

LC 27 Titre : Solubilité

Présentée par : Pierre-Eloi Nielen

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 24/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Je vous invite à lire le compte rendu que j'avais rédigé de l'année dernière, similaire et **complémentaire** de celui-ci.

Les concepts à aborder dans cette leçon sont assez cadrés par le programme de MPSI (extrait du B.O.) :

Réactions de dissolution ou de précipitation

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ;
- solubilité et condition de précipitation ;
- domaine d'existence ;
- facteurs influençant la solubilité.

Il faut définir la solubilité, K_s : constante thermodynamique associée à un équilibre de précipitation, et présenter les diagrammes d'existence/prédominance.

Il faut présenter les facteurs influençant sur la solubilité : température, effet d'ions communs, pH.

La complexation influe également sur la solubilité, mais elle n'est pas au programme MPSI (mais l'avoir en tête pour les questions). Il n'est pas obligatoire d'aborder tous les effets en détails : cette leçon est longue à présenter (beaucoup de concepts et d'expériences). Il est possible d'aborder en détail que 2 effets sur 3 et de mentionner l'autre (voir un seul effet en détail et de présenter qualitativement les 2 autres), si vous n'avez pas le temps de tout présenter (ça dépend de votre vitesse de présentation et du nombre d'expériences que vous choisissez).

Même si votre leçon se focalisera majoritairement sur la solubilité d'un solide en solution aqueuse, ce n'est pas limité qu'aux solides (solubilité d'un gaz en solution, ou d'un solide dans un autre solide).

A quelques exceptions près, la solubilité d'un solide augmente avec la température. La seule exception que je connais est le calcaire, où sa solubilité diminue avec la température (lié à des équilibres acido-basique également présent pour CO_3^{2-}).

La solubilité d'un gaz diminue avec la température.

La leçon doit être présentée autour d'un fil conducteur afin de la rendre intéressante. L'assainissement de l'eau convient parfaitement, et est inscrit dans les programmes en tant qu'approche documentaire :

Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.

La leçon est alors introduite à travers un fil conducteur, et vous revenez dessus régulièrement au cours de la leçon dès que possible.

Un plan classique pour cette leçon est de présenter dans une première partie la solubilité : K_s , s , et détermination de la solubilité d'une espèce. En seconde partie vous abordez les facteurs l'influençant, et en 3^{ème} partie les applications (industrielle par exemple).

On a alors une transition assez simple entre la partie I qui aborde les définitions, et la partie II qui traite de l'influence des paramètres, serait d'évoquer le K_s : l'équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique K_s . Cette constante dépend donc uniquement de la température. Il paraît donc naturel de penser que la température a une influence sur la solubilité.

Si vous choisissez de garder une application industrielle dans la partie III (ce que je recommande), il faut alors « distribuer » les applications au labo la partie traitant l'influence des paramètres.

-Après avoir présenté l'influence de la température, vous faites le lien avec la recristallisation

-Après avoir présenté l'influence du pH, vous faites le lien avec l'extraction liquide-liquide (par exemple purification de l'acide benzoïque présent dans le benzaldéhyde, Porteu-De Buchère *Epreuves orale de Chimie* p.320)

Pour la conclusion : dans l'épreuve mineure elle doit idéalement aborder :

- un bref récapitulatif des points importants que doivent retenir les étudiants
- une ouverture sur des points non abordés
- une ouverture sur les prochains chapitres / cours.

Voici un exemple de conclusion pour cette leçon :

Les étudiants doivent retenir qu'un équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique K_s , et que cet équilibre est également quantifié par la solubilité s d'une espèce. Il existe de nombreux facteurs influençant la solubilité : la température, le pH, l'effet d'ions communs, mais également la complexation.

Nous avons vu une application industrielle de la solubilité (assainissement des eaux) *si cette application est traitée*, mais il en existe d'autres. On peut par exemple citer le procédé Bayer, où

le but est de séparer l'aluminium du fer dans un minerai appelé Bauxite. Pour effectuer cette séparation, on joue sur la solubilité des espèces en faisant précipiter sélectivement le fer et l'aluminium (voir référence bibliographiques plus bas pour les infos sur la Bauxite, c'est dans le BUP « une vie d'aluminium »).

Pour comprendre une telle séparation, nous avons besoin de ce que l'on appelle les diagrammes de Pourbaix (diagramme E-pH), représentant le potentiel de la solution en fonction du pH. L'étude de ces diagrammes fera l'objet du prochain chapitre.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Introduction : expérience avec deux solutions contenant NaCl, l'une est saturée et l'autre non.

I Equilibres de solubilités

1. Produit de solubilité
2. Diagramme d'existence
3. Notion de solubilité

Expérience quantitative : détermination de la solubilité de CaO_3 par titrage complexométrique

II. Facteurs influençant la solubilité

1. Solvant

Expérience qualitative : solubilisation de I_2 dans eau et cyclohexane

2. Température
3. Effet d'ion commun

Expérience qualitative : on solubilise NaCl dans de l'eau contenant déjà des ions chlorures

4. Effet du pH

Le plan proposé convient mais **manque cruellement d'applications**. Une expérience quantitative peut être proposée pour un des facteurs influençant la solubilité. Il faut proposer une expérience qualitative pour illustrer les effets de la température ou du pH.

La constante de solubilité a été définie en partie I, avec les activités chimiques. Il n'est pas nécessaire de définir cette constante avec les activités chimiques car en général la solubilité est abordée en 1^{ère} année, l'activité chimique en deuxième année. Si vous décidez de définir de cette façon, il faut alors mettre en prérequis l'activité chimique, et préciser que dans la suite de la leçon vous assimilerez activité et concentration (car on travaille en milieu dilué avec de faibles concentrations).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Détermination de la solubilité et du K_S de CaIO_3 dans l'eau

On réalise une solution saturée de CaIO_3 , puis on réalise un titrage complexométrique des ions $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ de cette solution.

Pour ce titrage, on utilise un indicateur coloré : le NET (noir Eriochrome T). Cet indicateur coloré (en faible quantité) complexe les ions calcium (II). Sous forme complexée, il a une teinte rouge rosée, et sous forme libre une teinte bleutée.

La solution contenant les ions $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ est titrée par de l'EDTA qui forme également un complexe avec les ions calcium (au détriment du complexe NET- Ca^{2+}).

Avant l'équivalence, la solution est rouge-rose à cause du complexe entre le NET et Ca^{2+} , à l'équivalence, tous les ions Ca^{2+} sont complexés par l'EDTA et le NET est alors sous sa forme libre : la solution vire du rouge au bleu.

Expérience 2 : Influence du solvant sur la solubilité

On introduit du diode dans deux tubes à essai. Dans l'un on met de l'eau, dans l'autre du cyclohexane. On voit que dans le tube contenant le cyclohexane, le diode se solubilise très bien.

Expérience 3 : Effet d'ion commun sur la solubilité de NaCl

De façon qualitative on voit que l'on arrive à solubiliser totalement (du moins à l'œil nu) une certaine quantité (connue car pesée) de NaCl dans un volume V d'eau ; et que dans les mêmes conditions mais avec de l'eau contenant KCl , on n'arrive pas à solubiliser totalement la même quantité de NaCl .

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

« Pendant votre cours de physique vous abordez la mécanique classique et un élève vous dit qu'il a vu sur internet que la terre était plate, et qu'ils avaient de nombreux arguments pour le justifier. »

C'est une question autour de la théorie du complot. Il ne faut pas essayer de rentrer dans des arguments scientifiques, cela ne fonctionne pas avec les personnes qui croient aux théories du complot car ils ont eux aussi des « arguments » justifiant leur théorie. Il faut alors faire appel à la démarche scientifique : quelles sont les sources justifiant que la Terre est plate, quelles sont les expériences qui ont été réalisées pour valider cette hypothèse, est-ce que ces expériences sont cohérentes, répétables, validées etc ...

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Concernant la bibliographie pour le cours, il faut utiliser plusieurs livres pour préparer la leçon. Les livres de PCSI sont bien, mais faire attention de ne garder que la partie au programme de MPSI.

Je recommande les livres PCSI de : Schott (De Boeck), Fosset (Dunod), Grélias (Compétences Prépa Tec&doc).

Le livre de **Burrows Chimie³** est également très bien (beaucoup de contextualisation).

De nombreuses manipulations sont disponibles.

Effet de la température : solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. *Fosset Chimie Physique Expérimentale page 106* ou *Thomas Barilero Travaux pratiques de chimie De l'expérience à l'interprétation p.185*

Solubilité d'un gaz (contrôle qualité de l'eau) : Détermination de la solubilité du dioxygène dans une eau du robinet (Méthode de Winkler). *Porteu-De Buchère Epreuve Orale de Chimie 3^{ème} édition p.244.*

Application de l'effet du pH : purification du benzaldéhyde (de l'acide benzoïque) par extraction liquide-liquide. *Porteu-De Buchère Epreuve Orale de Chimie 3^{ème} édition p.320.*

Influence du pH avec l'acide benzoïque *Mesplède manipulation n°69*

Extraction de l'alumine dans le procédé Bayer (procédé industriel) : voir le *BUP « Une vie d'aluminium »* (BUP 790-791)

Test caractéristiques des ions (formations de plusieurs précipités) *100 manipulations de chimie générale et analytique, Bréal p.60*

Détermination du K_s de PbI_2 *Des expériences de la famille Red-ox, Cachau, p.250*

Influence de la température (Pluie d'or) – *100 manipulations de chimie générale et analytique, Bréal p.109*

LC Titre : Solubilité

Présentée par : Pierre-Eloi Nielen

Correcteur : Aurelien Bailly

date : 24/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Dunod pcsi	Fausset		
Des expériences de la famille des redox	Cachau-herreilla		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :CPGE

Prérequis : Titration, Notion sur les solvants

Intro : Expérience : Dilution de sel de cuisine dans de l'eau, constat de la dissolution du sel puis de la saturation après ajout d'une quantité trop importante.

I Equilibres de solubilité (2min)

1 Produit de Solubilité

Def Un équilibre hétérogène est un eq chimique qui s'établit entre 2 espèces chimiques dans 2 phases différentes.

Ex : $\text{PbCl}_2(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

$\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}^{-}(\text{aq})$

Constante de Solubilité $K_s = \frac{a(\text{eq})(\text{Pb}^{2+})a(\text{eq})(\text{Cl}^{-})^2}{a(\text{eq})(\text{PbCl}_2)}$ (5 min)

Dans le cas d'une solution idéale $K_s = [\text{Pb}^{2+}](\text{aq})[\text{Cl}^{-}(\text{aq})]^2 / [\text{PbCl}_2](\text{aq})$

K_s définit à l'équilibre

K_s ne dépend que de T

On définit le quotient réactionnel $Q_r = \frac{[Pb^{2+}](aq)[Cl^{-}](aq)^2}{[PbCl_2](s)}$ (7 min)

On compare Q_r et K_s : $Q_r < K_s$ Pas de solide en solution

$Q_r = K_s$ On est à la limite d'apparition de solide

$Q_r > K_s$ La solution est saturée, si on ajoute des ions ils précipitent, si on ajoute du solide il ne se dissout pas. Cela illustre la loi de Le Chatellier, quand on perturbe le système celui-ci retourne à l'équilibre.

2 Diagramme d'existence (9.30 min)

Le diagramme de prédominance n'a pas de signification on trace donc un diagramme d'existence.

ex : $AgI(s) = Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$

Solution Ag^{+} $c_0 = 0,1$ mol/L

$K_s = 10^{-15,2} = [Ag^{+}]_{eq}[I^{-}]_{eq}$

$PI = -\log(K_s/c_0) = 14,2$

On constate que K_s n'est pas la grandeur optimale pour caractériser la solubilité d'une espèce.

3) Solubilité (15 min)

Def : La solubilité S d'une espèce dans un solvant est égale à la quantité max de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant. $[S] = \text{mol/L}$

Corollaire : Si une solution est saturée la concentration de cette espèce est $\alpha \cdot S$ (α coefficient stœchiométrique de l'espèce).

Ex : $PbSO_4(s) = Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

0	0
S	S

$K_s = S^2 = 10^{-7,8}$

$S = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Mais:

$PbI_2 = Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$

$K_s = 4S^3 = 10^{-8,1}$

$S = \sqrt[3]{K_s/4} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

On conclut que la stœchiométrie a un impact sur la solubilité.

Diapositive sur le titrage de l'iodate de calcium par l'edta (22 min)

Expérience : On réalise le titrage en utilisant l'indicateur coloré de Patton et Ridler.

$Ca^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = CaY^{2-}(aq)$

$$S = C_{\text{ca}} = C_{\text{edta}} \cdot V_{\text{eq}} / V_{\text{solution}}$$

$$K_s = 4s^3$$

$$\text{Donc } S = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_s = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

II Facteurs influençant la solubilité (28.30 min)

1) Solvant

Expérience : On dissout I₂ dans de l'eau ou dans du cyclo hexane.

La dissolution résulte de l'interaction avec le solvant.

La dissolution dépend donc du caractère polaire et protique du solvant.

2) Température

Expérience : on chauffe une solution de sel saturé avec présence d'un peu de solide dans le bécher, on observe la dissolution complète du solide.

Loi de Van't Hoff

Gaz solubilité décroît lorsque T augmente.

Liquides, en général la solubilité augmente lorsque T augmente.

C'est l'inverse pour le tartre dans les appareils électroménagers.

3) Effet ions communs

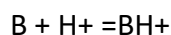
Lorsque l'on introduit de manière extérieure un ion présent dans le solide (ion commun) la solubilité du solide diminue.

Expérience : On dissout NaCl solide dans une solution aqueuse de KCl NaCl ne se dissout pas complètement.

4) PH

$$A = B + C$$

Si l'un des ions est une base, une diminution du PH entraîne une augmentation de la solubilité.



Conclusion : On peut aussi s'intéresser

Questions posées

- Qu'entendez vous par notion sur les solvants ? Polaire/apolaire, protique/aprotique (Evitez de parler de « notion sur »)
- Vu quand ?
- même question sur les titrages.
- Pour un titrage quel est la caractéristique importante de la solution ? Totale
- Réaction acide base hors solution aqueuse ? Peut-être dans d'autres solvants.
- Pourquoi ne pas toujours avoir mis l'indice aq ? Il faut le mettre sauf pour les réactions en solvant non aqueux
- Etape de la dissolution ? Ionisation dissolution solvation
- Qu'es ce qu'un solide moléculaire ? Liaison de VDW
- Pourquoi ne pas mettre l'activité en prérequis ? Pas encore vu en cours
- Quel est le lien entre activité et concentration ? Parler du coefficient d'idéalité et des interactions entre molécules pour de faible dilution.
- $Q_r = c_1 \cdot c_2$, quel est son unité ? Sans unité, il faut adimensionner avec la concentration standard.
- Pourquoi dire que K_s ne quantifie pas la solubilité ? C'est faux K_s n'est pas suffisante pour déterminer la solubilité d'un solide, il faut lui ajouter les coefficients stœchiométriques.
- Que signifie les traits dans le tableau d'avancement pour les solides ? Que faut il mettre à la place pour plus de rigueur ? Bonne question.
- Dans le titrage, comment l'edta réagit avec Ca^{2+} ? Par complexation.
- Donner la formule de l'edta ?
- Quel réaction a lieux ? à $\text{pH}=12$, les sites acide de l'edta sont sous forme basique et on forme donc Y^{4-} qui se complexifie.
- L'iodate de calcium dangereux ? On met des gant pour ne pas se tacher
- l'edta ? non
- L'indicateur coloré ? non
- cyclohexane ? oui, notamment pour l'environnement.
- diode ? oui
- indicateur coloré change de couleur avec le ph mais ici le ph est fixé par la solution tampon, expliqué ? Ici le changement de couleur est du à la décomplexation entre l'indicateur coloré et les ions Ca^{2+}
- Il manque les incertitudes.
- Listez les. Lecture de volumes équivalents, et incertitudes sur les verreries.
- C'est quoi le tartre ? Calcaire, CaCO_3
- Pourquoi S augmente avec T ? Par ce que cette réaction est endothermique.
- Pour les ions communs vous avez la valeur tabulé $S=x$, es ce vrai tout le temps ? Non seulement à une Température T, il faut la mesurer pour comparer les résultats.
- A quoi serve les effets de solvant sur la solubilité ? Pour la recristallisation.
- Un exemple concret ? Décaféiner le café, la caféine est plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau, mais celui-ci est toxique. Aujourd'hui on utilise des fluides supercritique.

Commentaires

- Bien sur la forme et la clarté.
- Ne pas mettre « notion » en prés requis
- Ça manque de thermo
- écrire les indice aq et les concentrations standards
- Port de lunette
- Il faut expliquer ton expérience quantitative, rajoute une diapo avec les différentes réactions.
- Mesure la température aussi.
- Pour la température faire l'expérience de la pluie d'or.
- Des applications ? Extraction de l'alumine de la boxine utile en aérodynamique.

Titration de Vinkler, on titre O_2 dans de l'eau, s'il y a trop d' O_2 on forme des algues sinon cela signifie qu'il y a des bactéries qui consomment l' O_2 .

Faire les expériences avant le développement théorique.

Expérience 1 - Titre :

Dilution de sel de cuisine dans de l'eau, constat de la dissolution du sel puis de la saturation après ajout d'une quantité trop importante.

Durée et la manip : 2 min

Expérience 2 - Titre : Titration des ions Ca^{2+} par l'edta

Référence complète : Dunod 2014 page 285

Équation chimique et but de la manip : $Ca^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = Ca(Y)^{2-}(aq)$

L'objectif est de mesurer la solubilité.

Commentaire éventuel : Solution tampon à $pH=12$ pour que l'edta soit sous forme Y^{4-} . Changement de couleur de l'indicateur coloré par décomplexation avec les ions Ca^{2+} car ceux-ci sont consommés par la réaction de titration.

Phase présentée au jury : Le titrage

Durée de la manip : 4 min

Expérience 3 - Titre : On dissout I_2 dans de l'eau ou dans du cyclohexane. La dissolution dans l'eau est moins bonne.

Durée de la manip : 2 min

Expérience 4- Titre : on chauffe une solution de sel saturé avec présence d'un peu de solide dans le bécher, on observe à dissolution complète du solide.

Phase présentée au jury : Le chauffage de la solution saturé

Durée de la manip : 4 min

Expérience 5 - Titre : On dissout NaCl solide dans une solution aqueuse de KCl NaCl ne se dissout pas complètement à cause des effets d'ions communs.

Durée de la manip : 2 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : En cours de mécanique un élève clame la platitude Terrestre, quel est votre réaction ?

Réponse proposée : En profiter pour rabâcher la méthode scientifique, critique des sources, démarche scientifique, tester par l'expérience, faire cadrer avec la formation du citoyen.

Commentaires du correcteur :