

Travaux Pratiques de Chimie Analytique II (L3)

Dr. Nassima BENMANSOUR



Dr. Nassima BENMANSOUR

Université Abou Bekr Belkaid TLEMCEN

Faculté Des Sciences

Département De Chimie

Email : Benmansour.sm@gmail.com

Table des matières



| | |
|---|-----------|
| I - TP N°1 : Solubilité et produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium | 3 |
| 1. Objectifs du TP : | 3 |
| 2. Rappels | 4 |
| 2.1. Notion de solubilité-saturation | 4 |
| 2.2. Définition de la solubilité | 4 |
| 2.3. Produit de solubilité K_s | 4 |
| 2.4. Relation entre solubilité et produit de solubilité | 5 |
| 2.5. Facteurs influençant la solubilité | 5 |
| 3. Introduction à la manipulation | 6 |
| 4. Manipulation | 8 |
| 4.1. Préparation des solutions | 8 |
| 4.2. Dosage | 8 |
| 4.3. Résultats et exploitation | 8 |
| 5. CR (Compte Rendu) | 10 |
| 5.1. Exercice : | 10 |
| Solutions des exercices | 12 |
| Glossaire | 15 |
| Abréviations | 16 |
| Bibliographie | 17 |
| Webographie | 18 |

TP N°1 : Solubilité et produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium



1. Objectifs du TP :

À la fin de ce TP, l'étudiant sera capable de :

Fabriquer une solution saturée

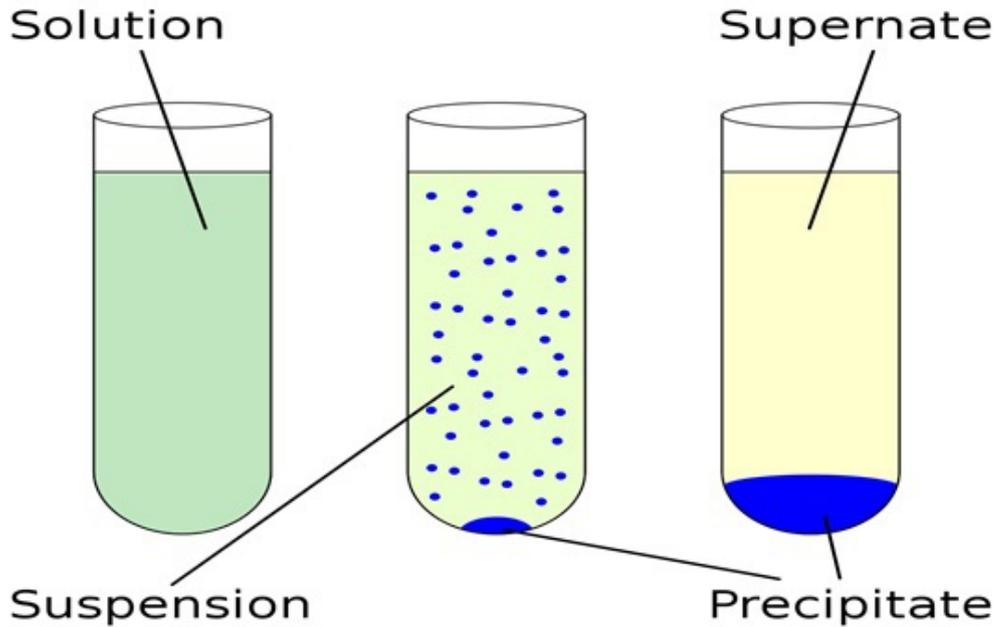
Déterminer la solubilité dans l'eau pure puis dans une solution de soude

Déterminer le produit de solubilité K_s de ce composé

2. Rappels

2.1. Notion de solubilité-saturation

Pour tout soluté mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée une limite de concentration, au-delà de laquelle le corps ne peut plus être dissous, c'est la solubilité maximale. [1]*



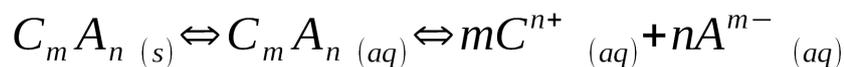
2.2. Définition de la solubilité

🔑 Définition

La solubilité « S » est définie comme étant quantité maximale de corps que l'on peut dissoudre dans un volume déterminé du solvant liquide. Lorsque cette quantité normale est atteinte, la solution est saturée, et lorsque cette quantité est dépassée, on dit qu'il y a précipitation du soluté. Elle s'exprime généralement en mol/L ou en g/L. [2]*

2.3. Produit de solubilité K_s

Considérons un électrolyte $C_m A_n$ peu soluble dans l'eau engendre les équilibres suivants : [1] [2]**



La solution qui coexiste avec le solide est une solution saturée : une quantité maximale du produit y est dissoute. La solubilité totale « S » de cet électrolyte peu soluble est exprimée en mole de $C_m A_n$ dissous et dissocié, par litre de solution saturée ; c'est donc une concentration maximale.

La constante thermodynamique K_d de l'équilibre de dissociation de $C_m A_n$ dissous, elle est fonction de la température et n'a pas d'unité. Le sel étant peu soluble, les activités des différentes espèces se réduisent à leurs concentrations :

$$K_d = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n / [C_m A_n]_{(aq)}$$

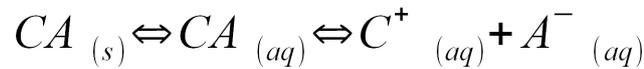
En présence d'un excès de sel non dissous, $[C_m A_n]_0$ est constante pour une température donnée, il s'ensuit une nouvelle constante thermodynamique K_s :

$$K_d [C_m A_n]_{(aq)} = K_s \rightarrow K_s = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

K_s est appelée produit de solubilité, c'est une constante sans unité, elle ne dépend que de la température. Elle permet de classer les composés en fonction de leur concentration limite de précipitation. Plus K_s est faible, plus la substance est insoluble.

2.4. Relation entre solubilité et produit de solubilité

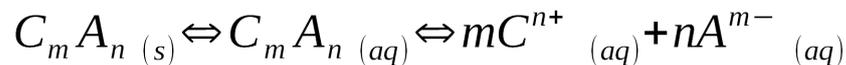
- Cas d'un électrolyte simple



$$K_s = [C^+] [A^-]$$

$$S = [C^+] = [A^-] \rightarrow K_s = S^2 \rightarrow S = (K_s)^{1/2}$$

- Cas général



$$K_s = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

$$S = 1/m [C^{n+}] = 1/n [A^{m-}]$$

Soit

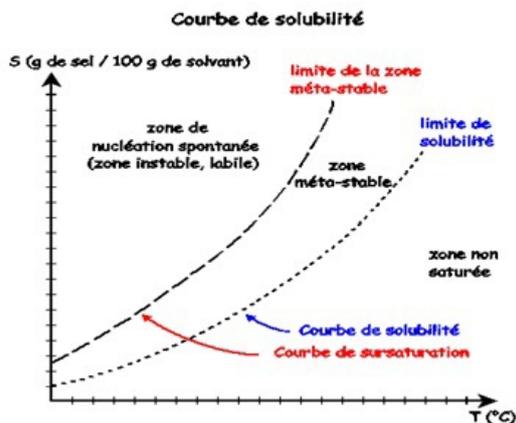
$$[C^{n+}] = mS \quad \text{et} \quad [A^{m-}] = nS \rightarrow K_s = (mS)^m (nS)^n = (m^m)(n^n)(S^{m+n}) \rightarrow S = (K_s / m^m n^n)^{1/(m+n)}$$

2.5. Facteurs influençant la solubilité

La solubilité « S » d'un électrolyte peu soluble est fonction de : [1] [3]**

- *Température*

En général la solubilité croît avec la température, la réaction de dissolution étant souvent endothermique.



Evaluation de la solubilité en fonction de la température

- *L'effet d'ion commun*

La solubilité d'un sel peu soluble diminue en présence d'une substance lorsque ces 2 corps ont un ion* commun c-à-d l'addition dans la solution d'un des ions du précipité à l'aide d'un sel soluble.

- *pH de la solution*

Il intervient si les ions C^{n+} ou A^{m-} sont des acides ou des bases (c-à-d ont des propriétés acido-basiques). Il faut ajouter l'(les)équilibre(s) acido-basique(s) de constante K_a exemple des carbonates des ions des alcalino terreux. La solubilité augmente si le pH diminue dans ce cas.

- *La complexation éventuelle de l'ion $Cn+$ ou $Am-$*

La formation de complexes successifs avec des ions entrant dans divers précipités, augmente la solubilité de ces ions.

 *Remarque*

- Les sels peu solubles sont également utilisés comme indicateurs colorés. C'est le cas du K_2CrO_4 qui indiquant le point équivalent dans les dosages.
- Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x}

3. Introduction à la manipulation

- Une première partie de ce TP* déterminera le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (**Expérience (1)**).
- **L'expérience (2)** étudiera la variation de la solubilité de cet hydroxyde en fonction de l'ajout de $NaOH$ (l'effet de l'ion commun OH^-).

- La manipulation est basée sur la détermination pour les deux expériences, de la concentration des ions OH^- par dosage acido-basique.

Expérience 1 : Solubilité dans l'eau seule

Une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en équilibre avec un excès de ce composé à l'état solide est une solution saturée ; l'équilibre hétérogène résultant est :



Le dosage de la solution saturée par une solution de HCl^{**} , permet de déterminer la concentration C_b des ions OH^- . L'hydroxyde de calcium étant seul en solution, il s'en suit :

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] = C_b = 2s$$

Expérience 2 : Effet d'ion commun

On ajoute à une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (en présence d'un excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide) une solution de soude de normalité* parfaitement connue N_b . Après un certain temps d'agitation, on effectue le dosage des ions OH^- par la solution de HCl^* .

Soit C_b la concentration totale à l'équilibre des ions OH^- , c'est à dire la somme des ions OH^- provenant de :

L'addition de la solution de soude (de normalité N_b^*).

Remarque

La concentration de ces ions (OH^-) est devenue X (au lieu de N_b), en raison de la dilution de la solution de soude par la solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (X est la concentration molaire de OH^- dans le mélange).

La dissociation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Soit y , leur concentration, $y = 2[\text{Ca}^{2+}]$. En effet, la dissociation d'une mole $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produit deux moles d'ions OH^- et une mole d'ions Ca^{2+}

$$C_b = [\text{OH}^-] \rightarrow C_b = x + y$$

Remarque

la nouvelle solubilité est :

$$\acute{S} = [\text{Ca}^{2+}] \text{ et } [\text{OH}^-] \neq 2\acute{S}$$

4. Manipulation

4.1. Préparation des solutions

- Dans deux erlenmeyers (numérotés 1 et 2), introduire respectivement 60 et 40 mL d'eau distillée.
- Ajouter 20 mL de **NaOH** ($C_b = 5.10^{-2}$ mol/L) dans l'erlenmeyer n° 2.
- Dans chaque erlenmeyer, ajouter ensuite la prise d'une spatule de **Ca(OH)₂** solide, agiter les erlenmeyers pendant environ 10 mn pour assurer l'équilibre hétérogène.
- Au-dessus de deux autres erlenmeyers (également numérotés 1 et 2), placer deux entonnoirs garnis de papier filtre ; puis sans laver ni diluer procéder à la filtration en prenant soin de jeter les cinq premiers mL de filtrat.

4.2. Dosage

Prélever 10 mL de chaque filtrat et titrer à l'aide d'une solution de **HCl** ($C_a = 1,50.10^{-2}$ eq.g/L) en présence de phénolphaléine). Répéter le dosage jusqu'à **valeurs concordantes** pour chaque filtrat.

4.3. Résultats et exploitation

Conseil

À l'avance, toujours préparer des tableaux comme suit :

| | Expérience 1 | Expérience 2 |
|---|-----------------|-----------------|
| Prise d'essai (V_0 / mL) | 10 | 10 |
| Chutes de burette (V_{aj} / mL) | | |
| Volume d'équivalence (V_E / mL) | (± mL) | (± mL) |

- Ces tableaux seront remplis avec les valeurs obtenues au cours de la séance de TP*.
- Les calculs se font toujours dans l'ordre : expression littérale, application numérique et enfin valeur numérique suivi de l'unité de la grandeur.
- Anticiper sur les erreurs absolues pour chaque grandeur mise en jeu.

Attention

Tout dosage sera obligatoirement répété sur les mêmes valeurs de prises d'essais pour s'assurer des chutes de burette. Sachant que, le volume d'équivalence V_{E1} et V_{E2} sont égaux à l'erreur de l'expérience près ($\Delta V_{burette} = 0,1$), ce sont 2 valeurs concordantes et consécutives ; et la valeur de $V_E^* = V_{E1}$ ou V_{E2}

Complément

Pour plus des informations consulter les liens suivantes :

Cf. ""

Cf. ""

[2]^{*}

[cf. chapitre__solubilité]

5. CR (Compte Rendu)

5.1.

Exercice :

1. Expérience 1 : Solubilité dans l'eau distillée

Question 1

[solution n°1 p.12]

a) Écrire l'équation de l'équilibre hétérogène considéré et renseigner les concentrations initiale ($t=0$) et à l'équilibre (t_{eq}) pour chacun des 2 ions

Question 2

[solution n°2 p.12]

b) l'équilibre, donner l'expression de la concentration en ions hydroxydes (C_b), en fonction de C_a , V_0 et V_E

Question 3

[solution n°3 p.12]

c) Etablir l'expression de la solubilité S_1 en fonction de C_b

Question 4

[solution n°4 p.12]

d) Exprimer le produit de la solubilité K_s

2. Expérience 2 : Effet de l'ion commun OH^-

Question 5

[solution n°5 p.13]

a) Ecrire l'équation de l'équilibre hétérogène considéré et renseigner les concentrations initiale ($t=0$) et à l'équilibre (t_{eq}) pour chacun des 2 ions.

Question 6

[solution n°6 p.13]

b) a l'équilibre, donner l'expression de la concentration en ions hydroxydes (C_b), en fonction de C_a , V_0 et V_E

Question 7

[solution n°7 p.13]

c) Exprimer x en fonction de N_b

Question 8

[solution n°8 p.13]

d) Etablir l'expression de la solubilité S_2 en fonction de C_b et x

Question 9

[solution n°9 p.13]

e) Exprimer le produit de la solubilité K_s , en fonction de C_b et S_2

3. Les valeurs expérimentales sont consignées dans le tableau. Dans ce tableau V_0 , V_a et V_E désignent respectivement les volumes de prises d'essais, de chutes de burette et d'équivalence.

| | Expérience 1 | Expérience 2 (NaOH ; $N_b = 5.10^{-2} \text{ M}$) |
|---------------------------------------|----------------------|---|
| V_0 / mL | 10 | 10 |
| V_a / mL | 17,4 16,8 16,7 | 21,7 21,4 21,3 |
| V_E / mL | | |
| Applications numériques de C_b | | |
| Applications numériques de solubilité | | |
| Valeurs numériques de solubilité | | |
| Applications numériques de κ_s | | |
| Valeurs numériques de K_s | | |

[cf.]

Question 10

[solution n°10 p.13]

Attribuer la valeur de V_E pour chacune des 2 expériences. (Compléter le tableau)

4. Discussion des résultats

Question 11

[solution n°11 p.14]

a) Commenter l'évolution des valeurs K_s

Question 12

[solution n°12 p.14]

b) Commenter l'évolution des valeurs de solubilité

Solutions des exercices



> **Solution n°1**

Exercice p. 10



$$t = 0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad \qquad 0$$

$$t = eq \qquad \qquad \qquad S_1 \qquad \qquad \qquad C_b = 2S_1$$

> **Solution n°2**

Exercice p. 10

$$C_b \cdot V_0 = C_a \cdot V_E \text{ d'où } C_b = C_a \cdot V_E / V_0$$

> **Solution n°3**

Exercice p. 10

$$C_b = 2S_1$$

$$S_1 = C_b / 2$$

> **Solution n°4**

Exercice p. 10

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$$K_s = S_1 \cdot (2S_1)^2$$

$$K_s = 4S_1^3$$

 **Remarque**

Sinon remarquer que

$$[\text{OH}^-] = C_b$$

$$K_s = S_1 \cdot C_b^2$$

> **Solution n°5**

Exercice p. 10



$t = 0$

0

$$x = 20 \cdot N_b / 60$$

$t = eq$

S_2

$$C_b = x + 2S_2$$

> **Solution n°6**

Exercice p. 10

$$C_b \cdot V_0 = C_a \cdot V_E \text{ d'où } C_b = C_a \cdot V_E / V_0$$

> **Solution n°7**

Exercice p. 10

$$N_b \cdot 20 = x \cdot (20 + 40)$$

$$\text{d'où } x = 20 \cdot N_b / 60$$

> **Solution n°8**

Exercice p. 10

$$C_b = 2S_2 + x$$

$$S_2 = (C_b - x) / 2$$

> **Solution n°9**

Exercice p. 10

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = S_2 \cdot C_b^2$$

> **Solution n°10**

Exercice p. 11

| | Expérience 1 | Expérience 2 (NaOH ; $N_b = 5.10^{-2}$ M) |
|---------------------------------------|--|--|
| V_0 / mL | 10 | 10 |
| V_a / mL | 17,4 16,8 16,7 | 21,7 21,4 21,3 |
| V_E / mL | 16,7 ± 0,1 ou 16,8 ± 0,1 | 21,4 +/- 0,1 Ou 21,3 +/- 0,1 |
| Applications numériques de C_b | $C_b = (1,50.10^{-2} \cdot 16,7) / 10$ Ou $C_b = (1,50.10^{-2} \cdot 16,8) / 10$ | $C_b = (1,50.10^{-2} \cdot 21,3) / 10$ Ou $C_b = (1,50.10^{-2} \cdot 21,4) / 10$ |
| Applications numériques de solubilité | $S_1 = (1,50.10^{-2} \cdot 16,7) / (10 \cdot 2)$ Ou $S_1 = (1,50.10^{-2} \cdot 16,8) / (10 \cdot 2)$ | $S_2 = ((1,50 \cdot 10^{-2} \cdot 21,3 / 10) - (20,5 \cdot 10^{-2} / 60)) / 2$ Ou $S_2 = ((1,50 \cdot 10^{-2} \cdot 21,4 / 10) - (20,5 \cdot 10^{-2} / 60)) / 2$ |
| Valeurs numériques de solubilité | $S_1 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/L Ou $S_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L | $S_2 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L Ou $S_2 = 7,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L |
| Applications numériques de K_s | $K_s = 1,25 \cdot 10^{-2} (1,50.10^{-2} \cdot 16,7 / 10)^2$ Ou $K_s = 1,26 \cdot 10^{-2} (1,50.10^{-2} \cdot 16,8 / 10)^2$ | $K_s = 7,6 \cdot 10^{-3} (1,50.10^{-2} \cdot 21,3 / 10)^2$ Ou $K_s = 7,7 \cdot 10^{-3} (1,50.10^{-2} \cdot 21,4 / 10)^2$ |
| Valeurs numériques de K_s | $K_s = 7,8 \cdot 10^{-6}$ | $K_s = 7,8 \cdot 10^{-6}$ |

> **Solution n°11**

Exercice p. 11

K_s est une constante thermodynamique qui ne dépend que de la température ,ce qui est bien vérifié !

> **Solution n°12**

Exercice p. 11

La solubilité a diminué avec l'addition de l'ion OH^- , en accord avec le déplacement en sens inverse de la solubilité prévu par la loi de Le Chatelier.

Glossaire



l'ion

Particule chargée électriquement et formée d'un atome ou d'un groupe d'atomes ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons

N (Normalité)

est une autre façon de quantifier la concentration d'une solution. Elle est similaire à la molarité mais utilise le poids équivalent en grammes d'un soluté dans son expression de la quantité de soluté dans un litre (L) de solution.

Abréviations



HCl : Acide Chlorhydrique

N : Normalité

TP : Travaux Pratique

VE : Volume Equivalent

Bibliographie



YOUCEF, M.H., *COURS DE CHIMIE EN SOLUTION*, 2016 : UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN -Mohamed Boudiaf

Barilero., T., et al., *Travaux Pratiques de Chimie - De L'experience a L'interpretation*. ed. 2013: Rue d'Ulm.

