

## Montage n°15

### Expériences illustrant les notions de solubilité d'un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et sur la dissolution de précipités.

#### Introduction

La chimie des solutions est une branche importante de la chimie. Est-on capable de fabriquer au laboratoire, des solutions de toutes concentrations à partir de cristaux solides ? Tous les cristaux sont-ils solubles dans n'importe quel solvant ? Le montage que je vais vous présenter, intitulé « Expériences illustrant les notions de solubilité d'un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et sur la dissolution de précipités » va tenter de répondre à toutes les questions que l'on se pose à ce sujet. Nous verrons, tout au long de l'exposé, que les applications, au laboratoire, ou dans la vie de tous les jours, sont nombreuses. On peut citer l'érosion des roches calcaires par les pluies acides, le détartrage des cafetières et la récolte de sel dans les marais salants.

#### I. Notion de la solubilité

**100 Manip n°70.1 p.188 ou Le Maréchal p.227**

matériel: Erlen à col large de 200 mL, agitateur magnétique

produits: NaCl ; de l'eau distillée.

On place dans l'eren de l'eau distillée (100 mL). Sous agitation vive on va rajouter du sel dans l'eau.

On commence par ajouter 10 g. Le sel se dissout. On rajoute 10 g, la dissolution est un peu plus lente. On ajoute encore 10 g. La dissolution est vraiment lente. Si on ajoute encore quelques grammes, on n'arrive plus à dissoudre le chlorure de sodium. (mise en évidence d'une limite de dissolution de NaCl dans l'eau)

Interprétation :

1. Il existe une quantité limite de solide que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant. Cette quantité ramenée à l'unité de volume est appelée la **solubilité** du solide dans le solvant. Elle est mesurée en  $\text{mole.l}^{-1}$  ou en  $\text{g.l}^{-1}$  ( $s(\text{NaCl}) = 360 \text{ g.l}^{-1}$ ).
2. Lorsqu'on tente de dissoudre une quantité supérieure de solide, celui-ci ne se dissout pas, il y a alors un équilibre hétérogène diphasique entre le solide et la solution dite **saturée**, c'est **l'équilibre de dissolution** du solide dans le solvant. On définit alors une constante associée à cet équilibre.  $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$   $K_s = [\text{Cl}^-][\text{Na}^+]$ . On trouve dans les livres, les valeurs de ces constantes d'équilibre à 25°C

*On peut ajouter une spatule de cuivre pour montrer qu'il est possible de dissoudre une autre espèce chimique. Une solution n'est pas saturée intrinsèquement, mais en une certaine espèce.*

*On pourrait déterminer le pKs de NaCl par conductimétrie mais il y a des opérations de dilutions successives à faire. (100 manip p.188)*

#### II. Facteurs influençant la solubilité

##### II.1 Influence du solvant

*La mise en solution d'un sel dépend-elle du type de solvant ?*

**Protocole** : dans 2 tubes à essais, on place un peu de  $\text{I}_2$ . On ajoute de l'eau dans un et du cyclohexane dans l'autre.

**Observation** : la solubilité de  $\text{I}_2$  est meilleure dans le cyclohexane que dans l'eau.

**Interprétation** : le diiode n'est pas un cristal ionique (liaisons covalentes). De plus, ce n'est pas une molécule polaire. Donc les interactions avec un solvant polaire tel que l'eau est moins bonne.

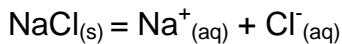
**Protocole** : ajouter un peu de cyclohexane dans le tube contenant de l'eau. Mélanger. Le diiode va se mettre en solution dans le cyclohexane. → **Application** : Principe de l'extraction

La dissolution d'un solide dans un solvant dépend donc des interactions solide/solvant. Les semblables se dissolvent dans les semblables.

##### II.2 Effet d'ions communs

**100 Manip n°70.3 p.188 ou Souil T1 p.179**

A une solution saturée de NaCl (bien montrer que la solution est saturée. On prend le surnageant d'une solution saturée en sel préparée en préparation), ajouter quelques gouttes de HCl concentré. Observer la formation d'un précipité blanc et de la recristallisation de NaCl. L'équilibre s'est déplacé vers la gauche par ajout d'ions communs (Le Châtelier : le système s'oppose à l'ajout de Cl<sup>-</sup>. Réaction dans le sens de la consommation des ions chlorure)



**Application** : principe du relargage : d'une façon générale, la solubilité d'un composé est moins bonne dans un solvant qui est déjà chargé en ions.

## II.3 Effet de la complexation

### Le Maréchal p.235

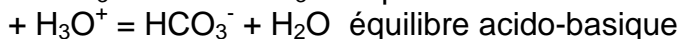
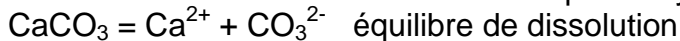
Avec une solution de nitrate d'argent dont on augmente le pH à l'aide d'une solution d'ammoniac. Il se forme d'abord le complexe Ag(OH) car le K<sub>s</sub> est atteint, puis, si on continue l'ajout d'ammoniac, la concentration en ligand NH<sub>3</sub> est suffisante pour que se forme le complexe [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Du coup, la concentration en ion Ag<sup>+</sup> en solution diminue et le précipité est dissous.

**Application** : on peut utiliser la complexation d'un ion pour éviter sa précipitation. (c'est le cas de la liqueur de Fehling pour laquelle les ions Cu<sup>2+</sup> sont complexés par les ions tartrates afin d'éviter la formation du précipité de Cu(OH)<sub>2</sub>)

## II.4 Influence du pH

### Souil T1 p.110 (à tester)

Dans un bécher, mettre une solution dans laquelle on observe un précipité de CaCO<sub>3</sub>. Ajouter HCl à 4 mol.L<sup>-1</sup>. La solution devient limpide : il y a dissolution du précipité.



La réaction acido-basique qui se produit diminue [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. On a donc [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>][Ca<sup>2+</sup>] < K<sub>s</sub>. Donc le précipité disparaît.

C'est ce qui se explique le phénomène d'érosion des roches calcaires par les pluies acides et le principe de détartrage des cafetières : on dissous le tartre dans l'eau pour ajout d'acide.

Les différents paramètres précédents sont en fait des paramètres qui ont une influence sur l'activité des ions en solution et qui déplacent l'équilibre dans un sens ou dans l'autre pour que la loi de Le Châtelier soit vérifiée. Nous allons maintenant étudier un tout autre paramètre : la température, qui va avoir une influence directe cette fois-ci, sur la valeur de la constante d'équilibre (loi de Van'tHoff :  $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ )

## II.5 Influence de la température

### II.5.1 Effets thermiques accompagnant la dissolution

#### Le Maréchal p.232

3 grands thermomètres plongent dans des béchers de 50 mL d'eau. On ajoute respectivement dans chaque bécher le même nombre de mole de nitrate d'ammonium (8g), de NaCl (5,8g) et de pastilles de soude (4g). On note ΔT pour chaque dissolution.

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>      ΔT=      réaction endothermique

NaCl      ΔT=      réaction athermique

NaOH      ΔT=      réaction exothermique (dégagement de chaleur)

Toutes les réaction de dissolution ne sont pas accompagnées du même effet thermique. On peut en déduire qu'a priori, l'influence de la température sur la dissolution ne sera pas la même dans ces différents cas de figure.

### II.5.2 Influence de la température sur la solubilité

#### Le Maréchal p.229 - expérience de la pluie d'or

Protocole :

- dans un tube à essai de gros diamètre, mettre 1mL de nitrate de plomb à 5% puis 1mL de KI à 5%. Il se forme un précipité de PbI<sub>2</sub> jaune.  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_{2(s)}$
- Ajouter 20 mL d'eau distillée
- Chauffer au bain marie : le précipité se redissous, la solution de vient limpide.  $\text{PbI}_{2(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$

- Refroidir cette solution limpide dans un bain de glace tout en remuant bien le tube. Dès que l'on voit un changement d'aspect du liquide, sortir le tube de l'eau et observer : il y a reformation du précipité sous forme de cristaux, gage de la pureté du produit recristallisé.

**Application : recristallisation / purification**

### III. Application : dosage de Mohr

#### Le Maréchal p.88

On dosera les ions chlorures présents dans un sérum physiologique ( $[Cl^-] = 9 \text{ g.L}^{-1} = 0,154 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ce dosage est basé sur la compétition entre 2 équilibres de précipitation.

Verser une dosette dans une fiole jaugée de 25 mL et compléter jusqu'au trait avec de l'eau déminéralisée. Mettre le contenu de la fiole dans un bécher et ajouter quelques gouttes de  $K_2CrO_4$  (ne pas trop en mettre, sinon il faudra ajouter bcp de  $Ag^+$  pour voir apparaître la couleur orangée.). On dose par une solution de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il se forme d'abord un précipité de  $AgCl$ . On arrête le dosage lorsqu'apparaît une coloration orange.

On devrait trouver  $V_e = 7,7 \text{ mL}$ .

#### Conclusion

Nous avons défini dans ce montage, la notion de solubilité et d'équilibre de dissolution. Nous avons étudiés les 2 facteurs influençant les équilibres : l'activité des ions en solution et la température. Nous avons vu qu'il existe de nombreuses applications au laboratoire : extraction, relargage, purification/recristallisation et certaines méthodes de dosage. Dans la vie courante, nous avons expliqué les phénomènes de dissolution du calcaire, que ce soit dans nos cafetières ou sur les roches. Le phénomène d'extraction du sel des marais salants s'explique, lui, pas l'évaporation du solvant qui entraîne la diminution des concentrations des ions en solution et la formation de précipités.

#### BIBLIO

- Souil T1
- Le Maréchal
- 100 manip

#### Questions

Q1 : Quelles sont les étapes de la dissolution d'un solide ?

R1 : Dissociation du cristal en ions ; solvatation des ions par les molécules du solvant qui les entoure (=hydratation dans le cas de l'eau) ; dispersion des ions au sein du solvant

Q2 : Que peut-on dire du pKs dans le cas d'espèces peu solubles ?

R2 : le pKs est grand ;  $AgCl = Ag^+ + Cl^-$  ;  $K_s = [Cl^-][Ag^+]$  ; pour un solide peu soluble, l'équilibre est légèrement déplacé vers la droite, donc  $K_s \ll 1$ , d'où pKs grand

Q3 : quelle est la condition de présence d'un précipité ?

R3 : si  $[Cl^-][Ag^+] < K_s$  : pas de précipité ; si  $[Cl^-][Ag^+] > K_s$  : existence du précipité. L'équilibre est atteint

Q4 : qu'est-ce que la chaleur de dissolution ?

R4 : c'est l'enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  associée à la réaction de dissolution  $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ .  $\Delta_r H^\circ$  est le bilan de 2 phénomènes : la séparation des ions (=dissolution et dispersion) qui est endothermique, donc nécessite un apport de chaleur ; et la solvatation des ions (hydratation) qui est exothermique, donc dégage de la chaleur. Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  (endothermique),  $K_s$  augmente avec la température (loi de Van'tHoff :  $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ ), donc un cristal sera + soluble à chaud qu'à froid. C'est le cas de  $PbI_2$ ,  $KCl$ ,  $NH_4NO_3$ . Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  (exothermique),  $K_s$  diminue avec la température, donc un cristal sera + soluble à froid. C'est le cas de  $CaCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $MgSO_4$ .

Q5 : démontrer que la solubilité diminue dans le cas d'ions communs ?

R5 : cas de la dissociation d'AgCl dans l'eau :

	AgCl <sub>(s)</sub>	Ag <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>
EI	excès	0	0
EF	excès	s	s

$$K_s = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = s^2$$

cas de la dissociation d'AgCl dans l'eau salée (de concentration  $c_0$  en Cl<sup>-</sup>)

	AgCl <sub>(s)</sub>	Ag <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>
EI	excès	0	$c_0$
EF	excès	$s'$	$s' + c_0$

C'est tjs le même  $K_s$  :  $K_s = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = s'(s' + c_0)$ . Si  $s' \ll c_0$ ,  $K_s = s'c_0$  donc la solubilité  $s'$  est moins bonne. C'est le principe du relargage.

Q6 : définir la solubilité :

R6 : On appelle solubilité d'une espèce dans un solvant, la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre pour obtenir 1 L de solution saturée

Q7 : quel est l'acide utilisé pour détartre les cafetières

R7 : de l'acide sulfamique ( $pK_a = 0.99$ )

Q8 : principe de solvatation des ions par l'eau ?

R8 : les molécules d'eau sont polaires (en forme de V) ; elles entourent les ions + par leur partie négative et les ions - par leur partie positive

Q9 : que deviennent les forces électrostatiques entre les ions + et - une fois qu'ils sont solvatés ?

R9 :  $F = |q_+q_-|/4\pi\epsilon_0r^2$ . Dans l'eau, ces forces sont divisées par 80 ( $\epsilon_r = 80$ ) car on remplace  $\epsilon_0$  par  $\epsilon_0\epsilon_r$ . Dans l'alcool,  $\epsilon_r = 6$ .

Q10 : pourquoi CaSO<sub>4</sub> se dissout-il moins bien que NaCl dans l'eau ?

R10 : car les forces électrostatiques sont 4 fois + importante (chacun des ion est chargé 2x)

Q11 : pourquoi y a t'il des réactions de dissolution exoth et d'autre endoth ?

R11 : quand on casse un cristal, il faut apporter toujours de l'énergie pour casser les liaisons. Quand on solvate des ions, il y a création de liaisons, donc ça libère tjs de l'énergie. L'énergie totale est la somme de ces 2 termes.

Q12 : dosage de Mohr. Solubilité des 2 précipités ?

R12 :  $K_s = s^2$  pour AgCl et  $K_s = 4s^3$  pour Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ; il faut bien regarder s et non  $K_s$  pour voir si une espèce est + soluble que l'autre. On peut regarder aussi la constante de la réaction  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}^- = 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$   $K = 10^8$