

TP 11 : Solubilité du sulfate de calcium – Diagramme de distribution du BBT

I Solubilité du sulfate de calcium

Les solides possèdent tous une solubilité dans l'eau, c'est-à-dire la quantité maximale (en masse ou en matière) qui peut se dissoudre dans 1 L d'eau. Au-delà de cette valeur, il n'y a plus de dissolution.

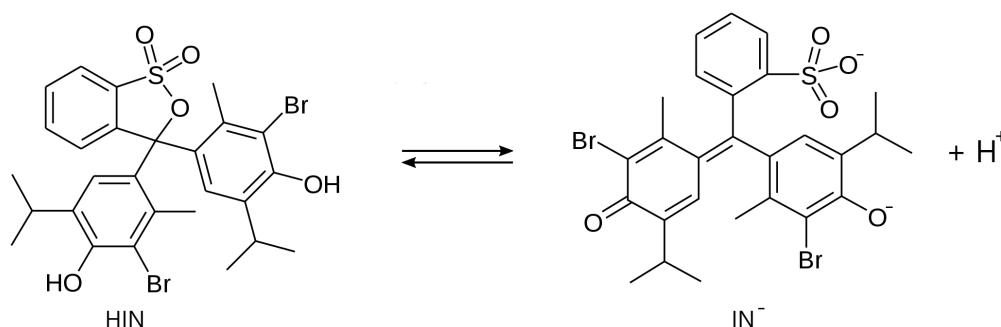
Proposer un protocole pour déterminer la solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 de manière précise. La valeur attendue est d'environ $1\text{-}2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tracé d'une courbe est attendue.

Matériel à disposition :

- Sulfate de calcium solide
- Appareils de mesure habituels
- Acides et bases usuelles

II Diagramme de distribution du BBT

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré très utilisé en chimie. Il s'agit d'une espèce acido-basique dont les deux formes, notées HIN et IN^- , sont en équilibre selon :



Proposer un protocole détaillé pour :

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






Matériel à disposition :

- Solution de Britton-Robinson.
- Solution de BBT à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Appareils de mesure habituels

Protocole de préparation de la solution de Britton-Robinson :

Dans une fiole jaugée de 1,00 L, mélanger 12,5 mL d'acide phosphorique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 12,5 mL d'acide éthanoïque à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 125 mL d'acide borique à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et compléter à 1 L en eau distillée.

Fiches toxicologiques

Sulfate de calcium 1 mol · L⁻¹ H314 Solide blanc incolore et inodore M = 136,1g · mol ⁻¹ d = 2,96 T _{fus} > 1450°C	
Acide phosphorique 1 mol · L⁻¹ H314 Liquide visqueux incolore M = 98,00g · mol ⁻¹ densité qui dépend de la concentration Températures de changement d'état qui dépendent de la concentration	
Acide borique 0,11 mol · L⁻¹ H360FD Liquide incolore et inodore M = 61,83 g · mol ⁻¹	
Soude diluée H314 M = 40,0 g · mol ⁻¹ d = 1,0 Très soluble dans l'eau	
Solution diluée d'acide éthanoïque Liquide incolore à l'odeur de vinaigre. M = 60,05 g · mol ⁻¹	

Protocole 1

- 1) Peser environ précisément 0,500 g de de 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 CaSO_4 dans le verre de montre pour en déduire la masse introduite par différence.
- 4) Tracer la courbe $\sigma = f(m)$.

Protocole 1

- 1) Peser environ précisément 0,500 g de de 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 CaSO_4 dans le verre de montre pour en déduire la masse introduite par différence.
- 4) Tracer la courbe $\sigma = f(m)$.

Protocole 2

- 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 1 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, 1 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, en le mesurant, (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.

Protocole 2

- 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 1 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, 1 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, en le mesurant, (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.

Exploitation avec python

On veut exploiter la détermination de la solubilité à l'aide de python. Outre le tracé des graphes, cela est nécessaire pour prendre en compte une réaction négligée jusqu'alors. Lors de la dissolution du solide CaSO_4 , il peut ou non y avoir dissociation des paires d'ions formées. Autrement dit, en solution, les ions Ca^{2+} peuvent être sous la forme libre solvatée $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ ou associés en paire d'ion avec les sulfates : $(\text{Ca}^{2+}; \text{SO}_4^{2-})$. Autrement dit, il existe la réaction de dissociation :



Ainsi, la concentration réelle en ion libre n'est pas directement reliée à la masse dissoute. C'est ce qui explique que la conductivité ne possède pas la pente attendue.

Compléter le code python fourni pour :

- 1) Tracer la courbe $\sigma = f(m)$.
- 2) Déterminer la solubilité du sulfate de calcium en modélisant ce graphe.
- 3) Tracer le graphe $\% \text{ ion libre} = f(C_{tot})$.
- 4) Tracer le graphe avec la superposition des courbes $\sigma = f(m)$ et $\sigma_{th} = f(m)$.

Données :

- $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11,894 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 16,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Exploitation avec python

On veut exploiter la détermination de la solubilité à l'aide de python. Outre le tracé des graphes, cela est nécessaire pour prendre en compte une réaction négligée jusqu'alors. Lors de la dissolution du solide CaSO_4 , il peut ou non y avoir dissociation des paires d'ions formées. Autrement dit, en solution, les ions Ca^{2+} peuvent être sous la forme libre solvatée $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ ou associés en paire d'ion avec les sulfates : $(\text{Ca}^{2+}; \text{SO}_4^{2-})$. Autrement dit, il existe la réaction de dissociation :



Ainsi, la concentration réelle en ion libre n'est pas directement reliée à la masse dissoute. C'est ce qui explique que la conductivité ne possède pas la pente attendue.

Compléter le code python fourni pour :

- 1) Tracer la courbe $\sigma = f(m)$.
- 2) Déterminer la solubilité du sulfate de calcium en modélisant ce graphe.
- 3) Tracer le graphe $\% \text{ ion libre} = f(C_{tot})$.
- 4) Tracer le graphe avec la superposition des courbes $\sigma = f(m)$ et $\sigma_{th} = f(m)$.

Données :

- $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11,894 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 16,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$