

Préparation à l'agrégation de Physique-Chimie-option Physique

TP 8 : Thermodynamique 16 et 18 nov. 2020

Leçons de chimie associées

1. Chimie et couleur (Lycée)
2. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
3. Polymères (Lycée)
4. Chimie durable (Lycée)
5. Synthèses inorganiques (Lycée)
6. Stratégies et sélectivités en synthèse organique (Lycée)
7. Dosages (Lycée)
8. Cinétique et catalyse (Lycée)
9. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
10. Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques (Lycée)
11. Capteurs électrochimiques (Lycée)
12. Molécules de la santé (Lycée)
13. Stéréochimie et molécules du vivant (Lycée)
14. Acides et bases (Lycée)
15. Liaisons chimiques (Lycée) – Nouvelle leçon
16. Solvants (CPGE)
17. Classification périodique (CPGE)
18. Solides cristallins (CPGE)
19. Corps purs et mélanges binaires (CPGE)
20. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE) – Nouvelle leçon
21. Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)
22. Cinétique homogène (CPGE)
23. Évolution et équilibre chimique (CPGE)
24. Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)
25. Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
26. Corrosion humide des métaux (CPGE)
27. Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
28. Solubilité (CPGE)
29. Cinétique électrochimique (CPGE)

Montages

Détermination de l'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation de l'eau, détermination des volumes molaires partiels de mélanges eau/éthanol et tracé d'un diagramme binaire d'acide benzoïque et stéarique.

Présentation du TP

Le premier montage a pour but de déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation de l'eau. Pour cela, on relève, grâce à un entropimètre à bulles, les variations du volume de la phase gazeuse en fonction de la température. Ces données vont permettre l'établissement de la courbe $\Delta_r G^\circ = f(T)$.

Le second montage permet la mesure des variations du volume de mélanges binaires eau/éthanol pour différentes proportions de ces deux composés. On peut ainsi établir, grâce à ces mesures, les volumes molaires partiels des deux espèces dans chaque solution.

Le troisième montage met en évidence la méthode utilisée pour le tracé d'un diagramme binaire solide/liquide de deux acides.

Enfin, une série d'expériences courtes permettront d'étudier les effets de différents paramètres sur la solubilité d'un composé.

1 – Détermination de l'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation de l'eau

Ref : F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard ; *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées.*
P 104

Remarques

Si le support spécifique n'est pas disponible, veiller à immerger l'éprouvette au maximum. L'idée est que la bulle d'air se trouve entourée par l'eau au maximum afin que la phase gazeuse chauffe le plus rapidement possible. Placer également le thermocouple le plus près possible de la surface de l'eau.

Objectifs

Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation de l'eau. Mettre en évidence l'évaporation de l'eau à des températures inférieures à 37 °C. Établir l'équation $\Delta_r G^\circ = f(T)$ à partir des données expérimentales.

Mode opératoire :

1.1 – Montage expérimental de l'entropimètre à bulle

Effectuer le montage de l'entropimètre à bulle selon le schéma présenté **Fig. 4**.

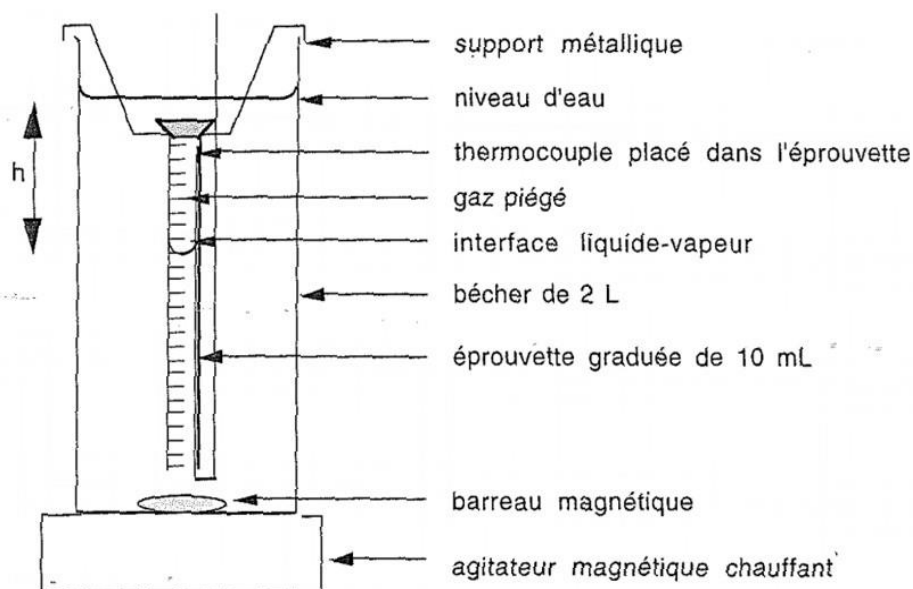


Fig. 4 : Entropimètre à bulles

Relever la pression atmosphérique P_{atm} sur un baromètre.

Remplir le bécher d'eau permutée, remplir l'éprouvette à environ 8-9 mL, ajuster le support et le thermocouple (sur et dans l'éprouvette), boucher l'ensemble avec le doigt et adapter l'ensemble au bécher.

Chauffer et agiter *doucement* jusqu'à ce que la température atteigne 90 °C environ. On observe une augmentation est essentiellement due à la vaporisation de l'eau.

1.2 – Évolution de la pression de vapeur saturante P_{eau} de l'eau à la température T.

Arrêter le chauffage en maintenant l'agitation. Relever immédiatement le volume V de la phase gazeuse tous les 0,1 mL et la température T correspondante :

- de 90 °C à 50 °C, le refroidissement naturel ;

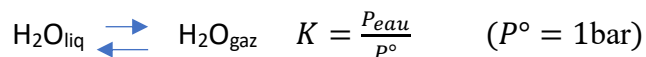
- à partir de 50 °C (jusqu'à 10 °C environ), le refroidissement est trop lent. On accélère le processus en remplaçant une partie (50 mL ou plus) de l'eau contenue dans le bécher par de l'eau froide (attendre que T soit homogène avant de relever V).

Remarque : Les valeurs mesurées doivent être corrigées du volume occupé par le thermocouple, la valeur moyenne de ce volume est de 0,1 mL.

Résultats et exploitation :

1.3 – Étude de l'équilibre de vaporisation

On considère l'équilibre suivant entre l'eau liquide et l'eau vapeur à la pression atmosphérique :



La mesure de P_{eau} (pression de vapeur saturante) en fonction de la température T permet donc de connaître l'évolution de K avec la température.

A toute température, l'équilibre liquide-vapeur permet d'écrire : $\mu_{liq} = \mu_{gaz}$; soit :

$$\mu_{liq}^\circ = \mu_{gaz}^\circ + RT \ln \frac{P_{eau}}{P^\circ}$$

$$\mu_{gaz}^\circ - \mu_{liq}^\circ = \Delta_{vap}G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{P_{eau}}{P^\circ}$$

Dans l'intervalle 273 à 373 K, on considère $\Delta_{vap}H^\circ_{373}$ et $\Delta_{vap}S^\circ_{373}$ indépendants de la température T donc :

$$\Delta_{vap}G^\circ_T = \Delta_{vap}H^\circ_{373} - T \Delta_{vap}S^\circ_{373}$$

Le graphe $\Delta_{vap}G^\circ = f(T)$ permet alors d'accéder aux valeurs $\Delta_{vap}H^\circ_{373}$ et $\Delta_{vap}S^\circ_{373}$.

1.4 – Mesure de la pression de vapeur saturante de l'eau P_{eau}

La pression totale P_t de la phase gazeuse (eau + air initial) s'écrit :

$$P_t = P_{eau} + P_{air} = P_{atm} + P_h \approx P_{atm}$$

P_{air} représente la pression partielle des autres gaz ($P_{air} = \frac{n_{air}}{n_t} P_t$) et P_h la pression de la colonne d'eau de hauteur h ; n_{air} représente la quantité de gaz autre que l'eau et n_t la quantité totale de gaz. On a donc :

$$P_{eau} = \left(1 - \frac{n_{air}}{n_t}\right) P_t \quad (1)$$

En supposant les gaz parfaits, on calcule $n_t = \frac{P_t V}{RT}$ en fonction de T (**Tableau 2**)

Remarque 1 : P_h (pour $h < 100$ mm) est négligeable devant la pression atmosphérique P_{atm} .

Remarque 2 : Si on suppose que le volume V varie uniquement en fonction de la température, le volume final doit approcher $2,76$ mL ($V_i \frac{373}{273}$) ; il vaut 10 mL à 363 K. L'augmentation du volume V est donc essentiellement due à la vaporisation de l'eau.

V (mL)	T (K)	n_t (μmol)	P_{eau} (atm)	$\Delta_{vap} G^\circ$ (J/mol)
9.8	364.6	327.06	0.740	908.7
9.5	364.3	317.89	0.730	940.6
9.1	363.8	304.92	0.720	986.5
8.6	363.1	288.72	0.700	1050.7
8.3	362.7	278.96	0.695	1093.8
8.0	362.3	269.17	0.680	1140.9
7.7	361.8	259.44	0.670	1191.7
7.3	361.0	246.50	0.650	1266.6
7.0	360.4	236.77	0.640	1330.0
6.7	359.6	227.12	0.630	1398.8
6.3	358.6	214.16	0.600	1504.6
6.0	357.7	204.48	0.580	1594.7
5.7	356.8	194.74	0.560	1697.9
5.4	355.4	185.22	0.540	1811.0
4.9	353.2	169.12	0.500	2046.4
4.6	351.3	159.62	0.470	2215.9
4.3	349.5	149.98	0.430	2424.8
4.0	346.9	140.56	0.395	2670.5
3.7	344.2	131.04	0.350	2985.0
3.4	340.1	121.87	0.300	3371.5
3.0	332.7	109.92	0.227	4092.0
2.9	330.5	106.96	0.226	4335.5
2.8	328.4	103.94	0.180	4632.4
2.7	325.9	100.99	0.160	4974.2
2.6	322.5	98.277	0.140	5344.5
2.4	313.3	93.381	0.091	6245.4
2.3	308.3	90.944	0.066	6946.9
2.1	294.0	87.072	0.025	9017.4

Tableau 2 : Valeurs expérimentales en fonction de la température.

En extrapolant la courbe (**Fig. 5**) à 273 K, on obtient $n_{t,273K} = 85,4 \mu\text{mol}$, sachant que $n_{t,273K} = n_{\text{air}} + n_{\text{eau},273K}$.

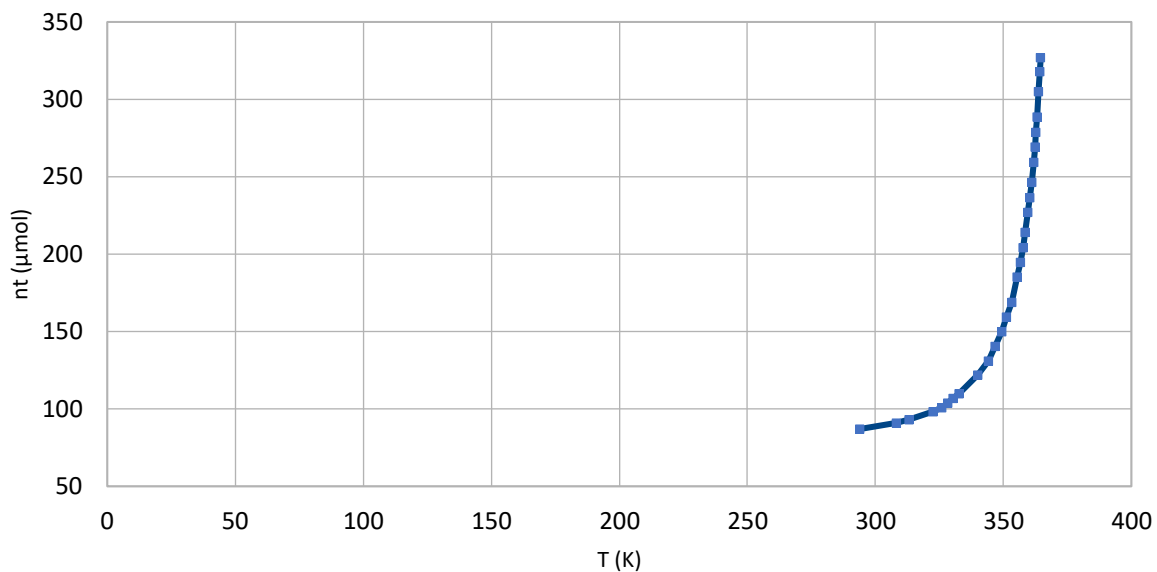


Fig. 5 : Evolution de la quantité totale de gaz en fonction de la température

La valeur de $n_{eau,273K}$ est déduite des coordonnées du point triple de l'eau comme suit (cf. **Fig. 7**). On détermine tout d'abord le volume V occupé par la masse totale de gaz à 273,15 K et sous la pression mesurée au baromètre (~ 1 atm) :

$$V = \frac{n_{t,273K}RT}{P_{atm}} = \frac{85,4 \cdot 10^{-6} \times 8,314 \times 273,15}{1,013 \cdot 10^5} = 1,19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, \text{ soit } 1,91 \text{ mL}$$

Puis on utilise les coordonnées du point triple de l'eau :

$$n_{eau,273K} = \frac{611 \times 1,90 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 273,15} = 0,51 \mu\text{mol}$$

D'où : $n_{air} = 84,9 \mu\text{mol}$

La relation (1) permet d'obtenir P_{eau} (**Tableau 2**). On obtient donc l'évolution de la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. P_{eau} augmente quand la température augmente (**Figure 7**).

1.5 – Enthalpie et entropie standard de vaporisation de l'eau à 373 K

A partir des valeurs de la pression de vapeur saturante de l'eau (P_{eau}), on calcule celles de l'enthalpie libre standard de la réaction de vaporisation de l'eau ($\Delta_{vap}G^\circ$) aux différentes températures (**Tableau 2**). On trace $\Delta_{vap}G^\circ = f(T)$ et on obtient la **Figure 6**.

$\Delta_{vap}H^\circ$ et $\Delta_{vap}S^\circ$ étant supposés constants dans l'intervalle de température considéré, on en déduit $\Delta_{vap}H^\circ_{373K} = 39,9 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_{vap}S^\circ_{373K} = 107,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeurs très proches de celles de la littérature.

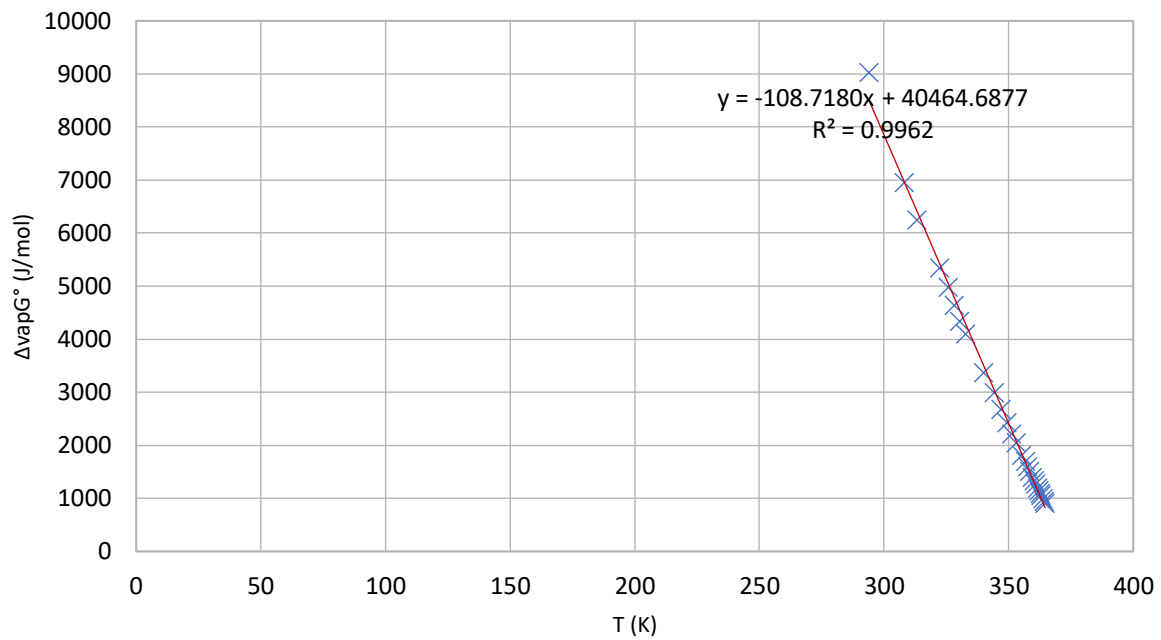


Fig. 6 : Entropie et enthalpie standards de vaporisation de l'eau

1.6- Diagramme d'état de l'eau pure

On peut tracer la courbe P_{eau} en fonction de la température T entre 273 et 360 K et obtenir une partie du diagramme d'état de l'eau pure (**Fig. 7**).

Pour l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R \cdot \Delta \bar{V}} \Rightarrow \ln P = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT} + \text{Cte}$$

avec : $\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{vap}} - \bar{V}_{\text{liq}} = \frac{RT}{P}(V_{\text{vap}}^-)$, volume molaire de la phase vapeur)

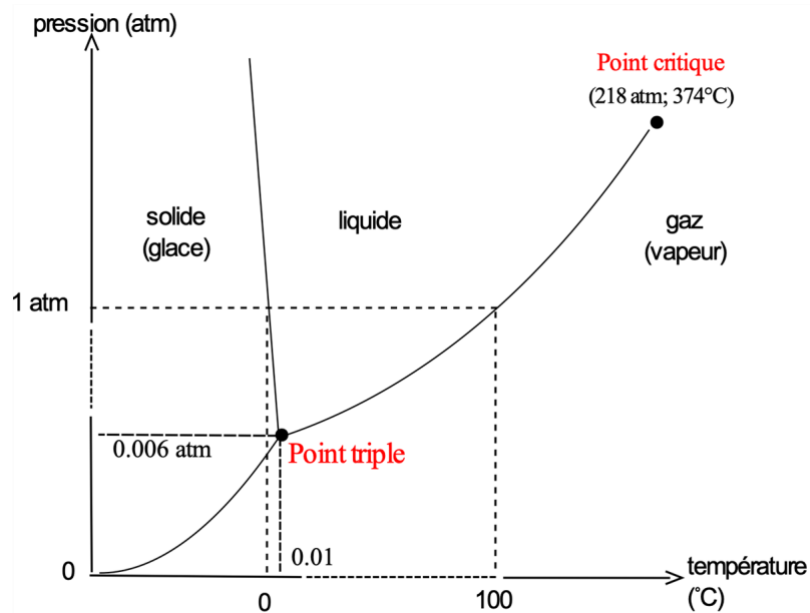


Fig. 7 : Diagramme d'état de l'eau pure. T, point triple

La droite $\ln P_{\text{eau}} = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ donne la valeur de $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (**Fig. 8**) : 40,2 kJ/mol

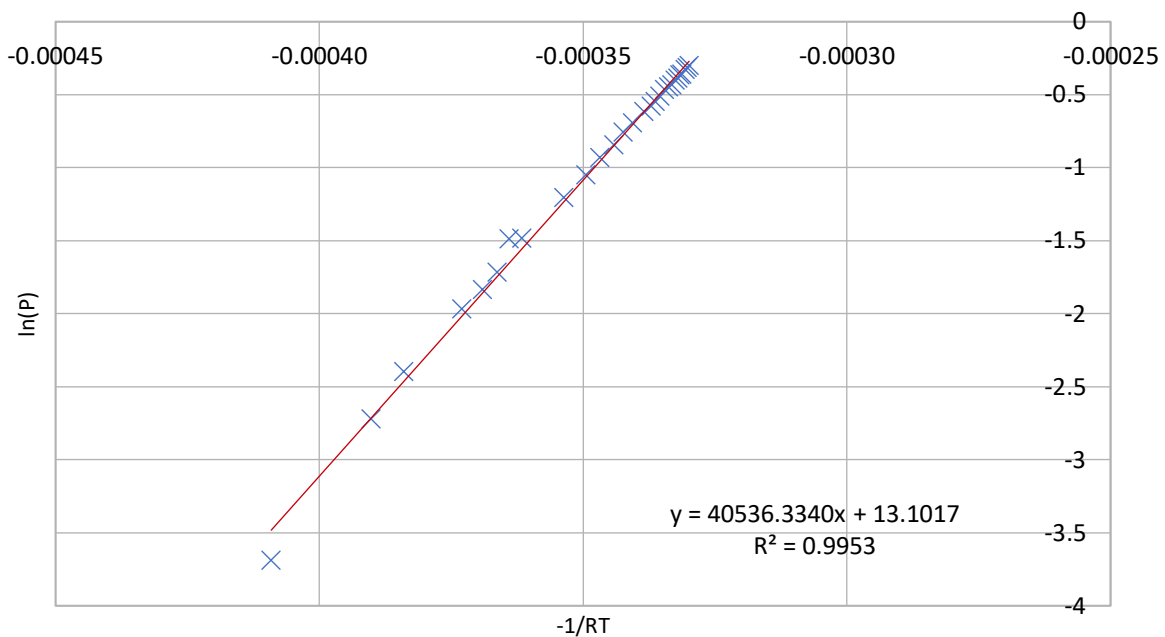


Fig. 8 : Évaluation de $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ de l'eau à l'aide de la relation de Clapeyron (P en Pa)

1.7 – Données relatives à l'expérience

1 bar = 10^5 Pa = 1,013 atm

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'eau : 18 g/mol

Coordonnées du point triple T de l'eau : $T_T = 273,15 \text{ K}$; $P_T = 611 \text{ Pa}$

Enthalpie standard de changement d'état de l'eau : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(373\text{K}) = 40,7\text{kJ/mol}$

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(373\text{K}) = 6,01\text{kJ/mol}$

Entropie standard de changement d'état de l'eau : $\Delta_{\text{vap}}S^\circ(373\text{K}) = 109\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{fus}}S^\circ(373\text{K}) = 22\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{liq}} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{gaz}} = 0,62 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{sol}} = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$

Pression de vapeur saturante (en bar) de l'eau : à 25°C 0,031 bar ; à 90°C 0,692 bar

2 – Détermination des volumes molaires partiels de mélanges eau/éthanol

Ref : B. Fosset ; Chimie physique expérimentale p. 251

Objectifs

Mesure du volume de mélanges binaires de composition connue permet d'accéder aux volumes molaires partiels des deux composants dans chaque mélange.

Mode opératoire

Au cours de cette expérience, tous les volumes devront être mesurés avec le maximum de précision.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire à l'aide de pipettes jaugées, 50 mL d'eau et 50 mL d'éthanol absolu. Le volume du mélange n'atteint pas 100 mL.

Préparer dans un erlenmeyer de 50 mL, un mélange eau/éthanol dans les mêmes proportions : introduire à l'aide de pipettes graduées de 10 mL, 5 mL d'eau et 5 mL d'éthanol absolu.

A l'aide d'une pipette graduée de 1 mL, prélever ce dernier mélange et compléter la fiole jaugée pour atteindre un volume de 100 mL. Noter le volume nécessaire pour cette opération.

Recommencer la totalité des opérations pour des mélanges de composition volumique différente : 20, 40, 60, 70, 80, 85, 90 et 95 % d'éthanol absolu dans l'eau. Attention ! Adapter la composition des deux solutions et pas seulement de la première !

Résultats et exploitation

Pour toute variable extensive Y d'un système à plusieurs composants, il est possible de définir, pour une composition donnée, les quantités molaires partielles \bar{y}_i à partir des variations des grandeurs de mélange en fonction de la composition.

On peut ainsi déterminer les volumes molaires partiels en utilisant les propriétés de la courbe :

$$\Delta v = \frac{\Delta V_{\text{mélange}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{éth}}} = f(x_{\text{éth}})$$

Pour chacune des expériences, le volume ajouté pour compléter à 100 mL représente $-\Delta V_{\text{mélange}}$. En tenant compte des masses molaires respectives de l'eau et de l'éthanol et de la masse volumique des deux liquides purs, on peut construire la courbe $\Delta v = f(x_{\text{éth}})$.

Une expérience a donné les résultats suivants (**Tableau 3**) :

Éthanol (%)	20	40	50	60	70	80	85	90	95
$x_{\text{éth}}$	0.07	0.17	0.24	0.32	0.42	0.55	0.64	0.73	0.85
$n_{\text{eau}} + n_{\text{éth}}$ (mol)	4.78	4.02	3.64	3.25	2.87	2.48	2.29	2.11	1.91
$-\Delta V_{\text{mélange}}$ (mL)	2.0	3.1	3.5	3.5	3.3	2.8	2.1	1.7	1.0
$-\Delta v$ (mL/mol)	0.42	0.76	0.95	1.08	1.13	1.14	0.92	0.81	0.52

Tableau 3 : Valeurs expérimentales de la variation du volume molaire

Dans le système étudié, toutes les valeurs de mélange sont négatives (sauf pour $x = 0$ et $x = 1$ où $\Delta V_{\text{mélange}} = 0$) et la courbe obtenue présente un minimum.

Soient v_{eau}^* et $v_{\text{éth}}^*$ les volumes molaires des corps purs, \bar{v}_{eau} et $\bar{v}_{\text{éth}}$ les volumes molaires partiels et V le volume du mélange, on a par définition :

$$\Delta V_{\text{mélange}} = V - n_{\text{eau}} v_{\text{eau}}^* - n_{\text{éth}} v_{\text{éth}}^*$$

D'après l'égalité d'Euler, $V = n_{\text{eau}} \bar{v}_{\text{eau}} + n_{\text{éth}} \bar{v}_{\text{éth}}$

On a donc avec \bar{v}_{eau} et $\bar{v}_{\text{éth}}$ en fonction de $x_{\text{éth}}$,

$$\Delta v = x_{\text{éth}} (\bar{v}_{\text{éth}} - v_{\text{éth}}^*) + (1 - x_{\text{éth}}) (\bar{v}_{\text{eau}} - v_{\text{eau}}^*)$$

Au point d'abscisse $x_{\text{éth}}$, la pente de la courbe $\Delta v = f(x_{\text{éth}})$ est donc

$$\frac{d\Delta v}{dx_{\text{éth}}} = (\bar{v}_{\text{éth}} - v_{\text{éth}}^*) - (\bar{v}_{\text{eau}} - v_{\text{eau}}^*) + x_{\text{éth}} \frac{d\bar{v}_{\text{éth}}}{dx_{\text{éth}}} + (1 - x_{\text{éth}}) \frac{d\bar{v}_{\text{eau}}}{dx_{\text{éth}}}$$

Soit en utilisant la relation de Gibbs-Duhem appliquée à la grandeur volume V ,

$$\frac{d\Delta v}{dx_{\text{éth}}} = (\bar{v}_{\text{éth}} - v_{\text{éth}}^*) - (\bar{v}_{\text{eau}} - v_{\text{eau}}^*)$$

L'équation de la tangente à la courbe $\Delta v = f(x_{\text{éth}})$ au point d'abscisse $x_{\text{éth}}$ est donc

$$y = x_{\text{éth}} (\bar{v}_{\text{éth}} - v_{\text{éth}}^*) + (1 - x_{\text{éth}}) (\bar{v}_{\text{eau}} - v_{\text{eau}}^*)$$

soit $y = \bar{v}_{\text{eau}} - v_{\text{eau}}^*$ pour $x_{\text{éth}} = 0$

$$y = \bar{v}_{\text{éth}} - v_{\text{éth}}^* \text{ pour } x_{\text{éth}} = 1$$

Graphiquement, on a ainsi (Fig. 8) :

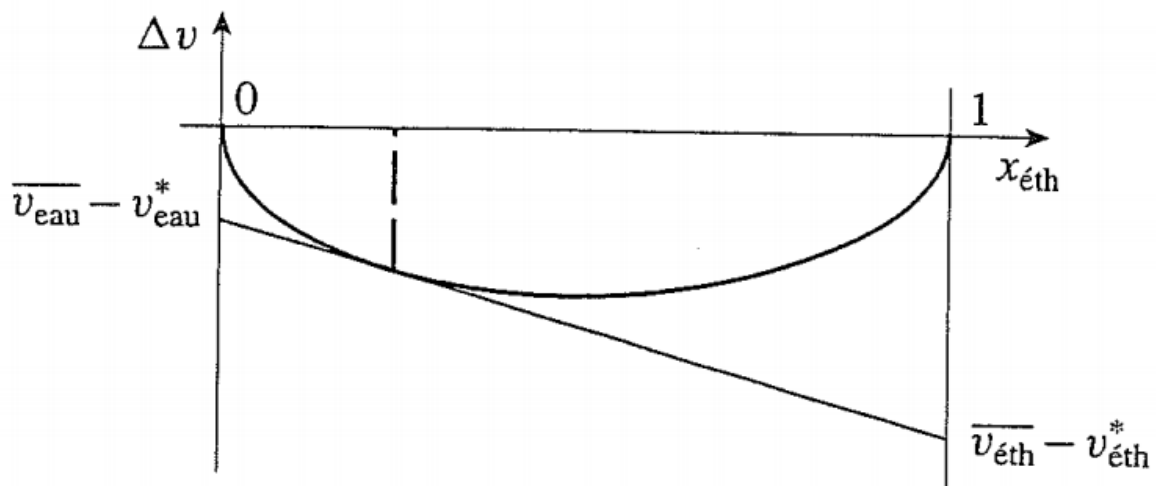


Figure 8 : Variation du volume molaire partiel en fonction de la fraction molaire en éthanol

On peut donc déterminer graphiquement les valeurs de v_{eau}^- et $v_{éth}^-$ en fonction de la composition du mélange.

Une expérience a donné, en bon accord avec la littérature, des valeurs comprises

$-\overline{v_{eau}} - v_{eau}^*$, entre 0 et -4 mL/mol

$-\overline{v_{éth}} - v_{éth}^*$, entre 0 et -6 mL/mol

Discussion

Lors de la mesure du volume de mélange, il est indispensable de compléter le contenu de la folie avec une solution de même composition afin qu'il n'y ait pas de nouvel effet de mélange.

L'existence de certaines grandeurs de mélange non nulles (ici le volume), sont la preuve expérimentale que le mélange étudié n'est pas idéal. Pour le mélange eau/éthanol, une autre manifestation de cette non-idéalité est l'existence d'un homoazéotrope pour les équilibres liquide/vapeur.

Pour le mélange eau/éthanol, les volumes de mélange sont négatifs. Cela traduit le fait qu'au niveau microscopique, une molécule d'eau entourée de molécules d'éthanol occupe en moyenne moins de place qu'une molécule d'eau entourée d'autres molécules d'eau.

Le signe des grandeurs de mélange n'est pas facilement prévisible, et un extremum de la courbe n'est pas nécessairement observé pour $x = 0,5$. Il existe des mélanges pour lesquels on observe, au contraire du système eau/éthanol, des volumes de mélange positifs (par exemple le mélange propanone/disulfure de carbone) et d'autres dépend de la composition du mélange.

3 – Corps purs et mélanges binaires

Objectifs

L'objectif de cette manipulation est de construire le diagramme binaire solide/liquide du mélange de deux acides. On va utiliser ici un acide passant à l'état liquide à faible température : l'acide stéarique ($M = 284,48 \text{ g.mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 68,8^\circ\text{C}$) et un second acide, à point de fusion plus élevé mais également à masse molaire environ de moitié afin de varier aisément les compositions de mélange sans trop affecter la masse totale : l'acide benzoïque ($M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 122,35^\circ\text{C}$).

Mode opératoire

3.1 – Etude du corps pur

Peser précisément entre 3 et 4 g d'acide stéarique dans un tube à essais. Le faire fondre en portant le mélange au moins à 80°C (utiliser un bain d'huile à 200°C par exemple).

Sortir l'acide stéarique du bain et le laisser refroidir tout en l'agitant énergiquement (pour homogénéiser le milieu et éviter la surfusion). Relever la température au temps $t = 0$ puis noter la température et le temps tous les un ou deux degrés environ, sans cesser d'agiter. Noter quand un trouble dans le tube apparaît et constater l'état physique de l'acide stéarique. A ce moment, la température ne sera plus homogène dans le mélange qui ne peut plus être agité. On arrête donc l'expérience.

Tracer la courbe $T = f(t)$.

t (s)	15	41	60	77	96	117	143	180 +
T ($^\circ\text{C}$)	75	73	72	71	70	69	68	68

La courbe habituelle de refroidissement thermique est observée, sauf qu'il n'est pas possible d'avoir des informations pertinentes sur la fin du palier de fusion de l'acide stéarique.

3.2 – Etude d'un mélange binaire

Amener à nouveau l'acide stéarique à 80 °C puis peser précisément une petite masse connue (environ 5 % de la masse d'acide stéarique) d'acide benzoïque et l'introduire dans l'acide stéarique après avoir enlevé l'agitateur et le thermomètre.

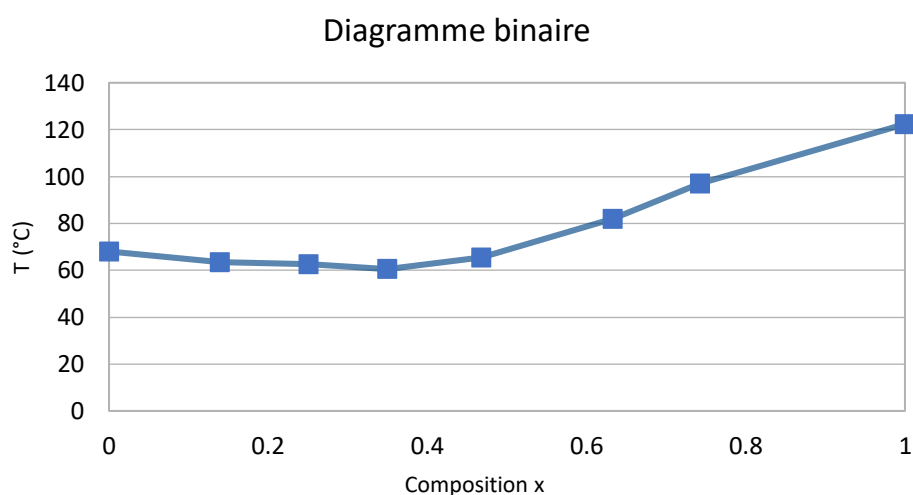
Pour mélanger les acides sans en perdre, on remontera avec l'agitateur un peu d'acide stéarique (liquide) au-dessus des dépôt d'acide benzoïque sur les parois. Celui-ci va se solidifier. Puis, on va remonter de l'huile chaude de l'autre côté de la paroi avec une spatule pour que l'acide stéarique coule et entraîne l'acide benzoïque.

Cette fois-ci, une fois le mélange prêt, on se contente de noter la température à laquelle le mélange se solidifie.

Espèce chimique	Acide stéarique	Acide Benzoïque
Masse introduite (g)	4.10	0.284
n (mol)	0.0144	0.0023
Fraction molaire x	0.861	0.139

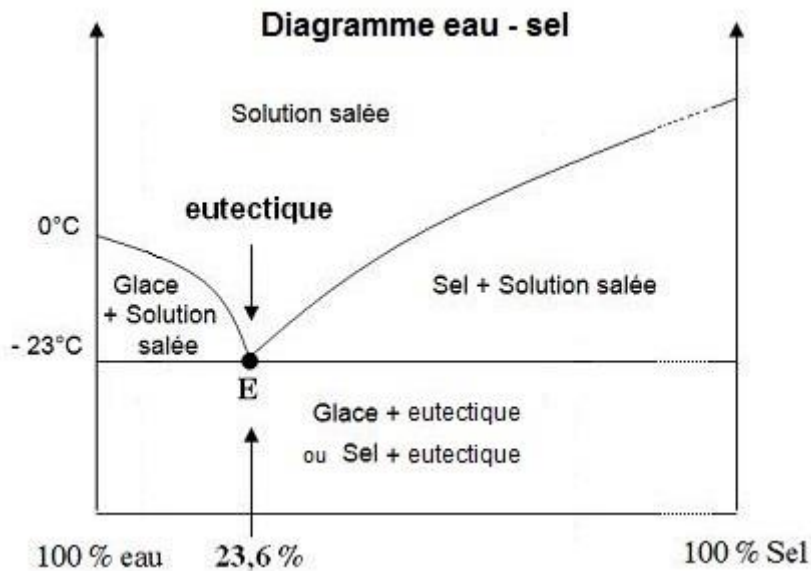
On va répéter l'expérience avec différentes compositions de mélange (donc masse d'acide benzoïque) afin de construire le diagramme (la dernière valeur est tabulée).

X _{benzoïque}	0	0.139	0.251	0.350	0.468	0.633	0.743	1
T (°C)	68	63.5	62.5	60.5	65.5	82	97	122.35



Discussion

On retrouve effectivement l'allure du diagramme binaire espéré entre les deux solides avec un léger eutectique (c.à.d. composition permettant un point de fusion minimum du mélange des deux espèces). On peut rappeler que c'est la raison pour laquelle on utilise du sel sur les routes afin d'abaisser le point de fusion de la glace.



On notera que l'expérience menée ne permet cependant pas d'observer les différentes zones de diagrammes situées entre l'isotherme de l'eutectique et la courbe de fonte. En effet, cette zone est censé présentant un mélange des deux composés dans lequel une des espèce est solide et l'autre liquide.

4 – Expérience sur la solubilité de quelques composés

Ref : F. Porteu-de Buchère; Epreuve orale de Chimie p. 272

Objectifs

Etudier l'influence de différents paramètres sur la solubilité de composés variés.

Dangers et sécurité : Acide chlorhydrique concentré (**Corrosif**), cyclohexane (**Nocif, Facilement inflammable et Dangereux pour l'environnement**) ; toluène (**Nocif et Facilement inflammable**) ; diiode et permanganate de potassium (**Nocifs et Dangereux pour l'environnement**) : porter des gants et des lunettes. Travailler sous hotte et éviter le rejet à l'évier.

Matériel :

- 1 agitateur magnétique chauffant,
- 1 entonnoir sur porte entonnoir, papier-filtre,
- 1 éprouvette de 50 mL,
- tubes à essais, bouchons, pipettes Pasteur.

Mode opératoire :

A. Limite de solubilité et effet d'ion commun

Dans une cinquantaine de mL d'eau distillée, ajouter du chlorure de sodium solide par petites portions, en agitant continuellement, jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus. La quantité totale de NaCl à ajouter est supérieure à 15 g., sa solubilité dans l'eau étant de l'ordre de $350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Filtrer la solution saturée obtenue et, sous la hotte, y ajouter quelques gouttes de HCl concentré. On observe la formation d'un précipité blanc fin de NaCl.

B. Influence de la température

Dans un tube à essais, préparer une solution saturée de nitrate de potassium dans un minimum d'eau froide. Chauffer la solution : il y a dissolution complète. Laisser refroidir : le nitrate de potassium cristallise.

C. Influence du pH

Verser la moitié d'un sachet d'aspégic 500 mg dans 25 mL d'eau (il y a dissolution) et la seconde moitié dans 25 mL d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'aspirine précipite).

D. Influence de la complexation

Dans 2 tubes à essais, introduire respectivement 1 à 2 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1 à 2 mL de sulfate de zinc à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter quelques gouttes de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans chacun des tubes pour former les hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (précipité bleu clair) et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (précipité blanc). Ajouter alors, en homogénéisant, quelques gouttes d'ammoniac à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à observer la disparition complète des précipités (formation de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ bleu céleste dans le premier tube et de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ incolore dans le second).

E. Dissolution et polarité des espèces

Placer 1 cristal de diiode dans quelques mL de cyclohexane : il s'y dissout facilement et on obtient une solution rose caractéristique de I_2 dans un solvant organique. Placer 1 cristal de diiode dans quelques mL d'eau : il ne s'y dissout quasiment pas. Ajouter quelques grains d'iodure de potassium et agiter : il y a dissolution et on obtient une solution brun-jaune caractéristique de l'ion I_3^- .

F. Dissolution d'une espèce ionique dans un solvant organique

Dans un tube à essais, mettre quelques cristaux de permanganate de potassium dans un peu de toluène : KMnO_4 y est insoluble. Ajouter de l'eau et agiter. Le permanganate, violet, se dissout dans la phase aqueuse (inférieure). Ajouter alors un peu de chlorure ou de bromure de tétrabutylammonium solide (agent de transfert de phase) et agiter : MnO_4^- se complexe à l'ammonium et le complexe passe ainsi dans la phase organique qui devient violette.

Remarques concernant l'expérience

- Pour illustrer l'effet d'ion commun, il est important d'utiliser de l'acide chlorhydrique **concentré** afin de limiter la dilution (solution commerciale à 35 % environ) et d'attendre suffisamment longtemps car la précipitation peut être lente.
- Bien ajouter la soude **goutte à goutte** à la solution de sulfate de zinc pour observer la formation du précipité blanc. L'ajout un peu trop rapide d'un excès de soude conduit en effet directement à la formation de Zn(OH)_4^{2-} , soluble et incolore.
- Dans la dernière expérience, il n'est pas possible de remplacer le toluène par le cyclohexane qui, bien que plus classiquement utilisé, ne convient pas ici.


Discussion

➤ A. Limite de solubilité et effet d'ion commun

La solubilité représente la *quantité maximale d'une espèce solide qui peut être dissoute dans un litre de solvant*. Lorsque la solubilité est atteinte, un excès de solide ne se dissout plus : la solution est dite *saturée*.

Dans la solution saturée, le solide non dissous, appelé *précipité*, est en équilibre avec l'espèce (ou les espèces) soluble(s) issue(s) de ce solide. Dans le cas d'un solide ionique tel que NaCl, il s'agit des ions solvatés Na^+ et Cl^- :

	$\text{NaCl(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
État initial	excès 0 0
Solution saturée à l'équilibre	excès - s s s

 La constante de cet équilibre est le produit de solubilité $K_s = a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{Cl}^-}$. Dans le cas de NaCl, sel très soluble, il n'est pas possible d'assimiler activité et concentration. Ainsi, dans la solution saturée $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = s$ mais $K_s \neq s^2$.

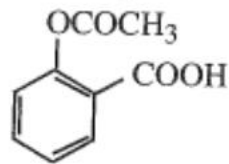
La précipitation par effet d'ion commun illustre la **loi de modération des équilibres** (ou loi de Le Châtelier) sur l'équilibre de dissolution écrit plus haut : l'addition d'un excès d'ions Cl^- provenant d'acide chlorhydrique (ions communs) provoque en effet le déplacement de l'équilibre dans le sens de sa consommation, soit dans le sens de la précipitation de NaCl (Voir § 7.1.2c).

➤ B. Influence de la température

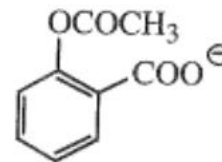
Lorsque la dissolution est endothermique, la solubilité croît avec la température car la constante thermodynamique de l'équilibre de dissolution, $K_s(T)$, augmente avec T lorsque $\Delta_r H_{\text{diss}}^\circ > 0$ (selon la loi de Van't Hoff, voir § 3.1.5 chap. 3). Ce principe est utilisé dans le procédé de recristallisation illustré ici, la dissolution du nitrate de potassium dans l'eau étant fortement endothermique. Sa solubilité passe en effet de $133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 0° à $2470 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C .

➤ C. Influence du pH

L'aspirine ou acétylsalicylique (de formule donnée ci-dessous) est peu soluble dans l'eau sous sa forme acide non chargée et est par contre bien soluble sous sa forme basique du fait de la présence de la charge et de la possibilité d'interactions favorables de type ion – dipôle avec l'eau.



forme acide de l'aspirine

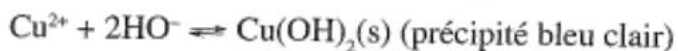


forme basique de l'aspirine

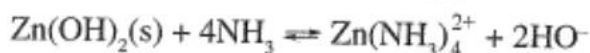
L'aspégic contient de l'acétylsalicylate de lysine, c'est-à-dire une formulation qui associe la forme basique de l'aspirine à un ammonium issu d'un acide aminé, la lysine. Sous cette forme basique, la molécule d'aspirine se dissout très bien dans l'eau. En milieu acide par contre, l'aspirine précipite, ce que confirme l'expérience.

➤ D. Influence de la complexation

On commence par former les précipités selon :



Ces derniers peuvent être dissous par complexation, un excès suffisant de ligand permettant de déplacer l'équilibre vers la droite jusqu'à disparition du précipité.



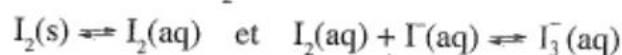
➤ E. Dissolution et polarité des espèces

Le diiode est une molécule apolaire très peu soluble dans un solvant polaire tel que l'eau. Sa solubilité dans l'eau pure n'est en effet que de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle est par contre bien soluble dans un solvant apolaire tel que le cyclohexane ce qui confirme l'adage : « qui se ressemble, s'assemble ».



Les interactions entre le diiode et le solvant jouent aussi sur la couleur de la solution, celle-ci étant violette pour un solvant organique et jaune pour l'eau.

La dissolution du diiode dans l'eau augmente fortement en présence d'iodure de potassium (c'est d'ailleurs ainsi que l'on prépare des solutions aqueuses de diiode à plus de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cela est lié à la formation d'une espèce chargée entre I_2 et les ions iodure, beaucoup plus soluble dans l'eau, que le diiode moléculaire. On déplace ainsi l'équilibre de dissolution de I_2 dans l'eau :



Bon courage

