

# Compte rendu du TP 11

## I Solubilité du sulfate de calcium

### Objectif :

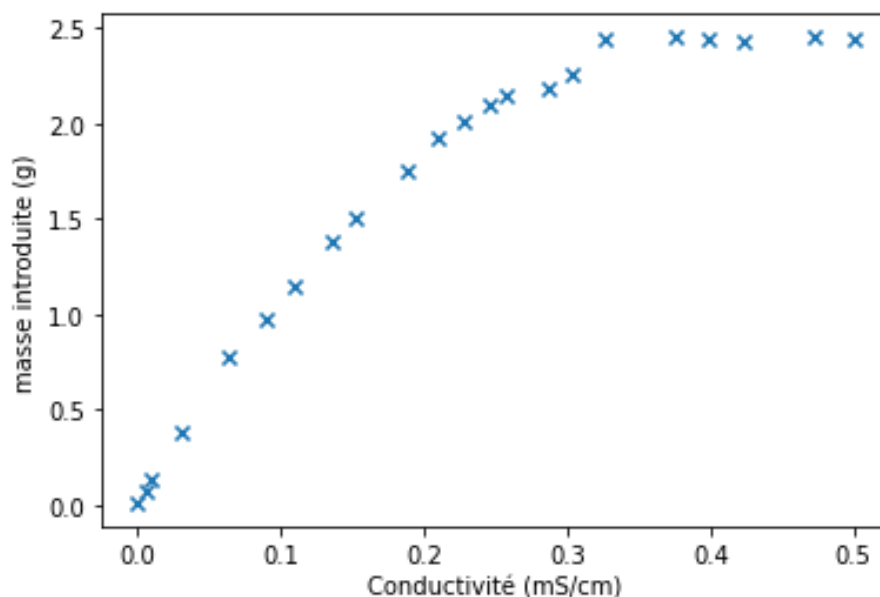
Déterminer la solubilité du sulfate de calcium par conductimétrie.

### I.1 Protocole

- 1) Peser environ précisément 0,500 g de de  $\text{CaSO}_4$  dans un verre de montre.
- 2) Introduire 100 mL d'eau dans un bécher et relever la conductivité.
- 3) Introduire petit à petit le sulfate de calcium dans l'eau, agiter jusqu'à dissolution totale (lorsque non saturé) et relever la conductivité. Mesurer la masse restante de  $\text{CaSO}_4$  dans le verre de montre pour en déduire la masse introduite par différence.
- 4) Tracer la courbe  $\sigma = f(m)$ .

### I.2 Résultats

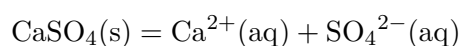
Les résultats sont affichés ci-dessous :



### I.3 Analyse et exploitation

#### a) Cas simple : dissociation totale des ions

On considère l'état initial où une masse  $m$  a été introduite. On étudie la réaction de dissolution :



Il peut y avoir deux états finaux :

**Etat en rupture d'équilibre :** La réaction de dissolution est totale. Il n'y a plus de solide. On a alors :

$$\xi_{max} = n_o = \frac{m_{\text{CASO}_4}}{M_{\text{CASO}_4}}$$

Et donc :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\xi_{max}}{V} = \frac{m_{\text{CASO}_4}}{M_{\text{CASO}_4} V}$$

On a de plus avec la loi de Kohlraush :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) \frac{m_{\text{CASO}_4}}{M_{\text{CASO}_4} V}\end{aligned}$$

On attend donc une portion de droite.

**Etat final à l'équilibre :** Il y a équilibre donc on peut appliquer la loi d'action des masses. On a donc :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{C^{\circ 2}} = \frac{s}{C^{\circ 2}}$$

Ainsi on obtient :

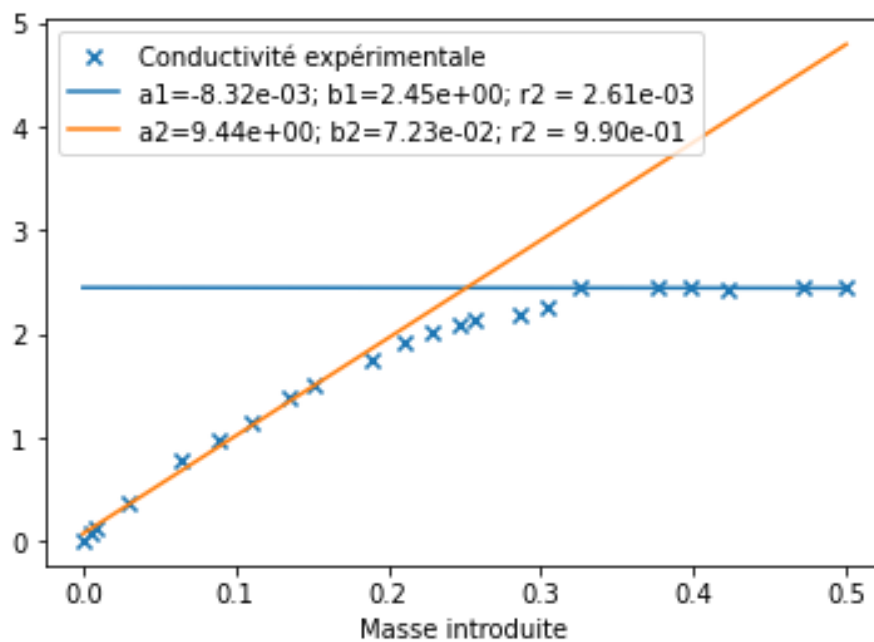
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s = C^{\circ} \sqrt{K_s}$$

Ainsi on a :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) s\end{aligned}$$

La conductivité n'évolue plus, il s'agit d'une constante.

On peut alors modéliser les points obtenus en deux portions de droite et on obtient :



On détermine que l'intersection a pour abscisse 0,215 g et on en déduit que la solubilité vaut  $2,51 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . On peut exploiter la pente de la partie non saturée pour vérifier le modèle :

$$\sigma = a \times m \text{ avec } a = 9,44 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

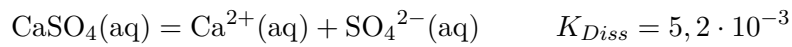
Et pour la valeur théorique, on attend :

$$a_{th} = \frac{(\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})}{MV} = 1,62 \cdot 10^3 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} = 16,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Il y a donc un écart non explicable.

### b) Prise en compte d'une dissociation partielle

On suppose maintenant que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont partiellement dissociés, c'est à dire qu'il existe en solution la paire d'ion  $(\text{Ca}^{2+}; \text{SO}_4^{2-})$ . Cette paire d'ion fonctionne comme une entité unique et est notée  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ . On considère donc l'équilibre :



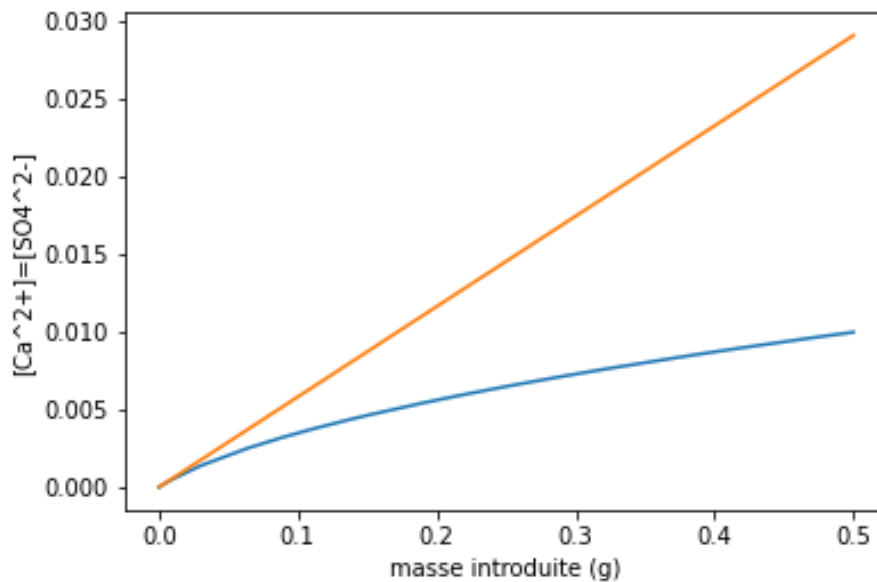
Ainsi, lors de l'état de rupture d'équilibre, pour une masse  $m_{\text{CaSO}_4}$  introduite et dissoute en solide, on a :

$$[\text{CaSO}_4(\text{aq})]_o = \frac{\xi_{max}}{V} = \frac{m_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4} V}$$

En revanche, pour obtenir la concentration en ion, il faut résoudre la loi d'action des masses :

$$K_{diss} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]C^o} = \frac{x_f^2}{([\text{CaSO}_4]_o - x_f)C^o}$$

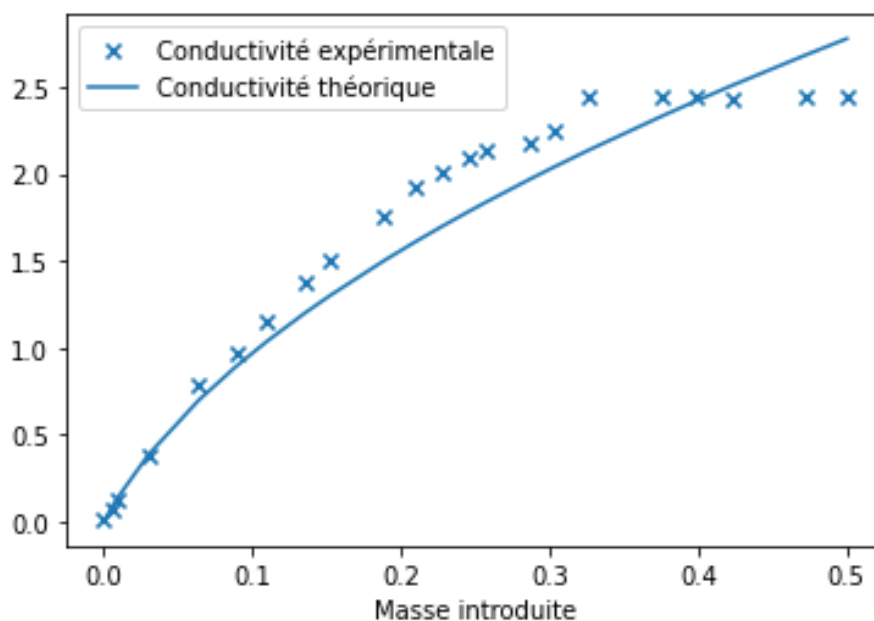
Il faut donc résoudre cette équation et trouver un  $x_f$  pour chaque mesure de masse qui a été réalisée. On peut le faire avec python et on trouve alors :



On peut alors calculer la conductivité théorique selon :

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})x_f \end{aligned}$$

On peut finalement superposer la conductivité théorique et la conductivité expérimentale pour trouver :



Le nouveau modèle proposé avec dissociation partielle de la paire d'ion semble bien plus cohérent.

## II Diagramme de distribution du BBT

Les objectifs de cette partie sont :

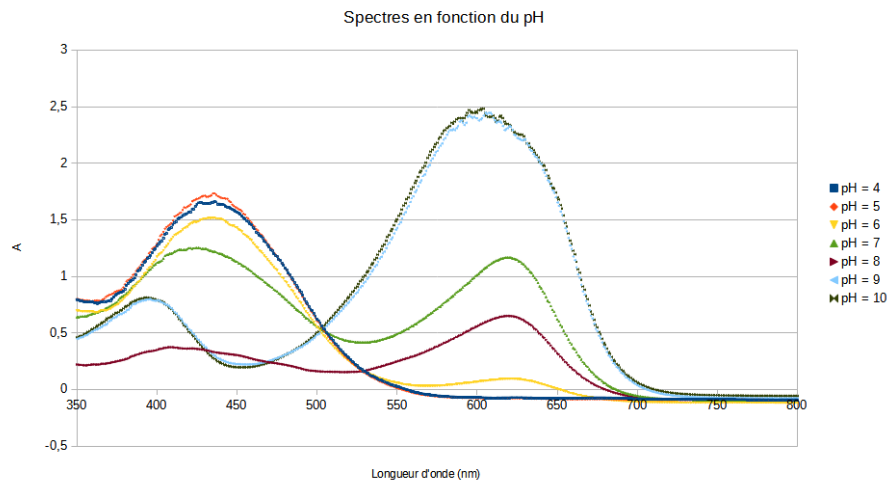
- 1) Tracer le spectre d'absorption des deux formes à différents pH.
- 2) Tracer le diagramme de distribution des deux formes.
- 3) Déterminer le pKa du couple associé au BBT.

### II.1 Protocole

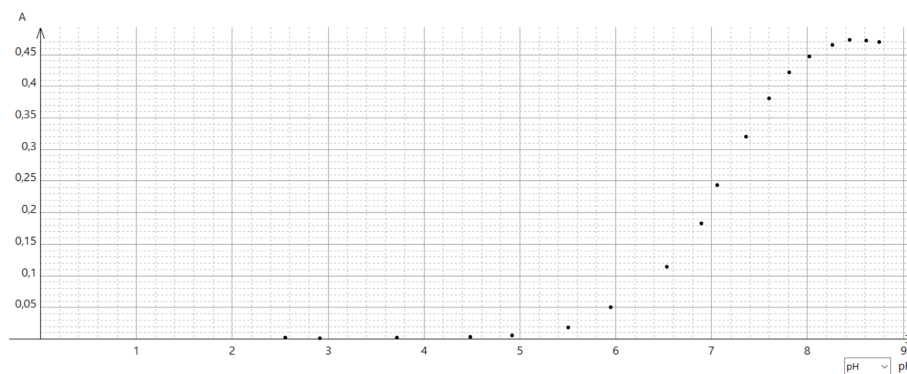
- 1) Réalisation d'un spectre :
  - a) Préparer environ 50 mL d'une solution au pH indiqué par le professeur à partir de soude et de solution de Britton Robinson.
  - b) Prélever 5 mL de BBT et les verser dans une fiole jaugée de 50 mL. Compléter au trait de jauge avec la solution préparée précédemment.
- 2) Tracé du diagramme de distribution :
  - a) Préparer une solution avec 10 mL de la solution de Britton-Robinson, 5 mL de BBT et compléter à 50 mL avec de l'eau. Mesurer son absorbance à une longueur d'onde bien choisie et son pH.
  - b) Ajouter un faible volume de soude (entre 0 et 2 mL) et mesurer l'absorbance à une longueur d'onde bien choisie et le pH.
  - c) Recommencer jusqu'à un pH élevé.

### II.2 Résultats

Les spectres des différents groupes sont superposés dans la figure suivante :



On constate qu'un spectre n'est pas cohérent avec les autres. On a réalisé les mesure d'absorbance à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme  $\text{In}^-$  et on a obtenu :



### II.3 Analyse et exploitation

La forme acide et la forme basique du BBT, notées respectivement  $\text{HIn}$  et  $\text{In}^-$ , absorbent donc la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon_{\text{HIn}}l[\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-}l[\text{In}^-]$$

Notons  $\lambda_{max}$  la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme basique. A cette longueur d'onde, la forme acide absorbe de manière négligeable. On a donc en approximant :

$$A_{\lambda_{max}} \simeq \epsilon_{\text{In}^-}l[\text{In}^-]$$

On rappelle de plus par conservation de la matière :

$$C_o = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$$

Donc pour le pH maximum mesuré, la concentration en acide est négligeable. On a donc :

$$[\text{In}^-]_{pH_{max}} \simeq C_o$$

On en déduit pour ce pH :

$$A_{\lambda_{max}, pH_{max}} = \epsilon_{\text{In}^-}lC_o$$

On veut tracer le diagramme de distribution, c'est à dire la courbe  $\%_{\text{In}^-} = f(pH)$ . Or par définition :

$$\%_{\text{In}^-} = \frac{[\text{In}^-]}{C_o}$$

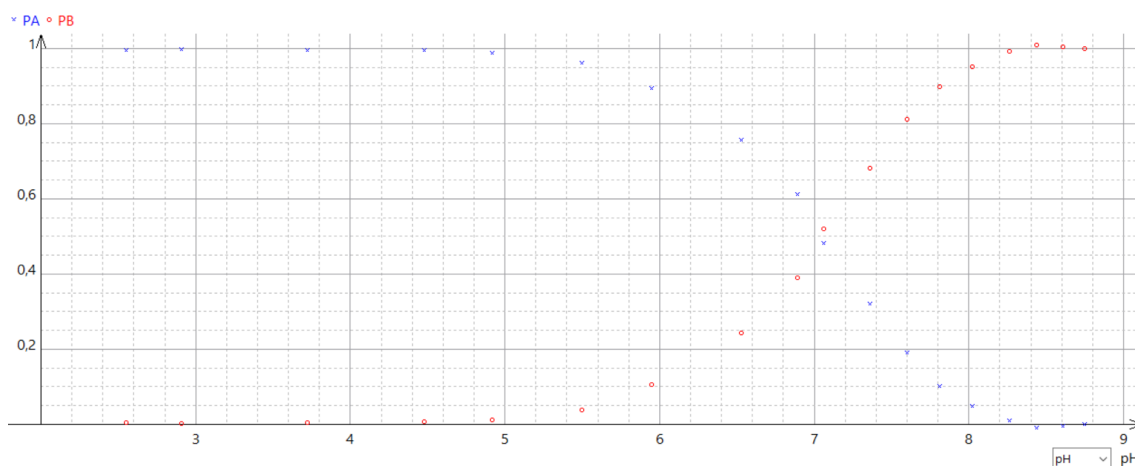
On remarque alors avec les approximations effectuées que l'on peut écrire :

$$\%_{\text{In}^-} = \frac{A}{A_{\lambda_{max}, pH_{max}}}$$

On trouve par soustraction :

$$\%_{\text{HIIn}} = 1 - \%_{\text{In}^-}$$

Il ne reste donc plus qu'à tracer le diagramme de distribution :



On peut notamment lire de ce diagramme de distribution la valeur du pKa à l'intersection des deux courbes :

$$pKa = 7,1$$

Cette lecture reste imprécise et il existe de bien meilleurs moyens pour déterminer le pKa d'un acide.