

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE  
POLYTECHNIQUE

4/66

جامعة الجزائر

المدرسة الوطنية للهندسة

15X

# PROJET DE FIN D'ETUDES

GENIE CHIMIQUE  
\*\*\*\*\*

Sujet : Etude de la Solubilité de l'iodate de  
Calcium hexahydrate

-----

Madame NEZZAL

Année 65 - 66

Née KOUACHE.

ALGER

JE VOUDRAIS EXPRIMER, ICI, TOUTE MA  
RECONNAISSANCE A L'ENSEMBLE DES PROFESSEURS QUI ONT  
CONTRIBUE A MA FORMATION.

**Contribution à l'Etude  
de la  
Solubilité de l'Iodate de Calcium**

---

- PLAN -

- BIBLIOGRAPHIE

- INTRODUCTION

I - PARTIE THEORIQUE :

A - Etude de la solubilité :

- 1°) Généralités ;
- 2°) Définition - Lois ;
- 3°) Effet de la force ionique ;
- 4°) Méthodes de détermination du produit de solubilité

B - Etude de la solubilité de l'Iodate de calcium :

- 1°) Détermination du produit de solubilité.
  - a) Cas d'une solution de KCl.
  - b) Cas d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  .
- 2°) Propriétés oxydantes de l'ion  $\text{IO}_3^-$  .
- 3°) Equations de réactions.

II - PARTIE EXPERIMENTALE :

- A - Préparation de l'Iodate de calcium hexahydrate ;
- B - Dispositif expérimental ;
- C - Préparation des solutions employées ;
- D - Dosage .

III - EXPRESSION DES RESULTATS.

- CONCLUSION

## - BIBLIOGRAPHIE -

- (1) - MICHEL et BENARD :
  - Chimie minérale - Editions Masson.
- (2) - SOUCHAY :
  - Chimie générale ;
  - Thermodynamique chimique.
- (3) - KENNETH DENBIGH :
  - The principles of chemical ;
  - Equilibrium - First edition 1955  
Reprinted 1957.  
(Chap. : 10 - Page : 305 )
- (4) - SAMUEL GLASSTONE :
  - An Introduction To Electrochemistry  
(copyright 1942).  
(Chap. Solubility Equilibries P. 169.)
- (5) - WISE et DAVIES :
  - Journal Chemical Society 1938 - 273.
- (6) - KILDE :
  - Z. anorganic chemical 218 (1934) 113.
- (7) - SEIDELL :
  - Solubilités in Inorganic and metal compounds  
1958 - Volume I.
- (8) - GASTON CHARLOT :
  - Les Méthodes de la chimie analytique ;
  - Analyse quantitative minérale.  
(Chap. : Acidimétrie et oxydoréduction.
- (9) - HANDBOOK :
  - of Chemistry and Physics & Ready- Reference  
Book of Chemical and Physical data - Forty-Fourth  
Edition.

Les iodates des alcalino-terreux sont caractérisés par une faible solubilité.

Des résultats relatifs à la solubilité des iodates ont déjà été publiés. On s'est attaché notamment au cas de l'Iodate de calcium. Celui-ci, en effet, présente un intérêt industriel, particulièrement dans la fabrication du sucre à partir de la betterave.

Des études ont été faites dans ce domaine par :

KILDE (6) ; WISE & DAVIES (5) ; et recueillies par SEIDELL (7).

Dans la présente étude, nous examinerons les résultats obtenus à des températures correspondant au domaine de stabilité de l'iodate hexahydrate en présence de deux co-solutés  $KCl$  et  $Na_2 SO_4$  .

-----

**I : Partie Théorique .**

1°) - GENERALITES :

Certains composés minéraux dits insolubles possèdent, tout de même, une certaine solubilité, bien qu'étant très faible, dans l'eau ou dans certains solvants.

Ce phénomène est important car de nombreuses réactions peuvent être, ainsi, facilement réalisées sur les molécules dissoutes, qui pratiquement se trouvent isolées les unes des autres, voire même, dissociées au sein du solvant. La dissolution a, pendant longtemps, été considérée comme un phénomène purement physique.

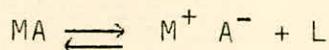
Maintenant, on sait que les interactions qui se manifestent entre le solvant et le corps dissout, s'apparentent, elles mêmes dans la plupart des cas, à de véritables réactions chimiques.

Au moment de la solubilité des composés ioniques, il se produit une véritable réaction chimique : rupture du réseau avec absorption d'une énergie égale à l'énergie réticulaire  $U_r$  pour une molécule gramme.

L'effet thermique de la réaction de dissolution se solde par la réaction :

$$L = H_a + H_c - U_r.$$

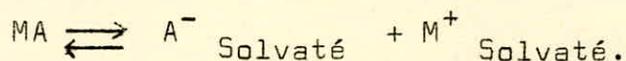
où  $H_a$  et  $H_c$  représentent respectivement : la chaleur d'hydratation de l'anion et du cation. Ceci montre que la solubilité d'un composé est directement liée à la température. En effet l'équilibre :



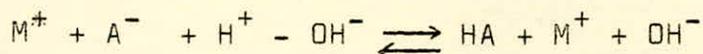
Solide dissociée.

peut-être déplacé dans l'un ou l'autre sens par la variation de la température et ceci suivant le signe de  $L$ .

D'autre part, on sait qu'il s'établit dans l'eau un équilibre ionique :



Il peut y avoir interaction des ions  $M^+$ ,  $A^-$  et des ions de l'eau :



l'hydrolyse provoque la formation d'un acide faible (HA) (dans le cas où  $A^-$  provient d'un acide faible) et d'une base faible (MOH) (si  $M^+$  provient d'une base faible).

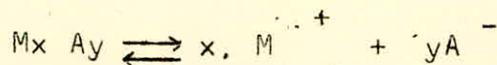
Ces équilibres sont sensibles à la température, à l'introduction d'un ion  $A^-$  ou  $M^+$ ; ceci, dépend de la tendance du composé à s'ioniser, donc de la nature de la liaison :

- Si la liaison est ionique, il y a dissociation complète donc le composé est soluble ;
- Si la liaison est covalente, la tendance à l'ionisation est inexistante, le composé est alors insoluble.

Un cas intermédiaire existe dans le cas de liaisons ayant un caractère faiblement ionique et donnant lieu à une réaction équilibrée.

## 2°) - DEFINITION - LOIS :

Lorsqu'un corps M existe à l'état solide en présence de la solution, on a l'équilibre solide, ions en solution qui se traduit par la relation :



Chacun des ions  $M^+$  et  $A^-$  a une activité bien définie. La constante d'équilibre est égale à :

$$K = \frac{a_{M^+}^x \cdot a_{A^-}^y}{a_{M_x A_y}}$$

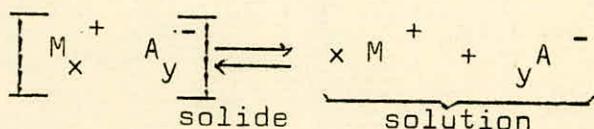
Mais comme l'activité du solide est constante, du fait de la saturation de la solution, on peut écrire le produit de solubilité sous la forme :

$$K_s = a_{M^+}^x a_{A^-}^y$$

qui est une constante ne dépendant que de la température.

- DEMONSTRATION DE LA LOI :

La réaction qui s'établit, entraîne l'égalité des potentiels ( $\mu$ ) chimiques du solide et de la solution à l'équilibre :



$$\mu_{\text{solide}} = (x \mu_{M^+} + y \mu_{A^-}) = \text{constante ;}$$

$$\mu_{\text{solution}} = (x \mu_{M^+} + y \mu_{A^-}) = \text{constante dépendant de la concentration .}$$

$$\mu_{\text{solution}} = \underbrace{(x \mu_{M^+}^0 + y \mu_{A^-}^0)}_{\text{Cste } f_{\pm} \text{ de la } t^{\circ}} + RT \log n \underbrace{a_{M^+}^x a_{A^-}^y}_{\text{Cste } f_{\pm} \text{ de la } t^{\circ}}$$

Le produit de solubilité s'exprime aussi par la relation suivante :

$$K_s = a_{M^+}^x a_{A^-}^y = C_{M^+}^x C_{A^-}^y (f_{M^+}^x f_{A^-}^y)$$

où :

C : exprime la concentration ou la solubilité S.

f : exprime le coefficient d'activité.

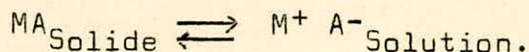
Le produit  $f_{M^+}^x f_{A^-}^y$  est égal à  $(f_{\pm})^{x+y}$ , ( $f_{\pm}$  coefficient d'activité moyen). La relation ci-dessus prend la forme :

$$K_s = C_{M^+}^x C_{A^-}^y f_{\pm}^{x+y} = S^{x+y} f_{\pm}^{x+y}$$

Cette relation montre que le produit de solubilité est fonction de deux facteurs :

a) de la solubilité S, donc de la température :

Considérons un équilibre solide  $\rightleftharpoons$  ions en solution :



A l'équilibre, le potentiel chimique  $\mu$  est égal à :

$$\mu = \mu_{M^+} + \mu_{A^-}$$

$$\mu = (\mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ}) + RT \text{Log } n_{M^+} n_{A^-}$$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \text{Log } n_{Ks}.$$

Divisons cette équation par T et dérivons par rapport à cette dernière (T : température absolue).

On obtient :

$$\frac{d}{dT} (\mu/T) = \frac{d}{dT} \left[ \frac{\mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ}}{T} \right] + R \frac{d}{dT} \text{Log } n_{Ks}.$$

$$\frac{d}{dT} (\mu/T) = - \frac{H}{T^2}$$

$$\frac{d}{dT} (\mu^{\circ}/T) = - \frac{H^{\circ}}{T^2}$$

On obtient :

$$\frac{d}{dT} \text{Log } n_{Ks} = \frac{(H^{\circ} - H)}{R T^2}$$

donc :

$$\text{Log } n_{Ks} = \frac{-(H^{\circ} - H)}{R T} + \text{constante.}$$

où :

$H^{\circ}$  = enthalpie molaire partielle à dilution infinie,

H = enthalpie par mole du cristal pur ;

$(H^{\circ} - H)$  = variation d'enthalpie dans le processus de dissolution à dilution infinie.

b) de la force ionique de la solution :

Si le coefficient d'activité  $f$  varie, la force ionique  $I$  varie aussi. (La relation générale de DEBYE HÜCKEL donne :

$$\log f_{\pm} = -Az^{+} z^{-} \sqrt{I}$$

où :

$A$  : est un coefficient ;

$z^{+}$

$z^{-}$  ) sont les valences des ions respectifs.

3°) EFFET DE LA FORCE IONIQUE :

a) Addition d'un électrolyte indifférent :

$$K_s = S^{x+y} f_{\pm}^{x+y}$$

Dans le cas des solutions à faibles concentrations, la loi de DEBYE HÜCKEL correspondante est la suivante :

$$\log f_{\pm} = -Az^{+}z^{-} \sqrt{I}$$

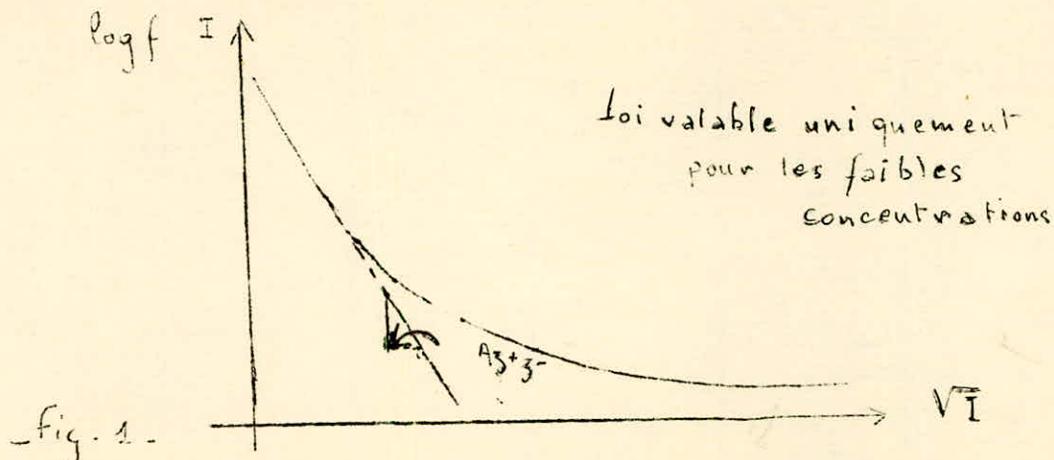
où :

$$A = 0,509 \text{ à } 25^{\circ} \text{ C}$$

...

Si  $I$  augmente,  $f_{\pm}$  diminue,  $S$  augmente pour que  $K_s$  reste constant.

Mais pour un sel dont la concentration est  $/C/$ ,  $f_{\pm}$  commence à augmenter, ce qui se traduit par une baisse de la solubilité. (Fig. 1).

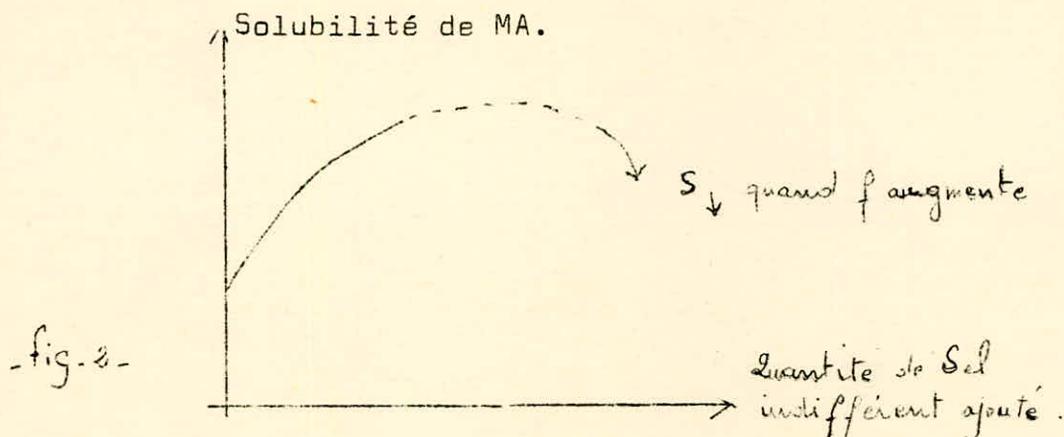


b) Addition d'un électrolyte avec ion commun :

Ajoutons, par exemple, un électrolyte  $M^+B^-$ , la concentration en ions  $M^+$  augmente :

$$K_s = C_{M^+} C_{A^-} f_{M^+A^-}$$

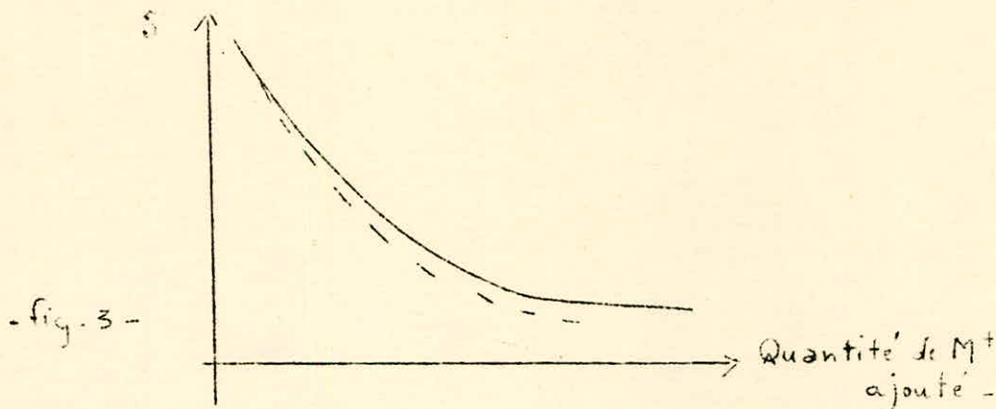
Si on augmente  $C_{M^+}$ , il faut que  $C_{A^-}$  diminue, donc  $S$  diminue. (Fig.2).



Pour cela il faut précipiter  $A^-$ , donc  $M^+A^-$ ; la solubilité diminue, la force ionique augmente et  $f_{\pm}$  diminue ; ceci devrait avoir pour effet d'augmenter la solubilité pour que  $K_s$  reste constant.

Mais si  $C_{A^-}$  diminue car précipité,  $S$  diminue.

Le résultat final est une moyenne entre les deux effets. (Fig.3).

REMARQUES :

## 1°) - Formations d'ions complexes :

Dans certains cas, la solubilité d'un sel peu soluble est augmentée anormalement au lieu d'être diminuée par l'addition d'un ion commun.

La présence d'un ion commun, ou non, peut avoir comme effet la formation d'ions complexes à partir des ions simples existant en solution.

La concentration en ions simples est alors diminuée ce qui a pour effet d'augmenter la dissociation du composé et peut amener la dissolution complète de ce dernier. Ceci, peut-être vérifié en ajoutant un troisième composé ayant la propriété de se combiner à l'un des ions simples sous forme de précipité.

2°) - La diminution de solubilité par un sel est beaucoup utilisée en analyse gravimétrique.

Si  $[A]/[M] < K_s$  approximativement, on dit que le produit de solubilité n'est pas atteint et l'on n'observe pas de précipité à moins qu'il n'y ait sursaturation, et les considérations précédentes montrent pourquoi on recommande d'employer un excès de réactif pour que la séparation soit complète.

4°) - METHODES DE DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE :

a) Détermination directe :

Elle est basée sur la relation :

$$K_s = S^{x+y} f_{\pm}^{(x+y)}$$

On mesure la solubilité du sel dans des solutions à diverses forces ioniques.

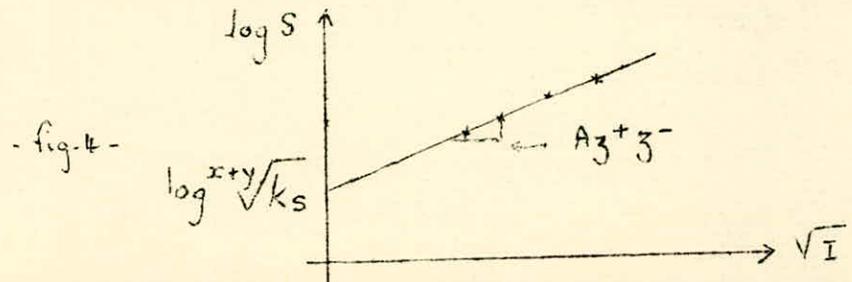
La relation ci-dessus peut-être mise sous la forme suivante :

$$\log S = \log \frac{S^{x+y}}{\sqrt{K_s}} - \log f_{\pm}$$

$$\log S = \log \frac{S^{x+y}}{\sqrt{K_s}} + A z^+ z^- \sqrt{I}$$

On obtient une droite dont la pente =  $A z^+ z^-$ .

L'intersection (Fig.4) avec l'axe des coordonnées donne :



Cette méthode présente quelques difficultés dans le cas de très faible solubilité ; la sensibilité aux petites variations de concentrations est faible. Dans certains cas elle est suffisante.

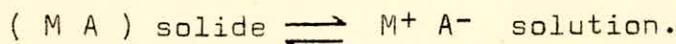
Si le sel est peu soluble, il existe des méthodes spéciales. On emploie, par exemple, la technique de marquage avec un radioisotope.

Dans le cas d'un iodate de Strontium, on ajoute une quantité connue du même sel de Strontium, mais un isotope  $^{90}\text{Sr}$  comme traceur.

Connaissant le rapport de Sr normal et de Sr radioactif, il sera le même en solution, on détermine alors la quantité de Sr dissout en mesurant la radioactivité de la solution.

#### b) Méthode thermodynamique :

Une solution saturée d'un sel est un système en équilibre qui peut être traduit ainsi :



La variation d'énergie libre  $\Delta G$  du système à l'équilibre est égale à  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \cdot \text{Log} \ln \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA}} = 0$$

à l'équilibre.

où :

$$a_{M^+} a_{A^-} = K_s ;$$

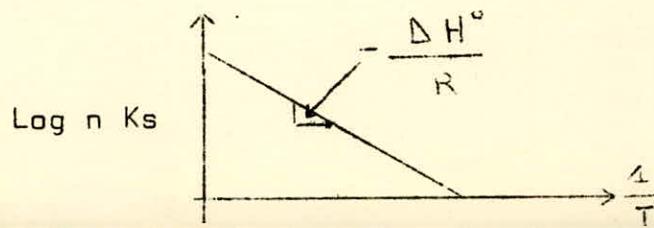
$$(a_{MA}) = \text{Constante.}$$

~~$$\Delta G_0 = -RT \text{ Log } n \cdot K_s$$~~

$$\text{Log } n \cdot K_s = -\frac{\Delta G_0}{RT} = \Delta G_0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\text{Log } n \cdot K_s = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \leftarrow \text{supposé constant}$$

donc :



Dans le cas d'un sel non ionisé à l'état solide, la variation d'énergie libre  $\Delta G_0$  correspond au processus :

- de dissolution ;
- d'ionisation ;
- de dissociation ;
- d'hydratation des ions.

$\Delta G_0$  représente la variation d'énergie libre lorsque les ions dans une solution très diluée (activité = 1) réagissent pour donner une mole de sel solide insoluble. (SQUICHAY - (2))

c) Méthode de conductance :

Cette dernière n'est valable que pour un sel pratiquement très peu soluble.

Elle consiste à déterminer la conductance spécifique du sel en solution ( $K$ )

$$K_{\text{sel}} = K_{\text{sel en solution}} K_{\text{solvant}}$$

On en déduit la conductance équivalente pour une concentration donnée  $C = \Lambda C$ .

$$\Lambda C = \frac{1000 K}{C}$$

Dans le cas d'une solution saturée  $C = S$

$$S = \frac{1000 K}{\Lambda \cdot S} \quad \text{exprimée en équivalent gramme par litre.}$$

Pour un sel peu soluble on fait l'approximation suivante :

$$\Lambda_S \approx \Lambda_0 = \lambda_{0,M^+} + \lambda_{0,A^-}$$

(somme des contributions ioniques).

$$S = \frac{1000 K}{\Lambda_0}$$

$$K_S = S^{x+y} f_{\pm}^{y+x}$$

On obtient en approximant :

$$K_S \approx S^{x+y} \quad (f \pm 1)$$

Méthode très approximative, elle ne peut pas être utilisée dans un cas exigeant une certaine précision.

-----

B - SOLUBILITE DE L'IODATE DE CALCIUM,  
ET EFFET DE LA FORCE IONIQUE.

L'objet de cette étude est la détermination de la solubilité de l'iodate de calcium dans l'eau désionisée et dans des solutions diluées à diverses températures correspondant au domaine de stabilité du sel. A partir des résultats obtenus on évalue le produit de solubilité thermodynamique :

1°) Détermination du produit de solubilité.

Le produit de solubilité de l'iodate de calcium est défini par la relation conforme à la réaction d'équilibre :



$$K_s = a_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{IO}_3^-}^2 \quad \text{exprimée en activités.}$$

Les activités sont données par les expressions :

$$a_{\text{Ca}^{++}} = C_{\text{Ca}^{++}} \times f_{\text{Ca}^{++}}$$

$$a_{\text{IO}_3^-} = C_{\text{IO}_3^-} \times f_{\text{IO}_3^-}$$

où :

C = désigne la concentration molaire ;

f = le coefficient d'activité.

Le produit de solubilité  $K_s$  peut être alors mis sous la forme :

$$K_s = (C_{\text{Ca}^{++}} f_{\text{Ca}^{++}}) (C_{\text{IO}_3^-} f_{\text{IO}_3^-})^2$$

La solubilité.  $S = C_{\text{Ca}^{++}} = \frac{1}{2} C_{\text{IO}_3^-}$

la solution contenant 2 ions  $\text{IO}_3^-$  pour 1 ion  $\text{Ca}^{++}$ ;

$$C_{\text{IO}_3^-} = 2 S.$$

L'expression de  $K_s$  devient alors :

$$K_s = (S f_{ca^{++}}) \left( 2 S f_{IO_3^-} \right)^2$$

$$K_s = (S f_{ca^{++}}) (4S^2 f_{IO_3^-}^2)$$

$$f_{\pm} = f_{\pm}$$

coefficient moyen.

$$K_s = 4 S^3 f_{\pm}^3$$

Cette relation peut-être mise sous la forme d'équation logarithmique :

$$\log K_s = \log 4 + 3 \log S + 3 \log f_{\pm} .$$

On en tire l'expression de la solubilité :

$$\log S = \frac{1}{3} \log K_s - \frac{1}{3} \log 4 - \log f_{\pm} .$$

Il a été montré par DAVIES (Journal Chemical Society - 1938 - 2094) que pour des solutions aqueuses d'iodate de calcium, à la température ambiante, la théorie de DEBYE HÜCKEL modifiée, donne, si I (force ionique) n'est pas plus grand que 0,1 :

$$\log f_{\pm} = - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,2 I .$$

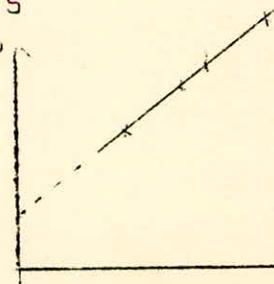
En remplaçant  $\log f_{\pm}$  par sa valeur dans l'expression précédente, nous obtenons :

$$\log S = \frac{1}{3} \log K_s - \frac{1}{3} \log 4 + \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I$$

Cette expression représente l'équation d'une droite :

$$\log S = f \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right]$$

$\log S$



$$\left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right]$$

Par extrapolation on obtient  $K_s$ , puisque  $\log S$  correspondant à  $I = 0$  est égal à :

$$\frac{1}{3} \log K_s - \frac{1}{3} \log 4.$$

$$K_s = 4 S^3 f_{\pm}^3$$

a) cas d'une solution de KCl :

L'expression générale de la force ionique est égale à :

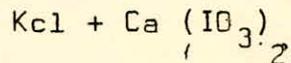
$$I = \frac{1}{2} \sum_1^i C_i z_i^2$$

où :

$C_i$  : est la concentration normale ;

$z_i$  : est la valence de l'ion  $i$ .

Dans le cas d'une solution de :



la force ionique est égale à :

$$I = \frac{1}{2} \left[ C_{Ca^{+2}} \times 2^2 + 2C_{IO_3^{-1}} \times 1^2 + C_{K^{+1}} \times 1^2 + C_{Cl^{-1}} \times 1 \right]$$

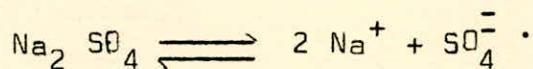
$$C_{Ca^{+2}} = \frac{1}{2} C_{IO_3^{-1}} = S.$$

$$I = \frac{1}{2} \left[ 4S + 2S + 2C \right] = \frac{1}{2} \left[ 6S + 2C \right]$$

$$\boxed{I = 3S + C}$$

b) cas d'une solution de  $Na_2SO_4$  anhydre ;

La dissociation du sulfate de sodium se fait suivant la réaction :



Il y'a 2  $\text{Na}^+$  pour 1 ion  $\text{SO}_4^{--}$  (le sel est supposé complètement dissocié).

L'expression de la force ionique est :

$$I = \frac{1}{2} \left[ S_{\text{Ca}^{++}} \times z_{\text{Ca}^{++}}^2 + 2 S_{\text{IO}_3^-} \times z_{\text{IO}_3^-}^2 + 2 C_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{--}} \times z_{\text{SO}_4^{--}}^2 \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \left[ S \times 4 + 2 S \times 1 + 2 C \times 1 + C \times 4 \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \left[ 6 S + 6 C \right]$$

$$\boxed{I = 3 S + 3 C}$$

c) Remarques :

1°) Il est bien connu que le calcium forme, très facilement, des ions complexes ou des composés non ionisés.

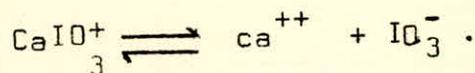
En effet l'iodate de calcium n'est pas totalement dissocié ; de petites quantités de  $\text{CaIO}_3^+$  sont présentes en solution.

L'étude de la conductivité de  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  mesurée à 18° C. a montré que ce sel, comme les autres iodates du même groupe, peut être considéré comme incomplètement dissocié.

La constante de dissociation de l'ion  $\text{CaIO}_3^+$  est égale à 0,13 à 18° C. WISE ET DAVIES (5).

L'ion  $\text{CaIO}_3^+$  se dissocie en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{IO}_3^-$ ,

on a à l'équilibre :



Si  $\alpha$  est le degré de dissociation de ce sel et égal à :

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} *$$

$C$  : concentration de la solution initiale; à l'équilibre, nous aurons :

$\alpha C$  de  $\text{Ca}^{++}$

$\alpha C$  de  $\text{IO}_3^-$

$(1 - \alpha) C$  de  $\text{Ca IO}_3^-$  non dissocié.

L'application de la loi d'action de masse donne la relation :

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{IO}_3^-}}{a_{\text{CaIO}_3^-}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \times \frac{f_{\text{Ca}^{++}} f_{\text{IO}_3^-}}{f_{\text{CaIO}_3^-}} = \text{constante de dissociation.}$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \frac{f_{\text{Ca}^{++}} f_{\text{IO}_3^-}}{f_{\text{CaIO}_3^-}}$$

à dilution infinie lorsque :

$$\begin{aligned} C &\longrightarrow 0 \\ f &\longrightarrow 1 \end{aligned}$$

On a :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

d'où :

$$K (1 - \alpha) = \alpha^2 C.$$

quand :

$$C = 0$$

$\alpha$  doit être égal à 1.

Donc :

La valeur de  $K_s$  ne devrait pas être influencée par l'effet de l'association.

Remplaçons les activités par les concentrations et le degré de dissociation par son expression ana:

$$K = \frac{\Lambda_c^2 C}{\Lambda_o (\Lambda_o - \Lambda_c)} \times f_{\pm}^2$$

(\*) Ce sont les conductances équivalentes à une concentration  $C$  et à une concentration 0.

En passant aux logarithmes :

$$\log K = \log \left[ \frac{\Lambda_c^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)} \right] + 2 \log f_{\pm} .$$

En appliquant la loi de DEBYE HÜCKEL appropriée, on fait les mesures de conductances à diverses concentrations, donc à diverses forces ioniques. On remplace les divers facteurs par leurs valeurs dans la relation et on évalue K.

2°) - Le domaine d'étude de température a été limité à 38° C, température correspondant approximativement à la transformation du sel hexahydraté en sel monohydraté.

Des résultats sur la solubilité de l'iodate de calcium ont été publiés par WISE et DAVIES (5), à 25° C, dans des solutions de KCl.

- KCl -

moles/l	S m-moles/l
0	7,840
0,0125	8,312
0,0250	8,730
0,0500	9,387
0,1000	10,420

Les valeurs représentées sur un axe de coordonnées, donnent une droite et, par extrapolation permet d'évaluer la valeur K<sub>sp</sub>.

La valeur de la constante K<sub>sp</sub> = 6,953 10<sup>-7</sup>.

- Résultats obtenus par KILDE (6):

Solubilité dans l'eau :

T°	Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> moles/l.
18	0,00569
25	0,00784
30	0,00784

} Pratiquement  
} constante.

Les Résultats concordent avec la valeur de la solubilité dans l'eau, publiée par WISE (5).

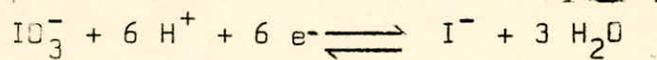
Résultats recueillis par SEIDELL (7) :

T°	Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> gr/100 gr de solution saline
0	0,0906
5	0,119
15	0,195
18	0,222
25	0,306
30	0,384
35	0,476

Nous avons dit, plus haut, que la solubilité S n'est autre que la concentration de la solution en ions: Ca<sup>++</sup>, ou IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La détermination du facteur S, revient à celle en ions IO<sub>3</sub><sup>-</sup> étant la plus précise, a été préconisée. Ceci nous amène à exposer les propriétés oxydantes de l'ion IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

2°) - Propriétés oxydantes de l'ion IO<sub>3</sub><sup>-</sup> :

L'iodate peut être réduit en iodure selon la réaction suivante :



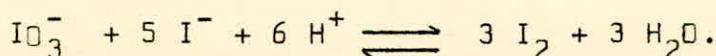
$$E_0 = 1,08 \text{ v.}$$

Il peut être réduit en iode selon la réaction :



$$E_0 = 1,20 \text{ v.}$$

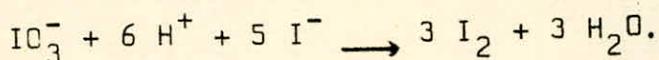
Dans le 1er cas, la fin de la réaction est marquée par l'apparition d'iode dûe à l'action d'une trace d'iodate en excès sur l'iodure formé :



On peut mettre en évidence l'apparition d'iode au moyen de l'amidon soluble, de l'empois d'amidon ou de tetrachlorure de carbone qui se colore en violet par agitation avec la solution dans un flacon éméri.

Dans le 2ème cas, l'iodate est d'abord réduit à l'état de  $I^-$ . En présence de  $CCl_4$ , la fin de cette première partie de la réaction serait mise en évidence par apparition de la couleur violette d'ue à l'iode. Mais il se peut qu'on ne puisse s'arrêter à la fin du premier stade si l'iodure commence à être oxyde avant que la substance à doser soit complètement.

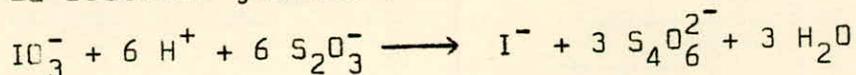
L'iodure est ensuite quantitativement oxydé à l'état d'iode, le  $CCl_4$  devient violet foncé :



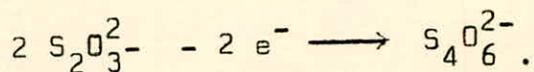
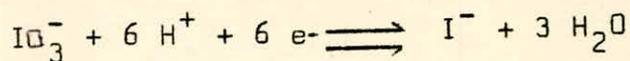
L'iode libérée au cours de cette réaction est décelée par l'action du thiosulfate.

En effet, les propriétés réductrices du thiosulfate sont utilisées pour titrer l'iode libérée.

La réaction globale :



est basée sur l'action de deux systèmes oxydo-réducteurs

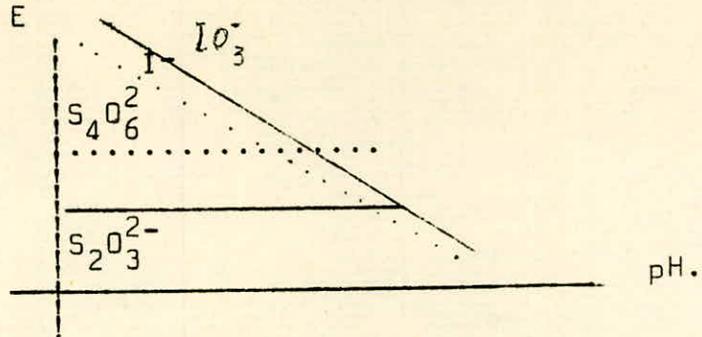


Le premier a un potentiel normal de 1,08 v à pH = 0 et le potentiel décroît quand le pH augmente. Tandis que le 2ème système a un potentiel indépendant du pH.

Donc l'iodate n'oxydera le thiosulfate que si le pH est suffisamment acide.

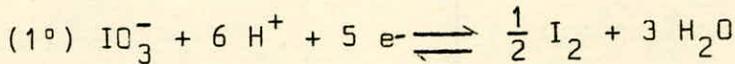
Si à une quantité connue d'iodate, on ajoute un léger excès de thiosulfate en l'absence d'acide, il ne se produit aucune réaction. Les ions  $H^+$  sont consommés tant que les ions  $IO_3^-$  existent dans le milieu.

La fin de la réaction est marquée par une baisse brusque du pH et peut-être décelée par un indicateur approprié (empois d'amidon).



Mélange iodate - iodure :

Les deux systèmes oxydo-réducteurs en présence sont les suivants :

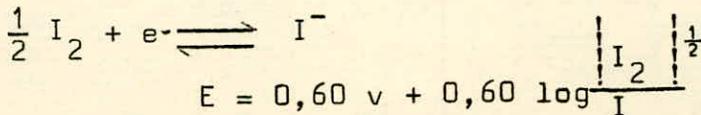


$$E = 1,20 + \frac{0,06}{5} \log \frac{IO_3^- \cdot H^+{}^6}{I_2 \cdot \frac{1}{2}}$$

$$E = 1,20 - 0,07 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{IO_3^-}{I_2 \cdot \frac{1}{2}}$$

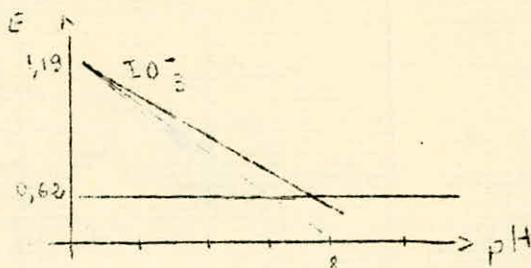
Le potentiel apparent  $E'_0 = 1,20 - 0,07 \text{ pH}$ .

(2°) Système :



Potentiel normal :  $E_0 = 0,60 \text{ v}$

Les valeurs des potentiels normaux apparents sont représentés sur la figure suivante :

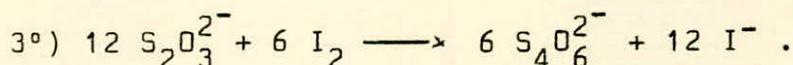
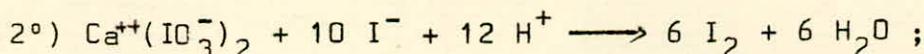
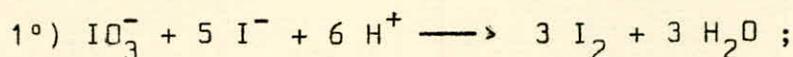


On voit que les deux courbes se coupent vers  $\text{pH} = 8$ . Ceci, montre que l'iodate est capable d'oxyder l'iodure tant que le  $\text{pH}$  est inférieur à 8 environ. Si on ajoute un excès d'iodate et d'iodure à une solution acide, ils réagiront l'un sur l'autre, des ions  $\text{H}^+$  seront consommés.

Le  $\text{pH}$  s'élèvera et la réaction s'arrêtera finalement lorsqu'un  $\text{pH}$  voisin de 8 sera atteint.

### 3°) - Equations de réactions :

L'iodate de calcium réagit sur l'iodure pour former de l'iode à  $\text{pH}$  inférieur à 8 :



Une mole d'iodate est réduite par 12 moles de thiosulfate

A 497, 9802 gr. (497, 9 gr.) d'iodate de calcium correspondent :  $12 \times 248, 1825$  gr. (248,2 gr.) de thiosulfate (l'iodate de calcium est hexahydraté, tandis que le thiosulfate est pentahydraté).

Une solution décimormale de thiosulfate contient 12,41 gr. et réduit 2,0746 gr. d'iodate.

1  $\text{cm}^3$  de solution décimormale correspond :

à  $2,0746 \cdot 10^{-3}$  gr. de  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  et

à  $4,1667 \cdot 10^{-6}$  moles de  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , tandis qu'un  $\text{cm}^3$  de

solution décimolaire correspond à  $8,3334 \cdot 10^{-6}$  mole de  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

**HN : Partie Expérimentale .**

A) - Préparation de l'Iodate de calcium hexahydrate:

L'iodate de calcium hexahydrate est obtenu en ajoutant progressivement une solution froide d'iodate de potassium pur, à 50 gr./l, à un même volume d'une solution d'un sel de calcium (par exemple le chlorure) de concentration équivalente et maintenue en mouvement.

L'iodate de calcium précipité.

Après décantation le précipité est lavé, essoré et séché à température ambiante sous un courant d'air filtré, jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Dans le cas de cette étude, l'iodate de calcium a été préparé hors du laboratoire, de pureté garantie l'analyse a donné 99,60 % en  $\text{IO}_3^-$ .

B) - Dispositif expérimental :

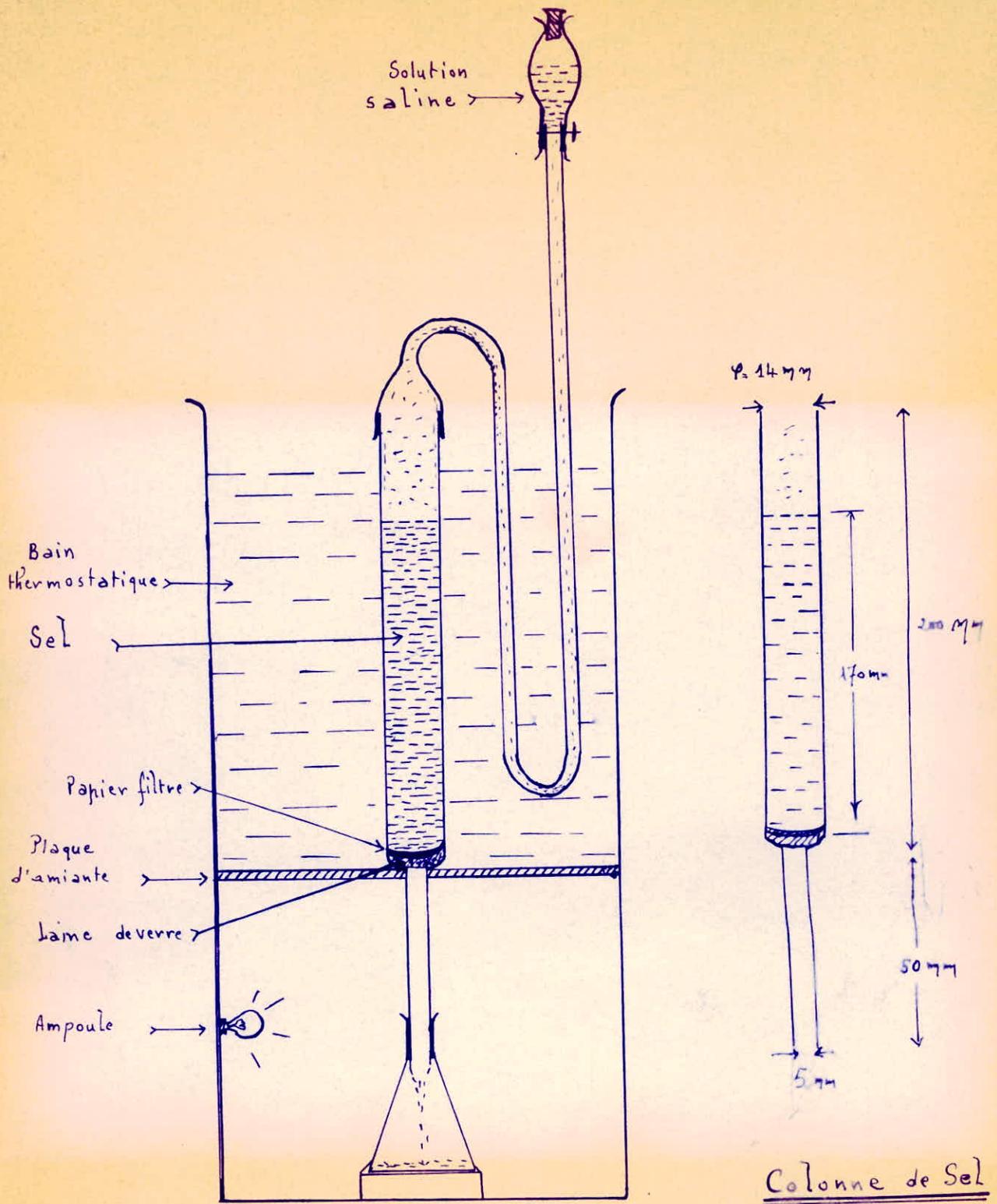
Il comprend :

1°) Une chambre en bois chauffée à l'aide de deux ampoules électriques (une de chaque côté). La partie supérieure est recouverte, intérieurement, d'une plaque d'amiante pour éviter les pertes de chaleur.

2°) Une cuve parallélépipédique en acétate de cellulose et remplie d'eau, surmonte la chambre en bois. Cette cuve tient lieu de bain thermostaté à l'aide d'un petit moteur, relié à un thermomètre à contact par un système électronique. La température est homogénéisée grâce à un agitateur fixé au moteur.

Cette cuve communique avec la chambre par des ouvertures où viennent se localiser cinq colonnes en verre. L'étanchéité complète est assurée aux ouvertures par des bouchons en caoutchouc.

3°) Ces colonnes sont préparées par étirage de l'extrémité d'un tube en verre. L'étranglement obtenu est obturé par un épais tampon de laine de verre recouvert d'un petit cercle de papier filtre.



- Un des cinq éléments  
du dispositif expérimental.

La partie effilée se trouve dans la chambre chauffée et la colonne proprement dite baigne dans la cuve thermostatée.

Pour remplir la colonne de sel on la maintient droite, à moitié remplie d'eau ou de solution appropriée de sel et son extrémité inférieure bouchée. On verse ensuite le sel sec dans la colonne, de telle façon qu'un lit submergé soit formé exempt de toute bulle d'air.

L'extrémité supérieure de la colonne est reliée au moyen d'un tube en caoutchouc à un tube en S baignant dans l'eau. Ce dernier est lui-même relié à une ampoule à brome remplie de la solution appropriée et fixée à un statif.

Les concentrations de co-soluté utilisées sont de l'ordre de : 0,1 - 0,05 - 0,025 - 0,0125 - 0. M.

La dernière boule à brome est remplie d'eau distillée (concentration 0.).

Les solutions de co-soluté passent dans les tubes en S avant de se saturer de sel en passant dans la colonne,

Ce passage permet l'établissement de l'équilibre thermique.

On obtient la température voulue (20°, 22°, 25°, 28°, 30°, 32°, 35°, 38°C), à l'aide du thermomètre à contact.

Lorsque la température fixée est atteinte, on attend l'établissement de l'équilibre thermique dont la durée est de deux heures environ.

A ce moment là, on débouche l'ampoule à brome et on protège l'ouverture par un disque de papier filtre (éviter la pénétration éventuelle de poussières).

En même temps on enlève l'obturateur à l'extrémité inférieure de la colonne de sel. On recueille une solution saturée de sel, dans des fioles préparées à cet effet, dont les dix premiers millilitres sont jetés ; les solutions saturées sont maintenues à la même température que le bain. Une évaporation éventuelle est évitée à l'aide d'un bouchon.

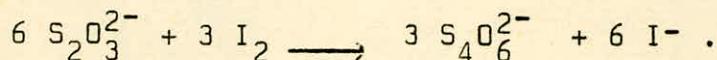
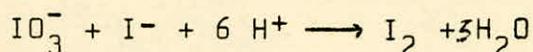
C) - Préparation des solutions employées.

On a utilisé des produits purs pour analyses (R.P.).

Les solutions de sels sont préparées à partir d'une solution mère dont la normalité est exacte.

Les solutions de thiosulfate sont préparées par pesée et étalonnées à l'aide d'une solution standard d'acide chlorhydrique 0,1 normale, en présence d'iodate et d'iodure de potassium.

L'étalonnage est basée sur les réactions suivantes :

D) - Dosage :

On prélève 10 ml d'effluent auxquels on ajoute 1 gr. d'iodure de potassium et 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N. On titre l'iode libérée par une solution de thiosulfate 0,1 N. et on apprécie le virage au moyen d'empois d'amidon à 1 g/l, ajouté peu avant la décoloration de la solution.

-----

**III : Expression des résultats.**

A) - SOLUBILITE DE  $\left[ \text{Ca}(\text{IO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O} \right]$  DANS DES SOLUTIONS DE KCl.

- Les résultats expérimentaux sont suivis des valeurs calculées nécessaires à la construction des courbes :

$$\log S = f\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 I\right).$$

- Pour les températures supérieures à 20°C, nous avons tenu compte, de la dilatation de l'eau et du verre, et corrigé les valeurs expérimentales obtenues.

- Les températures examinées correspondant au domaine de stabilité du sel hexahydrate ; 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 38°C.

- Corrections dues à la dilatation.

L'effet de la dilatation de l'eau se traduit par la relation :

$$V = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$$

où ;

$V_0$  : volume initial ;

$V$  : volume final ;

$\alpha, \beta, \gamma$  : les coefficients de dilatation, dont les valeurs sont tirées du HANDBOOK of Chemistry and Physics (9) :

$$\alpha = -0,06427 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta = 8,5053 \cdot 10^{-6}$$

$$\gamma = -6,7900 \cdot 10^{-8}$$

L'équation ci-dessus peut s'écrire :  $V = V_0(1 + S_{t_0}^t)$  ou  $S_{t_0}^t$  est un coefficient moyen de dilatation ; c'est cette relation que l'on a considérée dans le cas du verre ; la valeur de ce coefficient moyen est égale à :  $25 \cdot 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ .

- Ces corrections sont faites, dans les cas où les températures d'étude sont supérieures à  $20^\circ \text{C}$  ; température à laquelle sont étalonnées les pipettes, et pour laquelle le coefficient de dilatation est nul.

Dans ce cas, les coefficients de l'eau et du verre sont de sens contraire : Positifs pour le verre ; Négatifs pour l'eau.

Valeurs des coefficients et facteurs de correction.

$T_2$	Coefficient ( $\dagger$ ) [Eau] $S_{20}^t$ $20^\circ \text{C}$	Coefficient $S_{20}^t$ [verre]	$S_{20}^t$ verre - $S_{20}^t$ eau = $S_{20}^t$	$(1 - S_{20}^t)$	Facteur de corr.
$20^\circ \text{C}$	0	0	0	1	1
$22^\circ \text{C}$	$- 0,308 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,050 \cdot 10^{-3}$	$- 0,258 \cdot 10^{-3}$	0,999742	1,0003
$25^\circ \text{C}$	$- 0,953 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,125 \cdot 10^{-3}$	$- 0,828 \cdot 10^{-3}$	0,999172	1,001
$28^\circ \text{C}$	$- 1,713 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,200 \cdot 10^{-3}$	$- 1,513 \cdot 10^{-3}$	0,998487	1,0017
$30^\circ \text{C}$	$- 2,22 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,250 \cdot 10^{-3}$	$- 1,970 \cdot 10^{-3}$	0,998030	1,0020
$32^\circ \text{C}$	$- 2,855 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,300 \cdot 10^{-3}$	$- 2,555 \cdot 10^{-3}$	0,99745	1,0026
$35^\circ \text{C}$	$- 3,587 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,375 \cdot 10^{-3}$	$- 3,212 \cdot 10^{-3}$	0,99688	1,0034
$38^\circ \text{C}$	$- 4,669 \cdot 10^{-3}$	$+ 0,450 \cdot 10^{-3}$	$- 4,219 \cdot 10^{-3}$	0,995781	1,0043

Température 20°C ± 0,1.

C	V <sub>1</sub>	S 10 <sup>-3</sup>	log S	I (3S + C)	V <sub>T</sub>	$\frac{V_T}{1+V_T} - 0,2 I.$
0,1	23,29	9,704	3,98696	0,1291	0,3593	23,95 <sup>10<sup>-2</sup></sup>
0,05	21,06	8,775	3,94325	0,07632	0,2762	20,13
0,025	19,44	8,100	3,90849	0,04930	0,2220	17,19
0,0125	18,59	7,745	3,88907	0,03573	0,1890	15,18
0	15,18	6,328	3,80131	0,01898	0,1377	11,74

C : Concentration, en mole/litre, en co-soluté : KCl.

V<sub>1</sub> : Volume de thiosulfate (0,05 M) correspondant au dosage de 10 ml d'effluent ; 1 ml de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0,05 M] correspond à 4,1667 10<sup>-6</sup> mole de [Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O], en cm<sup>3</sup>.

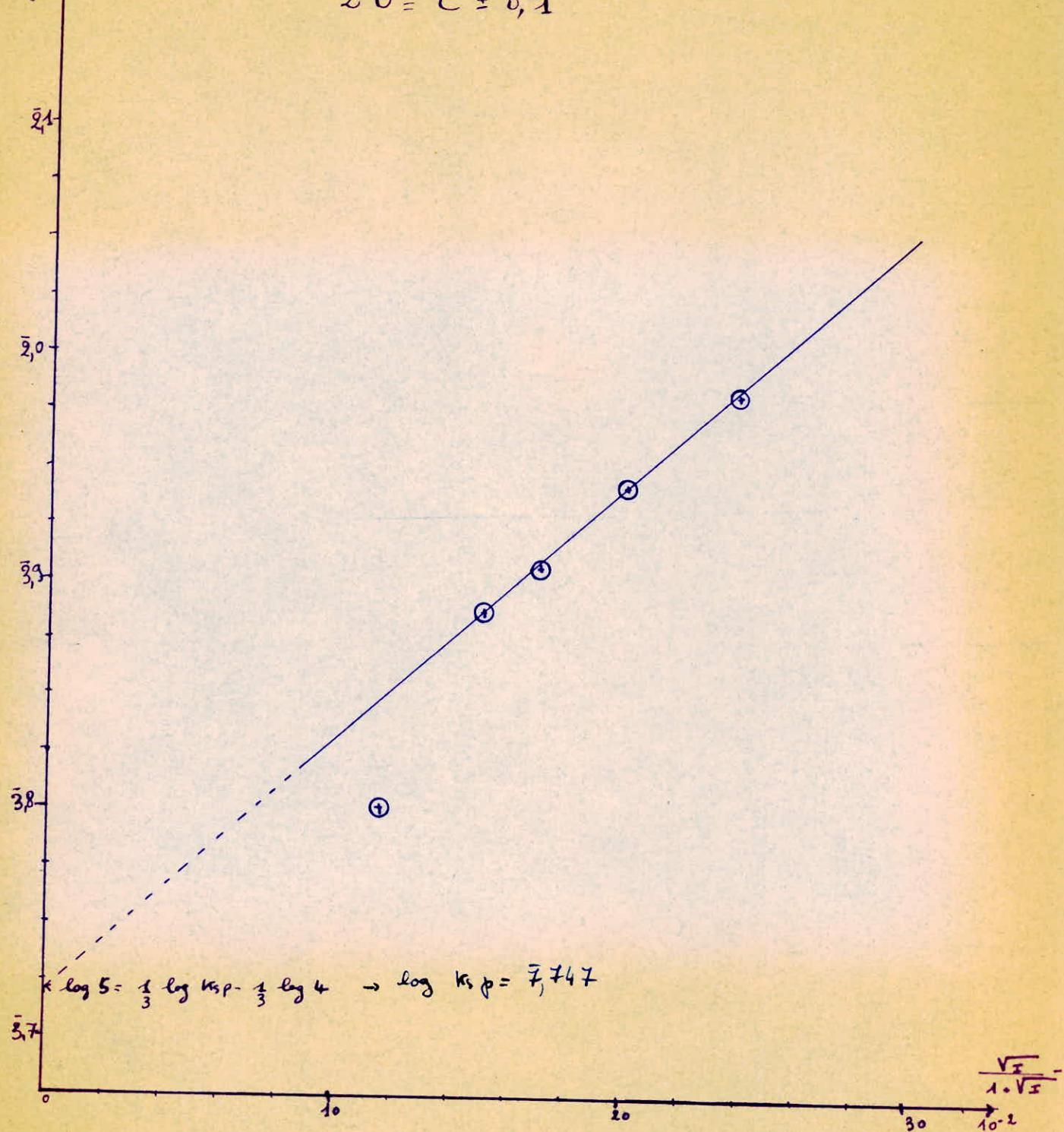
V<sub>2</sub> : Volume corrigé compte tenu de la dilatation.

S : Solubilité en millimoles par litre d'iodate de calcium.

I : Force ionique : égale à 3 S + C.

$20 \pm c \pm 0,1$

$\log S$



$\log 5 = \frac{1}{3} \log K_{sp} - \frac{1}{3} \log 4 \rightarrow \log K_{sp} = 7,747$

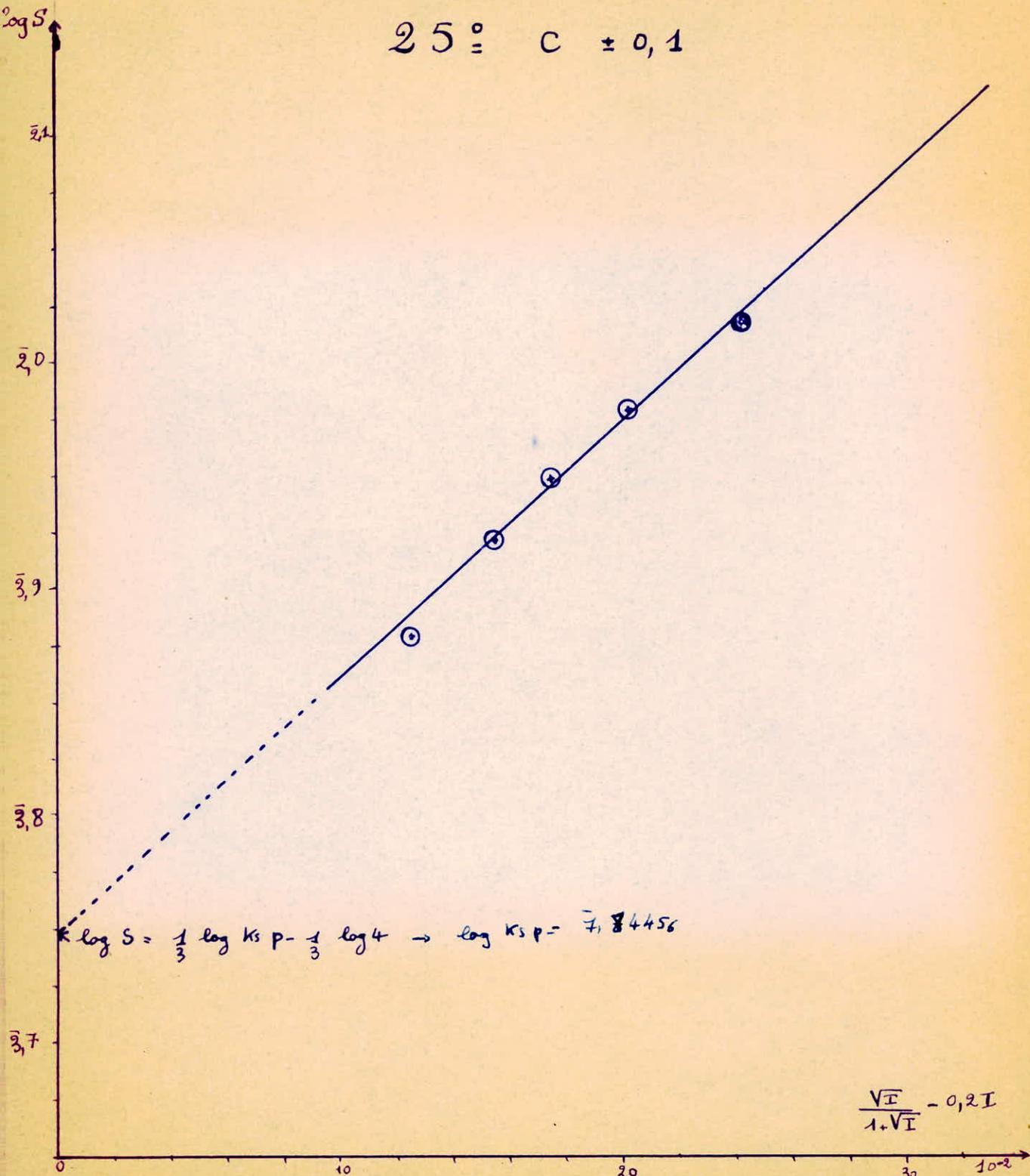
Température : 25°C ± 0,1.

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S 10 <sup>-3</sup>	log S	I (C + 3S)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	25,1	25,125	10,469	2,01989	0,1914	0,3625	23,99 <sup>10<sup>-2</sup></sup>
0,05	22,92	22,94	9,559	3,98043	0,0786	0,28049	20,33
0,025	21,35	21,37	8,8029	3,94962	0,0514	0,2267	17,47
0,0125	20,12	20,14	8,391	3,92385	0,0376	0,19409	15,50
0	18,20	18,25	7,6075	3,88124	0,0228	0,1510	12,67

Température : 30°C ± 0,1

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S 10 <sup>-3</sup>	log S	I (C+3S)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	30,71	36,77	12,82	2,10794	0,13846	0,3720	24,35 <sup>10<sup>-2</sup></sup>
0,05	28,20	28,257	11,77	2,07091	0,08531	0,2920	20,90
0,025	26,28	26,33	10,97	2,04029	0,05791	0,2406	18,53
0,0125	25,10	25,15	10,48	2,02033	0,04394	0,2096	16,46
0	23,51	23,550	9,8155	3,99191	0,029446	0,1715	14,07

25° c ± 0,1



log S

$30 \pm c \pm 0,1$

2,2

2,1

2,0

1,9

1,8

$\log S = \frac{1}{3} \log K_{sp} - \frac{1}{3} \log 4 \rightarrow \log K_{sp} = 6,143$

$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I$

10

20

30  $10^{-2}$

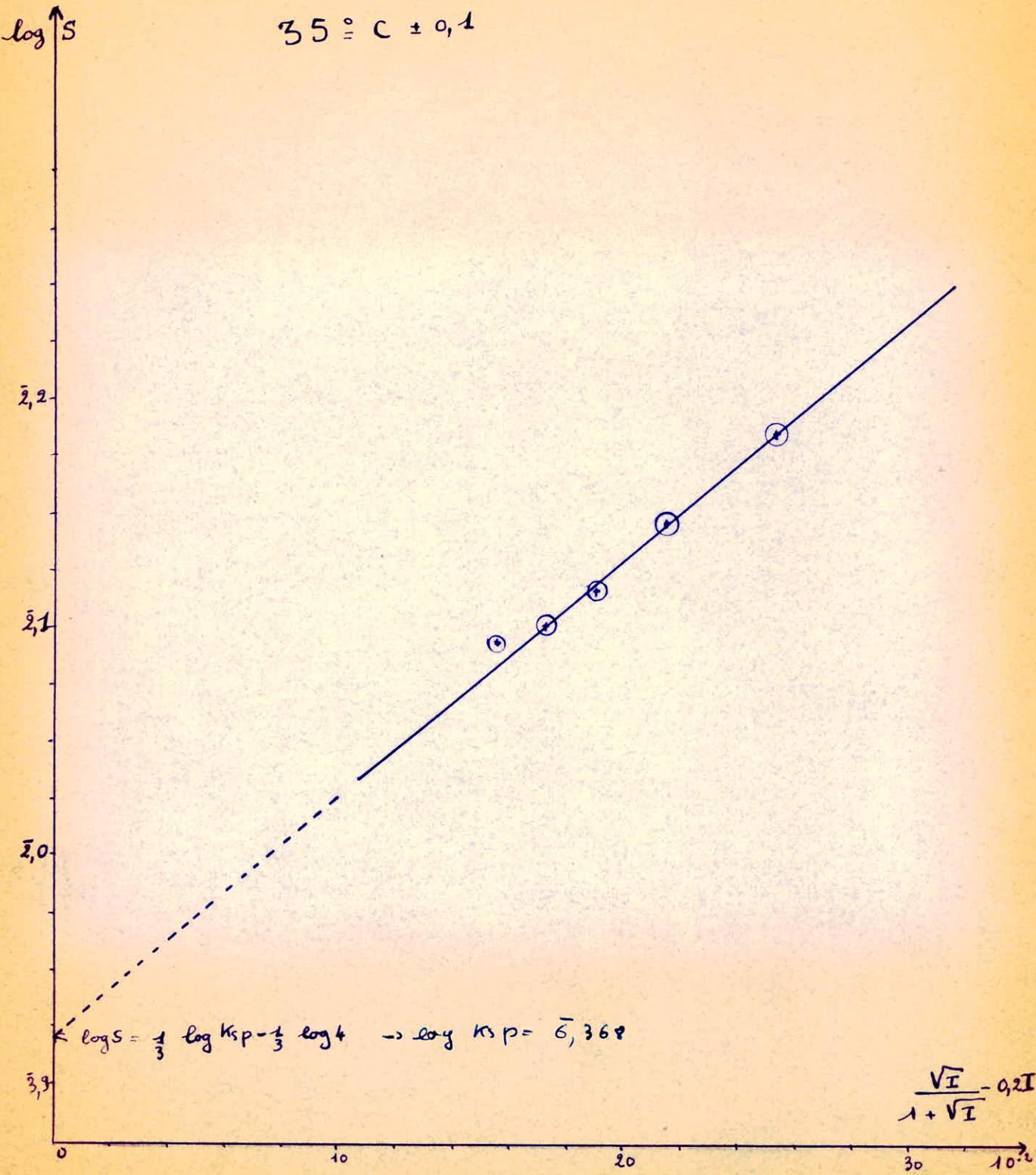
Température : 35°C ± 0,1.

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S	log S	I (C+3S)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1 N	36,8	36,92	15,409	$\bar{2},18771$	0,1462	0,3823	25,38 <sup>10<sup>-2</sup></sup>
0,05 N	33,70	33,81	14,089	$\bar{2},14889$	0,0922	0,3036	21,46
0,025N	31,35	31,45	13,109	$\bar{2},11750$	0,0643	0,2535	18,95
0,0125N	30,3	30,43	12,66	$\bar{2},10270$	0,0504	0,2245	17,36
0	29,9	30,00	12,50	$\bar{2},09693$	0,0375	0,1936	15,48

Température 38° C ± 0,1

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S	log S	I (C+3S)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1 M	42,62	42,80	17,835	$\bar{2},25127$	0,1535	0,3918	25,09 <sup>10<sup>-2</sup></sup>
0,05	38,57	38,73	16,14	$\bar{2},20791$	0,0984	0,3137	21,93
0,025	36,59	36,74	15,31	$\bar{2},18502$	0,0709	0,2662	19,58
0,0125	34,50	34,65	14,438	$\bar{2},15948$	0,0559	0,2364	18,01
0	32,79	<b>32,92</b>	13,72	$\bar{2},13740$	0,0411	0,2028	16,05

$35 \pm 0,1$



2,2

2,1

2,0

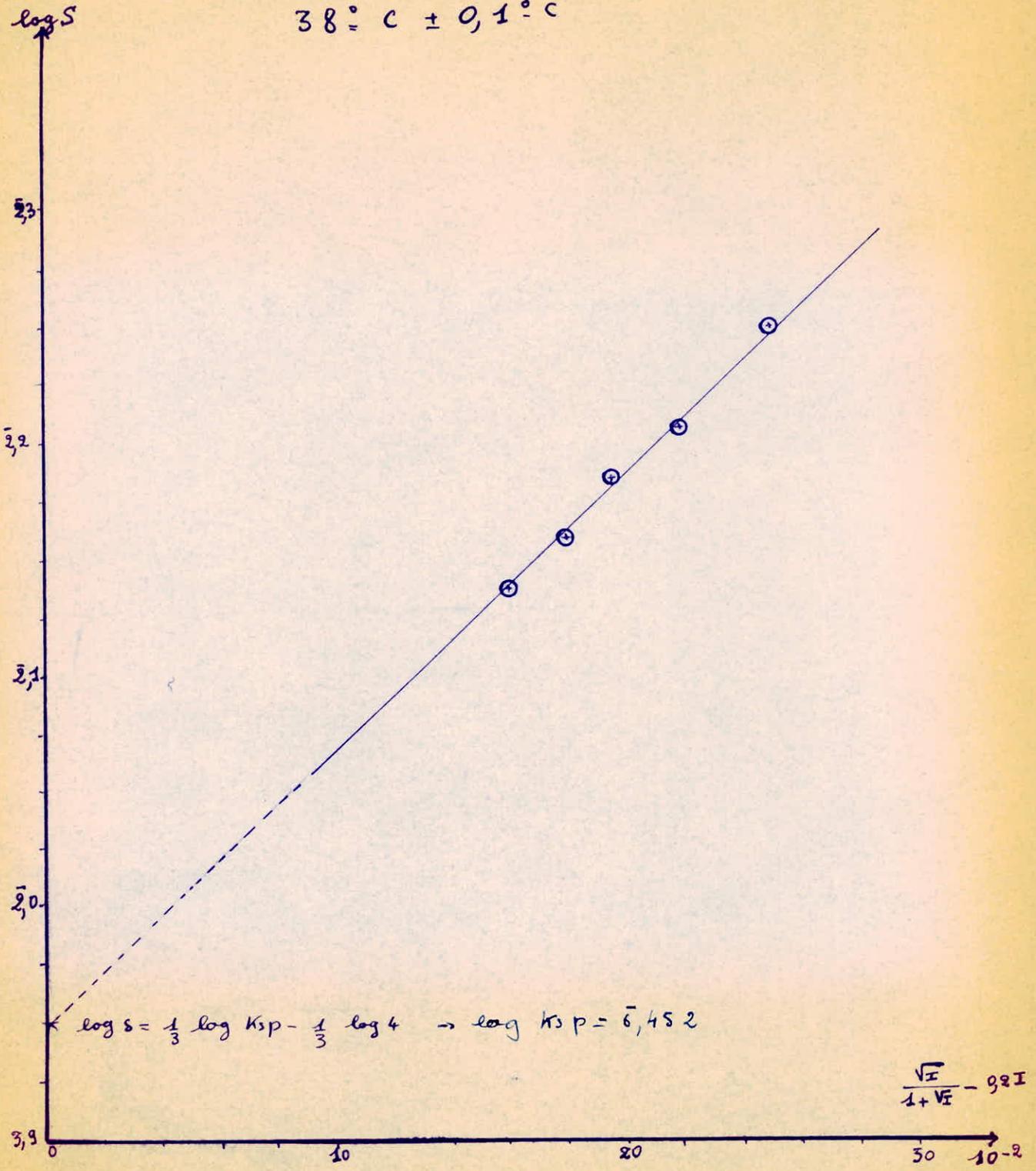
3,9

$\log S = \frac{1}{3} \log K_{sp} - \frac{1}{3} \log 4 \rightarrow \log K_{sp} = 6,368$

$\frac{\sqrt{I} - 0,2I}{1 + \sqrt{I}}$

0 10 20 30  $10^{-2}$

38° C ± 0,1° C



3 - SOLUBILITE DE  $[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  DANS DES SOLUTIONS DE  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ .

Les températures d'étude sont les suivantes :

- 20°C, 22°C, 25°C, 28°C, 30°C, 32°C, 35°C, 38°C,

Les corrections relatives à la dilatation correspondant à chaque température sont appliquées aussi dans ce cas.

La force ionique est égale à 3 S + 3 C.

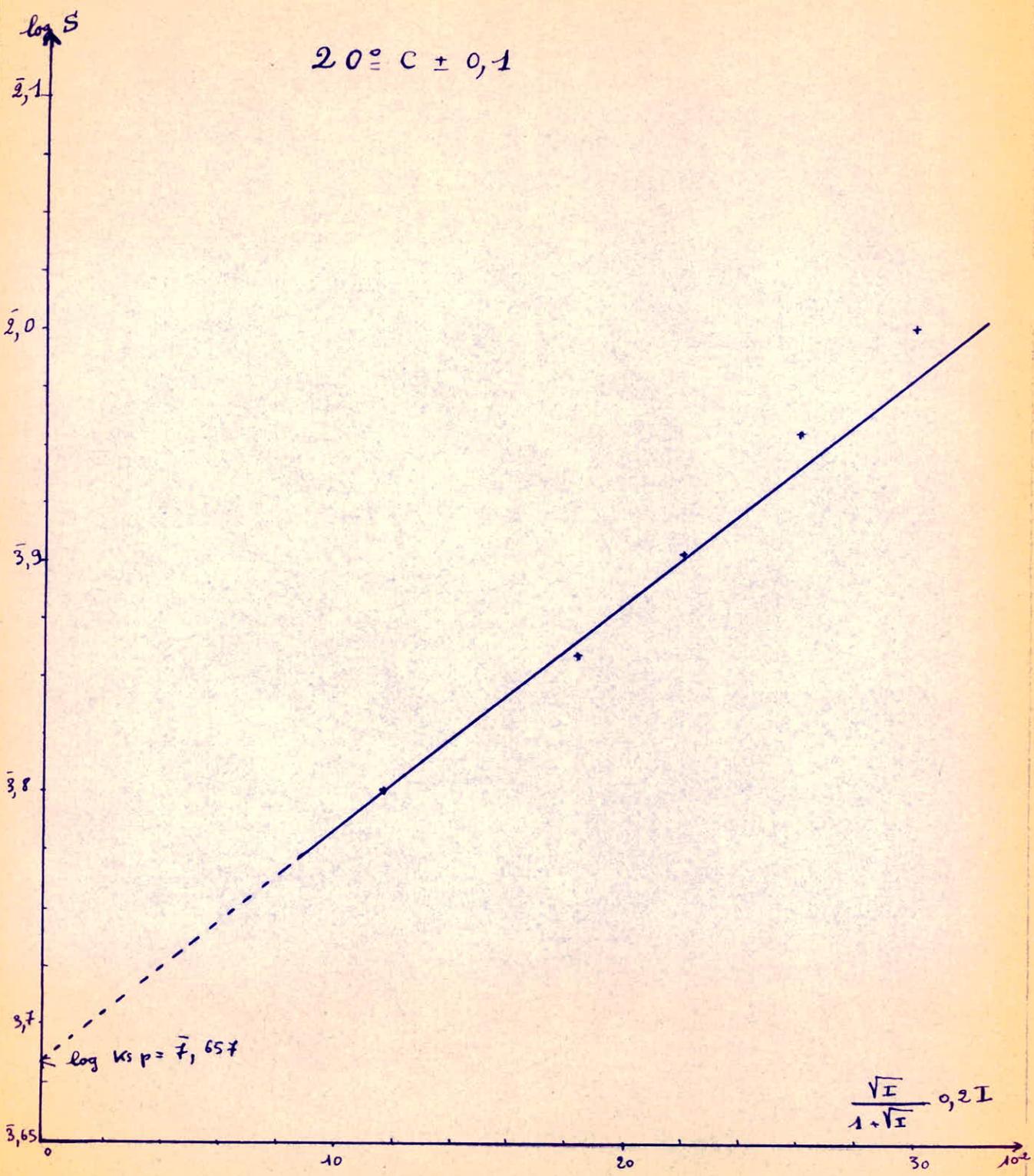
-----

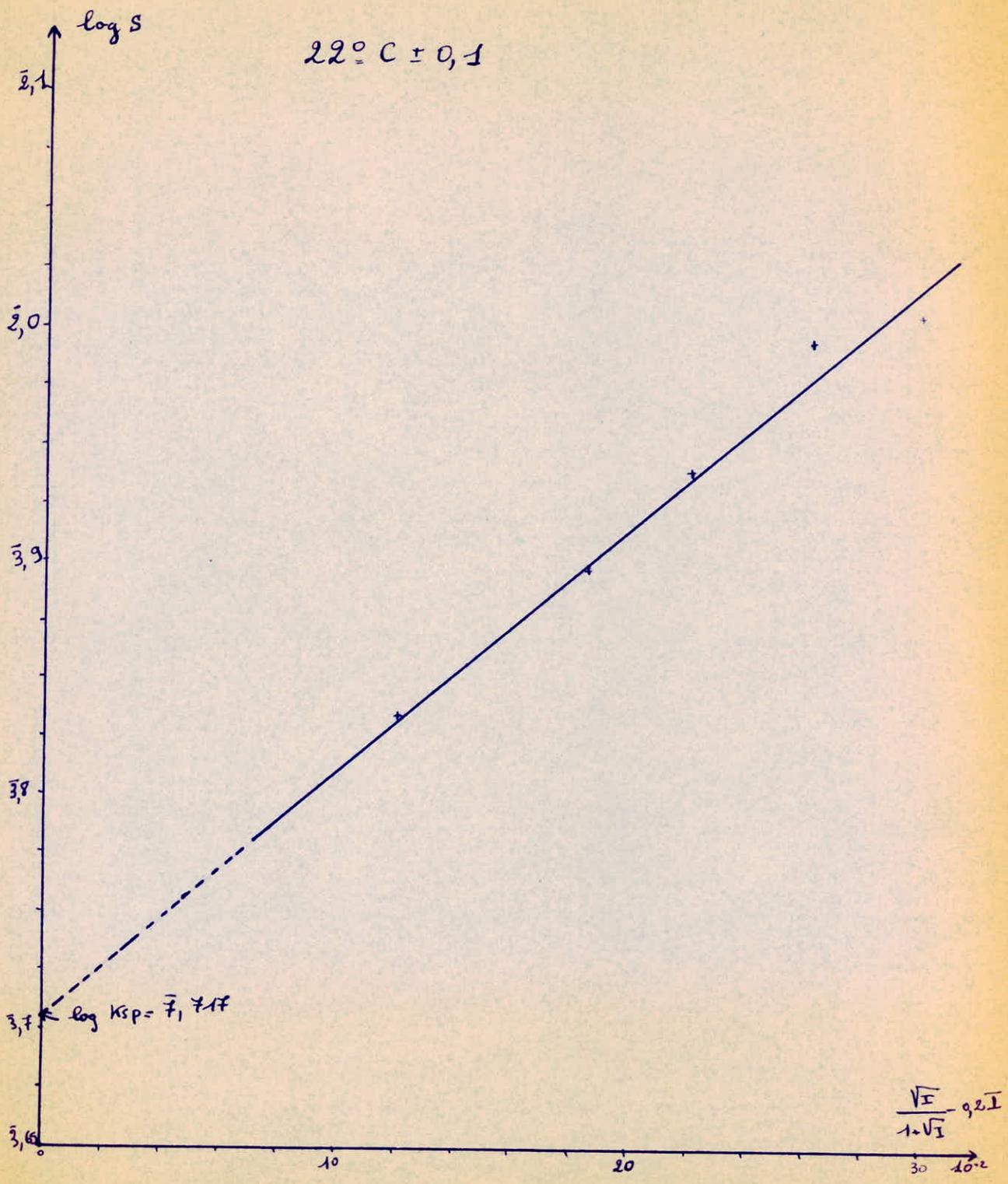
Température : 20°C. ± 0,1

C	V <sub>1</sub>	S	log S	$\frac{I}{(3C + 3S)}$	$\bar{V}_I$	$\frac{\bar{V}_I}{1 + \bar{V}_I} - 0,2 I$
0,1	25,50	10,62	$\bar{2},02638$	0,3318	0,576	29,91 $10^{-2}$
0,05	21,88	9,117	$\bar{3},95986$	0,1773	0,421	26,09
0,025	19,21	8,006	$\bar{3},90343$	0,09901	0,3146	21,96
0,0125	17,45	7,272	$\bar{3},86170$	0,05931	0,2435	18,41
0	15,18	6,328	$\bar{3},80131$	0,01898	0,1377	11,74

Température : 22°C. ± 0,1

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S	log S	$\frac{I}{(3C + 3S)}$	$\bar{V}_I$	$\frac{\bar{V}_I}{1 + \bar{V}_I} - 0,2 I$
0,1	27,76	27,768	11,57	$\bar{2},06334$	0,3347	0,5785	29,97
0,05	23,79	23,797	9,915	$\bar{3},99631$	0,1797	0,4239	26,20
0,025	20,97	20,976	8,740	$\bar{3},94152$	0,1012	0,3181	22,11
0,0125	19,01	19,016	7,923	$\bar{3},89890$	0,06126	0,2475	18,62
0	16,49	16,495	6,873	$\bar{3},83714$	0,02061	0,1435	12,15



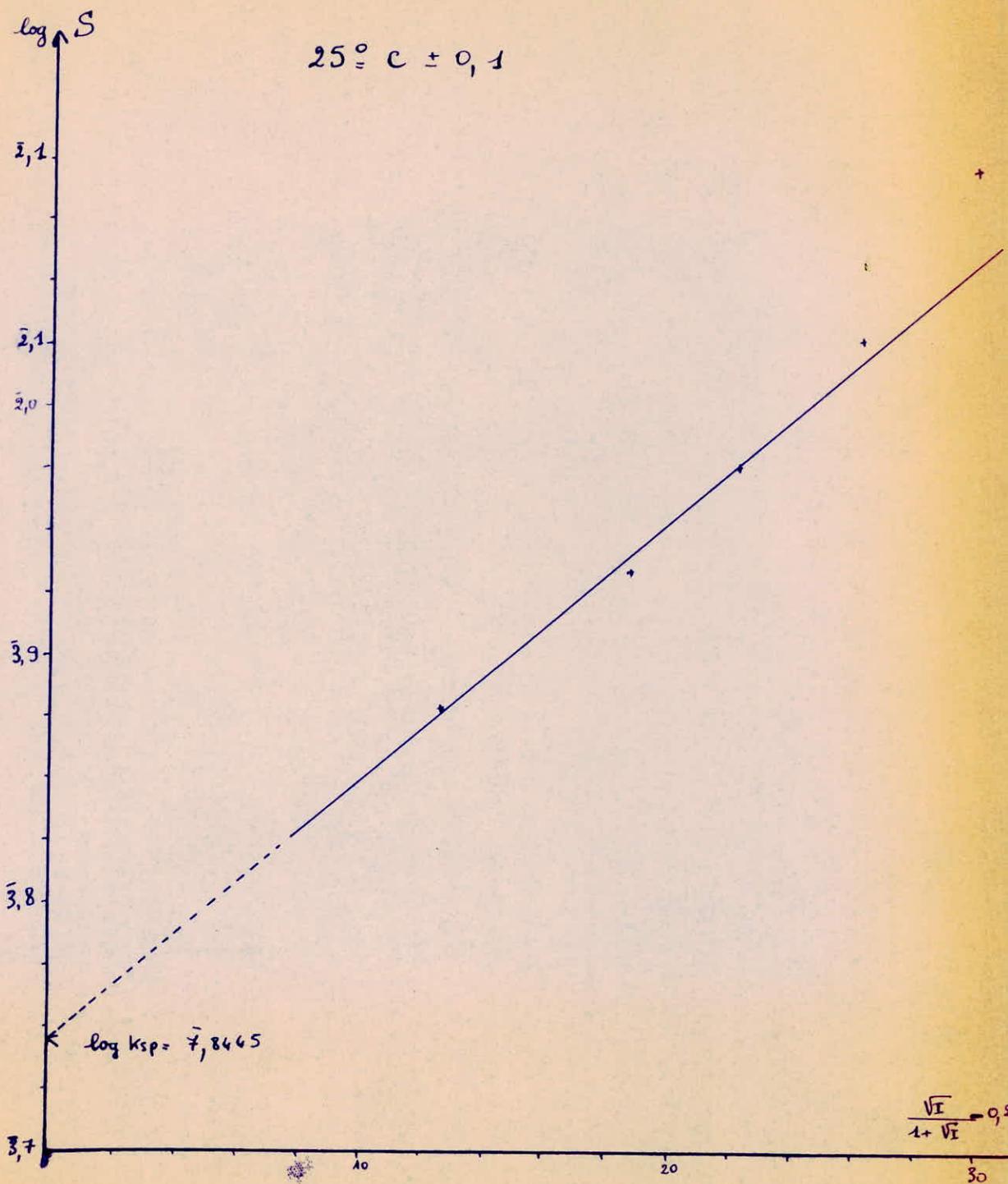


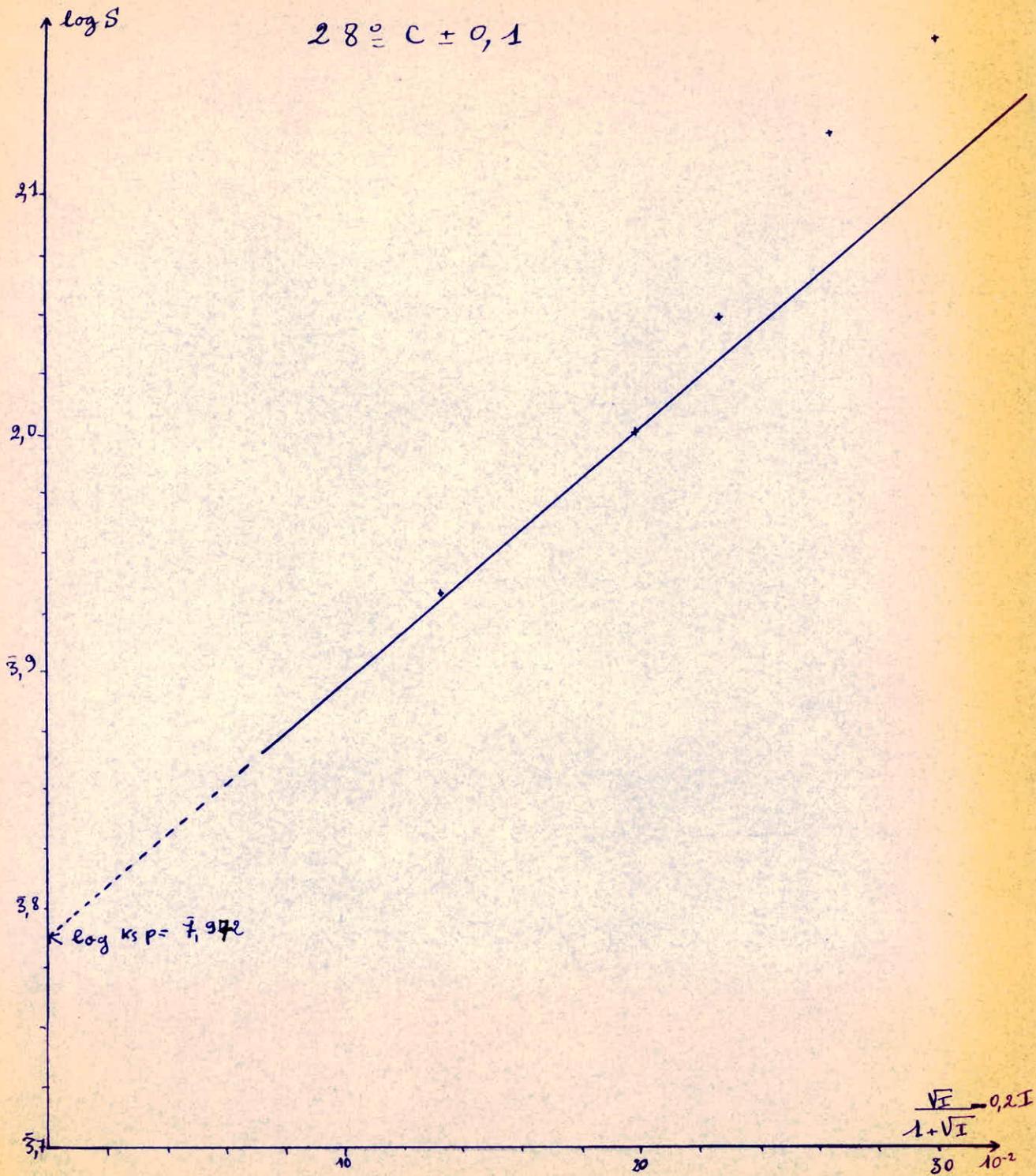
Température :  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ .

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	log S	S	I (3S+3C)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	30,11	30,14	$\bar{2},09893$	12,558	0,3376	0,5810	$30,00 \cdot 10^{-2}$
0,05	25,77	25,795	$\bar{2},03133$	10,748	0,1822	0,4268	26,29
0,025	22,87	22,893	$\bar{3},97949$	9,5387	0,1036	0,3218	22,29
0,0125	20,70	20,72	$\bar{3},93619$	8,6336	0,0634	0,2517	18,86
0	18,24	18,258	$\bar{3},88124$	7,607	0,0228	0,1510	12,67

Température :  $28^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ .

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	log S	S	I (3S+3C)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	35,2	35,257	$\bar{2},16703$	$14,69 \cdot 10^{-3}$	0,3440	0,5865	$30,10 \cdot 10^{-2}$
0,05	30,2	30,248	$\bar{2},10050$	12,60	0,1878	0,4333	26,49
0,025	26,82	26,869	$\bar{2},04895$	11,19	0,1085	0,3293	22,61
0,0125	24,45	24,489	$\bar{2},00877$	10,20	0,0681	0,2609	19,35
0	20,55	20,583	$\bar{3},93330$	8,576	0,02572	0,1602	13,30



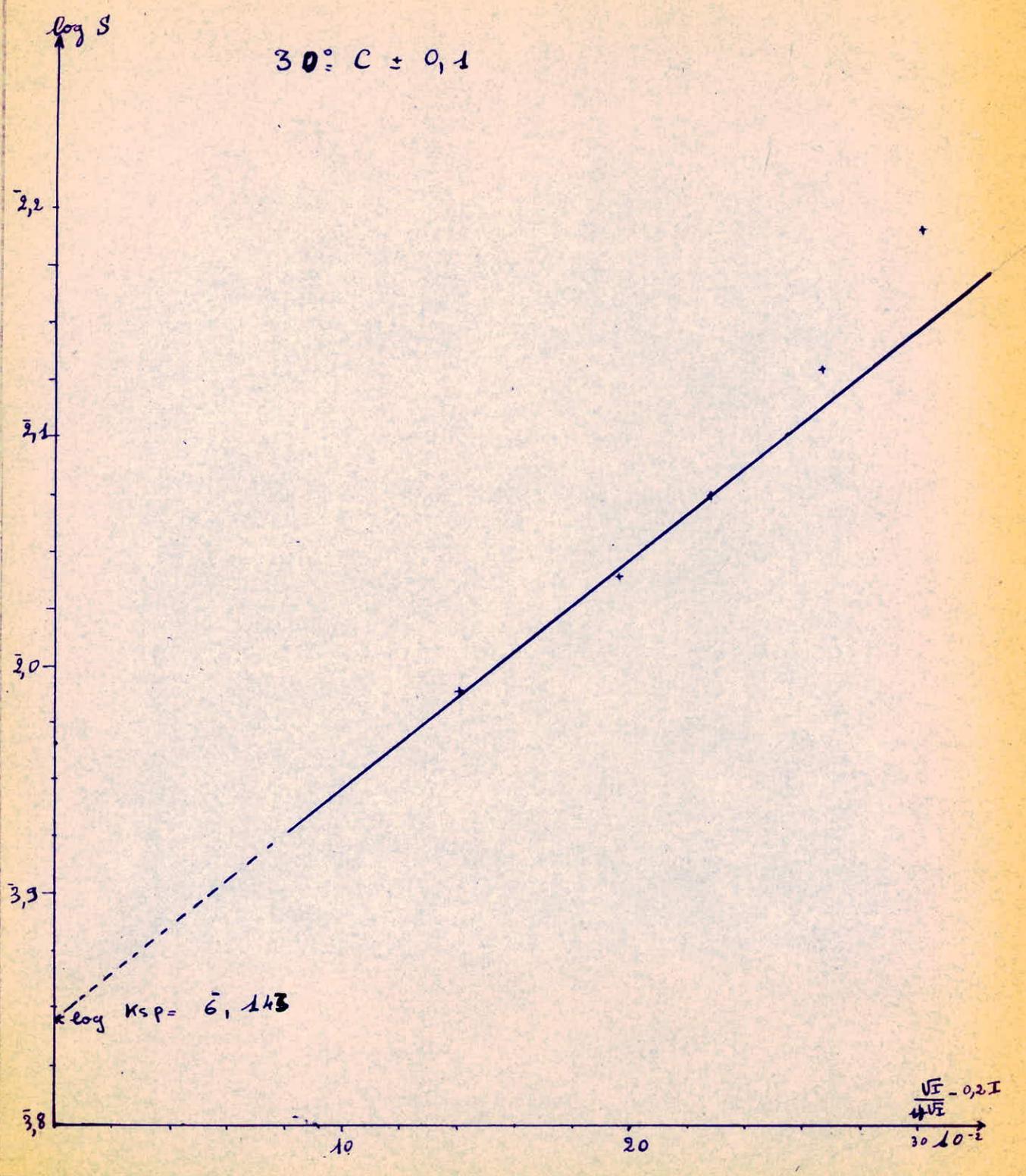


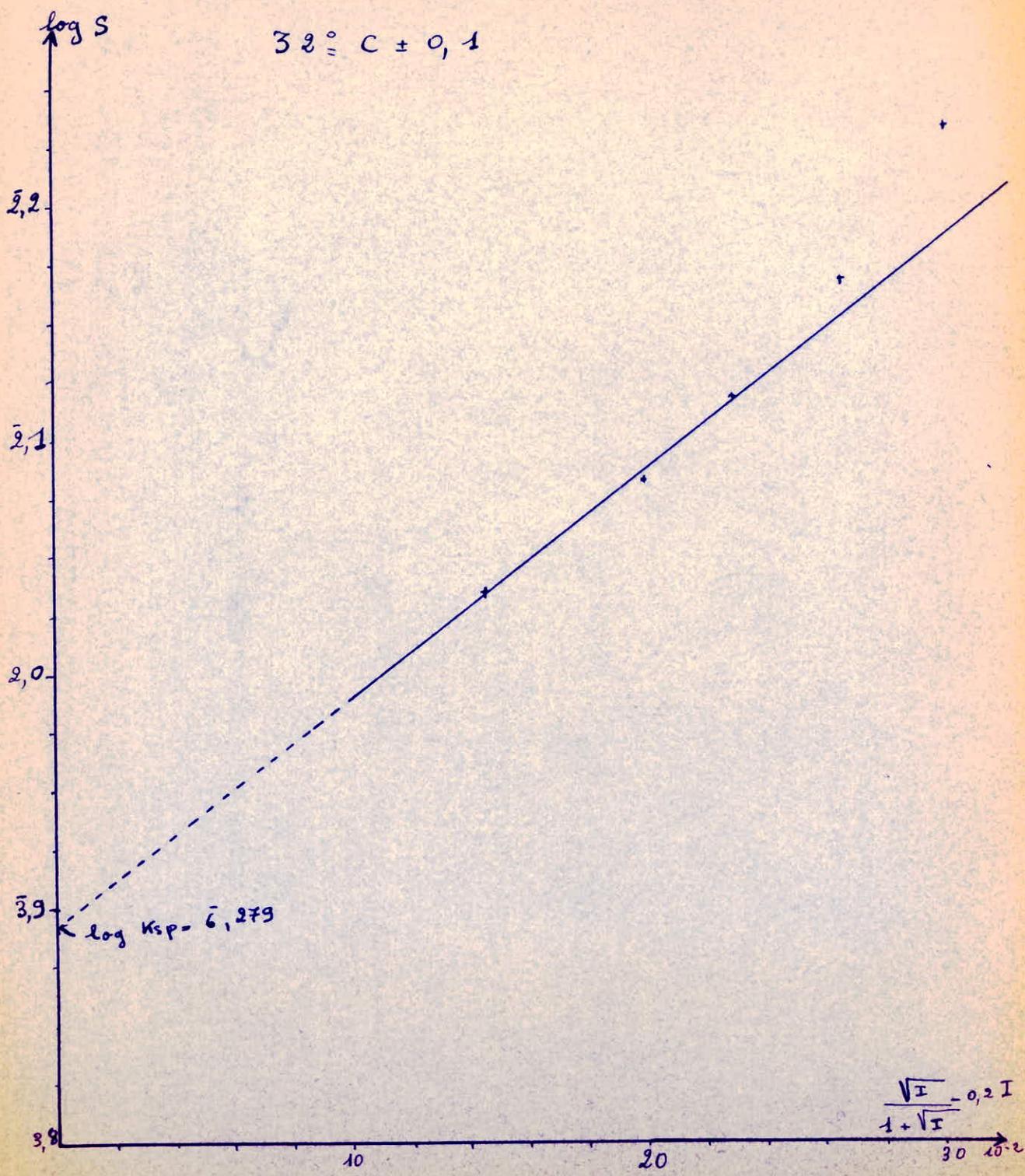
Température :  $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ .

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S	log S	I (3S+3C)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	37,48	37,55	15,64 $10^{-3}$	$\bar{2},19446$	0,34692	0,5890	30,12 $10^{-2}$
0,05	32,31	32,37	13,49	$\bar{2},13000$	0,19047	0,4363	26,57
0,025	28,59	28,64	11,936	$\bar{2},07687$	0,11080	0,3328	22,78
0,0125	26,33	26,38	10,99	$\bar{2},04111$	0,07047	0,2654	19,57
0	23,51	23,55	9,8155	$\bar{3},99191$	0,029446	0,1715	14,07

Température :  $32^{\circ}\text{C} \pm 0,1$

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	S	log S	I (3S+3C)	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2I$
0,1	41,05	41,157	17,149	$\bar{2},23423$	0,35144	0,5927	30,21 $10^{-2}$
0,05	35,3	35,39	14,746	$\bar{2},16869$	0,19423	0,44068	26,72
0,025	31,5	31,58	13,156	$\bar{2},11923$	0,11446	0,3382	22,99
0,0125	29,0	29,075	12,115	$\bar{2},08332$	0,07384	0,27173	19,903
0	26,0	26,068	10,86	$\bar{2},03589$	0,03258	0,1805	14,64





Température : 35°C ± 0,1.

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	log S	S	$\frac{I}{(3S+3C)}$	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2 I$
0,1	43,12	43,277	$\bar{2},25605$	18,03	0,35409	0,59498	30,24 $10^{-2}$
0,05	40,93	41,07	$\bar{2},23331$	17,11	0,20133	0,44866	26,96
0,025	35,01	35,12	$\bar{2},16534$	14,63	0,11889	0,34468	23,26
0,0125	32,62	32,73	$\bar{2},13475$	13,63	0,07839	0,27998	20,33
0	29,9	30,00	$\bar{2},09693$	12,50	0,0375	0,1936	18,48

Température : 38°C ± 0,1

C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	log S	S	$\frac{I}{(3S+3C)}$	V <sub>I</sub>	$\frac{V_I}{1+V_I} - 0,2 I$
0,1	51,2	51,42	$\bar{2},33093$	21,425	0,36427	0,6035	30,36 $10^{-2}$
0,05	43,95	44,14	$\bar{2},26462$	18,39	0,20517	0,4528	27,086
0,025	39,45	39,62	$\bar{2},21771$	16,509	0,12452	0,3528	23,60
0,0125	36,14	36,55	$\bar{2},18276$	15,23	0,08319	0,2884	20,73
0	32,79	32,93	$\bar{2},13740$	13,72	0,0411	0,2028	16,05

$\log S$

$35^{\circ} C \pm 0,1$

2,3

2,2

2,1

2,0

$\log K_{sp} = 6,407$

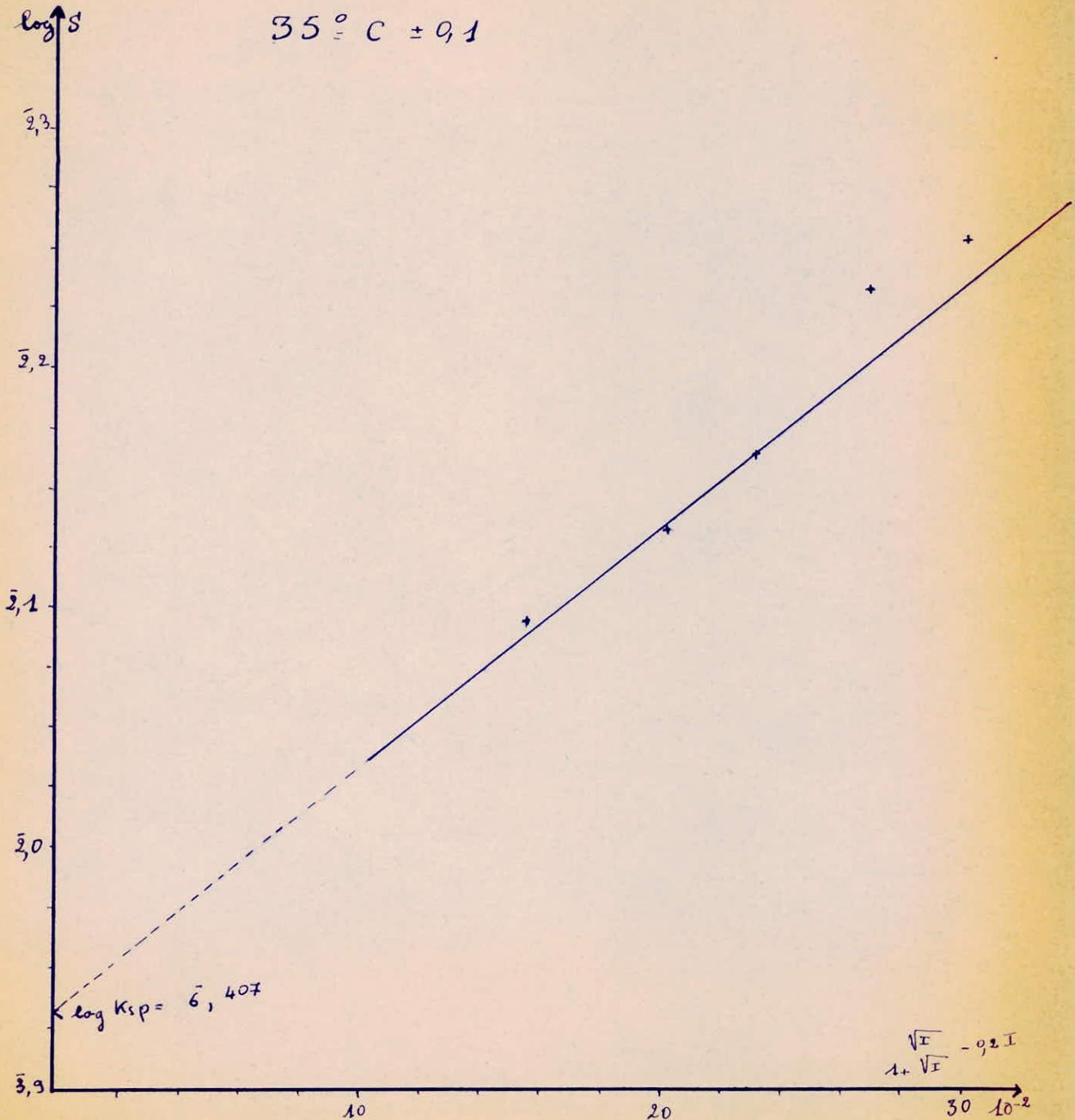
2,9

$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I$

10

20

30  $10^{-2}$



log S

38°C ± 0,1

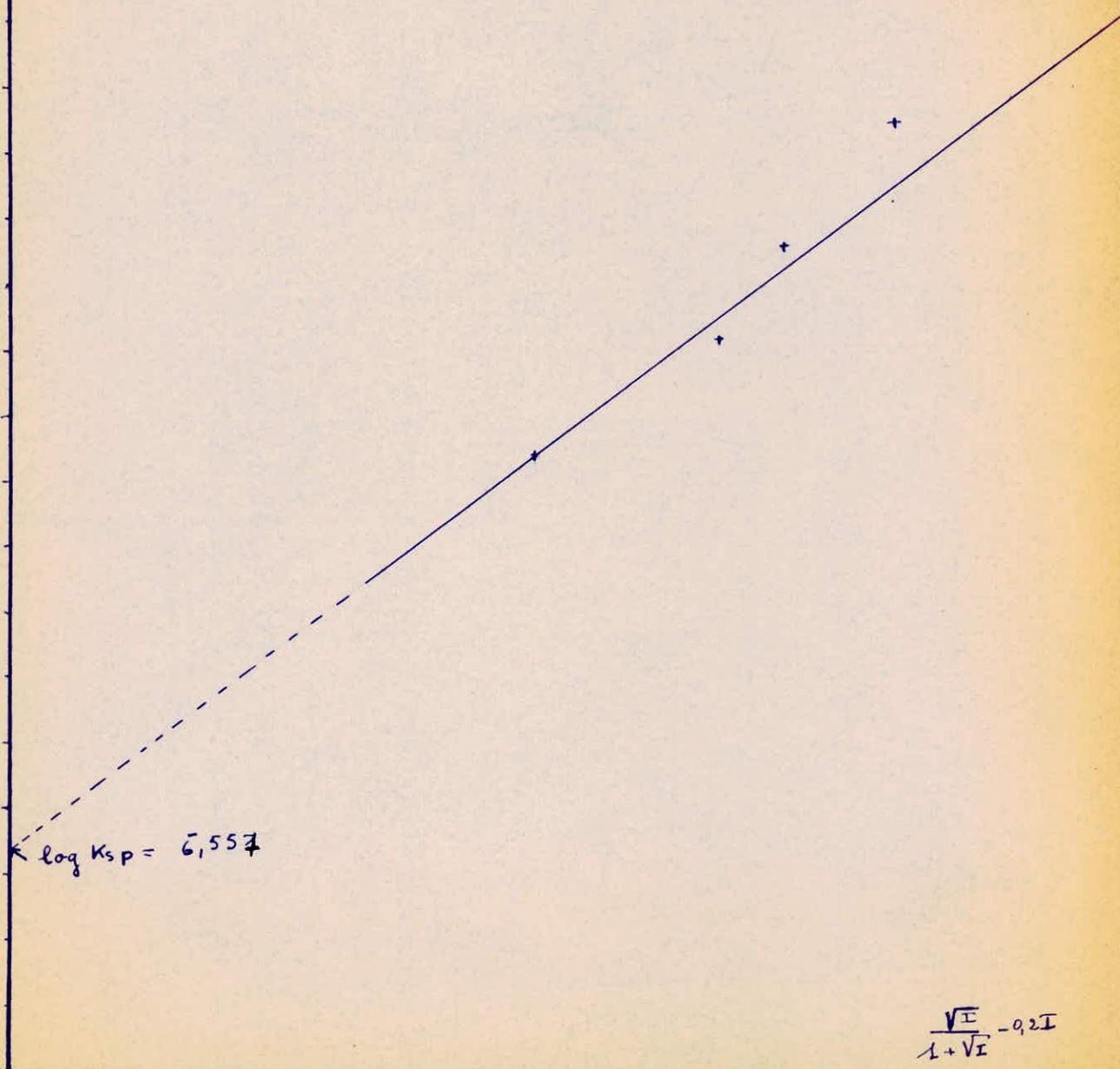
2,3

2,2

2,1

2,0

1,9



log K<sub>sp</sub> = 6,557

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I$$

10

20

30 10<sup>-2</sup>

- Remarques :1°) Solubilité de  $[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}]$  .

Etant donné le domaine de température étudié, nous pouvons comparer les solubilités à diverses températures pour un même co-soluté.

Dans les deux cas  $[\text{KCl}; \text{Na}_2\text{SO}_4]$ , nous obtenons des droites dont la pente est à peu près constante ; égale à  $Az+z^-$ . Cette constance est observée jusqu'à 35°C. A partir de cette température la pente est différente de 1, et nous pouvons penser que le sel se transforme aux environs de 35°C (Fig. 9, 10, 11, 12, 13, 14).

Si nous comparons les courbes obtenues dans les deux cas pour une même température, on constate un écart qui diminue à mesure que la température s'élève et devient à peu près nul à 35°C. A 38°C, l'écart entre les deux courbes recommence à augmenter. Ceci, pourrait confirmer en effet que le sel hexahydrate se transforme aux environs de 35°C (Fig. 10, 11, 12, 13, 14).

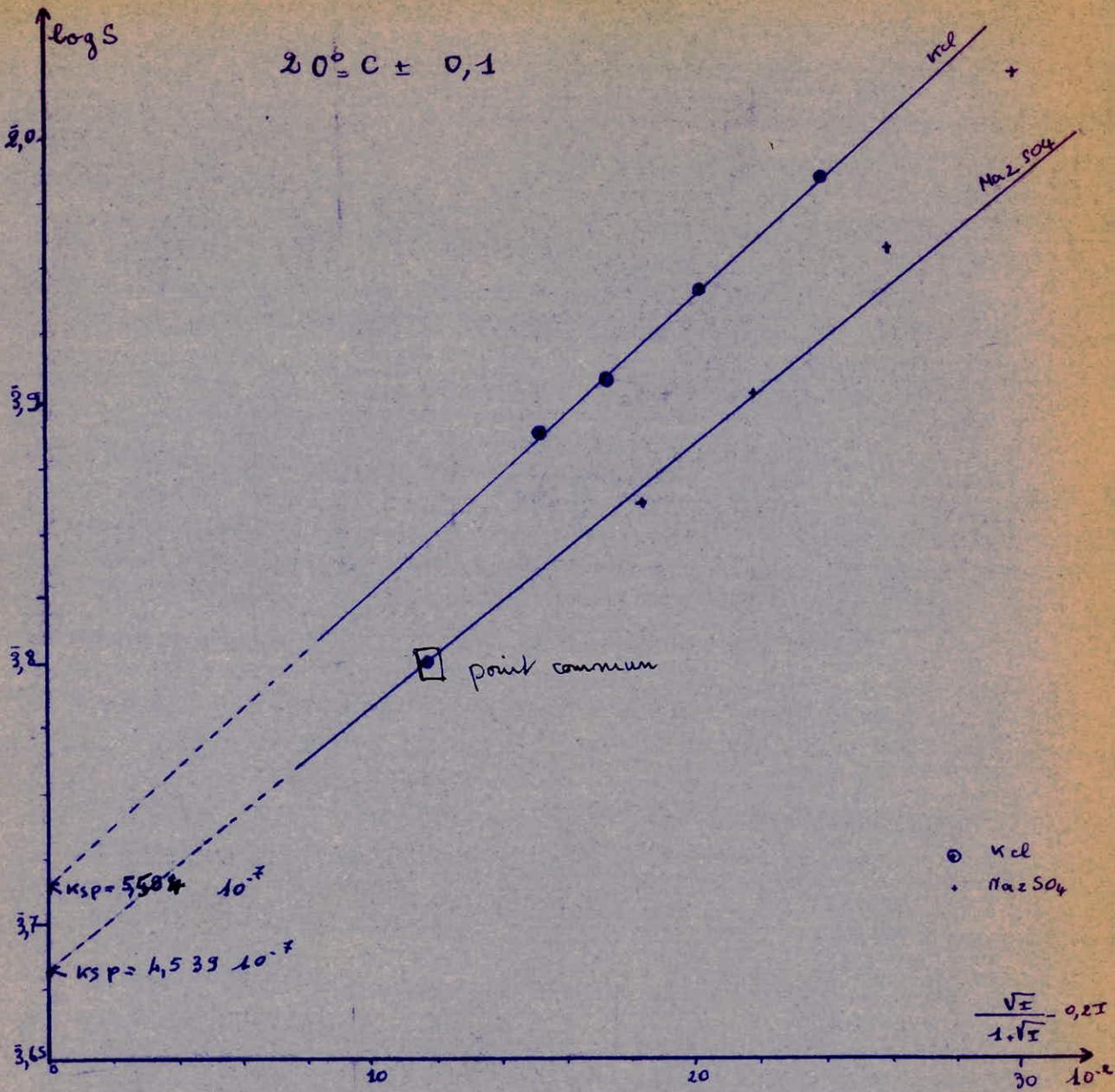
L'existence de cet écart pourrait être due à une interaction entre les divers ions en solution dont la nature varie vers 35°C.

En effet, si le chlorure de potassium est considéré comme étant complètement dissocié, le sulfate de sodium ne l'est pas et la présence d'ions  $\text{NaSO}_4^-$ , et  $\text{CaIO}_3^+$  en plus des ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  pourrait entraîner une certaine interaction qui donnerait naissance à la formation de complexes ; ce fait réduirait la concentration d'ions libres  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{IO}_3^-$  et augmenterait la solubilité ; ce que nous constatons dans le cas du sulfate de sodium.

2°) Validité de la loi DEBYE Hückel.

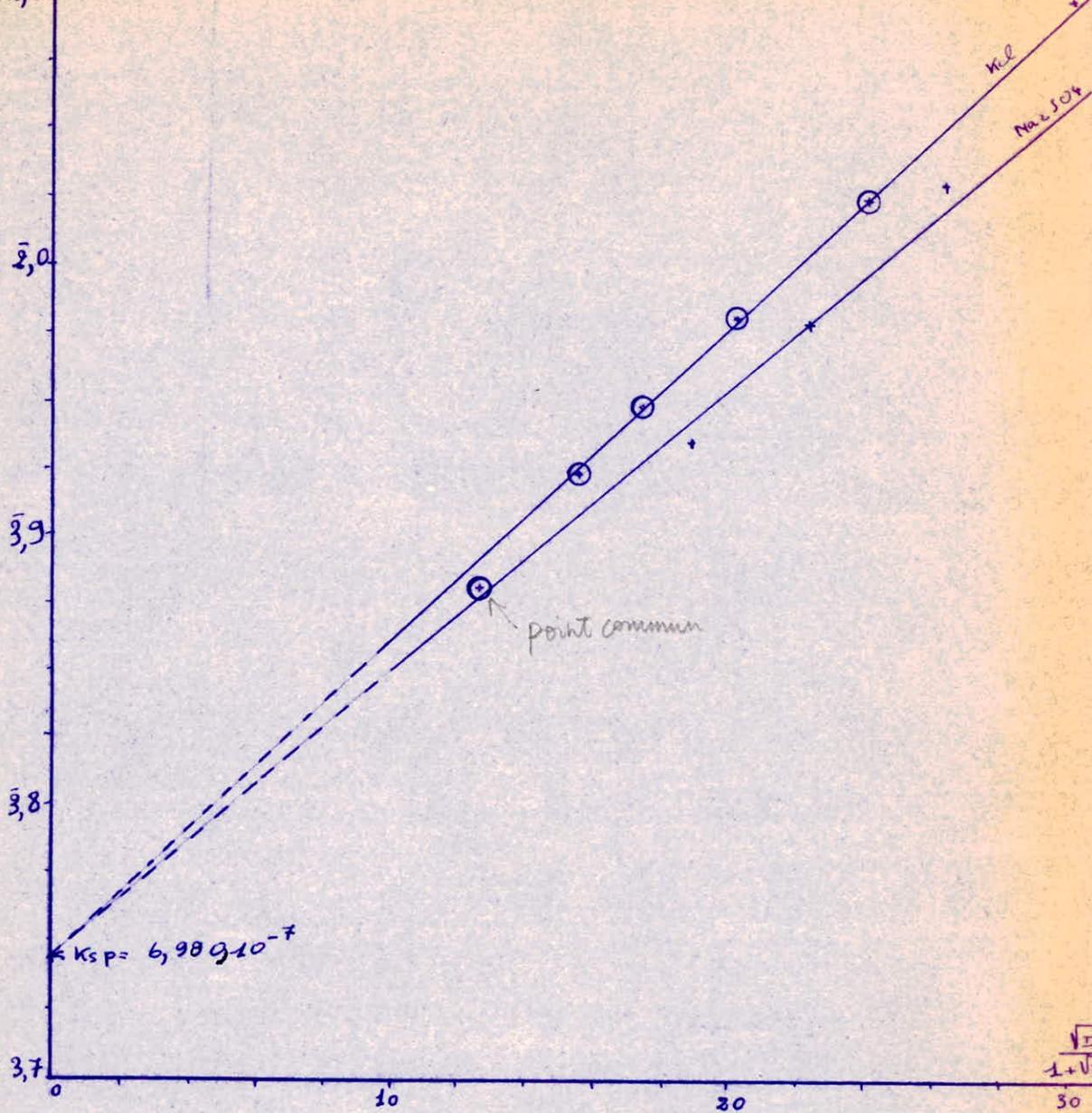
La loi de DEBYE Hückel utilisée est de la forme :

$$\log f_{\pm} = -Az^+ z^- \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 I \right]$$

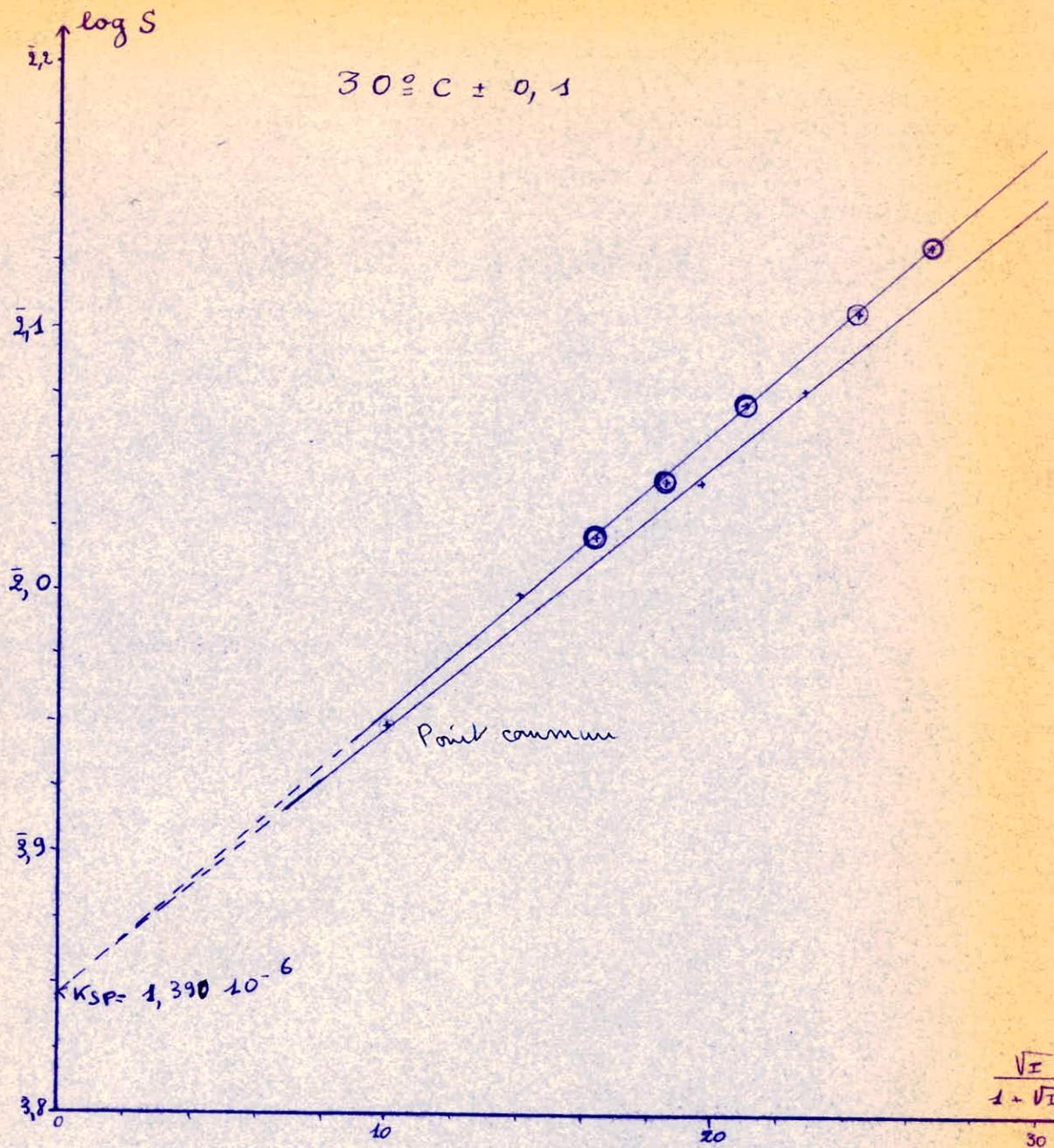


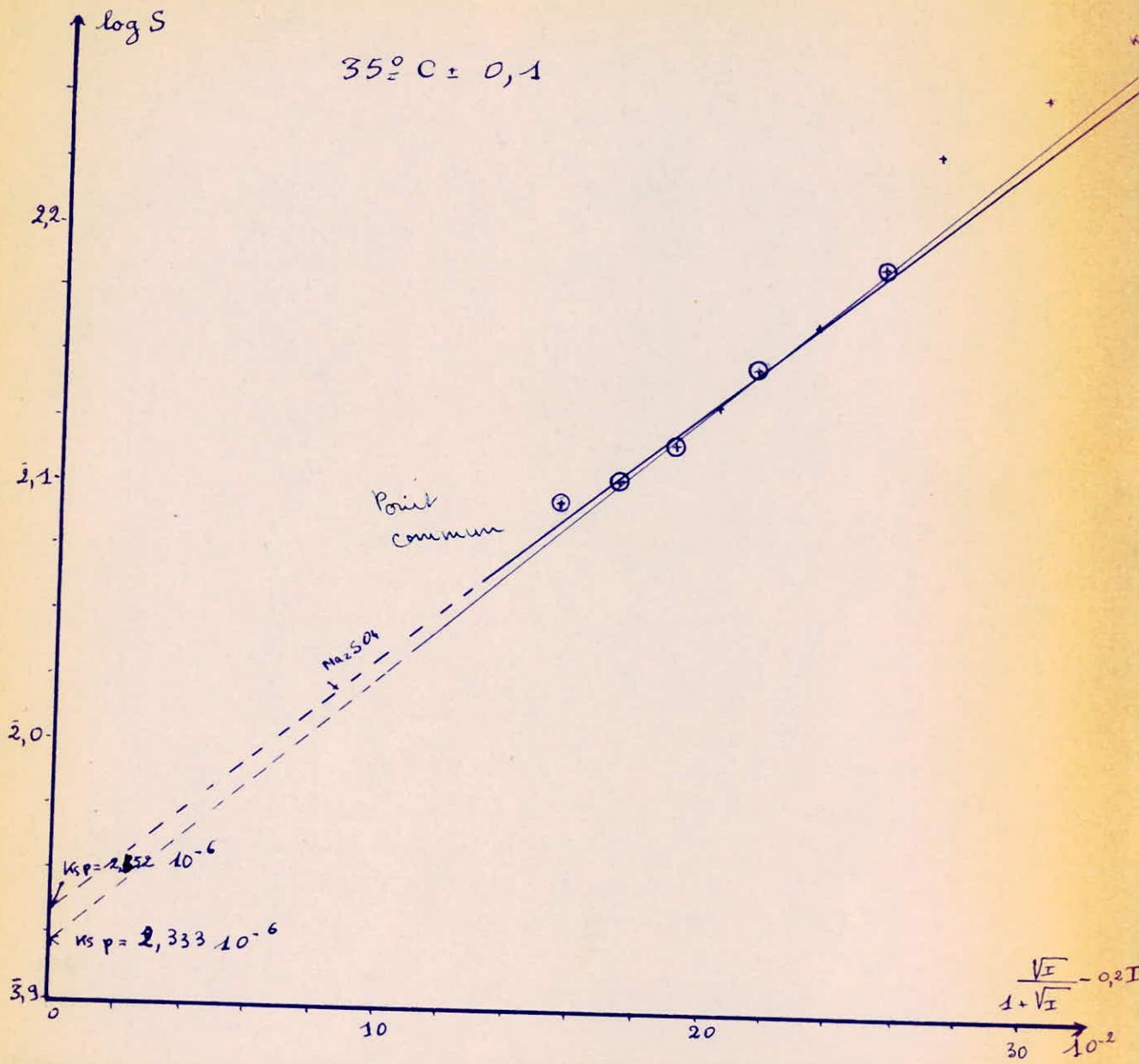
$\log S$

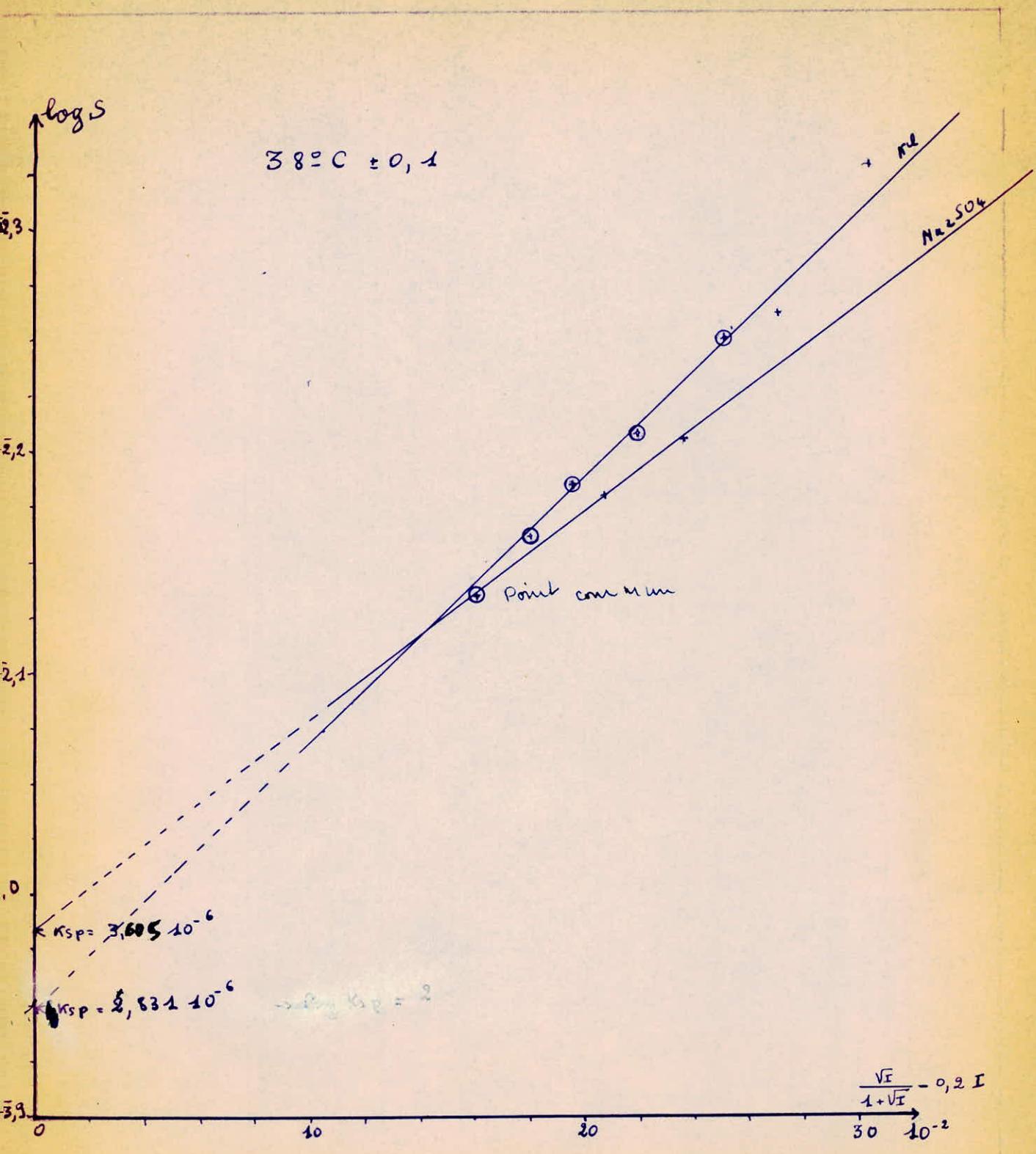
$25^\circ C \pm 0,1$



$\frac{\sqrt{I}}{1+V}$







$38^{\circ}\text{C} \pm 0,1$

$\log S$

+  $K_{sp}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$

Point common

$K_{sp} = 3,605 \cdot 10^{-6}$

$K_{sp} = 2,831 \cdot 10^{-6}$

$\rightarrow K_{sp} = 2$

$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 I$

$10^{-2}$

$0,3$

$0,2$

$0,1$

$0$

$-0,1$

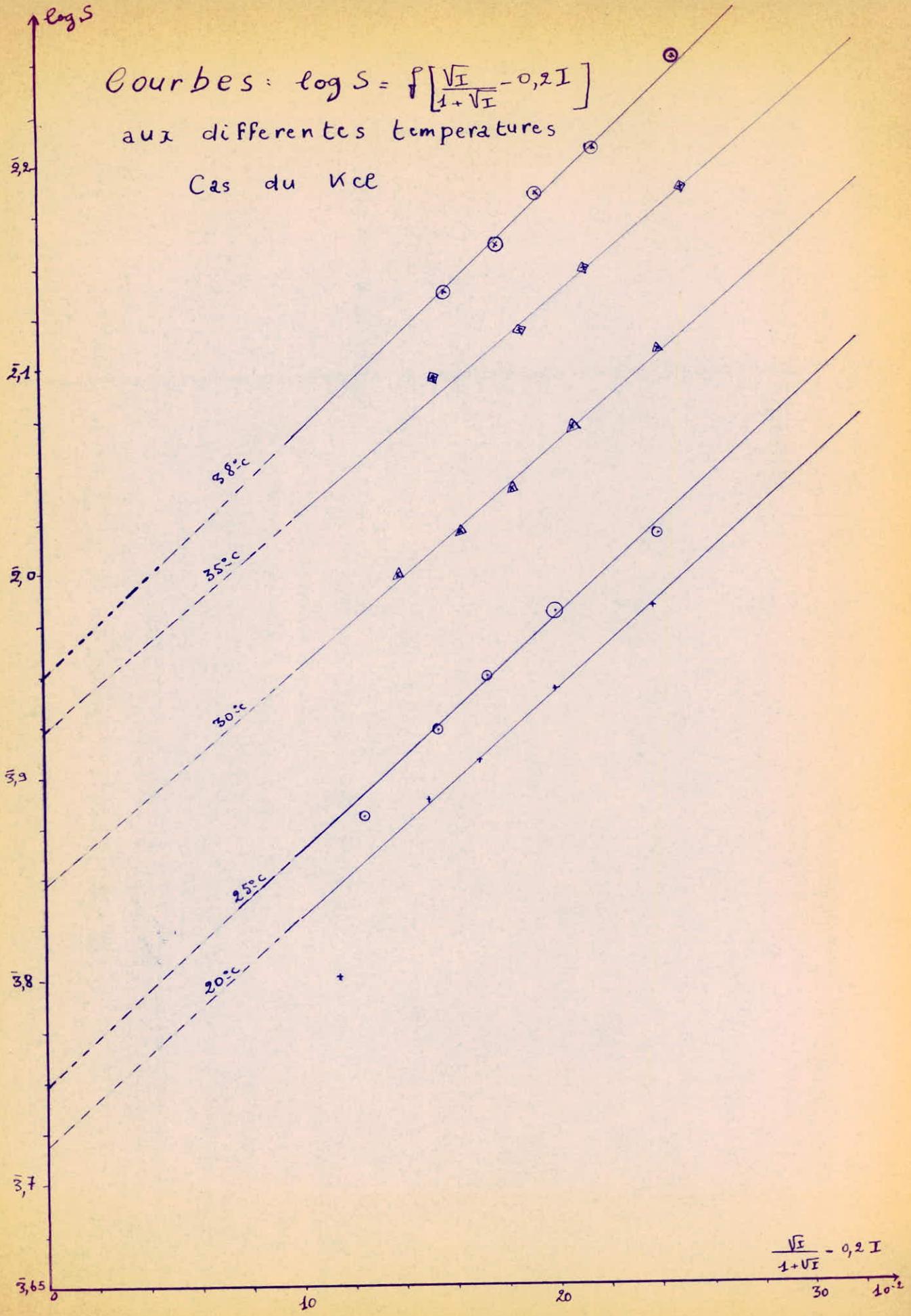
$-0,2$

$10$

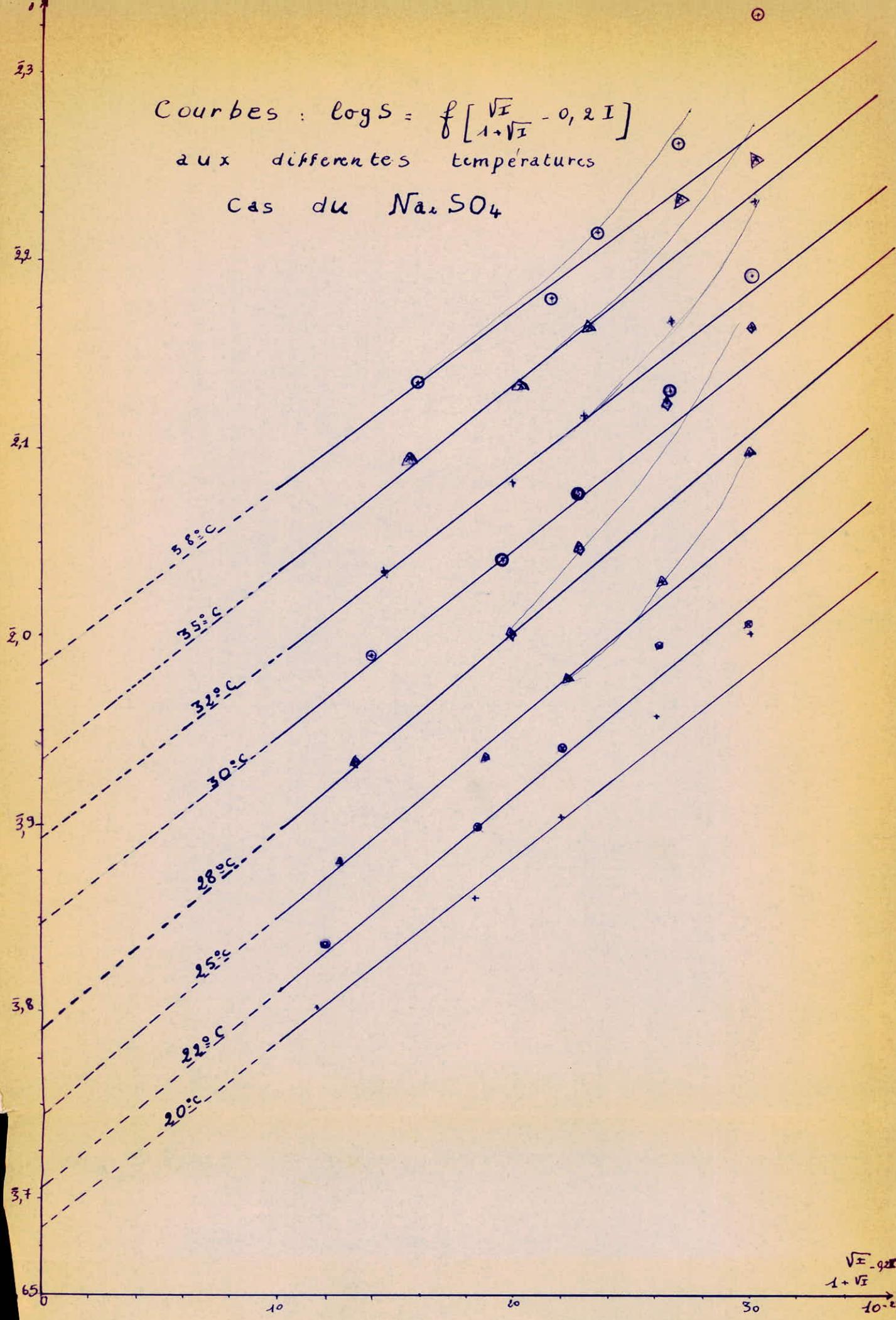
$20$

$30$

Courbes:  $\log S = f\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I\right]$   
 aux differentes temperatures  
 Cas du KCl



Courbes :  $\log S = f \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 I \right]$   
 aux différentes températures  
 cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Cette équation n'est valable que pour une force ionique à peine supérieure à 0,1.

Elle est valable dans le cas du co-soluté, KCl ; et les courbes de solubilité sont des droites jusqu'à une concentration en KCl = 0,1 N.

Mais dans le cas du sulfate de sodium, la loi de DEBYE Hückel cesse d'être valable au delà d'une force ionique supérieure à 0,12 ; à partir de cette valeur nous obtenons des points supérieurs à la droite tracée et correspondant au domaine de validité de cette loi. Ceci nous a amené à tenir compte pour l'extrapolation :  $\log S$  correspondant à une force ionique égale à 0. On considère que la courbe extrapolée reste droite même à cette valeur.

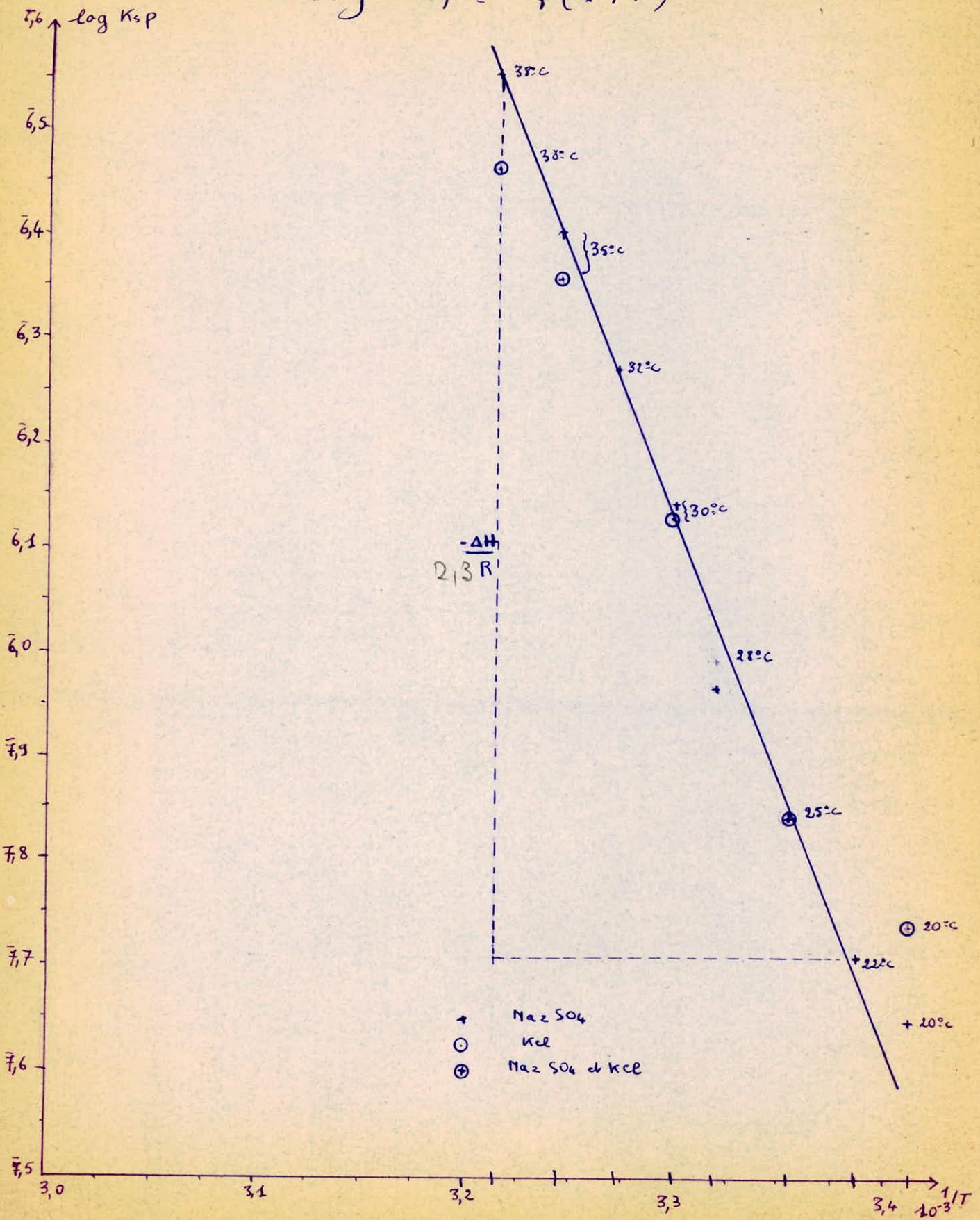
Les extrapolations nous donnent  $\log S = \frac{1}{3} \log K_{sp} - \frac{1}{3} \log 4$  à une force ionique égale à 0. Ce qui nous permet de construire la courbe :  $\log K_{sp} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

- Courbe :  $\log K_{sp} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Valeurs calculées.

t température °C	T température °K	$\frac{1}{T}$	$\log S \rightarrow I=0$	$\log K_{sp}$
20°C	293	$10^{-3}$ 3,413	$\bar{3}, 685$	$\bar{7}, 657$
22°C	295	3,389	$\bar{3}, 705$	$\bar{7}, 717$
25°C	298	3,355	$\bar{3}, 7475$	$\bar{7}, 8445$
28°C	301	3,322	$\bar{3}, 790$	$\bar{7}, 972$
30°C	303	3,300	$\bar{3}, 847$	$\bar{6}, 143$
32°C	305	3,274	$\bar{3}, 8925$	$\bar{6}, 279$
35°C	308	3,246	$\bar{3}, 935$	$\bar{6}, 407$
38°C	311	3,215	$\bar{3}, 985$	$\bar{6}, 557$

$$\log K_{sp} = f(1/T)$$



En traçant une courbe moyenne, nous obtenons une droite dont la pente est égale à  $\frac{\Delta H}{R}$  où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie correspondant au processus de dissolution du sel à dilution infinie ; et  $R$  la constante des gaz égale à  $1,987 \text{ Kcal/}^\circ \text{K}$ .

Cette variation d'enthalpie est égale , environ , à  $26,38 \text{ Kcal/mole}$

23,132

---

- Conclusion.

La solubilité de l'iodate de calcium est déterminée à des températures variant de 20°C à 38°C, dans des solutions aqueuses de KCl, et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La concentration maximum utilisée est 0,1 ~~Normale~~. *Molaire*

Les résultats déduits ne tiennent pas compte d'une dissociation incomplète du sel et du co-soluté.

Les produits de solubilité exprimés en activités aux différentes températures sont les suivants :

température °c	Ksp
20	4,539 10 <sup>-7</sup>
22	5,212 10 <sup>-7</sup>
25	6,989 10 <sup>-7</sup>
28	9,375 10 <sup>-7</sup>
30	1,390 10 <sup>-6</sup>
32	1,901 10 <sup>-6</sup>
35	2,552 10 <sup>-6</sup>
38	3,605 10 <sup>-6</sup>

La valeur de Ksp à 25°C est en accord avec celle donnée par WISE et DAVIES(5) = 6,953 10<sup>-7</sup>.

Ces valeurs nous ont permis de déduire la chaleur de dissolution à dilution infinie égale à ~~+26,38~~ Kcal/mole. environ.

*23,132 Kcal/mole*

