

Détermination du produit de solubilité d'un sel

Le but de cet exercice est de déterminer le produit de solubilité (K_s) d'un sel peu soluble comme le sulfate de calcium ($CaSO_4$) à partir de mesures expérimentales de la solubilité dans des milieux de force ionique variable. Le deuxième objectif est de calculer les coefficients d'activité expérimentaux et de les comparer aux valeurs données par la théorie de Debye et Hückel.

On a réalisé 7 mesures expérimentales. Le protocole opératoire est le suivant :

- On pèse 7 fois environ 1 gramme de $CaSO_4, 2 H_2O$.
- On place chaque échantillon de $CaSO_4, 2 H_2O$ dans une éprouvette à bain thermostaté propre et sèche.
- On verse dans chaque éprouvette, sur la poudre, 100 cm³ de l'une des solutions suivantes:
 - eau pure déminéralisée
 - dans chacun des six derniers échantillons, une solution dont le titre varie de M/50 à M/4 soit de KCl (voir tableau ci-dessous).
- On place les éprouvettes dans le bain thermostaté réglé à 25°C, on agite périodiquement pendant un quart d'heure puis on laisse reposer au moins une demi-heure (toujours dans le bain).
- On prélève 25 cm³ de solution saturée dans chaque éprouvette (avec un filtre en coton en bout de pipette et en utilisant la trompe à eau).
- On place ce prélèvement dans un erlenmeyer avec environ 25 cm³ d'eau et 5 cm³ de $NaOH$ 1 N. On ajoute une pastille de Calcéine (indicateur coloré).
- On dose les ions Ca^{2+} par l'EDTA M/20.

Les résultats obtenus pour chacune des 7 expériences sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Solution	V_{eq} (mL)
eau	7,7
KCl M/50	8,4
KCl M/40	8,6
KCl M/30	9,1
KCl M/20	9,6
KCl M/10	11,3
KCl M/4	14,6

1) Pourquoi place-t-on les éprouvettes dans un bain thermostaté ?

2) Déterminer la solubilité de $CaSO_4$ pour chacune des sept expériences.

3) Calculer les valeurs du produit de solubilité apparent (c'est-à-dire le produit de solubilité en considérant que les coefficients d'activité sont égaux à 1). Interpréter les variations observées.

Le produit de solubilité vrai est la limite à force ionique nulle du produit de solubilité apparent.

Le produit de solubilité vrai peut donc s'obtenir à partir d'une extrapolation vers $I = 0$ d'une fonction de la solubilité de I ou d'une fonction de I s'annulant avec I .

Lorsque cela est possible, il est souhaitable que la courbe représentative que l'on veut extrapoler soit linéaire. Cette linéarisation peut être d'origine théorique ou bien encore d'origine empirique. Pour l'exploitation des résultats des mesures sur les 7 flacons de l'étude de l'effet de sel, la linéarisation, empirique, peut s'obtenir en portant sur un graphe :

$$\log(s) \text{ vs. } f(I) = -0,034 I^{0,1} + 0,163 I^{0,25} + 0,755 I^{0,5} - 0,49 I^{0,75}$$

4) Calculer la force ionique pour chaque solution.

5) Tracer sur un graphe $\log(s)$ vs. $f(I)$ puis déterminer la valeur de la solubilité à force ionique par extrapolation. En déduire la valeur du produit de solubilité vrai (à force ionique nulle).

6) Calculer les coefficients d'activité expérimentaux et théoriques et comparer les valeurs obtenues.

Correction :

1) Les grandeurs que l'on souhaite déterminer expérimentalement dépendent de la température. Il est donc important d'avoir une température constante et identique pour chaque expérience.

2) On rappelle que la solubilité d'un sel est définie comme la quantité dissoute (en masse ou en nombre de moles) de ce sel qui est en équilibre avec le sel solide dans un volume donné en solution ou dans une masse donnée de solvant.

La réaction de dissolution du sel est : $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Donc la dissolution d'une molécule de CaSO_4 donne un ion Ca^{2+} (l'espèce que l'on dose par l'EDTA). Et on sait d'après l'énoncé qu'une molécule d'EDTA complexe un ion Ca^{2+} .

On a donc $s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{EDTA}] \times V_{\text{eq}}}{V_{\text{prélevé}}}$ avec $[\text{EDTA}] = \frac{1}{20} \text{ mol/L}$ et $V_{\text{prélevé}} = 25 \text{ mL}$. Les valeurs de s sont données dans le tableau ci-dessous.

Solution	V_{eq} (mL)	s (mol/L)
eau	7,7	$1,54 \times 10^{-2}$
KCl M/50	8,4	$1,68 \times 10^{-2}$
KCl M/40	8,6	$1,72 \times 10^{-2}$
KCl M/30	9,1	$1,82 \times 10^{-2}$
KCl M/20	9,6	$1,92 \times 10^{-2}$
KCl M/10	11,3	$2,26 \times 10^{-2}$
KCl M/4	14,6	$2,92 \times 10^{-2}$

3) Le produit de solubilité K_s est égal au produit des activités des ions calcium et sulfate :

$$K_s = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K_s = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Le produit de solubilité apparent est obtenu lorsque les coefficients d'activités sont égaux à 1 :

$$K_{s,\text{app}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

Solution	V_{eq} (mL)	s (mol/L)	$K_{s,\text{app}}$
eau	7,7	$1,54 \times 10^{-2}$	$2,37 \times 10^{-4}$
KCl M/50	8,4	$1,68 \times 10^{-2}$	$2,82 \times 10^{-4}$
KCl M/40	8,6	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-4}$
KCl M/30	9,1	$1,82 \times 10^{-2}$	$3,31 \times 10^{-4}$
KCl M/20	9,6	$1,92 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-4}$
KCl M/10	11,3	$2,26 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-4}$
KCl M/4	14,6	$2,92 \times 10^{-2}$	$8,53 \times 10^{-4}$

$K_{s,\text{app}}$ varie avec la force ionique, cela signifie que les coefficients d'activité varient également avec ce paramètre. Si on veut aller plus loin dans l'interprétation, on voit que $K_{s,\text{app}}$ augmente avec I , ce qui signifie que les coefficients d'activité diminuent étant donné que K_s ne dépend que de la température. C'est logique car on sait que plus I est grande, plus on s'éloigne de l'idéalité et les coefficients d'activité diminuent quand on s'en éloigne.

4) Calcul de la force ionique, I :

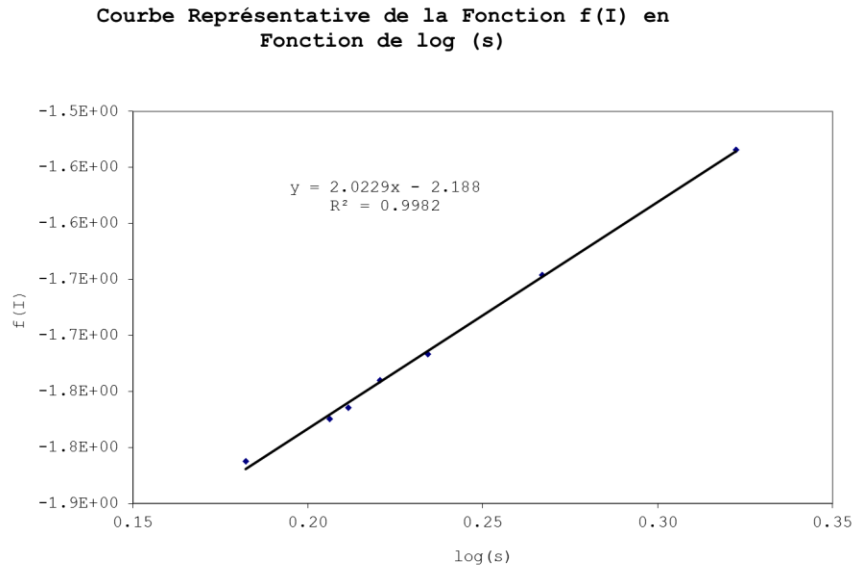
$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i C_i^2 = 4s + [KCl]$ (il faut prendre en compte à la fois les ions qui proviennent de la dissolution de $CaSO_4$ et ceux de KCl qui est un électrolyte fort, donc entièrement dissocié).

Solution	V_{eq} (mL)	s (mol/L)	$K_{s,\text{app}}$	I (mol/L)
eau	7,7	$1,54 \times 10^{-2}$	$2,37 \times 10^{-4}$	0,062
KCl M/50	8,4	$1,68 \times 10^{-2}$	$2,82 \times 10^{-4}$	0,087
KCl M/40	8,6	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-4}$	0,094
KCl M/30	9,1	$1,82 \times 10^{-2}$	$3,31 \times 10^{-4}$	0,106
KCl M/20	9,6	$1,92 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-4}$	0,127
KCl M/10	11,3	$2,26 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-4}$	0,190
KCl M/4	14,6	$2,92 \times 10^{-2}$	$8,53 \times 10^{-4}$	0,367

5) On calcule les valeurs de $\log(s)$ et de $f(I)$ pour chaque expérience :

Solution	V_{eq} (mL)	s (mol/L)	$K_{s,\text{app}}$	I (mol/L)	$\log(s)$	$f(I)$
eau	7,7	$1,54 \times 10^{-2}$	$2,37 \times 10^{-4}$	0,062	-1,81	0,18
KCl M/50	8,4	$1,68 \times 10^{-2}$	$2,82 \times 10^{-4}$	0,087	-1,77	0,21
KCl M/40	8,6	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-4}$	0,094	-1,76	0,21
KCl M/30	9,1	$1,82 \times 10^{-2}$	$3,31 \times 10^{-4}$	0,106	-1,74	0,22
KCl M/20	9,6	$1,92 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-4}$	0,127	-1,72	0,23
KCl M/10	11,3	$2,26 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-4}$	0,190	-1,65	0,27
KCl M/4	14,6	$2,92 \times 10^{-2}$	$8,53 \times 10^{-4}$	0,367	-1,53	0,32

Le tracé donne :



L'extrapolation à force ionique nulle donne $\log(s) = -2,188$, d'où $s = 6,49 \times 10^{-3}$ mol/L. On en déduit que $K_s = 4,21 \times 10^{-5}$.

6) Calcul des coefficients d'activité expérimentaux et théoriques :

- Pour la valeur expérimentale, on part de $K_s = \gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]\gamma_{SO_4^{2-}}[SO_4^{2-}] = \gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}K_{s,app}$.
Pour simplifier cette relation, on introduit le coefficient d'activité moyen, $\gamma_{\pm} = (\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}})^{1/2}$
(voir cours activité pour l'expression de $\gamma_{\pm}$). On en déduit : $\gamma_{\pm} = \sqrt{K_s/K_{s,app}} = \sqrt{K_s}/s$.
- Pour la valeur théorique, on utilise la formule de Debye et Hückel. Comme $I > 0,01$ mol/L, on ne peut pas utiliser la formule simplifiée. On utilise la formule complète : $\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{0,51|z^+z^-|\sqrt{I/c_0}}{1+3,286 \cdot 10^9 a \sqrt{I/c_0}}$
valable dans l'eau à 25°C. z^+ et z^- sont les charges des deux ions (2 et -2 ici), c_0 est la concentration unitaire de référence (1 mol/L) et a la distance minimale d'approche des deux ions qu'on ne connaît pas exactement mais pour laquelle on prend en première approximation la valeur de 0,3 nm (à convertir en m).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous. On constate qu'on obtient un très bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Solution	I (mol/L)	$\gamma_{\pm}^{exp}$	$\gamma_{\pm}^{théo}$
eau	0,062	0,42	0,43
KCl M/50	0,087	0,39	0,38
KCl M/40	0,094	0,38	0,37
KCl M/30	0,106	0,36	0,35
KCl M/20	0,127	0,34	0,33
KCl M/10	0,190	0,29	0,29
KCl M/4	0,367	0,22	0,22