

TP4 - Détermination expérimentale du produit de solubilité

de l'iodate de calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

Objectif

Il s'agit de déterminer expérimentalement le produit de solubilité de l'iodate de calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ à partir d'une solution saturée filtrée.

Donnée à 25°C : $K_S(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2) = 6.47.10^{-6}$

Principe

Une quantité d'iodate de calcium est dissoute dans de l'eau de manière à obtenir une solution saturée. La partie insoluble est séparée de la partie soluble (filtrat F) par filtration sous vide.

Le dosage des ions IO_3^- et Ca^{2+} présents dans ce filtrat F permettra de calculer le produit de solubilité K_S de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

Q1. Ecrire l'équation de l'équilibre, dans la solution saturée, entre le solide $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ et ses ions.

Q2. Donner l'expression du produit de solubilité $K_S(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2)$ en fonction des activités des espèces à l'équilibre puis simplifier en assimilant activité et concentration pour les espèces dissoutes.

Manipulation

Relever la température ambiante de la salle sur le thermomètre installé sur une potence. On supposera les solutions à cette même température.

1-Préparation de la solution saturée

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire environ 100 mL d'eau déionisée mesurés avec une éprouvette et une masse m de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ cristallisé comprise entre 1 et 2 g, pesée au trébuchet électronique.

Q3. Expliquez pourquoi il n'est pas nécessaire de connaître avec une grande précision la masse de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ni le volume de la solution.

Agiter fortement pendant 10 min afin de dissoudre le maximum de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. Laisser reposer environ 15 min pour que l'excédent de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ se dépose au fond de l'erlenmeyer.

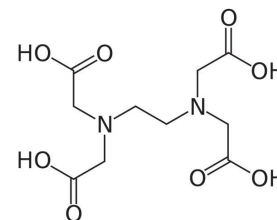
Filtrer au moyen d'un creuset filtrant (ou fritté) n°4 sous le vide d'une pompe à membrane ou de la trompe à eau. C'est dans le filtrat F recueilli dans la fiole à filtration (ou fiole à vide) que les ions Ca^{2+} et IO_3^- seront dosés. Il est donc essentiel que la fiole à vide soit propre et sèche avant la filtration.

2-Dosage des ions calcium Ca^{2+}

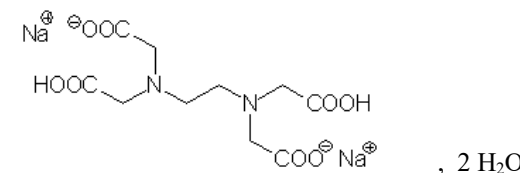
a) Principe et équations

Le dosage du cation Ca^{2+} est ici un dosage complexométrique. La complexométrie est une méthode basée sur la formation de composés de coordination (ou complexes) entre un ion métallique (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) accepteurs d'électrons et certains composés organiques donneurs d'électrons (H_2O , NH_3 , ...), appelés ligands. Les formules de ces composés de coordination sont toujours notés entre crochets.

L'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA) est très largement utilisé pour doser des cations métalliques car un de ses dérivés forme avec eux des complexes très stables. L'EDTA peut s'écrire sous la forme simplifiée H_4Y . C'est une poudre blanche peu soluble dans l'eau, aussi préfère-t-on utiliser son sel disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, 2 H_2O beaucoup plus soluble.



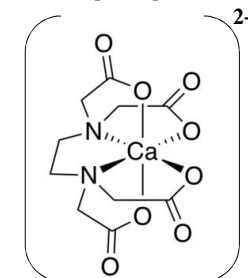
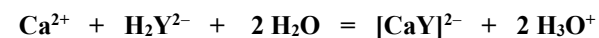
EDTA ou H_4Y



$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, 2 H_2O ; $M = 372,1 \text{ g.mol}^{-1}$

En solution dans l'eau, le composé $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ se dissocie en ions Na^+ et H_2Y^{2-} .

L'ion métallique Ca^{2+} et l'ion H_2Y^{2-} réagissent mole à mole pour former une mole de complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ selon l'équation :



Mais la réaction de complexation caractérisée par la libération de protons est équilibrée ; il convient donc d'opérer en milieu basique* pour déplacer la réaction dans le sens direct jusqu'à la rendre quasi-totale, condition nécessaire pour une réaction de dosage.

* attention le pH doit être inférieur à la valeur 12,8 égale au pH de début de précipitation du dihydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.

La fin de la réaction est mise en évidence par l'utilisation d'indicateurs sensibles aux ions métalliques présents. Ils jouent donc également le rôle de ligands.

Ils doivent remplir deux conditions :

- ces indicateurs doivent avoir 2 teintes différentes selon qu'ils sont libres ou liés au cation métallique.

- les complexes $[M^{2+}/\text{indicateur}]$ sont toujours moins stables que les complexes $[MY]^{2-}$.

Les équations des réactions chimiques se produisant dans ce protocole de dosage sont :

$Ca^{2+} + \text{indicateur} \rightarrow [Ca^{2+}/\text{indicateur}]$; l'indicateur étant introduit en très petite quantité, la majorité des ions Ca^{2+} (incolores) restent libres (non complexés) en solution ;

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 H_2O \rightarrow [CaY]^{2-} + 2 H_3O^+$ (à pH basique) ; le complexe qui se forme est incolore ;

$[Ca^{2+}/\text{indicateur}] + H_2Y^{2-} + 2 H_2O \rightarrow [CaY]^{2-} + \text{indicateur} + 2 H_3O^+$ (à pH basique)

Parmi les indicateurs usuels, nous utiliserons la murexide (sel d'ammonium de l'acide purpurique).

A pH supérieur à 11, la solution de murexide est colorée en bleu-violet ; en présence du cation Ca^{2+} , la solution est rouge.

Q4. Compléter le tableau ci-dessous :

V_{burette}	Equations des réactions se produisant dans l'erenmeyer	Espèces présentes	Couleur de la solution
$V = 0$			
$0 < V < V_E$			
$V \text{ juste avant } V_E$			
$V = V_E$	X		

b) Mode opératoire

Avant de prélever une partie du filtrat, agiter la solution pour qu'elle reste homogène.

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 10,00 mL du filtrat F, 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) et une pointe de spatule de murexide.

Verser la solution de H_2Y^{2-} à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans la burette jusqu'au changement de couleur.

Il est conseillé de faire une solution témoin pour bien apprécier la fin du dosage.

Noter le volume V_{E1} versé.

Faire ce dosage 3 fois.

En déduire le volume V_E retenu.

Q5. Ecrire la relation à l'équivalence entre les quantités de matière des ions Ca^{2+} et des ions Y^{4-} (ou H_2Y^{2-}).

Q6. Donner l'expression littérale de la concentration molaire en ions Ca^{2+} dans le filtrat.

3-Dosage INDIRECT des ions iodate IO_3^-

a) Principe et équations

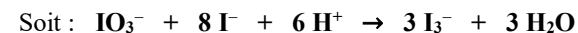
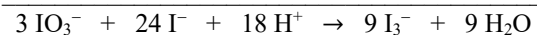
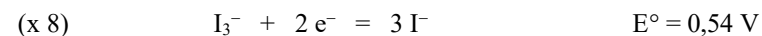
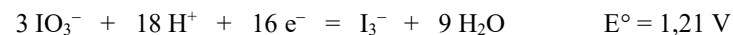
Les ions iodate IO_3^- ne seront pas dosés directement, en une seule étape, c'est-à-dire au moyen d'une seule réaction.

Leur dosage se fera indirectement, en deux étapes, c'est-à-dire au moyen de deux réactions : tout d'abord les ions iodate IO_3^- seront transformés en ions triiodure I_3^- et ce sont ces derniers qui seront dosés par les ions thiosulfate.

a1) Transformation des ions iodate en ions triiodure

Les ions iodate IO_3^- sont réduits par les ions iodure I^- en milieu acide pour donner du diiode I_2 , de couleur brune, peu soluble dans l'eau. Mais celui-ci, en présence d'ions iodure I^- en excès, forme une espèce très stable : l'ion triiodure I_3^- , soluble et également de couleur brune.

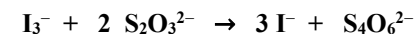
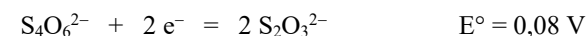
Il est donc plus exact d'écrire les équations en faisant intervenir l'ion I_3^- plutôt que I_2 .



Q6. Ecrire la relation entre la quantité de matière des ions iodate initiale et la quantité de matière des ions triiodure obtenus.

a2) Dosage des ions triiodure

Afin de connaître la quantité d'ions I_3^- obtenue, on va doser cet ion triiodure par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire connue.



b) Mode opératoire

Avant de prélever une partie du filtrat, agiter la solution pour qu'elle reste homogène.
 Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit 10,00 mL du filtrat F, 10 mL d'une solution de KI et 5 mL d'une solution d'acide sulfurique H₂SO₄, ces deux solutions étant prélevées directement dans un flacon muni d'une dispenseuse préréglée au volume désiré.
 Les ions I₃⁻ sont dosés par une solution de Na₂S₂O₃ à 0,100 mol.L⁻¹ placée dans la burette.
 La fin du dosage est mise en évidence par la décoloration totale de la solution.

4-Exploitation des résultats

Q7. Ecrire la relation à l'équivalence entre les quantités de matière des ions triiodure et des ions thiosulfate.

Q8. En déduire la relation entre la quantité de matière des ions iodate initiale et la quantité de matière des ions thiosulfate ajoutés jusqu'à l'équivalence.

Q9. Donner l'expression littérale de la concentration molaire des ions iodate dans le filtrat.

Calculer les concentrations molaires des ions IO₃⁻ et Ca²⁺ dans le filtrat de la solution saturée de Ca(IO₃)₂ (s) à la température T_{ambiante}.

Q10. Calculer le produit de solubilité K_S de Ca(IO₃)₂ à la température T, en assimilant activité et concentration pour les espèces dissoutes. En déduire le pK_S à cette température.

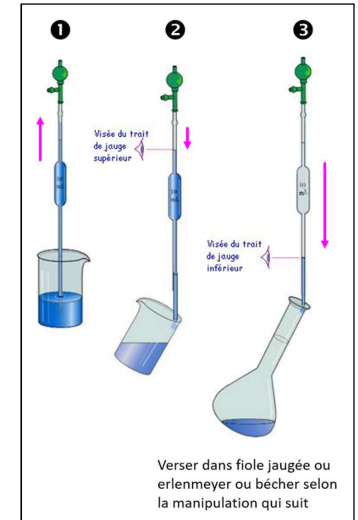
Q11. Est-il nécessaire de doser Ca²⁺ et IO₃⁻ pour déterminer K_S ? Pourquoi ?

Q12. Calculer la solubilité molaire puis la solubilité massique de Ca(IO₃)₂ (s) dans l'eau à la température T_{ambiante}.

1- Gestes de base

a) Transfert d'un volume précis

- Transférer la solution à prélever dans un bécher propre et sec
- Rincer la pipette jaugée avec la solution à prélever
- La pipette jaugée est toujours verticale et l'œil toujours à l'horizontale des traits de jauge
- L'ajustement au trait de jauge se fait toujours lors de l'expulsion du liquide
- La pointe de la pipette doit être appuyée sur la paroi du récipient pour que l'écoulement soit optimal



b) Lecture du volume et ajustage du trait de jauge

