

COMMENT DOSER L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UNE BOISSON CONNUE ?**But de la manipulation**

Les eaux comportent généralement des ions phosphate qui engendrent le phénomène d'*eutrophisation* et donc une pollution spécifique. Voir : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/08_pollution.htm
 Pollution de l'eau en général : http://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution_de_l%27eau

Ces ions phosphates peuvent réagir en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue, après réduction par l'acide ascorbique. On peut alors réaliser un dosage par spectrophotométrie dans le visible à la longueur d'onde de 720 nm. Le protocole est absolument identique à celui étudié lors du dosage des ions fer (TP n°2 : échelle de teinte, étude par spectrophotométrie, etc.)

Les ions phosphate peuvent également réagir avec les ions Ag(I) pour donner un précipité jaunâtre ou avec les ions Ca(II), ce qui peut donner différents protocoles de dosage.

On se propose ici non pas de doser les ions phosphate mais l'acide phosphorique dans le Coca Cola pour étudier notamment les caractéristiques d'un triacide et de ses bases conjuguées. Il est indiqué sur l'étiquette de la bouteille sous le code E 338. On opérera en deux temps :

- on fera dégazer un certain volume de Coca (une quinzaine de minutes) : cette partie est faite préalablement par les techniciens de laboratoire pour gagner du temps mais le protocole est cependant rappelé ci-dessous
- puis la solution de Coca Cola dégazé sera dosée par la soude.

1- Dégazage du Coca Cola

Manipulation : Prendre environ 200 mL de Coca Cola que l'on dégaze pour 2 ou 3 groupes de TP :

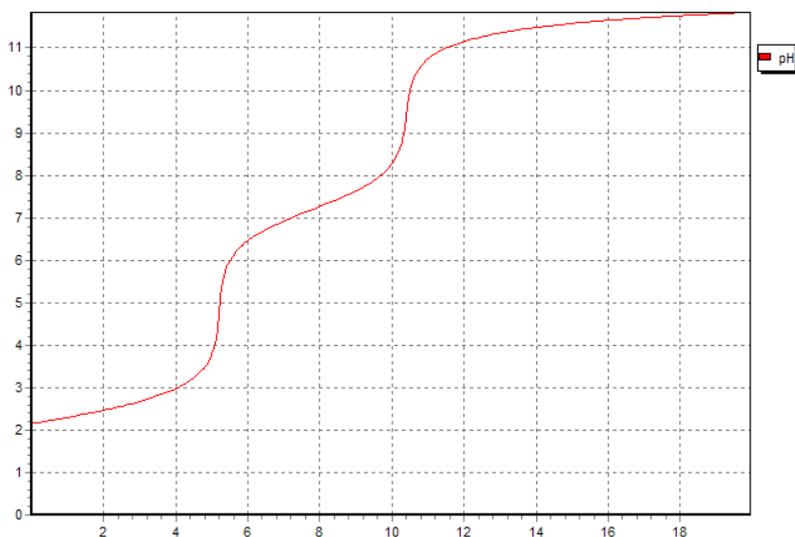
- soit dans un ballon sur lequel on aura placé un réfrigérant à boules. On chauffe doucement à reflux pendant une vingtaine de minutes avec quelques grains de pierre ponce.
- soit dans un grand bécher où l'on place un agitateur magnétique.
- soit en utilisant la trompe à eau.

QUESTIONS

1° a) Quelle est la nature des bulles dans les boissons gazeuses ?

b) Ces bulles font intervenir des couples acido-basiques : écrire les couples acido-basiques correspondants.

2° Pourquoi faut-il chercher à éliminer ce gaz pour le dosage de l'acide phosphorique contenu dans le Coca Cola ?

2- Acide phosphorique

L'acide phosphorique est un triacide qui a pour pK : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$ et $pK_{a3} = 12,4$.

Courbe expérimentale de titrage pH-métrique par la soude ($c_b = 2,5 \times 10^{-2}$ mol/L) pour une prise d'essai de 10,0 mL.

On observe deux sauts de pH pour $V_{E1} = 5,2$ mL et $V_{E2} = 10,4$ mL.

A priori, on devrait en observer 3 correspondants aux neutralisations successives des trois acidités de l'acide phosphorique mais la troisième est trop faible et n'est pas décelable.

QUESTIONS

1° a) Écrire les demi-équations acido-basiques des couples considérés
Donner le nom des bases conjuguées successives de l'acide phosphorique.

b) Donner les domaines de prédominance des différentes entités en fonction du pH. En déduire les espèces qui sont dosés à chaque point d'équivalence et la composition du mélange à chaque point d'équivalence

2° a) Écrire les équations des réactions de l'acide phosphorique avec la soude.

b) Interpréter le fait qu'il n'y ait que deux sauts de pH au lieu de trois attendus .

c) Déterminer la concentration c_a de l'acide phosphorique dosé en précisant la formule de calcul de cette concentration.

d) Déterminer sur la courbe les pH aux points remarquables :

V_b	$\frac{V_{E1}}{2}$	V_{E1}	$\frac{V_{E1} + V_{E2}}{2}$	V_{E2}
pH				

e) les pH mesurés correspondant à la première $\frac{1}{2}$ équivalence et à la $\frac{1}{2}$ deuxième correspondent-ils à ceux attendus.
Interpréter

3- Dosage de l'acide phosphorique du Coca Cola

Manipulation

- Verser $v_a = 50,0$ mL (mesurés avec une fiole jaugée) de Coca Cola dégazé dans un bécher de 100 mL
- Placer la solution de soude de concentration $c_b = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la burette.
- Prendre le pH initial de la solution de Coca Cola.
- Verser la soude (mL par mL ou 0,5 mL par 0,5 mL en cas de forte variation) dans de Coca Cola en relevant les valeurs de pH et v_b versé à chaque variation d'au moins 0,2 unité pH.

(Attention : équivalences vers 8 - 12 mL puis vers 22 - 30 mL).

Tracer la courbe $\text{pH} = f(v_b)$ en même temps que vous effectuez le dosage (sur calculette et papier millimétré page 5)

Montrer la courbe au professeur

- Arrêter la manipulation après avoir versé $v_b = 35$ mL de soude
- Repérer les points à l'équivalence. Soient V'_{E1} et V'_{E2} les deux volumes à l'équivalence.

Montrer les déterminations de V'_{E1} et V'_{E2} au professeur.

4- Dosage de l'acide phosphorique du Coca Cola en présence d'ions Ca(II)

Manipulation

- Refaire exactement la même manipulation que dans 3. mais , avant de commencer à verser la soude, verser $m = 0,55$ g de CaCl_2 dans le bécher
- Prêter une attention particulière entre 7-8 et 13-14 mL et essayer de repérer l'apparition du précipité
- ... s'arrêter après avoir versé 45 mL de soude

QUESTIONS

1° a) Quelles différences observe-t-on entre la courbe de titrage de l'acide phosphorique et celle du Coca Cola ?

b) Déduire de V'_{E1} la concentration C_a de l'acide phosphorique dans le Coca Cola en mol.L^{-1} .

c) Vérifier que la teneur autorisée par la législation (0,6 g/L) n'est pas dépassée.

2° a) Vérifier que l'exploitation du deuxième point d'équivalence conduit à une concentration plus grande que celle calculée précédemment.

b) Montrer que l'on pourrait interpréter cette différence par les 2 hypothèses suivantes :

- il restait du dioxyde de carbone dans la solution ;
- l'acidifiant utilisé dans la boisson n'est pas l'acide phosphorique, mais un mélange d'acide phosphorique et de dihydrogénophosphate de sodium.

Terminale S – Spécialité CHIMIE

c) Pour vérifier ces hypothèses, on effectue une simulation du titrage avec le logiciel « Simulwin ».

Configurer le logiciel comme indiqué ci-contre :

- effectuer un « glisser » à partir de la liste des espèces pour les placer dans les rubriques « burette » ou « bécher ».
- indiquer la valeur de la concentration trouvée à la question 1° b) pour H_3PO_4 .
- choisir des concentrations pour $H_2PO_4^-$ et $CO_2 + H_2O$ comprises entre 5×10^{-4} et 2×10^{-4} mol/L.
- ajuster par tâtonnement ces deux valeurs jusqu'à ce que la courbe simulée soit voisine de la courbe expérimentale.
- Noter les concentrations choisies pour effectuer une simulation « ressemblante » à la courbe expérimentale.

Volume total

Burette	Conc. (mol/L)	Vol.(mL)
OH ⁻	0,025	40

Permutation des contenus du becher et de la burette

Becher	Conc. (mol/L)	Vol.(mL)
H ₃ PO ₄		NA
H ₂ PO ₄ ⁻		NA
CO ₂ , H ₂ O		NA

Volume total 50 mL Dilution

Les hypothèses et le raisonnement effectués à la question précédente sont-ils confirmés par la simulation ?

3° Interprétation de la courbe pHmétrique en présence d'ion Ca(II)

Pour les réponses à ces questions, joindre une feuille à joindre au compte rendu

a) Lors du dosage, il se forme un précipité de phosphate de calcium. Ecrire l'équation de cette précipitation à partir des deux ions constitutifs du composé et préciser la valeur de la constante associée à l'équilibre correspondant

b) Soit C_a , la concentration de l'acide phosphorique, montrer que, quel que soit le pH, la concentration en ions

phosphate peut s'écrire : $[PO_4^{3-}] = \frac{\frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3} C_a}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{h^3}}$ avec $h = [H_3O^+]$

c) En déduire la concentration d'ions phosphate au début du dosage et montrer qu'il n'y a pas de précipité

d) Interpréter qu'au cours du dosage, le précipité apparaisse.

d) Lorsque le précipité apparaît (*préciser le pH correspondant*), l'acide phosphorique est essentiellement sous quelle forme (*utiliser les domaines de prédominance*)

d bis) Montrer que pour pH = 6, le précipité est apparu

e) A partir de l'apparition du précipité, l'équation du dosage est : $3 Ca^{2+} + 2 H_2PO_4^- + 4 OH^- = Ca_3(PO_4)_2 + 4 H_2O$
Calculer la constante K associée à cette équation à partir des données ci-dessous. La réaction est-elle totale ?

Données :

acide phosphorique : H_3PO_4 ; ion dihydrogénophosphate : $H_2PO_4^-$; ion hydrogénophosphate : HPO_4^{2-}

$CO_2 + H_2O / HCO_3^-$ $pK'_{a1} = 6,4$;

HCO_3^- / CO_3^{2-} $pK'_{a2} = 10,3$.

$Ca_3(PO_4)_2$ $K_s = 10^{-26}$

$CaCl_2$ $M = 110,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Nom :

