

Capacités expérimentales de la séance

└ Attitude en TP : prévention du risque chimique et de l'impact environnemental

Capacités exigibles : • Adapter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.

• Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

└ Isoler un solide d'intérêt : filtration sous vide sur Büchner

Montage annoté à connaître

└ laver un solide : intérêt et mise en œuvre expérimentale

└ Préparation d'une solution : révisions , cf TP1

└ Dosages par titrage

Capacité exigible : Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé).

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.

Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage

└ └ Suivi pH-métrique

▪ Être capable de proposer la chaîne de mesure : électrode de mesure ou électrode indicatrice : électrode de verre + électrode référence ou électrode de verre combinée. Savoir les identifier sur la paillasse

▪ Etalonnage du pH-mètre : principe , intérêt et mise en œuvre

▪ courbe pH (V) : resserer le spints au niveau des équivalences : elle doit figurer sur le CR .

▪ Exploitation de la courbe pH (V) : une équivalence est repérée par un saut de pH .Privilégier la méthode de la dérivée seconde pour déterminer V_e

└ Simulations de titrages acide-base , logiciel DOZZZAQUEUX

▪ tracé des courbes

▪ Exploitation des courbes : être capable de proposer une interprétation du nombre d'équivalence et de l'allure de la courbe pour un polyacide et pour un mélange d'acides (H_3PO_4 / H_2SO_4)

Déterminer les équations bilan des réactions support de titrage associées à chacune des parties d'une courbe , écrire les relations aux équivalence

1^{ère} 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

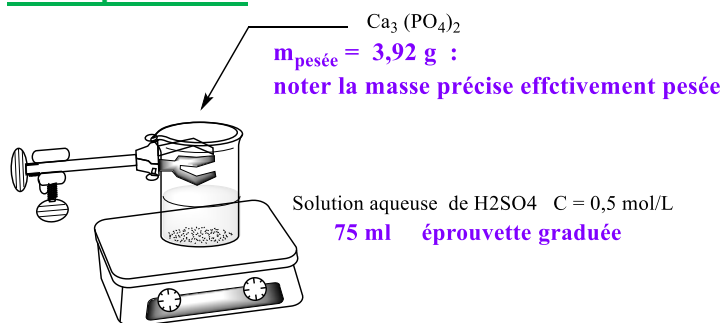
- Cette première expérience a pour objectif de revoir la **méthode de filtration sous vide sur Büchner** , le principe et la mise en œuvre d'un lavage .

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^{ère} étape : RAS

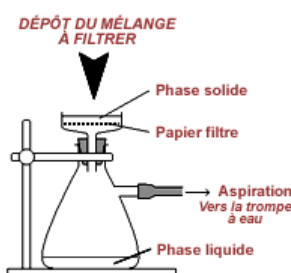


2^{ème} étape : filtration

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^{ème} 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 / bien tasser le solide avec une spatule

4^{ème} 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 °C pendant 30 minutes .

5^{ème} 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

$$rdt = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4) \text{ obtenu}}{n(\text{H}_3\text{PO}_4) \text{ que l'on obtiendrait si la réaction était totale}}$$

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

Calcul des quantités de matières introduites

H_2SO_4 $n_0 = CV = 0,5 * 0,075 = 0,0375 \text{ mol}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ $n'_0 = m / M = \text{pureté} * m_{\text{pesée}} / M$,
pour une pureté de 100% $n'_0 = 3,90 / 310,17 = 0,0125 \text{ mol}$

$n_0 / n'_0 = 3$: 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



Etat initial

n'_0

n_0

Etat final

$n'_0 - \xi$

$n_0 - 3\xi$

3ξ

2ξ

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

En conclusion le rendement peut s'exprimer selon

$$rdt = \frac{2\xi}{2\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi}{n'_0} = \frac{n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{3n'_0} \text{ ou } rdt = \frac{n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{n_0}$$

Application numérique

$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 172 \text{ g mol}^{-1}$

► masse maximale que l'on peut recueillir $m_{\text{max}} = 3 * 0,0125 * 172 = 6,45 \text{ g}$

Pour $m = 6,1 \text{ g}$, rendement = 94,6 %

► La valeur de la masse du produit solide isolé après séchage à l'étuve doit être notée et mise en évidence

Exemples de valeurs

M (solide blanc)	5,82g	10,2 g	7,6 g	7,4 g	8,3g	7,64 g	6,87 g	4,93 g	6,23g	5,71g
Rendement	90%	> 1	> 1	>1	>1	>1	>1	79 %	96 %	88%

☞ Ne pas laisser sur le CR une valeur de rendement > 100 % sans commentaire : avoir un esprit critique sur les manipulations ...

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

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1} \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ dans une tonne}) = 10204 \text{ mol}$$

$$\text{Et } rdt = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2\xi_{\max}} = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2n'_0} \quad \text{et } m(\text{minerai}) = n'_0 M$$

$$m(\text{minerai}) = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2 rdt} M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

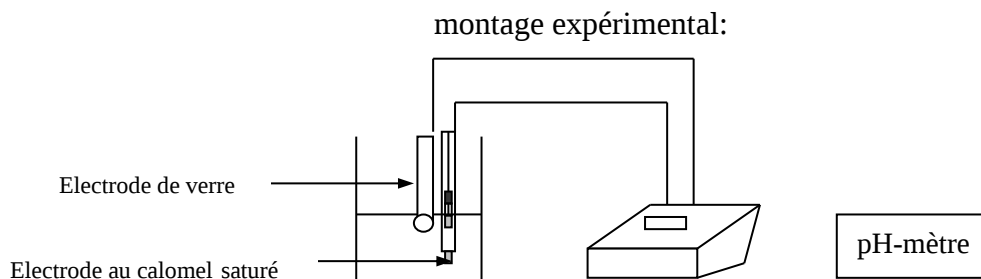
A.N. pour un rendement de 94,6 % , on obtient **$m(\text{minerai}) = 1,7 \text{ tonnes}$**

2^{ème} 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 :

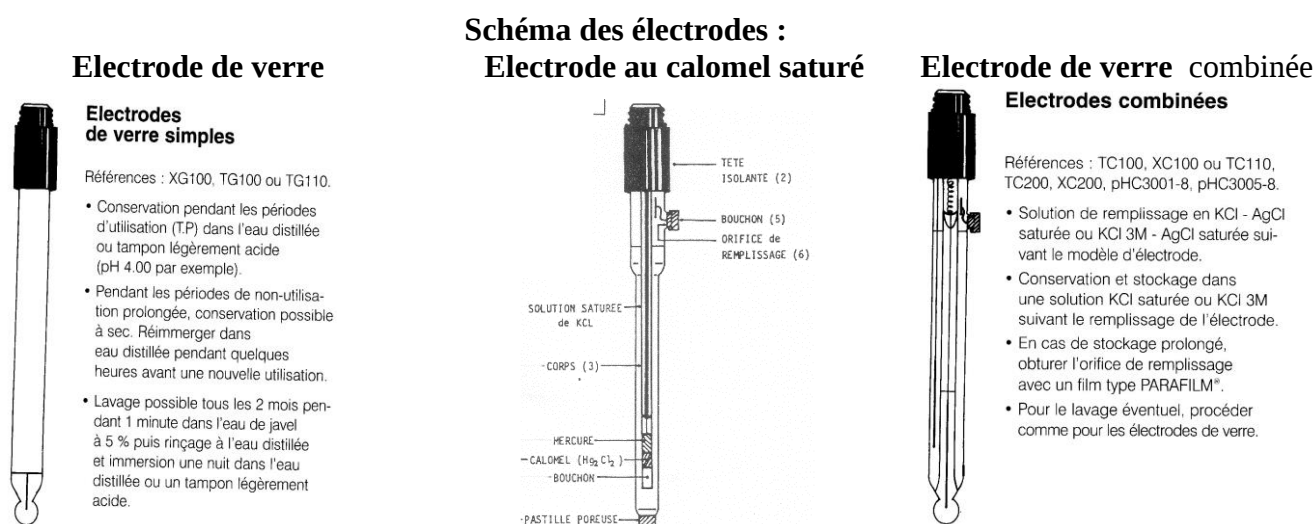
$$U_{\text{verre}} = a - b \text{ pH où } b \text{ est un paramètre dépendant de la température.}$$

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

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



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 :

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

•Dilution au 1/5^{ème} :

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 .

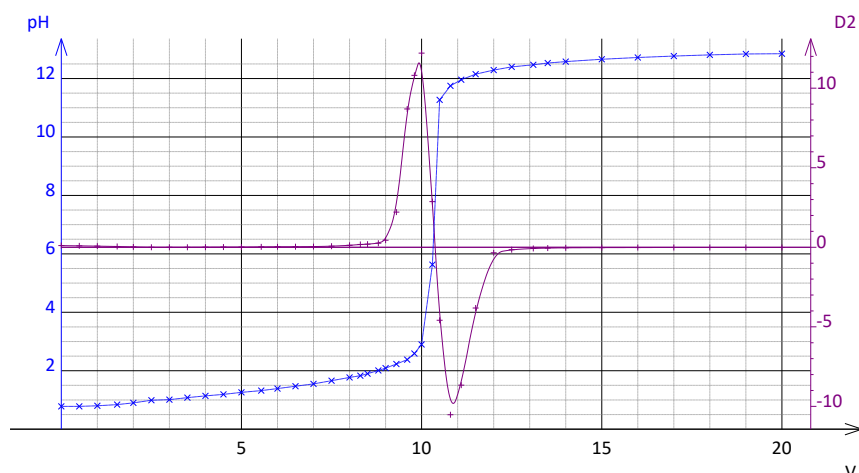
• Titrage pH -métrique de 5 mL de la solution diluée

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

Ajout d'eau distillée , le volume ajouté doit être connu si on a besoin d'exploiter les valeurs du pH .
 Si l'objectif est juste la détermination du volume équivalent , il n'est pas nécessaire de connaître ce volume
 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 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 SO_4^{2-} , autrement dit **les deux acidités ont été dosées**.

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

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

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 :

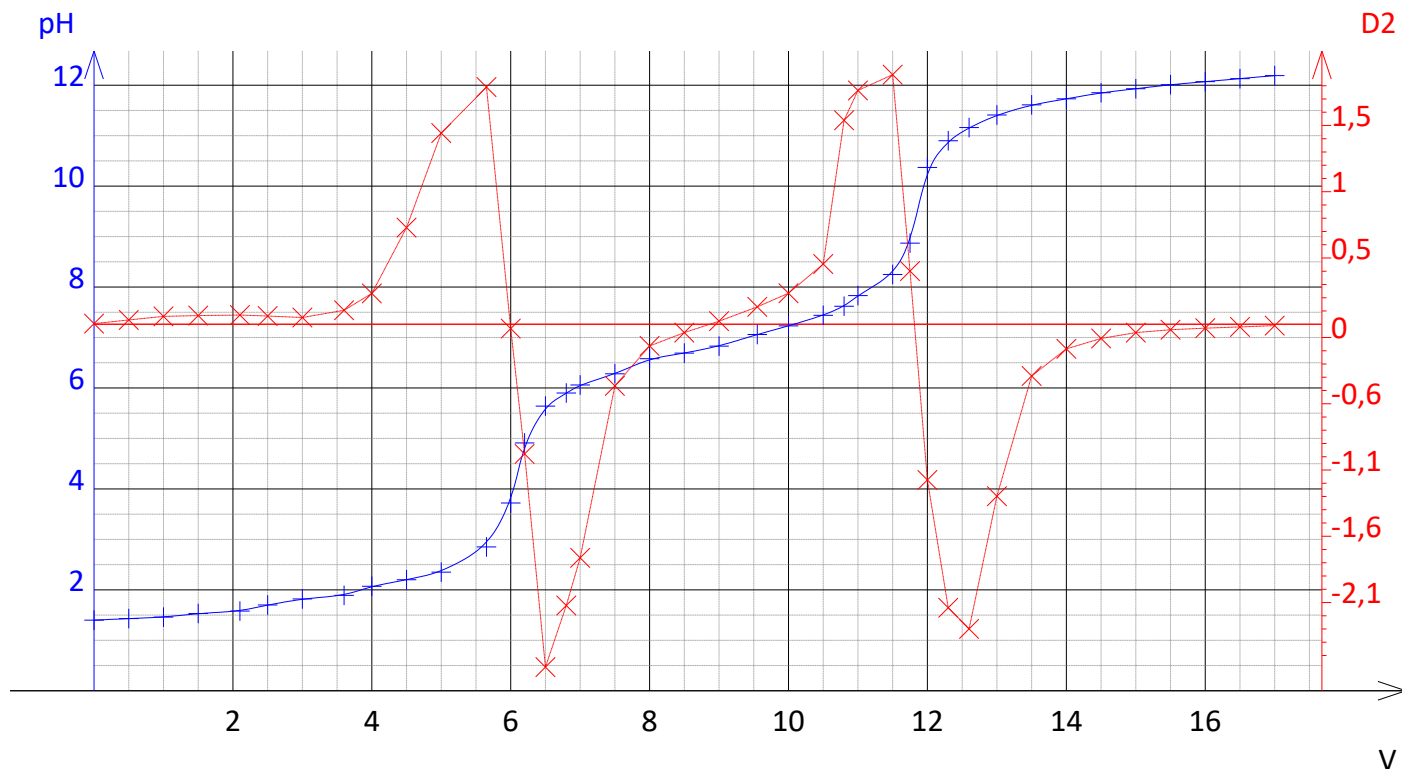
$$\text{Volume de la fiole jaugée : } 100 \text{ mL}$$

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 :

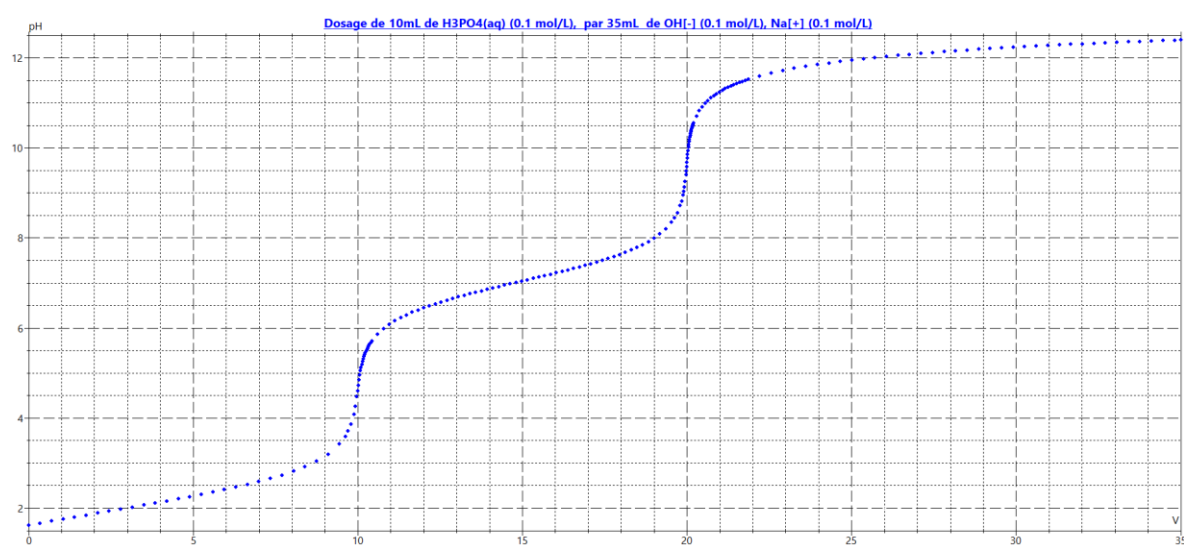
	V_e (mL)	pH
1 ^{ère} équivalence	6,0 mL	4,0
2 ^{ème} équivalence	11,8 mL	9,2

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

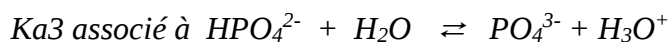
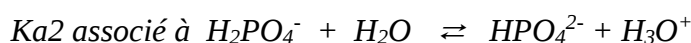
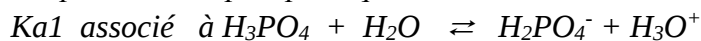
- Dosage simultané de 2 acidités
- Seulement 2 acidités ont été dosées

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 solvolysé 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

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

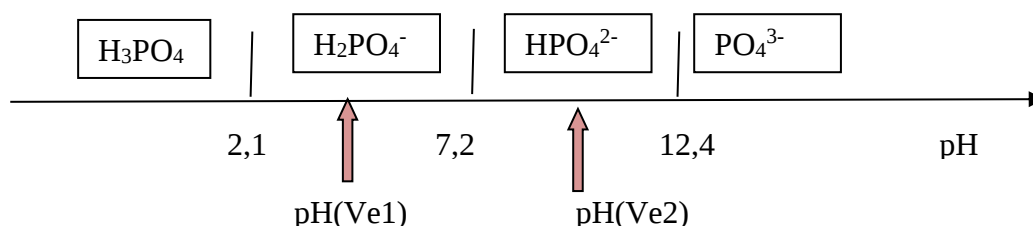
$$K^\circ = 1 / K_{a1}^\circ K_{a2}^\circ$$

$$\log K^\circ = pKa1 + pKa2$$

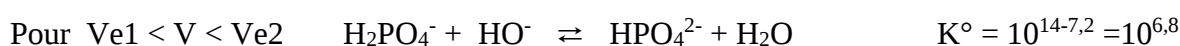
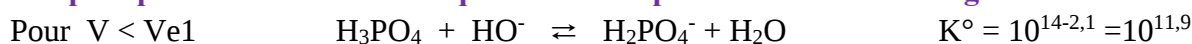
$$\Rightarrow pKa1 = 9,32 - 7,2 = 2,1$$

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

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

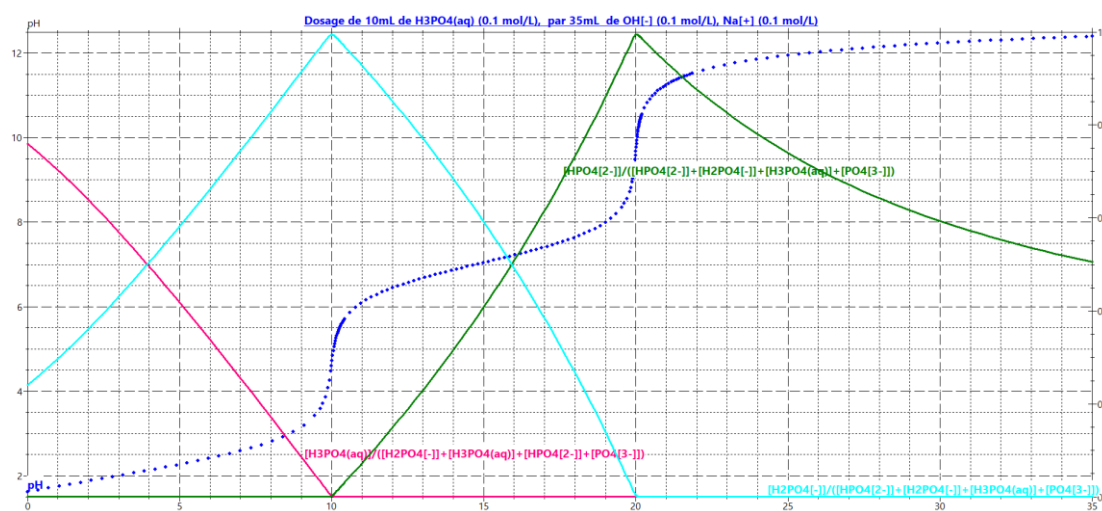
on peut dans certains cas retrouver à ce niveau les valeurs des pK_a

$$\text{On lit } \text{pH}(V_{e1}/2 = 5 \text{ mL}) = 2,3 \neq pK_{a1} = 2,1$$

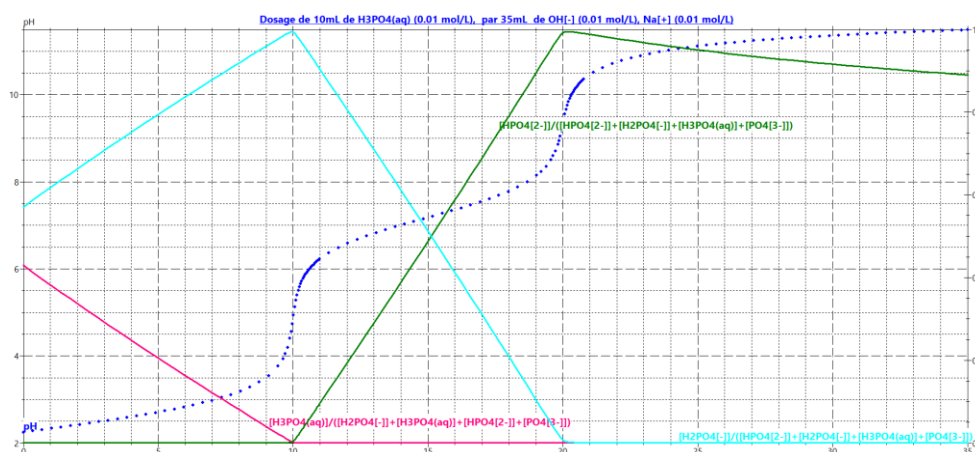
$$\text{pH}((V_{e1} + V_{e2})/2 = 15 \text{ mL}) = 7,2 = pK_{a2}$$

L'écart à la première demi équivalence s'explique par le fait que la réaction de solvolysse acide de H_3PO_4 n'est pas négligeable . et alors la relation $pK_a = \text{ph}(V_e/2)$ n'est pas vérifiée .

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



Pour $V = 0$, on a 75% de H_3PO_4 et 25% de H_2PO_4^-



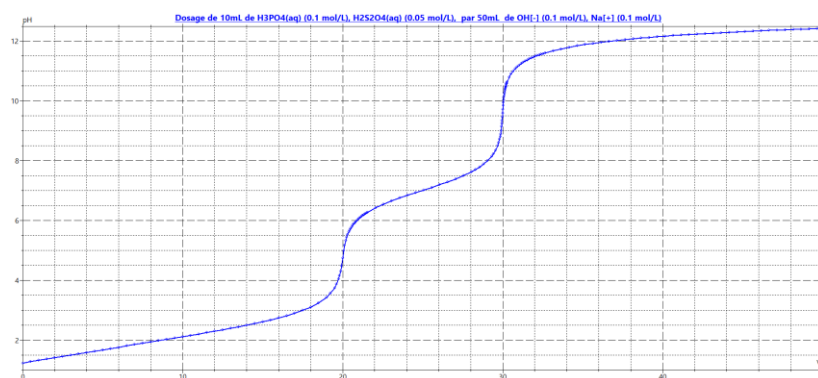
Dans ce cas, pour aucun point du dosage on peut avoir $\text{pH} = pK_{a1}$

Q8.Simulation à l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX

Echantillon : $V_0 = 10,0 \text{ mL}$, mélange H_3PO_4 $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ et H_2SO_4 $C_S = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

Agent titrant : solution aqueuse de soude $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$

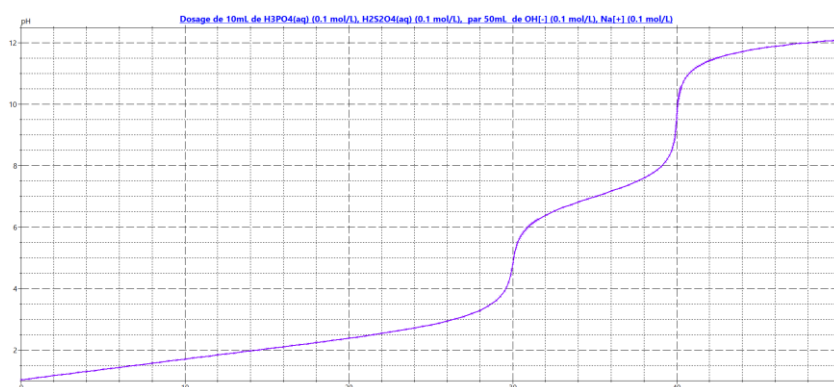
Courbe : pH (V)



Echantillon : $V_0 = 10,0 \text{ mL}$, mélange H_3PO_4 $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ et H_2SO_4 $C_S = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

Agent titrant : solution aqueuse de soude $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$

Courbe : pH (V)

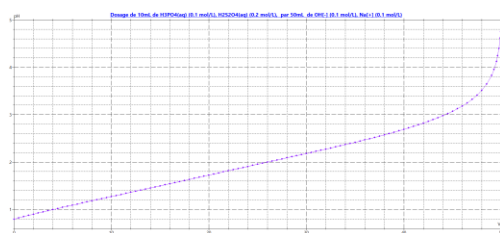


Echantillon : $V_0 = 10,0 \text{ mL}$, mélange H_3PO_4 $C_P = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ et H_2SO_4 $C_S = 0,2 \text{ molL}^{-1}$

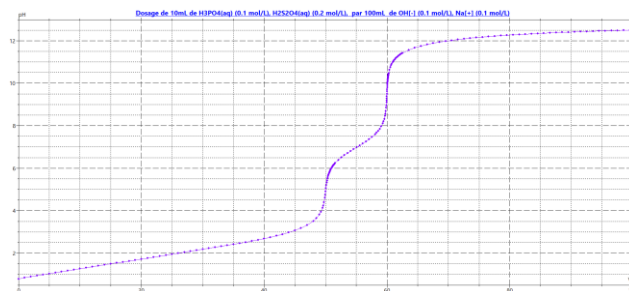
Agent titrant : solution aqueuse de soude $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$

Courbe : pH (V)

1^{er} essai : $V = 50 \text{ mL}$ pour la burette



2^{ème} essai : $V = 100 \text{ mL}$ pour la burette



Principales observations :

① Seulement 2 équivalences alors qu'à priori on dose 4 acidités (2 pour H_2SO_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 .

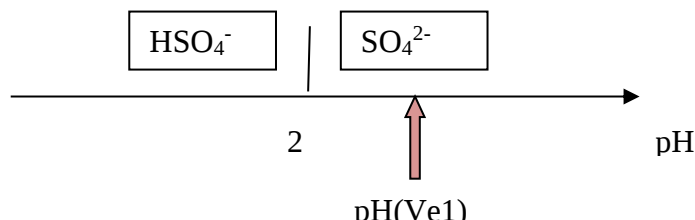
On en déduit que l'acide sulfurique doit être dosé à la première équivalence .

③ $V_{e2} - V_{e1}$ 10 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 :



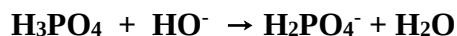
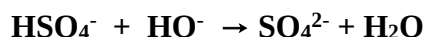
On peut synthétiser l'ensemble des résultats selon :

V	pH	Espèces	Réactions de formation
V_{e1}	≈ 5	H_2PO_4^- SO_4^{2-}	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
V_{e2}	≈ 9	HPO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

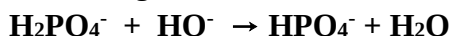
⚡*Attention à ne pas oublier les H_3O^+ issus de la première acidité forte de l'acide sulfurique .

En conclusion ,

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



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

**Relations aux équivalences**

$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 + n(\text{HSO}_4^-)_0 + n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 : \quad \boxed{C V_{e1} = (2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{H}_3\text{PO}_4}) V_0}$$

$$n(\text{HO}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0 \quad \boxed{C(V_{e2} - V_{e1}) = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_0}$$

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 : $CV_{e1} = 2 n_{H_2SO_4} + n_{H_3PO_4}$ (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 :

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

Enfinement $rdt = \frac{3 C(V_{e2} - V_{e1})}{C V_{e1} - C(V_{e2} - V_{e1}) + 3 C(V_{e2} - V_{e1})}$ $rdt = \frac{3(V_{e2} - V_{e1})}{(2V_{e2} - V_{e1})}$

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

La Valeur du rendement ainsi calculée est supérieure à celle déduite de la masse du solide .

☞ **S'interroger sur les facteurs pouvant être à l'origine de la différence entre les deux valeurs**

Par exemple on voit ici l'importance de bien récupérer la totalité du solide , de ne pas en laisser sur les parois du Büchner , voire dans le filtrat.

Q10. Le phosphogypse conduit au plâtre par déshydratation

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

Le plâtre est un sulfate de calcium hémihydraté, de formule $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ 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 $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, peu soluble, et qui précipite.

Le plâtre est fabriqué à partir du gypse par chauffage entre 150° et 170° C dans un four ou dans un autoclave selon la réaction :

$$CaSO_4 \cdot 2 H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O + 1,5 H_2O$$

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.

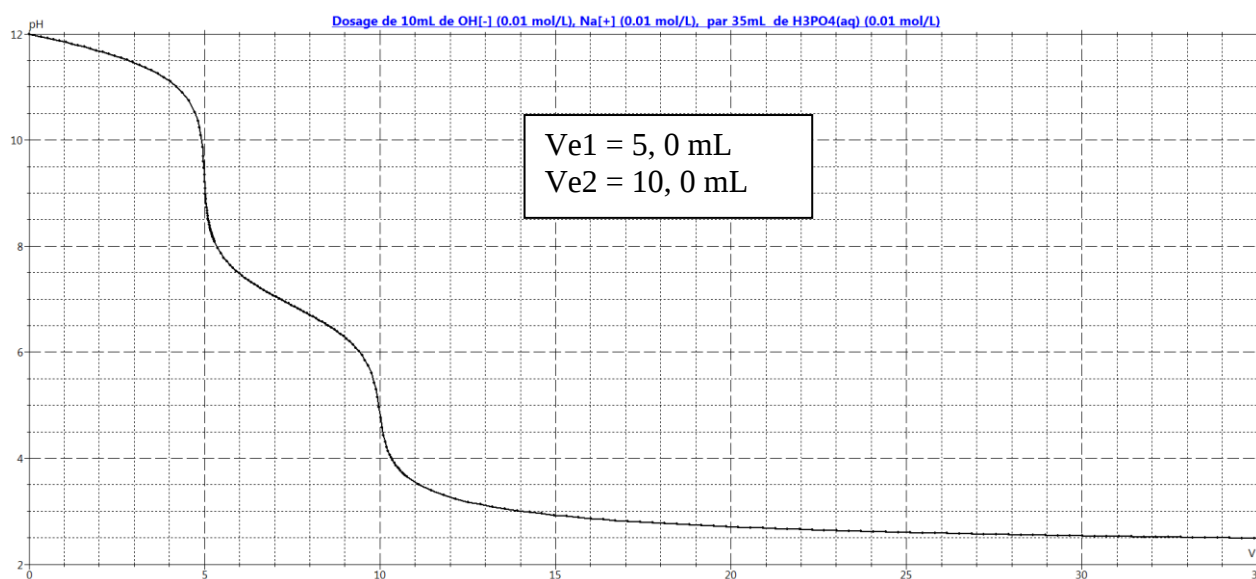
Q11. Pour aller plus loin

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

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

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

Courbe : pH (V)



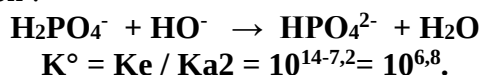
Interprétation :

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 quantitativeon regarde alors quelle est la composition du « nouveau système obtenu ».

Si l'acide H_3PO_4 est introduit en défaut , les espèces présentes en solution sont H_2PO_4^- , 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 H_2PO_4^- , HO^- , d'où une troisième réaction possible :



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

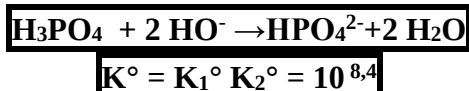
La encore , le pH à l'équivalence est un bon indicateur des phénomènes qui se produisent ...

pH (Ve1) lu sur la courbe : 9 : on se trouve dans le domaine de prédominance de HPO_4^{2-}

En conclusion , lorsqu'on introduit l'acide phosphorique en quantité inférieure à celle de HO^- , on observe simultanément



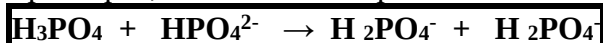
Les ions H_2PO_4^- intermédiairement formés sont aussitôt consommés ; ainsi globalement lorsqu'on introduit l'acide , la réaction qui se produit est



La relation à la première équivalence s'écrit $n_0 \rightarrow v_{e1} = 0,5 n(\text{HO}^-)_0$ soit $\text{CH}_3\text{PO}_4 V_{e1} = 0,5 C_{\text{NaOH}} V_0$

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 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

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

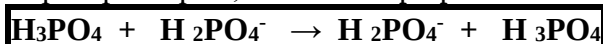
$n(\text{HPO}_4^{2-}) = n(\text{HPO}_4^{2-} \text{ formés jusqu'à la première équivalence}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ versé jusqu'à la première équivalence})$: cf stochiométrie de la première réaction de dosage.

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 H_2PO_4^-

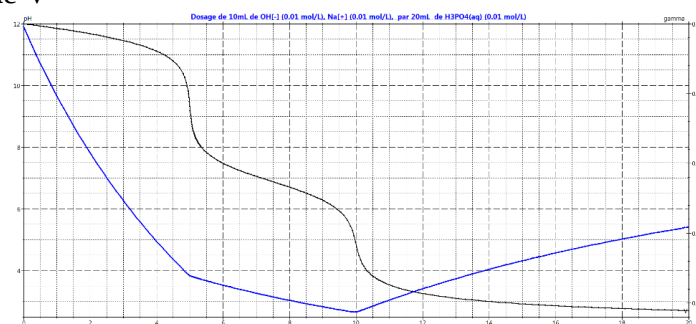
Si on continue à verser de l'acide phosphorique, la réaction prépondérante à envisager est



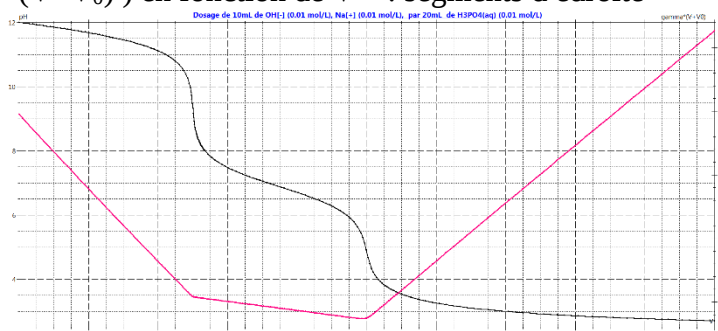
Cette réaction ne modifie pas les concentrations des espèces présentes : on doit voir le % de H_3PO_4 augmenter (puisque on en ajoute !!!), la quantité (en nombre de moles) de H_2PO_4^- reste égale à celle que l'on avait pour $V = V_{e2}$ et donc le % de H_2PO_4^- doit diminuer.

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 droite



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 $C = C_{H_3PO_4} = C_{NaOH}$

	$V = 0$	$0 < V < V_{e1}$ $H_3PO_4 + 2 HO^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2 H_2O$	$V_{e1} < V < V_{e2}$ $H_3PO_4 + HPO_4^{2-} \rightarrow 2 H_2PO_4^-$
Na^+	CV_0	CV_0	CV_0
HO^-	CV_0	$CV_0 - 2CV$	-
HPO_4^-	-	CV	$CV_{e1} - C(V - V_{e1}) = 2CV_{e1} - CV = CV_0 - CV$
$H_2PO_4^-$	-		$2C(V - V_{e1}) = 2CV - CV_0$
	$\sigma = (\lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{HO^-}^{\circ}) C$	$\sigma = \lambda_{Na^+}^{\circ} \frac{CV_0}{V_0 + V} + \lambda_{HO^-}^{\circ} \frac{CV_0 - 2CV}{V_0 + V} + \lambda_{HPO_4^-}^{\circ} \frac{CV}{V_0 + V}$ $\sigma = \frac{CV_0}{V_0 + V} (\lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{HO^-}^{\circ}) + \frac{CV}{V_0 + V} (\lambda_{HPO_4^-}^{\circ} - 2\lambda_{HO^-}^{\circ})$	$\sigma = \lambda_{Na^+}^{\circ} \frac{CV_0}{V_0 + V} + \lambda_{HPO_4^-}^{\circ} \frac{CV_0 - CV}{V_0 + V} + \lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ} \frac{2CV - CV_0}{V_0 + V}$ $\sigma = \frac{CV_0}{V_0 + V} (\lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{HPO_4^-}^{\circ} - \lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ}) + \frac{CV}{V_0 + V} (2\lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ} - \lambda_{HPO_4^-}^{\circ})$

Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$, le coefficient directeur s'exprime selon $C(2\lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ} - \lambda_{HPO_4^-}^{\circ})$

Ce coefficient est négatif si $2\lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ} < \lambda_{HPO_4^-}^{\circ}$

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

$$\lambda_{H_2PO_4^-}^{\circ} : 36 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1} \quad \lambda_{HPO_4^-}^{\circ} : 114 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

La condition est bien vérifiée.