



Durée 1h - L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'épreuve se compose de 2 exercices totalement indépendants.

Exercice 1 Acide formique

L'acide formique (ou acide méthanoïque) de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_A égal à 3,8. Dans la nature, on le trouve dans les glandes de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des urticacées (orties). Son nom trivial formique vient du mot latin formica qui signifie fourmi, car il fut isolé pour la première fois par distillation de fourmis.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$.
3. Quelle est la valeur du pH de la solution ?

Exercice 2 Le gypse

Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté que l'on trouve facilement à l'état naturel. Il est également obtenu comme sous-produit de plusieurs chaînes industrielles. L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse lors de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 en traitant des phosphates naturels comme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par de l'acide sulfurique H_2SO_4 selon une réaction de bilan :



Données à 298 K :

- Masses molaires atomiques (g/mol) : $M(\text{H})=1$, $M(\text{O})=16$, $M(\text{P})=31$, $M(\text{S})=32$, $M(\text{Ca})=40$
- Constantes d'acidité de l'acide
 - $\text{pK}_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \text{pK}_{A1}$
 - $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = \text{pK}_{A2}$
 - $\text{pK}_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = \text{pK}_{A3}$
- L'acide sulfurique sera considéré comme un diacide fort.
- Produit ionique de l'eau $\text{pK}_E = 14$

Préliminaires

1. Définir un acide fort puis un acide faible. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acidobasiques de l'acide phosphorique.

On dose 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,100 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L. On suit le dosage par pH-métrie et V_b désigne le volume de soude versé.

2. Réaliser un schéma légendé du montage. Préciser en particulier les pièces de verrerie utilisées et leur contenu.
3. Indiquer l'allure de la courbe de dosage $\text{pH} = f(V_b)$ et calculer la valeur de V_b à l'équivalence.



On dose 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L. V_b désigne le volume de soude versé. On donne en figure 1 la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et les courbes de distribution (pourcentage) des espèces acidobasiques faibles H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} en fonction de V_b .

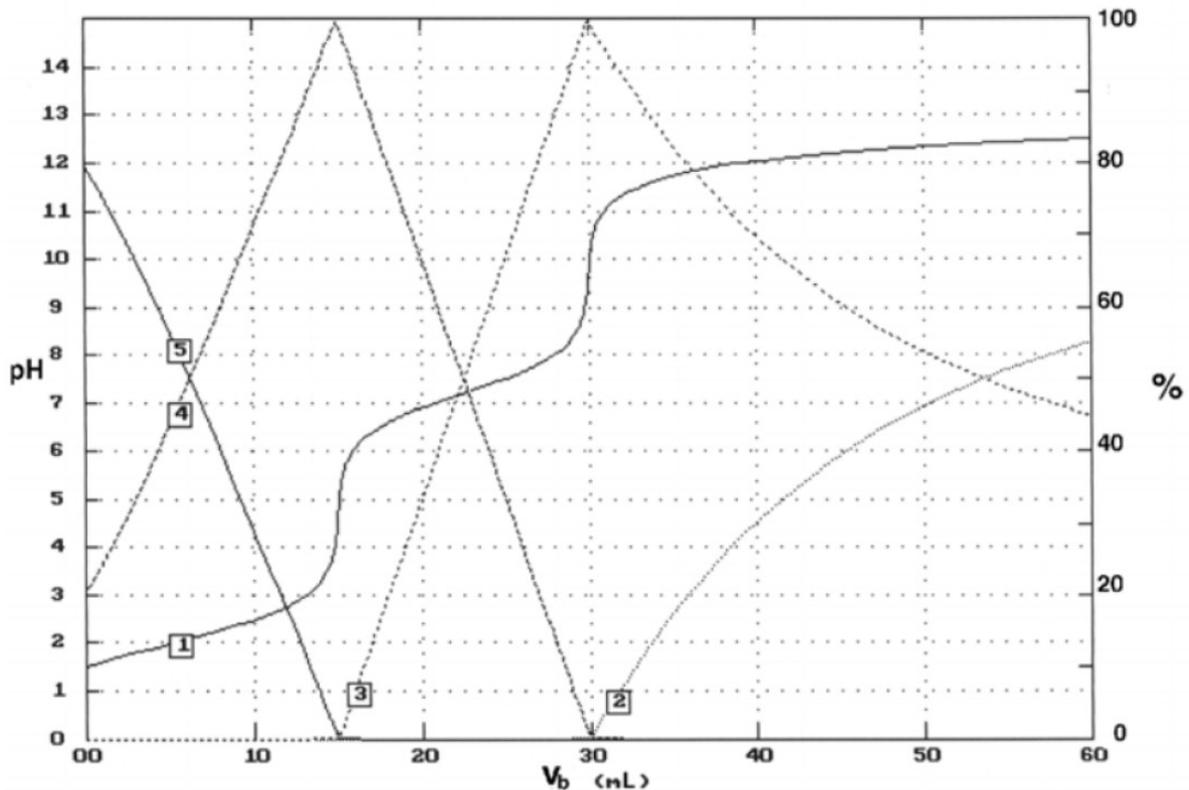


FIGURE 1 – Diagramme de distribution et courbe de pH lors du dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L

4. Attribuer chaque courbe de distribution (courbes 2, 3, 4 et 5) à une espèce acido-basique. Déterminer graphiquement les valeurs des pK_A de l'acide phosphorique.
5. Écrire les réactions de dosage dans les différentes plages de volume.
6. Pourquoi n'observe-t-on que « deux sauts de pH » alors qu'on dose un triacide ? Justifier quantitativement.

On dose 10,0 mL d'un mélange d'acide sulfurique (de concentration $C_1 = 0,100$ mol/L) et d'acide phosphorique (de concentration $C_2 = 0,150$ mol/L) par de la soude à 0,100 mol/L. On suit le dosage par pH-métrie. On repère deux équivalences pour des volumes $V_{b1} = 35,0$ mL et $V_{b2} = 50,0$ mL.

La première équivalence correspond au virage de l'hélianthine (virage au voisinage de $\text{pH} = 4$) et le second saut de pH correspond au virage de la phénolphtaléine (virage au voisinage de $\text{pH} = 9$)

7. Indiquer (en justifiant) les espèces dosées dans chaque plage de volume et vérifier la cohérence des valeurs C_1 et C_2 avec les volumes relevés.

Rendement de la réaction

On détermine le rendement de la réaction des phosphates naturels comme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (réaction (1)) en dosant les acidités du milieu (acide phosphorique formé et acide sulfurique restant). Dans un bécher de 500 mL on introduit 300,0 mL d'acide sulfurique à 0,500 mol/L et on ajoute, sous agitation, 15,50 g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (on supposera que le volume total est de 300,0 mL). On filtre et sèche le précipité obtenu. On prélève 10,0 mL du filtrat que l'on dilue 10 fois. On prélève 20,0 mL de cette solution diluée qu'on dose par de la soude à 0,100 mol/L. On repère deux volumes équivalents à 9,0 mL et 15,0 mL.

8. Déterminer les concentrations en acide phosphorique et en acide sulfurique présent dans la prise d'essai de 20,0 mL.
9. En déduire la quantité d'acide phosphorique formé au cours de cette transformation dans le bécher de 300 mL.
10. Calculer le rendement de cette transformation.