

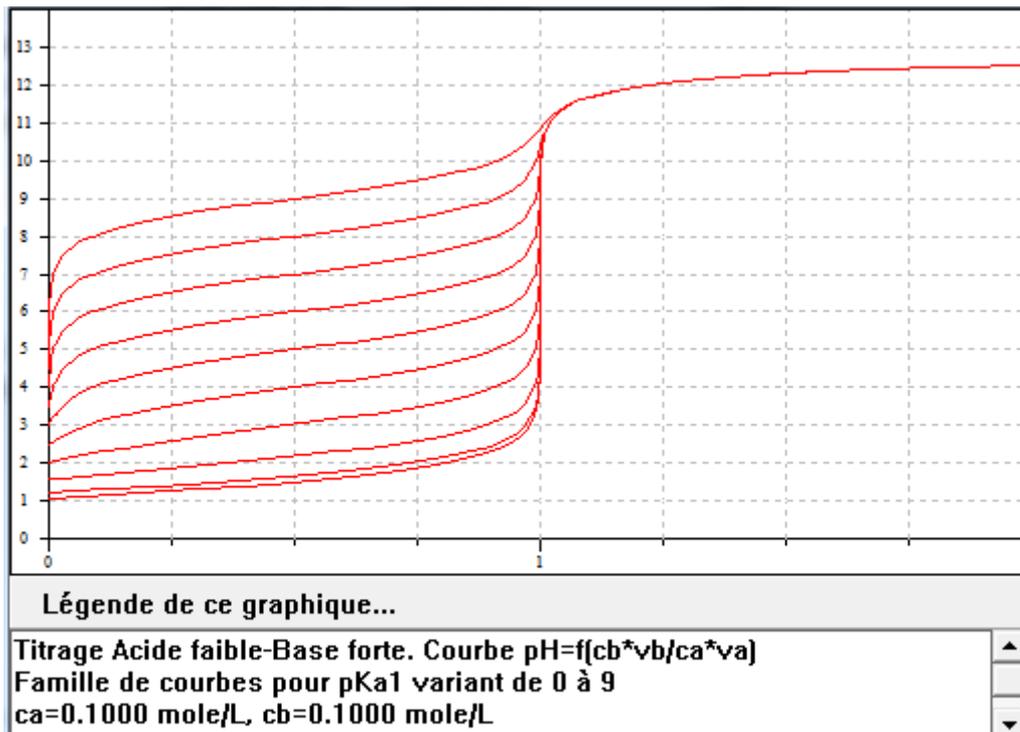
Quelques pistes de correction sur les points mal traités

A. Dosage acide phosphorique seul

- Pourquoi la courbe pHmétrique du titrage de l'acide phosphorique par la soude ne comporte-t-il que deux sauts alors que cet acide est un triacide ?

Parce que la troisième acidité est trop faible (pK_{a3} trop élevée)

Voir le document dans le cahier de texte de TS3 Tronc commun pour l'influence du pK_a sur l'allure de la courbe pHmétrique d'un monoacide



Sur la famille de courbes ci-dessus la courbe la plus élevée (saut de pH le plus petit à l'équivalence) la valeur du pK_a est 9 or pour l'acide phosphorique : $pK_{a3} = 12,4$ donc le saut est inexistant.

- Quelles sont les valeurs de pH aux points de demi-équivalence ?

A la première demi-équivalence, on observe que $pH > pK_{a1} = 2,1$.

D'ailleurs, au départ, on a déjà $pH \approx 2,1$: cela signifie que la première acidité de l'acide phosphorique est relativement forte (pK_a bas) et donc que l'acide est très dissocié (mais pas totalement comme l'acide chlorhydrique par ex). Cela se voit d'ailleurs sur la courbe puisque, sur la première partie de la courbe, il n'y a pas de changement de concavité et donc de point d'inflexion à la $\frac{1}{2}$ équivalence.

Par contre pour la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence, on a bien $pH = pK_{a2} = 7,2$

- Quelles sont les valeurs de pH aux points d'équivalence ?

A la première équivalence, on a une solution de dihydrogénophosphate de sodium (Na^+ , $H_2PO_4^-$).

L'ion dihydrogénophosphate est un amphotère donc $pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) \approx 4,7$ (l'ion sodium est spectateur)

A la deuxième équivalence, on a une solution d'hydrogénophosphate de sodium ($2Na^+$, HPO_4^{2-}). L'ion hydrogénophosphate est un amphotère donc $pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) \approx 9,8$ (l'ion sodium est spectateur)

B. Dosage acide phosphorique dans Coca Cola

1. Pourquoi $V'_{E2} \neq 2 V'_{E1}$? Et même $V'_{E2} > 2 V'_{E1}$?

Bien que le Coca Cola ait été dégazé, il reste du CO_2 dissous. Or CO_2 dissous (TP Evian !) appartient au couple $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ $pK_1 = 6,3$ de pK_a comparable à $pK_{a2} = 7,2$ de l'acide phosphorique. La présence de CO_2 dissous n'affecte donc pas le dosage de la première acidité de l'acide phosphorique. Par contre, lors du titrage de la deuxième acidité, la soude versée réagira à la fois avec le dihydrogénophosphate (qui résulte du titrage de la première acidité de l'acide phosphorique) et avec CO_2 dissous. D'où $V'_{E2} > 2 V'_{E1}$

A vrai dire, une deuxième raison permet d'expliquer le fait que $V'_{E2} > 2 V'_{E1}$: le Coca Cola ne comporte pas que de l'acide phosphorique et mais un mélange d'acide phosphorique et de dihydrogénophosphate. Mais il est difficile de vérifier cette hypothèse car il est quasiment impossible de trouver la composition exacte (voir sur Internet) du Coca Cola.

C. Dosage acide phosphorique dans Coca Cola en présence d'ion Ca (II)

Il faut remarquer que l'on observe l'apparition d'un précipité pour un pH autour de 5-6 ; à partir de l'apparition du précipité, la courbe pHmétrique ressemble beaucoup à celle de l'acide chlorhydrique, ce qui signifie que l'acide phosphorique se comporte comme un triacide totalement dissocié (« fort »)

1. La formule du précipité, l'équation de sa formation, les conditions de son apparition ?



La formation de ce précipité correspond à l'équation : $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de constante d'équilibre $K = 1/K_s = 10^{26}$

Il y aura formation d'un précipité dès que $Q_r \text{ initial} = 1/[\text{Ca}^{2+}]_i^3[\text{PO}_4^{3-}]_i^2 > K = 10^{26}$

2. L'expression de la concentration en ion phosphate en fonction du pH lors du dosage ?

Quelque soit le pH, l'acide phosphorique existe sous les différentes formes correspondant aux trois pK_a et suivant le pH, l'une ou l'autre forme est prépondérante. On a donc la relation :

$$C_a = [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{PO}_4^{3-}]\left(1 + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}]}\right)$$

Il suffit ensuite d'exprimer chaque rapport en faisant intervenir les définitions des différents pK_a de l'acide phosphorique pour arriver à l'expression proposée par l'énoncé :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} C_a}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3}} \quad \text{avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

3. Concentration d'ions phosphate au départ du titrage

au départ $C_a \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} \approx 2,5$

$$\Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} C_a}{1 + \frac{K_{a1}}{h}} \quad (\text{autres termes négligeables}) \approx 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans la solution, on met $m = 0,55 \text{ g}$ de Ca Cl_2 donc $[\text{Ca}^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$Q_r \text{ initial} = 1/[\text{Ca}^{2+}]_i^3[\text{PO}_4^{3-}]_i^2 = 10^{37} > K = 10^{26}$

donc pas de précipité

4. Concentration d'ions phosphate pour $\text{pH} = 5-6$

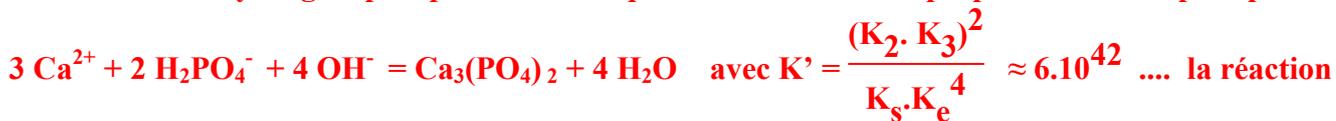
Pour $\text{pH} = 6$, l'acide phosphorique est essentiellement sous forme d'ions dihydrogénophosphate (voir question sur domaine de prédominance)

$$\text{pour ce pH, } [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} C_a}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2}} \approx 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

En admettant que $[Ca^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (donc en négligeant la dilution)
 On alors $Q_r = 1/[Ca^{2+}]_i^3 [PO_4^{3-}]_i^2 = 10^{23} < K = 10^{26}$ le précipité est apparu !

5. Réaction prépondérante lorsque le précipité apparaît ?

La réaction prépondérante doit faire apparaître les espèces qui prédominent lorsque le précipité apparaît. Or nous avons vu (question précédente) que l'acide phosphorique est essentiellement sous forme d'ions dihydrogénophosphate d'où l'équation de la réaction prépondérante de précipitation :



est donc totale et tout se passe comme si on dosait un acide fort.

Rem 1 : L'expression de K' est obtenue :

- En écrivant la définition de K' (attention le solvant et le précipité n'interviennent pas)
- En faisant apparaître à partir de cette expression, les expressions des constantes connues à savoir celle de K_s , de K_e et K_{a2} et K_{a3} de l'acide phosphorique

Rem2 : On remarque très nettement sur la courbe de dosage, le point anguleux qui correspond à l'apparition du précipité pour un pH autour de 5,2, puis la neutralisation comme s'il s'agissait d'un acide fort.

Courbe Coca + CaCl₂

(en prenant 50 mL d'acide phosphorique 0,005 mol/L et Ca²⁺ à 0,1 mol/L par soude 0,025 mol/L)

