

TP SA2 – pHmétrie

Objectif : Faire des dosages de di et triacide, utiliser **Regressi**.

Matériel :

- pHmètre ; électrodes (**attention à l'électrode de verre**)
- Matériel de dosage : agitateur magnétique et burette graduée
- 4 béchers ; propipette ; pipette jaugée de 25 mL
- Solutions :

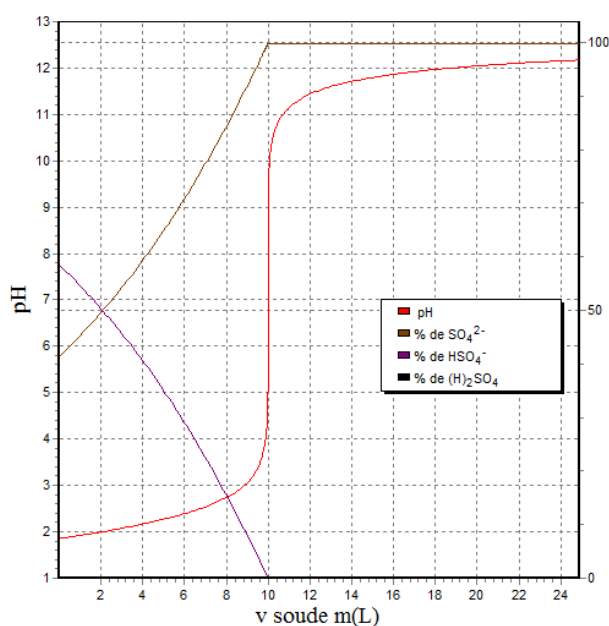
acide sulfurique (H_2SO_4) :	$C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	première acidité forte et $pK_a(H_2SO_4^-/SO_4^{2-}) \simeq 2$
hydroxyde de sodium :	$C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_b = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	
Coca décarbonaté		
Tampons 4 et 7		
- BBT : bleu de bromothymol (virage : $6 < pH < 7,6$ couleur jaune/bleu).

■ Correction

I Dosage de H_2SO_4 par la soude

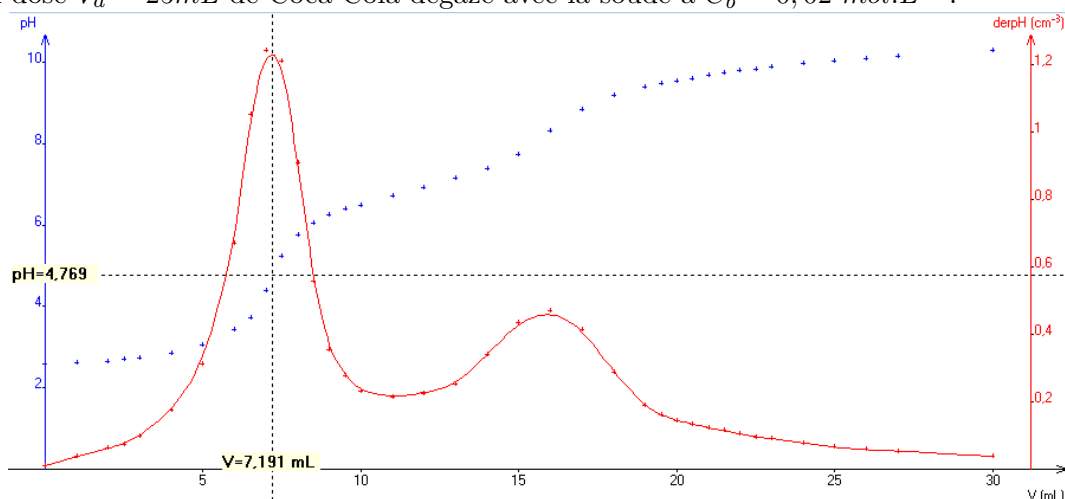
- 1) $v_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$
- 2) Ion sulfate car le pH est dans son domaine de prédominance.
- 3) Un seul saut de pH car les deux acidités de l'acide sulfurique sont de force voisine. il n'existe pas de pH où l'espèce soufrée très majoritaire serait l'ion hydrogènesulfate seul (ce qui correspondrait à la première équivalence)
- 4)

$$\begin{cases} H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O \\ HSO_4^- + HO^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2O \end{cases}$$
- 5) $2.n(H_2SO_4)_{\text{initial}} = n(NaOH)_{\text{éq}}$
 $\Leftrightarrow 2.C'V_a = C_2v_{\text{éq}} \Leftrightarrow C' = \frac{C_2v_{\text{éq}}}{2V_a}$
 (ne pas oublier le facteur 2 car on dose deux fois plus de protons qu'il y a d'acide)



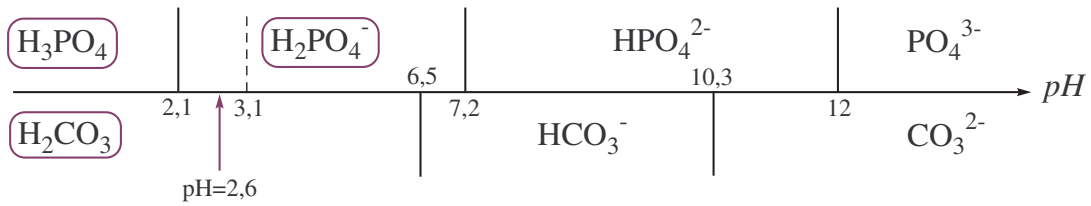
II Dosage du Coca Cola décarbonaté

On dose $V_a = 25 \text{ mL}$ de Coca Cola dégazé avec la soude à $C_b = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.



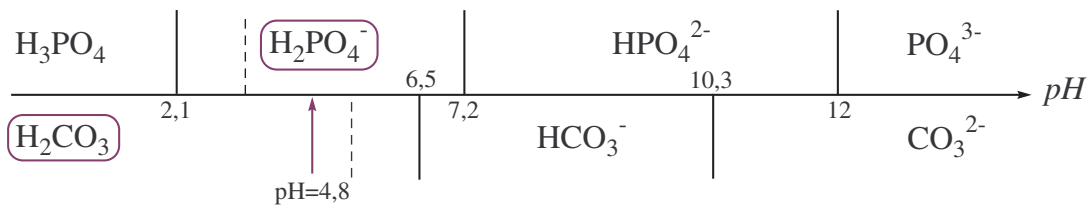
On mesure : $v_{\text{éq1}} \simeq 7,2 \text{ mL}$ pour $pH_{\text{éq1}} \simeq 4,8$ et $v_{\text{éq2}} \simeq 16,0 \text{ mL}$ pour $pH_{\text{éq2}} \simeq 8,4$

1) $pH(v = 0) \simeq 2,6$



2) On remarque que l'acide phosphorique avec $pK_{a1} = 2,1$ a une première acidité presque forte dans le coca cola à $pH = 2,6$: H_3PO_4 est dissocié à près de 80% en $H_2PO_4^-$ et H_3O^+ .

3) Puisqu'au premier volume équivalent de soude $v_{\text{éq1}}$, $pH_{\text{éq1}} \simeq 4,8$:



Seule la première acidité de l'acide phosphorique a été dosée ($n(H_3PO_4)_0$).

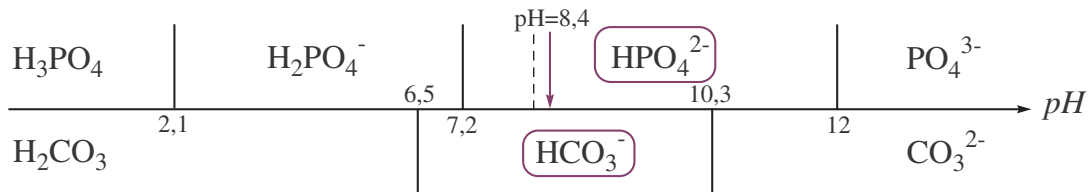
L'acide carbonique qui pouvait rester suite à une décarbonation imparfaite ($n(H_2CO_2)_{\text{rés}}$) n'a pas encore été attaqué par la soude.

	H_3PO_4	+	HO^-	\longrightarrow	$H_2PO_4^-$	+	H_2O
t_0	$n(H_3PO_4)_0$		$C_b \cdot v_{\text{éq1}}$		-		solvant
$t_{\text{éq1}}$	ϵ		ϵ		$n(H_3PO_4)_0$		solvant

$$n(NaOH)_{\text{éq1}} = C_b \cdot v_{\text{éq1}} = n(H_3PO_4)_0 \Leftrightarrow C_b \cdot v_{\text{éq1}} = C_{H_3PO_4} \cdot V_a \Leftrightarrow C_{H_3PO_4} = \frac{C_b \cdot v_{\text{éq1}}}{V_a} \quad \textcircled{1}$$

On ne peut pas mesurer de pK_a à la demi-équivalence car initialement l'acide est trop dissocié : comme $pH(v = 0) > pK_{a1}$ on a d'après le pH déjà dépassée la zone où les espèces sont en concentrations identiques.

4) Puisqu'au second volume équivalent de soude $v_{\text{éq2}}$, $pH_{\text{éq2}} \simeq 8,4$:



Nous remarquons qu'il y a dosage simultané de l'acide carbonique résiduel et de la seconde acidité de l'acide phosphorique.

S'il reste du CO_2 dans le Coca Cola (sous la forme CO_2, H_2O , de formule brute H_2CO_3), on a $v_{\text{éq2}} > 2v_{\text{éq1}}$.

En effet, la quantité de soude versée à la seconde équivalence est telle que :

	$H_2PO_4^-$	+	HO^-	\rightarrow	HPO_4^{2-}	+	H_2O
$t_{\text{éq1}}$	$n(H_3PO_4)_0$		$C_b \cdot (v_{\text{éq2}} - v_{\text{éq1}})$		-		solvant
$t_{\text{éq2}}$	ϵ		ϵ'		$n(H_3PO_4)_0$		solvant

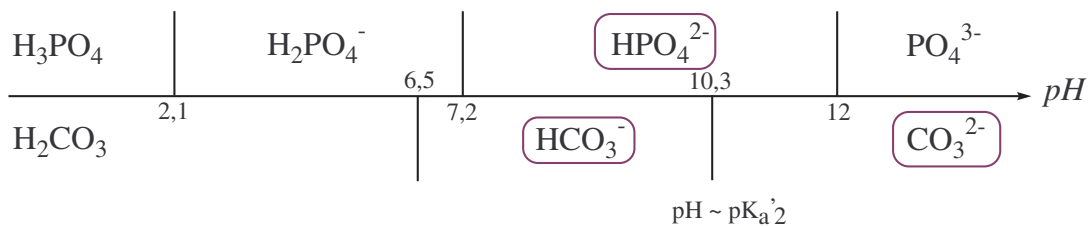
	H_2CO_3	+	HO^-	\rightarrow	HCO_3^-	+	H_2O
$t_{\text{éq1}}$	$n(H_2CO_3)_{\text{rés}}$		$C_b \cdot (v_{\text{éq2}} - v_{\text{éq1}})$		-		solvant
$t_{\text{éq2}}$	ϵ''		ϵ'		$n(H_2CO_3)_{\text{rés}}$		solvant

$$n(NaOH)_{\text{éq2}} = C_b \cdot v_{\text{éq2}} = 2 \cdot n(H_3PO_4)_0 + n(H_2CO_3)_{\text{rés}}$$

$$\Leftrightarrow C_b \cdot v_{\text{éq2}} = 2 \cdot C_{H_3PO_4} \cdot V_a + C_{H_2CO_3, \text{rés}} \cdot V_a = 2 \cdot C_b \cdot v_{\text{éq1}} + C_{H_2CO_3, \text{rés}} \cdot V_a$$

$$\Leftrightarrow C_{H_2CO_3, \text{rés}} = \frac{C_b \cdot (v_{\text{éq2}} - 2v_{\text{éq1}})}{V_a} \quad \textcircled{2}$$

5)



À la fin du dosage, $pH \geq pK_{a2}'$: l'acide carbonique a eu sa seconde acidité quasiment ou totalement dosée, mais sans saut visible de pH . La troisième acidité de l'acide phosphorique avec un $pK_{a3} = 12$ est trop faible pour être dosée par la soude à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. HPO_4^{2-} n'est que très peu dissocié.

Il y a alors un excès de soude : $HCO_3^- + HO^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$

6) Calcul de la concentration en acide phosphorique :

Le volume $v_{\text{éq1}} = 7,2 \text{ mL}$ correspond au dosage de la première acidité de l'acide phosphorique

donc, d'après ① : $C_{H_3PO_4} = \frac{C_b \cdot v_{\text{éq1}}}{V_a} \simeq 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme $M(E338) = M(H_3PO_4) = 3 \times 1 + 1 \times 31 + 4 \times 16 = 98 \text{ g.mol}^{-1}$, on a

$$c_{E338} = C_{H_3PO_4} \cdot M(H_3PO_4) \simeq 570 \text{ mg.L}^{-1}$$

Rq1 : ② permet également d'écrire : $C_{H_2CO_3, \text{rés}} = \frac{C_b \cdot (v_{\text{éq2}} - 2v_{\text{éq1}})}{V_a} \simeq 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Rq2 : Modélisation avec Simulwin :

