

- pour la phase inférieure : $v = 28 \text{ ml}$; $m_{\text{NaCl}} = 2,78 \text{ g}$ donc $[\text{NaCl}] = 1,7 \text{ mol l}^{-1}$
- pour la phase supérieure : $v = 310 \text{ ml}$; $m_{\text{NaCl}} = 9,93 \text{ g}$ donc $[\text{NaCl}] = 0,55 \text{ mol l}^{-1}$.

DISCUSSION

1. Le volume global du système après mélange est de 338 ml : le mélange a lieu avec contraction de volume.
2. Cette expérience est un exemple très simple et semi-quantitatif de système ternaire : eau/acétone/chlorure de sodium.
Ce système peut être monophasique (très faible concentration en chlorure de sodium ou forte proportion d'eau). Ici le solvant eau/acétone (2/5 en volume) n'est pas capable de dissoudre la quantité de chlorure de sodium introduit (0,2 mol). Il se forme une phase riche en eau (phase inférieure) où la concentration en chlorure de sodium est élevée (proche de celle de la solution aqueuse de départ) et une phase riche en acétone beaucoup moins concentrée en chlorure de sodium.
3. L'influence d'un électrolyte sur la séparation de deux phases est utilisée en chimie organique pour améliorer les performances des extractions liquide/liquide. La miscibilité réciproque des deux solvants diminue, l'électrolyte reste exclusivement en phase aqueuse et utilise les molécules d'eau pour être fortement solvato : celles-ci ne sont plus disponibles pour solvater les molécules organiques. En conséquence, la solubilité de la molécule organique à extraire diminue en phase aqueuse : le coefficient de partage apparent solvant organique/eau augmente.
4. La masse de chlorure de sodium est supérieure de 9 % à celle introduite. En fait, le solide isolé contient encore des molécules de solvant (d'eau en particulier) difficiles à chasser lors de l'évaporation. Il faudrait donc sécher de manière plus efficace le résidu solide pour évaluer de manière correcte les concentrations en chlorure de sodium dans les deux phases.

3.2.5. Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium (III) et du zinc (II)

OBJECTIFS

Des phénomènes d'apparition et de redissolution de précipité d'hydroxydes sont observés lors de variations de pH. Cependant ces réactions ne sont pas suffisamment rapides et stœchiométriques pour être utilisées en vue d'un dosage.



MATÉRIEL

- 1 pHmètre
- 1 électrode au calomel saturée
- 1 électrode de verre pour mesures de pH dans des milieux à forte concentration en ions sodium
- 1 agitateur magnétique
- 2 fioles jaugées de 25 ml
- 2 pipettes jaugées de 25 ml
- 1 burette graduée de 25 ml
- 2 béchers de 100 ml
- 2 béchers de 50 ml

PRODUITS

- chlorure d'aluminium (III) hexahydraté, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrate de zinc (II) hexahydraté, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- solution d'acide chlorhydrique à 35,5 %, HCl 
- solution d'hydroxyde de sodium à 30 %, NaOH 
- solution titrée d'hydroxyde de sodium, NaOH de concentration 1 mol l^{-1}
- solutions tampons (pH = 7,0 et 9,0)

 Les solutions concentrées d'acide et de base sont très corrosives et doivent être manipulées avec des gants et lunettes de protection.

MODE OPÉRATOIRE

1. Préparation des solutions. — Dans une fiole jaugée de 25 ml introduire 0,60 g de chlorure d'aluminium (III), environ 20 ml d'eau, quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentré à 35,5 %, puis compléter à 25 ml avec de l'eau. On obtient ainsi une solution de chlorure d'aluminium (III) de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Procéder de la même façon en remplaçant le chlorure d'aluminium (III) par 0,74 g de nitrate de zinc (II). On obtient ainsi une solution de nitrate de zinc (II) de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

2. Dosages. — Remplir une burette graduée de 25 ml avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 1 mol l^{-1} . Verser la solution de chlorure d'aluminium (III) dans un bécher de 100 ml et y plonger les électrodes.

Suivre les variations du pH au cours de l'addition progressive de 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium molaire. Noter les pH d'apparition et de disparition des précipités.

Opérer de la même façon avec la solution de nitrate de zinc. Après addition de 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium molaire, utiliser la solution concentrée pour obtenir la redissolution du précipité.

8 ml; $m_{\text{NaCl}} = 2,78 \text{ g}$ donc $[\text{NaCl}] =$

10 ml; $m_{\text{NaCl}} = 9,93 \text{ g}$ donc $[\text{NaCl}] =$

le mélange est de 338 ml : le mélange a lieu

simple et semi-quantitatif de système

(très faible concentration en chlorure
Ici le solvant eau/acétone (2/5 en vo-
quantité de chlorure de sodium introduit
l'eau (phase inférieure) où la concentra-
roche de celle de la solution aqueuse de
coupe moins concentrée en chlorure de

séparation de deux phases est utili-
rer les performances des extractions
des deux solvants diminue, l'électro-
e et utilise les molécules d'eau pour être
disponibles pour solvater les molécules
de la molécule organique à extraire di-
partage apparent solvant organique/eau

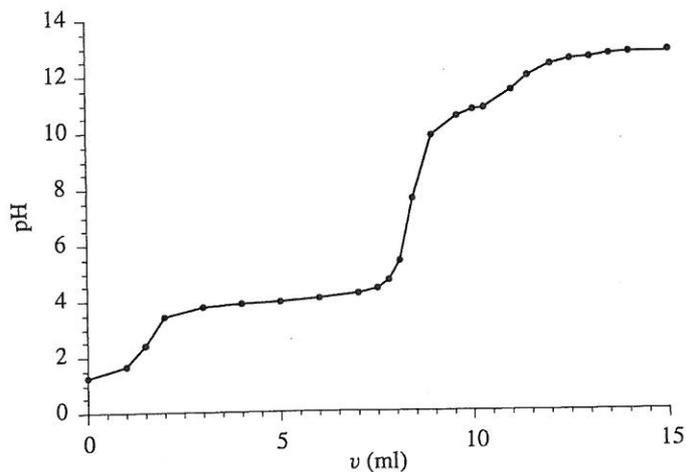
supérieure de 9 % à celle introduite. En
molécules de solvant (d'eau en particulier)
Il faudrait donc sécher de manière plus
manière correcte les concentrations en

de l'aluminium (III) et du zinc (II)

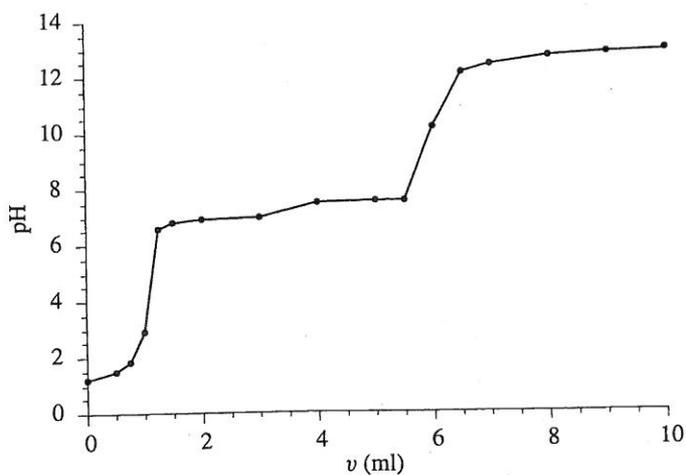
de précipité d'hydroxydes sont
Cependant ces réactions ne sont pas suffi-
santes pour servir de base à un dosage.

RÉSULTATS

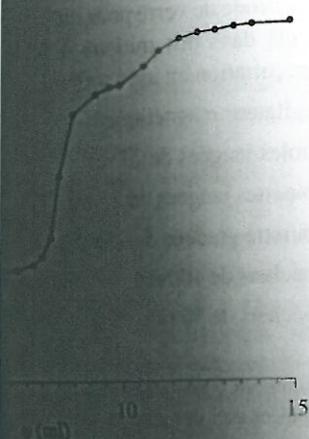
1. *Solution de chlorure d'aluminium (II)*. — Une expérience a donné pour la solution de chlorure d'aluminium (III) le résultat suivant en fonction du volume v d'hydroxyde de sodium molaire versé :



Un précipité blanc commence à apparaître vers $\text{pH} = 3,5$ et devient de plus en plus abondant. Il disparaît ensuite vers $\text{pH} = 10$ (le précipité ne disparaît pas totalement : un louche subsiste après addition de 15 ml de solution d'hydroxyde de sodium molaire).

2. *Solution de nitrate de zinc (II)*

— Une expérience a donné pour la
sultat suivant en fonction du volume v



vers $\text{pH} = 3,5$ et devient de plus
 $\text{pH} = 10$ (le précipité ne disparaît pas
de 15 ml de solution d'hydroxyde

Un précipité blanc se forme à partir de $\text{pH} = 6$. Il est encore très abondant à $\text{pH} = 13$ et ne disparaît que par addition de 3 ml de la solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

DISCUSSION

Au cours des deux dosages, la solution d'hydroxyde de sodium neutralise d'abord l'acide chlorhydrique. Il y a donc une brusque variation de pH au voisinage de cette première équivalence. Puis lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde est atteint, celui-ci commence à précipiter.

1. *Solution de chlorure d'aluminium (II)*. — Par ajout d'ions hydroxyde à une solution contenant des ions $\text{Al}(\text{III})$, on observe la formation de précipité suivant la réaction :

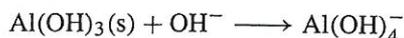


$$K_s = (\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3$$

La valeur théorique du pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium (III) est telle que $(\text{OH}^-)^3 = K_s/(\text{Al}^{3+})$.

Si l'on néglige la dilution et la différence entre activités et concentrations : $(\text{OH}^-)^3 \approx 10^{-31}$, d'où $\text{pH} \approx 3,7$.

Durant la précipitation, le pH varie peu. En revanche, lorsque la précipitation est terminée, un excès d'ions hydroxyde fait brusquement augmenter le pH . On observe ensuite un nouveau palier qui correspond à la redissolution du précipité suivant la réaction



La forme de la courbe expérimentale peut qualitativement être interprétée par ces deux réactions. Cependant, on n'observe pas la redissolution complète du précipité.

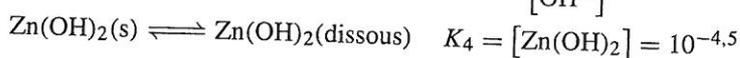
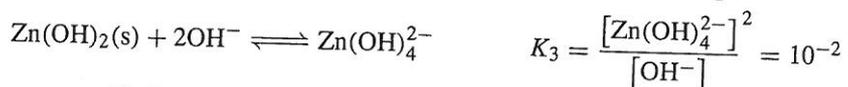
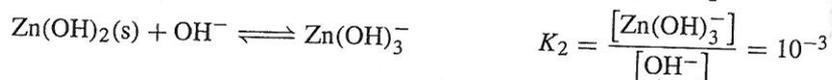
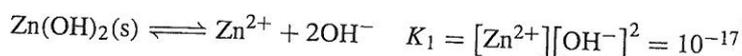
Les phénomènes sont en réalité plus complexes :

- la formation de l'hydroxyde d'aluminium se fait progressivement par formation intermédiaire d'ions de plus en plus riches en hydroxyde : $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$ ($n < 3$);
- le précipité adsorbe des ions de la solution, il a finalement une formule globale correspondant à des sels basiques tels que $(\text{Al}(\text{OH})_3)_m (\text{AlCl}_3)_n$,
- les cinétiques des réactions mises en jeu ne sont pas nécessairement rapides.

Il en résulte que le début de précipitation n'apparaît pas très nettement sur la courbe expérimentale alors que l'étude théorique prévoit un point anguleux pour le début de précipitation et que l'on ne peut pas utiliser cette courbe pour doser les ions aluminium (III). Il est préférable d'utiliser une méthode complexométrique (dosage avec le ligand EDTA par exemple).

2. Dans les solutions basiques d'ions aluminium (III) de pH compris entre 8 et 12, les espèces prépondérantes sont des polymères où l'aluminium est dans un environnement tétraédrique et où les ions hydroxydes jouent le rôle de ponts. Pour des pH supérieurs à 13 et des concentrations en ions aluminium (III) inférieures à $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ l'espèce prépondérante est l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Pour des pH supérieurs à 13 et des concentrations supérieures à $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ c'est l'ion condensé $\{(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3\}^{2-}$ que l'on retrouve dans le solide $\text{K}_2\{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6\}$ avec un pont $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$.

3. *Solution de nitrate de zinc (II)*. — On relève dans la littérature les valeurs numériques suivantes :



On peut, avec ces valeurs, démontrer que l'hydroxyde de zinc (II) doit commencer à précipiter à $\text{pH} = 6$ pour une concentration initiale de $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ en ions Zn^{2+} . Ceci est vérifié expérimentalement.

Durant la précipitation de l'hydroxyde de zinc (II), la variation du pH est faible. Lorsque la précipitation est complète (soit après addition de 5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium molaire), l'ajout d'un excès d'ions hydroxyde provoque une brutale augmentation du pH. La redissolution du précipité commence. Au cours de la redissolution progressive, le pH varie peu. En milieu fortement alcalin, le zinc (II) est entièrement sous forme d'ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

On n'observe pas de point anguleux sur la courbe expérimentale : encore plus que dans le cas de l'aluminium, les réactions de précipitation et redissolution sont lentes.

BIBLIOGRAPHIE

- CHARLOT G., 1984, *Chimie analytique quantitative*, Tome I. Masson.
 COTTON F.A. & WILKINSON G., 1972, *Advanced inorganic chemistry*. Interscience Publishers, 3^e éd.
 CHARLOT G., 1983, *Les réactions chimiques en solution aqueuse*. Masson, 7^e éd.