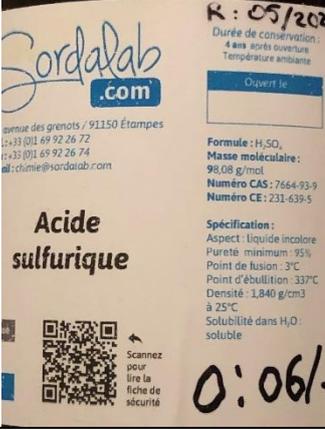
- Solution de remplissage en KCl - AgCl saturée ou KCl 3M - AgCl saturée suivant le modèle d'électrode.
- Conservation et stockage dans une solution KCl saturée ou KCl 3M suivant le remplissage de l'électrode.
- En cas de stockage prolongé, obturer l'orifice de remplissage avec un film type PARAFILM®.
- Pour le lavage éventuel, procéder comme pour les électrodes de verre.

**Remarque :** on peut remplacer les deux électrodes par une électrode unique , désignée par **électrode combinée de pH** . Cette électrode comprend à la fois l'électrode de verre ( elle garde une extrémité sphérique) et l'électrode de référence (il s'agit alors du système AgCl / Ag).

**Etalonnage du pH-mètre** . Cette phase permet de fixer les valeurs des paramètres a et b . En pratique , on utilise une solution tampon et on ajuste la température ou on utilise 2 solutions tampons .

### Q5. Expérience 1 : titrage de la solution d'acide sulfurique

#### •Données sur la préparation de la solution :

|                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Préparation d'un litre de solution par pesée<br/> Masse d'acide pesée = 52g<br/> <math>n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,95 * 52 / 98,08 = 49,4/98,08</math><br/> <math>n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,504 \text{ mol}</math></p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### •Dilution au 1/5<sup>ème</sup> :

Capacité exigible : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.

Il s'agit ici de préparer une solution de concentration fixée : nécessairement on utilise une **fiole jaugée** .  
On utilise également de la verrerie ext précise pour prélever la solution initiale : **pipette jaugée de 10 mL** .  
Le volume de la fiole jaugée est imposé par le facteur de dilution souhaité .

$$\text{facteur de dilution} = \frac{\text{Volume prélevé}}{\text{Volume de la fiole jaugée}}$$

Volume de la fiole jaugée : 50 mL

► noter les caractéristiques de la fiole et de la pipette jaugée utilisées , au cas où on aurait des calculs d'incertitude ....

#### Protocole :

Dans une fiole jaugée de 50 mL , on introduit 10 mL de la solution fournie à l'aide d'une pipette jaugée .  
On ajoute de l'eau distillée jusqu'au 2/3 et on agite pour homogénéiser .  
Enfin on ajuste le niveau du liquide au trait de jauge .

#### • Titrage pH -métrique de 5 mL de la solution diluée

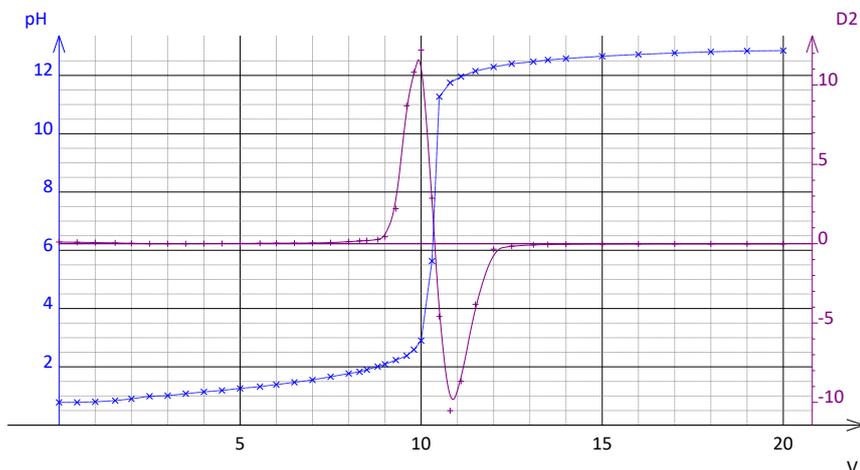
► **Problème pratique : l'électrode de verre n'est pas totalement immergée**

Ajout d'eau distillée , le volume ajouté doit être connu .

Ajout de 5 mL d'eau prélevé à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 mL

Solution titrante : solution de soude étalonnée ,  $C=0,0997 \text{ mol/L}$ .

Résultats expérimentaux :



Détermination de  $V_e$  : à l'aide de **la dérivée seconde**  
**Elle s'annule pour  $V = V_e$**   
 $V_e = V$  pour lequel la dérivée seconde s'annule

$$V_e = 10,38 \text{ mL}$$

Exploitation de la courbe : à l'équivalence  $\text{pH}=7$  , on se trouve dans le domaine de prédominance de  $\text{SO}_4^{2-}$  , autrement dit **les deux acidités ont été dosées** .

La relation à l'équivalence s'écrit  $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{HSO}_4^-) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)_0$

$$CV_{e1} = 2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_0$$

Pour  $V_0 = 5 \text{ mL}$  et  $C = 0,0997 \text{ molL}^{-1}$  ,  $V_e = 10,38 \text{ mL}$  :  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,52 \text{ molL}^{-1}$

On observe que le titrage conduit à une concentration supérieure à celle issue de la préparation .

☞ Vraisemblablement , la pureté de l'acide commercial est supérieure à celle affichée .

Inscription sur la bouteille : pureté  $> 95 \%$  ....

A partir de  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,52 \text{ molL}^{-1}$  ,  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 51,00 \text{ g}$  , d'où une pureté de  $51,00 / 52 = 0,98$  ou **98 %**

## Q6. Expérience 2

### 1) Dilution du filtrat

Le volume de filtrat à prélever est imposé : 10 mL ( pipette jaugée) , on en déduit :

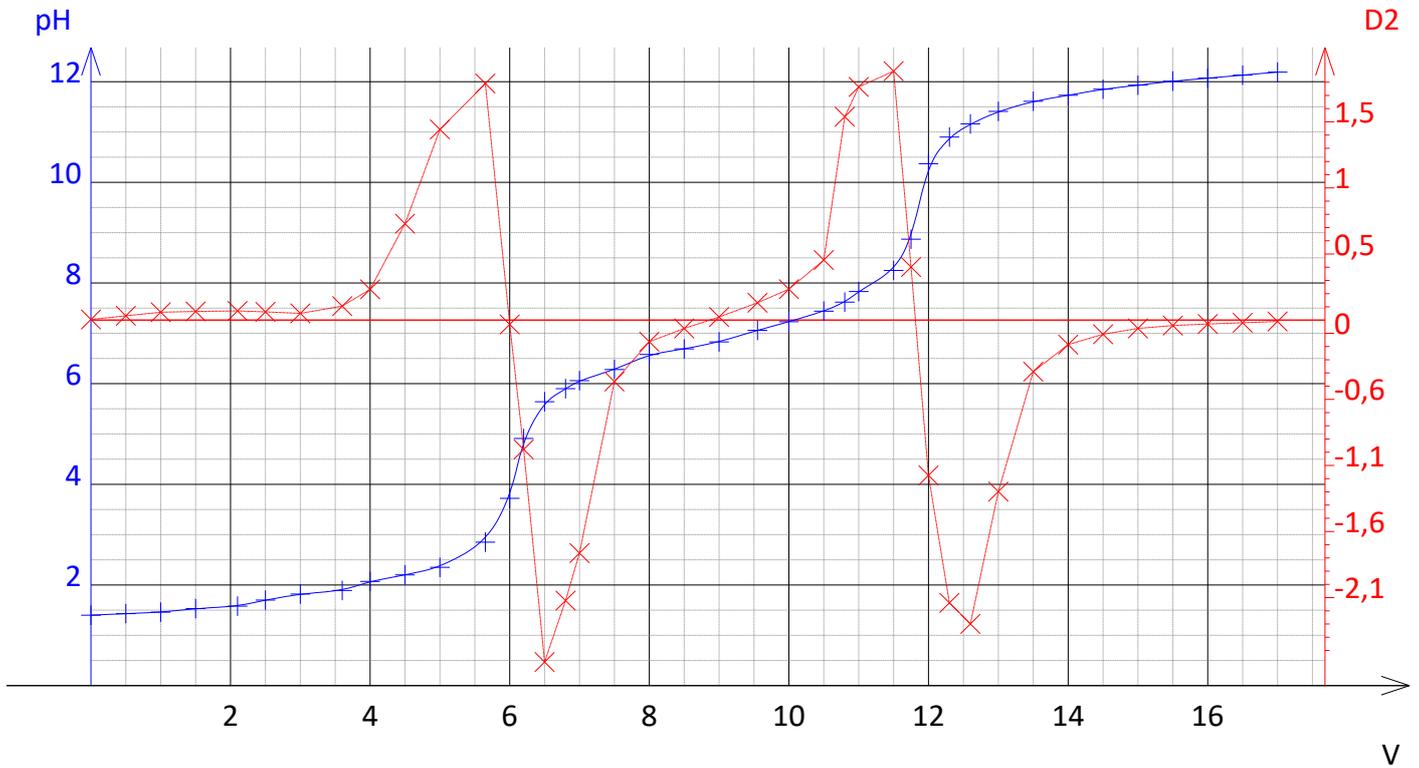
$$\text{Volume de la fiole jaugée : } 100 \text{ mL}$$

### 2) Titrage pH-métrique du filtrat dilué

#### ► Aspect expérimental

- La verrerie servant à prélever l'échantillon dosé doit être la plus précise possible : pipette jaugée de 20 mL
- Remplissage de la burette : bien ajuster le zéro et vérifier qu'il n'y a pas de bulle d'air .
- Les valeurs de pH mesurées peuvent avoir un intérêt : le pH-mètre doit être utilisé ( l'étalonnage avait été réalisé lors de la mise en place du TP)
- Une courbe précise est attendue : attention à introduire très progressivement la solution titrante et à resserrer les mesures aux points stratégiques .

Un exemple de courbe expérimentale est représentée ci-dessous :



On observe 2 équivalences dont les caractéristiques sont les suivantes :

|                              | Ve ( mL ) | pH  |
|------------------------------|-----------|-----|
| 1 <sup>ère</sup> équivalence | 6,0 mL    | 4,0 |
| 2 <sup>ème</sup> équivalence | 11,8 mL   | 9,2 |

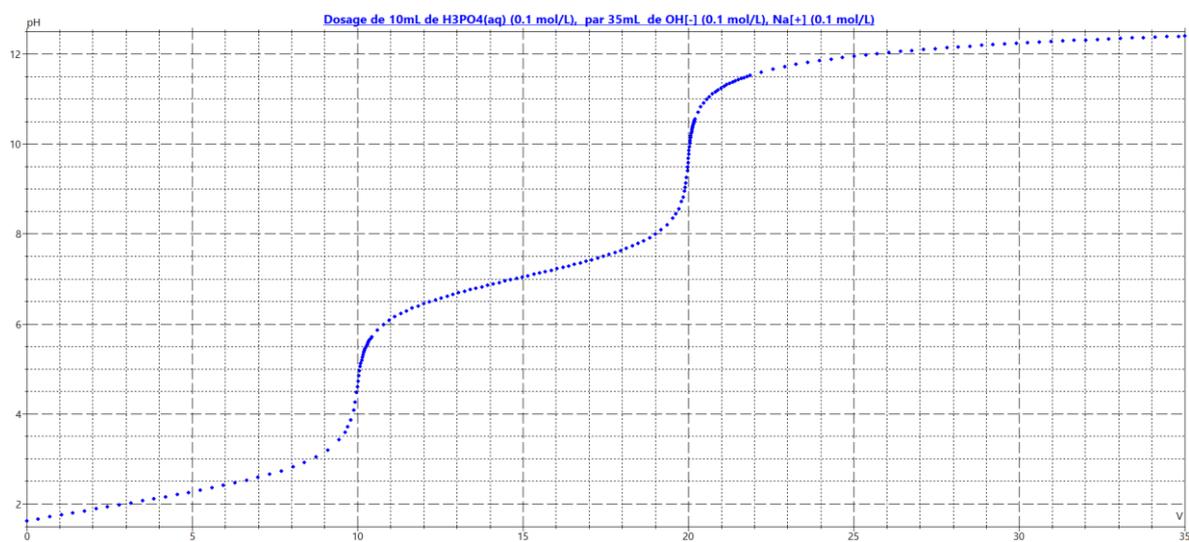
$$2 V_{e1} = 12 > V_{e2} \dots$$

### Q7 . Simulation à l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX

Echantillon :  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  ,  $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

Agent titrant : solution aqueuse de soude  $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Courbe : pH ( V )



**Analyse de la courbe**

On observe 2 sauts de pH...alors que l'acide phosphorique est un triacide .Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées

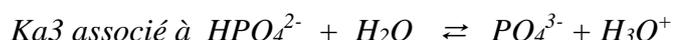
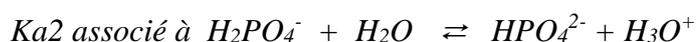
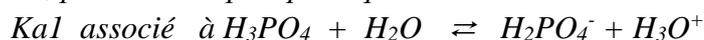
- Dosage simultané de 2 acidités
- Seulement 2 acidités ont été dosées

**Pour lever toute ambiguïté , considérer le pH aux deux équivalences et le placer sur le diagramme de prédominance des espèces :**

Le tracé du diagramme de prédominance des espèces suppose de connaître les valeurs des pKa : on les trouve dans la page des données de constantes de réaction

*Rappel : Par définition une constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction de solvolysse acide caractéristique du couple acide base considéré.*

*Ainsi , pour l'acide phosphorique*



| Choix des réactifs:bécher | Choix des réactifs:burette | Espèces |
|---------------------------|----------------------------|---------|
|---------------------------|----------------------------|---------|

**Voici un ensemble d'équations de réactions linéairement i**

**Vous pouvez modifier les logarithmes des constantes d'éc**

| Equation de réaction                          | log K |
|-----------------------------------------------|-------|
| 2 HPO4[2-] + 2 H[+] = H2O + H2P2O7[2-]        | 12.2  |
| HPO4[2-] + H[+] = H2PO4[-]                    | 7.2   |
| 2 HPO4[2-] + 3 H[+] = H2O + H3P2O7[-]         | 14.5  |
| HPO4[2-] + 2 H[+] = H3PO4(aq)                 | 9.32  |
| 2 HPO4[2-] + 4 H[+] = H2O + H4P2O7(aq)        | 16    |
| 2 HPO4[2-] + H[+] = H2O + HP2O7[3-]           | 5.56  |
| 2 HPO4[2-] + H[+] + Na[+] = H2O + NaHP2O7[2-] | 6.88  |
| HPO4[2-] + Na[+] = NaHPO4[-]                  | 0.92  |
| H2O + Na[+] = H[+] + NaOH(aq)                 | -14.8 |
| 2 HPO4[2-] + Na[+] = H2O + NaP2O7[3-]         | -1.44 |
| H2O = H[+] + OH[-]                            | -14   |
| 2 HPO4[2-] = H2O + P2O7[4-]                   | -3.75 |
| HPO4[2-] = H[+] + PO4[3-]                     | -12.4 |
| H2O + 2 Na[+] = 2 H[+] + Na2O(s)              | -67.5 |

$$K^\circ = 1 / K_{a2}^\circ \Rightarrow \text{pKa2} = 7,2$$

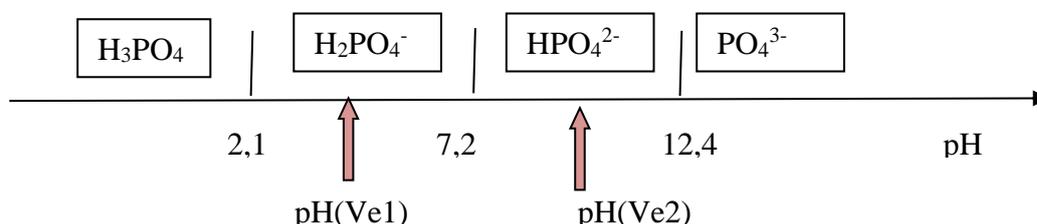
$$K^\circ = 1 / K_{a1}^\circ K_{a2}^\circ$$

$$\log K^\circ = \text{pKa1} + \text{pKa2}$$

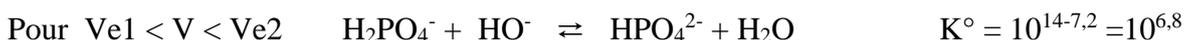
$$\Rightarrow \text{pKa1} = 9,32 - 7,2 = 2,1$$

$$K^\circ = K_{a3}^\circ \Rightarrow \text{pKa3} = 12,4$$

Ainsi le diagramme de prédominance est le suivant :



### L'espèce prédominante est celle qui est formée par la réaction de dosage



Les valeurs de  $V_e$  sont compatibles avec les concentrations et volumes utilisés :

$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 \text{ soit } CV_{e1} = CV_0 \text{ et } V_{e1} = 10,0 \text{ mL}$$

$$n(\text{HO}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 \text{ soit } C(V_{e2} - V_{e1}) = CV_0 \text{ et } V_{e2} = 20,0 \text{ mL}$$

La troisième acidité n'est pas dosée : la réaction de dosage associée n'est pas quantitative



Le dosage de chacune des acidités correspond à un volume  $V = 10 \text{ mL}$ , on vérifie que  $V_{e2} = 2 V_{e1}$  et si la 3ème acidité était dosée on devrait observer un troisième volume équivalent  $V_{e3}$  tel que  $V_{e3} = 3 V_{e1} = 30 \text{ mL}$  ....

### Analyse des valeurs de pH aux demi-équivalence

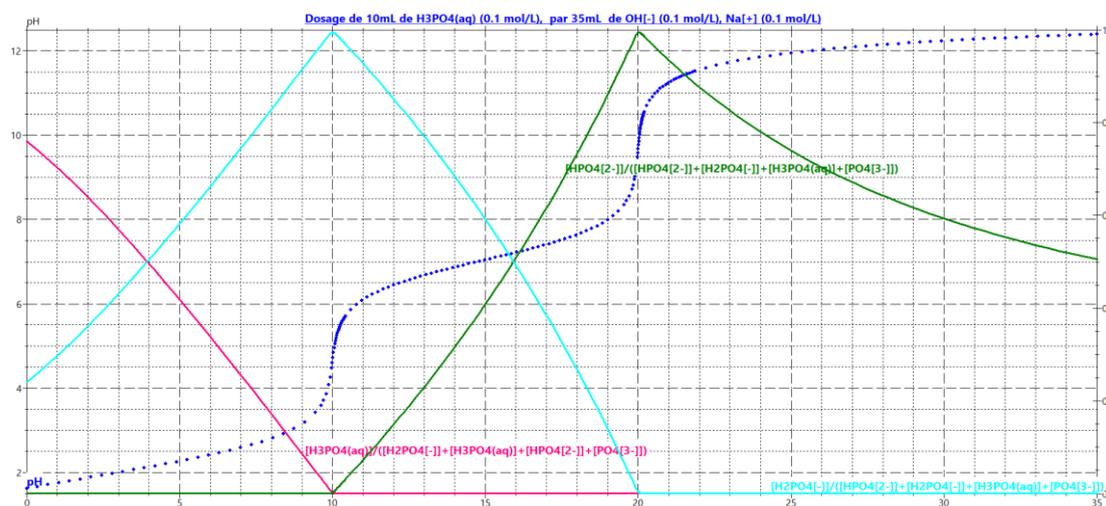
Conformément au devoir n°1, on peut dans certains cas retrouver à ce niveau les valeurs des pKa

On lit  $\text{pH}(V_{e1}/2 = 5 \text{ mL}) = 2,3 \neq \text{pKa}_1 = 2,1$

$\text{pH}((V_{e1} + V_{e2})/2 = 15 \text{ mL}) = 7,2 = \text{pKa}_2$

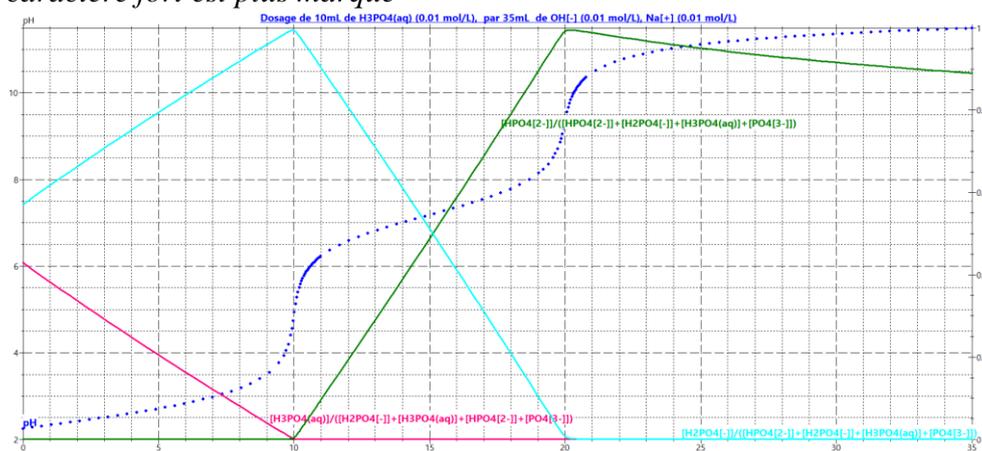
L'écart à la première demi équivalence s'explique par le fait que la réaction de solvolysse acide de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  n'est pas négligeable.

On peut observer ceci dans la solution initiale avant tout dosage, en ajoutant les courbes de distribution :



Pour  $V = 0$ , on a 75% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et 25% de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

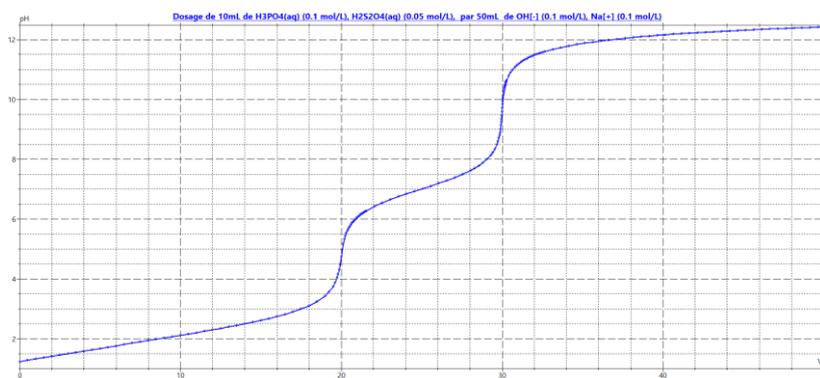
A titre indicatif, conformément aux résultats du devoir 1, si la concentration de l'acide est plus faible, le caractère fort est plus marqué



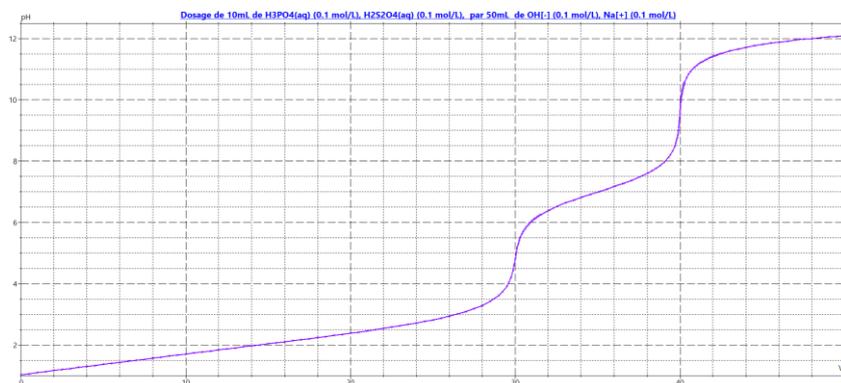
Dans ce cas, pour aucun point du dosage on peut avoir  $\text{pH} = \text{pKa}_1 \dots$

**Q8. Simulation à l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX**

Echantillon :  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ , mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_S = 0,05 \text{ molL}^{-1}$   
 Agent titrant : solution aqueuse de soude  $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$   
 Courbe :  $\text{pH} (V)$

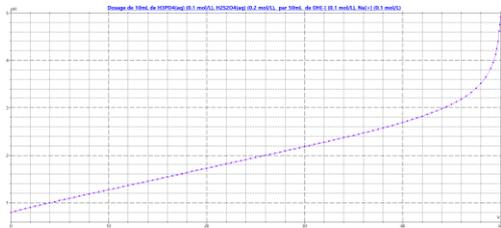


Echantillon :  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ , mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_S = 0,1 \text{ molL}^{-1}$   
 Agent titrant : solution aqueuse de soude  $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$   
 Courbe :  $\text{pH} (V)$

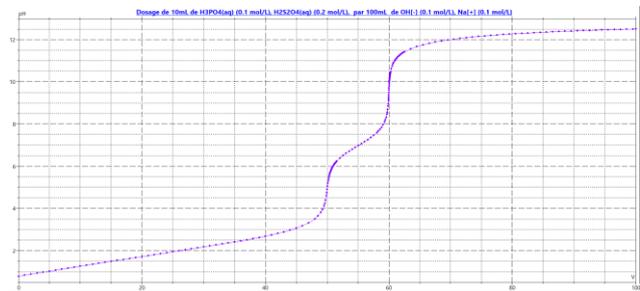


Echantillon :  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  , mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_S = 0,2 \text{ molL}^{-1}$   
 Agent titrant : solution aqueuse de soude  $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$   
 Courbe :  $\text{pH} (V)$

1<sup>er</sup> essai :  $V = 50 \text{ mL}$  pour la burette ....



2<sup>ème</sup> essai :  $V = 100 \text{ mL}$  pour la burette



### Principales observations :

① Seulement 2 équivalences alors qu'à priori on dose 4 acidités ( 2 pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et seulement 2 pour l'acide phosphorique conformément à ce qui précède) : vraisemblablement plusieurs acidités doivent être dosées simultanément !

② la modification de la quantité d'acide sulfurique dans l'échantillon dosé entraîne une variation du volume de la première équivalence .

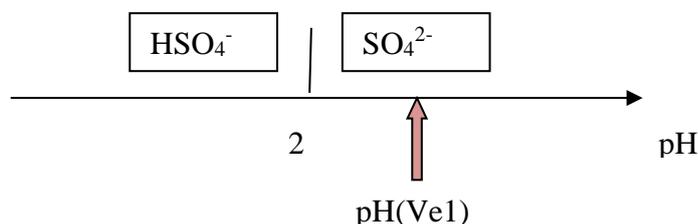
On en déduit que l'acide sulfurique doit être dosé à la première équivalence .

③  $V_{e2} - V_{e1} = 10 \text{ mL}$  pour toutes les courbes : on en déduit qu'entre  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$  , le dosage concerne uniquement l'acide phosphorique .

### Interprétation des courbes :

Comme précédemment , on s'intéresse à la valeur du pH aux équivalences et on le place sur les diagrammes de prédominance .

L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte et la deuxième est caractérisée par  $\text{pK}_a = 2$  , d'où le diagramme de prédominance :



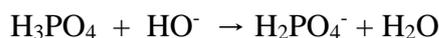
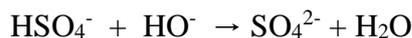
On peut synthétiser l'ensemble des résultats selon :

| V        | pH          | Espèces                                         | Réactions de formation                                                                                                                                                             |
|----------|-------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $V_{e1}$ | $\approx 5$ | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$<br>$\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |
| $V_{e2}$ | $\approx 9$ | $\text{HPO}_4^{2-}$                             | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$                                                                                         |

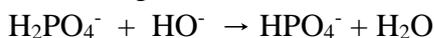
⚠⚠ Attention à ne pas oublier les  $\text{H}_3\text{O}^+$  issus de la première acidité forte de l'acide sulfurique .

En conclusion ,

$0 < V < V_{e1}$  : dosage simultané des 2 acidités de  $H_2SO_4$  et de la 1<sup>ère</sup> acidité de  $H_3PO_4$  :



$V_{e1} < V < V_{e2}$  : dosage de la 2<sup>ème</sup> acidité de  $H_3PO_4$  :



### Relations aux équivalences

$$n(HO^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(H_3O^+)_{0} + n(HSO_4^-)_{0} + n(H_3PO_4)_{0} : \quad \boxed{C V_{e1} = (2 C_{H_2SO_4} + C_{H_3PO_4}) V_0}$$

$$n(HO^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(H_2PO_4^-)_{V_{e1}} = n(H_3PO_4)_0 \quad \boxed{C(V_{e2} - V_{e1}) = C_{H_3PO_4} V_0}$$

Ces relations sont bien conformes aux observations .

**Q9.** Interprétation de la courbe expérimentale ;

Lors de la synthèse de l'acide phosphorique , si la réaction n'est pas totale ( ce qui se traduirait par un rendement de 100 % ... ) , le filtrat peut être assimilé à une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'acide phosphorique .

Aussi , on a :  $C V_{e1} = 2 n_{H_2SO_4} + n_{H_3PO_4}$  (quantités de matière contenues dans l'échantillon dosé)  
 $C(V_{e2} - V_{e1}) = n_{H_3PO_4}$

Par ailleurs , à partir de l'expression du rendement on obtient :

$$rdt = \frac{n(H_3PO_4) \text{ obtenu}}{n(H_3PO_4) \text{ que l'on obtiendrait si la réaction était totale}}$$

et  $n(H_3PO_4) \text{ que l'on obtiendrait si la réaction était totale} = \frac{2}{3} n(H_2SO_4 \text{ initial})$

De plus si  $N(H_2SO_4)$  est le nombre de moles de  $H_2SO_4$  présentes dans le filtrat :

$$N(H_2SO_4) = N(H_2SO_4 \text{ initial}) - \frac{3}{2} N(H_3PO_4) \text{ obtenu}$$

On en déduit, en notant  $N$  la quantité de matière de  $H_3PO_4$  et  $N_{H_2SO_4}$  celle de  $H_2SO_4$  contenues dans le filtrat

$$rdt = \frac{N_{H_3PO_4}}{\frac{2}{3}(N_{H_2SO_4} + \frac{3}{2}N_{H_3PO_4})} = \frac{3 N_{H_3PO_4}}{2 N_{H_2SO_4} + 3 N_{H_3PO_4}}$$

Le rapport des quantités de matière n'évolue pas lors de la dilution , par conséquent , on a aussi :

$$rdt = \frac{3 n_{H_3PO_4}}{2 n_{H_2SO_4} + 3 n_{H_3PO_4}} \text{ avec } n_i \text{ mes quantités contenues dans l'échantillon dosé.}$$

$$\text{Finalement } rdt = \frac{3 C(V_{e2} - V_{e1})}{C V_{e1} - C(V_{e2} - V_{e1}) + 3 C(V_{e2} - V_{e1})} \quad \boxed{rdt = \frac{3(V_{e2} - V_{e1})}{(2V_{e2} - V_{e1})}}$$

$$A.N \quad V_{e1} = 6,0 \text{ mL} \quad V_{e2} = 11,8 \text{ mL} \quad rdt = 98,9 \%$$

### Q10. Le phosphogypse conduit au plâtre par déshydratation

<https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/platre/>

Le plâtre est un sulfate de calcium hémihydraté, de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  qui fait prise lorsqu'on le dissout dans l'eau suivant un processus de recristallisation. En effet sa solubilité dans l'eau conduit à la formation du dihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , peu soluble, et qui précipite.

Le plâtre est fabriqué à partir du gypse par chauffage entre  $150^\circ$  et  $170^\circ \text{C}$  dans un four ou dans un autoclave selon la réaction :

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$$

Par la modicité de la température de chauffage, la déshydratation relativement facile fut utilisée dès 9 000 ans avant notre ère puisqu'on trouve des traces de plâtre de cette date en Anatolie. Les Égyptiens l'utilisaient comme revêtements et comme joints pour les monuments dont la grande pyramide de Gizeh, où les blocs sont liés par des mélanges de plâtre, chaux et poudre de marbre. Les romains l'utilisent aussi largement comme revêtements intérieur et extérieur et comme joints. Après la disparition de l'Empire romain, le plâtre, comme le ciment, tombe un peu dans l'oubli. Par contre, la civilisation arabe réinvente son usage et en fait des motifs de décoration délicatement ciselés en arabesques et revêtements ouvragés pour les mosquées, palais et riads.

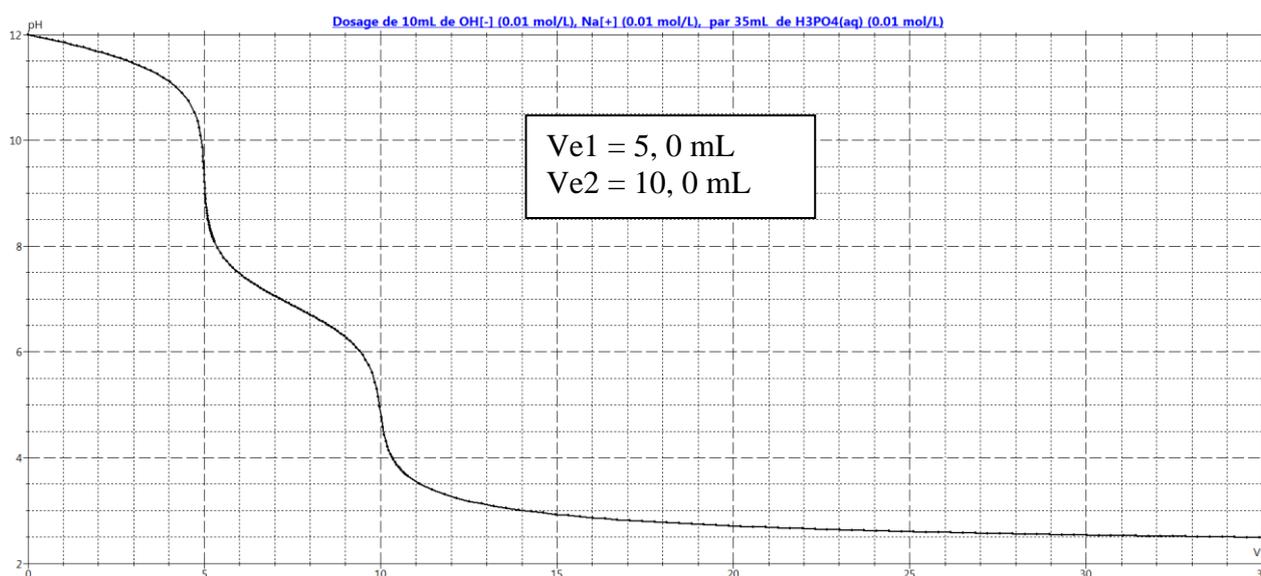
### Q11. Pour aller plus loin ....

Titration d'une solution de soude par une solution d'acide phosphorique

Echantillon :  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Agent titrant :  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Courbe : pH ( V )



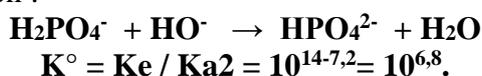
Interprétation :

Lorsqu'on introduit de l'acide dans la solution de soude , la première réaction à envisager est la réaction acide –base d'équation-bilan :



Cette réaction est quantitative .....on regarde alors quelle est la composition du « nouveau système obtenu ».

Si l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est introduit en défaut , les espèces présentes en solution sont  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ,  $\text{HO}^-$  .....on peut donc envisager une nouvelle réaction :



Cette réaction est à nouveau quantitative : il faut la considérer en même temps que la première .

Enfin à l'issue de cette réaction , on obtient un système contenant  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ,  $\text{HO}^-$  , d'où une troisième réaction possible :



Cette réaction n'est pas quantitative donc on peut la négliger par rapport aux deux précédentes .

**La encore , le pH à l'équivalence est un bon indicateur des phénomènes qui se produisent ...**  
**pH ( Ve1) lu sur la courbe : 9 : on se trouve dans le domaine de prédominance de  $\text{HPO}_4^{2-}$**

En conclusion , lorsqu'on introduit l'acide phosphorique **en quantité inférieure** à celle de  $\text{HO}^-$  , on observe simultanément



Les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  intermédiairement formés sont aussitôt consommés ; ainsi globalement lorsqu'on introduit l'acide , la réaction qui se produit est

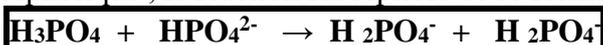


$$\boxed{K^\circ = K_1^\circ K_2^\circ = 10^{8,4}}$$

La relation à la première équivalence s'écrit  $\boxed{n_{0 \rightarrow v_{e1}} = 0,5 n(\text{HO}^-)_0}$  soit  $\boxed{C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{e1} = 0,5 C_{\text{NaOH}} V_0}$

On retrouve bien  **$V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$**

Après avoir versé un volume d'acide de 5 mL , on se trouve en présence d'une solution de  $\text{HPO}_4^{2-}$  . Si on continue à verser de l'acide phosphorique , la réaction susceptible de se former admet pour bilan :



Elle se produit entre  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$  tel que

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} (V_{e2} - V_{e1}) = n(\text{HPO}_4^{2-}) \text{ avec}$$

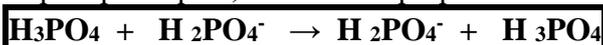
$n(\text{HPO}_4^{2-}) = n(\text{HPO}_4^{2-} \text{ formés jusqu'à la première équivalence}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ versé jusqu'à la première équivalence})$  : cf stochiométrie de la première réaction de dosage .

On a également  $n(\text{HPO}_4^{2-} \text{ formés jusqu'à la première équivalence}) = \frac{1}{2} n(\text{HO}^- \text{ initial})$

Soit  **$V_{e2} = 2 V_{e1} = 10 \text{ mL}$**

Pour  $V = V_{e2}$  , on est en présence d'une solution de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

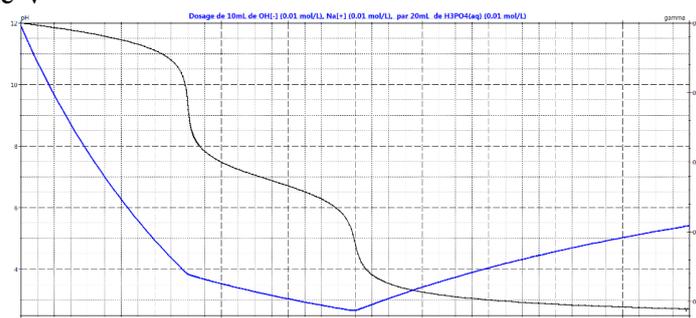
Si on continue à verser de l'acide phosphorique , la réaction prépondérante à envisager est



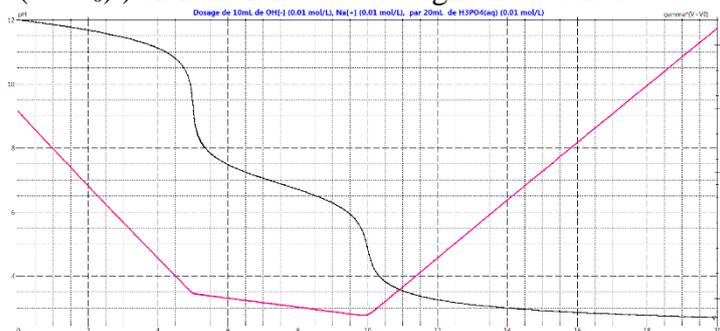
Cette réaction ne modifie pas les concentrations des espèces présentes : on doit voir le % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  augmenter ( puisqu'on en ajoute !!!) , la quantité ( en nombre de moles ) de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  reste égale à celle que l'on avait pour  $V = V_{e2}$  et donc le % de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  doit diminuer .

### **Complément : Suivi de la conductivité de la solution**

Conductivité en fonction de V



Conductivité corrigée ( $\sigma^*(V+V_0)$ ) en fonction de V : segments d edroite



La conductivité d'une solution s'exprime sous la forme générale  $\sigma = \sum \lambda_i^\circ [\text{ion}]_i$

⇒ il faut faire le bilan des ions présents en solution

On pose  $C = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = C_{\text{NaOH}}$

|                           | $V = 0$                                                                  | $0 < V < V_{e1}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $V_{e1} < V < V_{e2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                           |                                                                          | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                                                                                                              | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{PO}_4^-$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $\text{Na}^+$             | $CV_0$                                                                   | $CV_0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $CV_0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $\text{HO}^-$             | $CV_0$                                                                   | $CV_0 - 2CV$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $\text{HPO}_4^-$          | -                                                                        | $CV$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $CV_{e1} - C(V - V_{e1}) = 2CV_{e1} - CV = CV_0 - CV$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | -                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $2C(V - V_{e1}) = 2CV - CV_0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                           | $\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) C$ | $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \frac{CV_0}{V_0 + V} + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ \frac{CV_0 - 2CV}{V_0 + V} + \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ \frac{CV}{V_0 + V}$ $\sigma = \frac{CV_0}{V_0 + V} (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) + \frac{CV}{V_0 + V} (\lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ - 2\lambda_{\text{HO}^-}^\circ)$ | $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \frac{CV_0}{V_0 + V} + \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ \frac{CV_0 - CV}{V_0 + V} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ \frac{2CV - CV_0}{V_0 + V}$ $\sigma = \frac{CV_0}{V_0 + V} (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ - \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ) + \frac{CV}{V_0 + V} (2\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ - \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ)$ |

Pour  $V_{e1} < V < V_{e2}$ , le coefficient directeur s'exprime selon  $C(2\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ - \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ)$

Ce coefficient est négatif si  $2\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ < \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ$

Pour les conductivités molaires ioniques à dilution infinie, on lit les valeurs suivantes :

$$\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\circ : 36 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{HPO}_4^-}^\circ : 114 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

La condition est bien vérifiée.