

LC 27 Titre : Solubilité (CPGE)

Présentée par : Alfred Kirsch

Correcteur : Clément Guibert

Date : 1/10

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Programme de PTSI, MPSI

2. Réactions acide-base et de précipitation

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions acido-basiques <ul style="list-style-type: none"> - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac. 	<p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p> <p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.</p> <p>Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses.</p>
Réactions de dissolution ou de précipitation <ul style="list-style-type: none"> - constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité. 	<p>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.</p>

Bien que le terme solubilité n'apparaisse pas explicitement comme item du programme, cette leçon s'appuie sur le chapitre *Réactions de dissolution ou de précipitation* (PTSI et MPSI), assez précisément détaillé, comme on peut le voir ci-dessus. Il s'agit donc de traiter ici à la fois des notions générales associées à la solubilité, ainsi que des facteurs l'influençant.

De nombreux exemples permettent de contextualiser cette leçon : solubilisation pour préparer une solution, pour réaliser une extraction d'une molécule d'intérêt ou pour au contraire éliminer des impuretés. Des cas plus anecdotiques mais intéressants pédagogiquement consistent à étudier le principe de fonctionnement de chauffeuses (acétate de sodium) ou de poche de froid instantanée (nitrate d'ammonium, par exemple).

Une question importante pour les applications est alors naturellement : quels sont les paramètres de contrôle de la solubilité ?

Parmi les notions-clefs difficiles à transmettre, il s'agit ici de bien insister sur la notion d'équilibre hétérogène, une fois qu'on a restreint le cours à l'équilibre entre espèce dissoute et espèce en solution. Il faut également insister sur le fait que l'établissement de cet équilibre correspond à la situation de saturation de la solution.

Par ailleurs, il me semble important de bien faire ressortir que la solubilité est une grandeur qui dépend particulièrement du milieu considéré puisqu'elle peut différer selon si on la considère dans l'eau pure ou dans une solution contenant déjà d'autres espèces.

La grandeur thermodynamique correspondante est la constante de solubilité, qui caractérise bien un équilibre, quel que soit le milieu étudié.

La dissolution est généralement un phénomène endothermique (qu'on favorise donc en chauffant), mais il existe des contre-exemples notables, comme la dissolution de pastilles de soude (d'enthalpie standard de réaction égale à -43 kJ mol^{-1}).

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

J'ai trouvé le plan incomplet car la leçon était trop courte alors que de nombreuses notions au programme n'étaient pas abordées. Par ailleurs, la leçon manquait beaucoup de contenu quantitatif, de calculs de solubilité incontournables, mettant en jeu notamment les facteurs influençant la solubilité.

Beaucoup de temps est consacré à discuter des différents types de solubilités, je ne suis pas convaincu que ce soit indispensable et ça ne doit de toute façon pas occuper une part aussi importante de la leçon.

Les expériences 1 et 4 sont selon moi les plus adaptées pour cette leçon, les autres étant à mon avis d'un intérêt moins important, comme je le détaillerai en analysant chacune des expériences ci-dessous.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il est important de mettre en contexte les leçons, comme le rappelle le jury dans le rapport de la session 2019 :

Quel que soit le titre de la leçon, **l'exposé doit être contextualisé et inclus dans une démarche scientifique**. Le jury est attentif à la qualité pédagogique des présentations, à la rigueur scientifique, à la pertinence des expériences réalisées ainsi qu'à leur compréhension et leur exploitation.

Par ailleurs, quand on fait une expérience visant à déterminer une solubilité, il est important d'insister sur la nécessité qu'il y ait présence du solide (saturation) dans le milieu.

Enfin, je ne vois pas d'intérêt à faire un titrage par suivi conductimétrique semi-quantitatif, c'est-à-dire où l'on cherche à repérer l'inversion de signe de l'évolution de la conductivité lors de l'ajout du réactif titrant sans suivi graphique. Je vous renvoie à nouveau au rapport de la session 2019 à ce sujet :

Le jury attend que les expériences soient menées à leur terme, avec soin et en respectant les règles de sécurité au laboratoire de chimie et qu'elles conduisent, au cours de l'exposé, lorsqu'elles sont qualitatives, à des conclusions et, lorsqu'elles sont quantitatives, à des exploitations rigoureuses.

Une leçon dépourvue d'expériences adaptées est jugée incomplète et est évaluée en conséquence. Le jury voit encore nombre de candidats décrire ce qui a été fait ou pourrait être fait expérimentalement. **Il rappelle ici qu'il est essentiel que le candidat réalise tout ou partie des expériences, exploite et valide les résultats durant la présentation devant le jury.** Une description claire, à l'oral, du montage utilisé est

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

Expérience 1 : dosage des ions Cl^- dans une solution saturée en NaCl

Expérience tout à fait adapté mais suivi conductimétrique à faire de manière appropriée. Par ailleurs, il est souvent préférable de traiter de la solubilité de sels peu solubles, pour faciliter les expériences (dilutions moins importantes à faire et moins de soucis théoriques liés aux limites de l'assimilation de l'activité à la concentration exprimée en mol L^{-1}).

Par ailleurs, soyez bien sensibles au fait que les sels d'argent sont coûteux et donc qu'il faut essayer de les utiliser à de faibles concentrations si possible.

Expérience 2 : mélange eau alcool

Expérience peu visuelle et peu utile ici, à mon avis.

Expérience 3 : observation de bulles au fond d'un bécher qui se réchauffe

Là encore, l'expérience est peu visuelle et discutable, dans la mesure où il faudrait être certain que l'équilibre de dissolution des gaz à eu le temps de s'établir à froid, ce dont je ne suis pas convaincu. Encore une fois, comme la solubilité des gaz n'est pas, selon le programme, le point central de cette leçon, je ne suis pas certain qu'il faille y consacrer trop de temps.

Expérience 4 : solution sursaturée d'acétate de sodium

Solution très visuelle pour évoquer la sursaturation, qui constitue une ouverture possible de cette leçon. On peut éventuellement chercher à mesurer la chaleur dégagée lors de la précipitation.

Expérience 5 : réaction du vinaigre avec le carbonate de sodium

Là encore, une expérience visuelle mais qui a l'inconvénient, conceptuellement, de mélanger rôle du pH et élimination d'un des produits de la dissolution (par dégagement gazeux de CO_2). Pourquoi pas, mais une expérience quantitative me semblerait plus utile.

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

Un élève vient vous demander s'il peut être absent le jour du prochain TP pour célébrer la Fête du Vesak (Jour du Bouddha). Comment réagissez-vous ?

Ce cas est explicitement traité par la fiche 10 du Vademecum de la laïcité.

« Des autorisations d'absence doivent pouvoir être accordées aux élèves pour les grandes fêtes religieuses qui ne coïncident pas avec un jour de congé et dont les dates sont rappelées chaque année par une instruction publiée au B.O. » [et que je n'ai pas trouvée]. (circulaire du 18 mai 2004)

« L'institution scolaire et universitaire, de son côté, doit prendre les dispositions nécessaires pour qu'aucun examen ni aucune épreuve importante ne soient organisés le jour de ces grandes fêtes religieuses. » (circulaire du 18 mai 2004)

En revanche, « les demandes d'absence systématique ou prolongée doivent être refusées dès lors qu'elles sont incompatibles avec l'organisation de la scolarité. » (CE, 14 avril 1995, n° 125148)

Document joint : Vademecum de la laïcité à l'école.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

À mon avis, il serait adapté dans cette leçon de s'intéresser principalement à un équilibre de dissolution, fil conducteur, et d'y revenir régulièrement après l'avoir introduit qualitativement pour le quantifier et observer l'effet de facteurs l'influençant.

Détermination de la constante de solubilité de CaSO_4 par conductimétrie (Brénon)

Détermination du pKs de AgCl par potentiométrie (Fosset)

Détermination du produit de solubilité de l'iodate de calcium par conductimétrie (Cachau Redox)

Détermination du pKs sulfate de plomb PbSO_4 par conductimétrie (Fosset)

Solubilité de Al(III) en fonction du pH (Fosset, Porteu)

Effet d'ions commun AgCl (Mesplède)

Solubilité comparée des halogénures d'argent (Brénon)

Influence de la température sur la dissolution de l'acide benzoïque (Fosset)

Applications : recristallisation (synthèse organique de votre choix), solubilisation de l'alumine

Hydrométallurgie du Zinc, BUP 770, Elaboration de l'aluminium à partir de la bauxite – BUP 790

Méthode de Fajans (BUP 841(1), Cachau Rédox)

Titration successive de AgCl et AgI (Lemaréchal et Cachau Rédox)

Extension : constante de partage (rapport de solubilité) : cas du I_2 (Florilège)

Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de baryum, (famille des acides et des bases) ou iodure de plomb (Cachau rédox)

Dosage de Winckler : dosage de O_2 dissout (Cachau Rédox et Lemaréchal) : dosage un peu long et complexe

LC 27 Titre : Solubilité

Présentée par : Alfred Kirsch

Correcteur :

date : 01/10/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé
<p>Intro : Définition de <u>solubilité</u> : quantité (ou masse) maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.</p> $s = [\text{soluté}]_{\text{max}}$ <p>Limite atteinte lors de présence de soluté dans 2 phases distinctes.</p> <p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u> : Equilibre chimique, Thermodynamique chimique.</p> <p>I – Mise en évidence d'une concentration limite</p> <p>II – Existence d'une limite en concentration</p> <p>III – Influencer la solubilité et difficultés expérimentales</p> <p>I – Mise en évidence d'une concentration limite (7min)</p> <p>Expérience 1 : Détermination de la solubilité du NaCl (s) dans l'eau. U</p> <p>Comparaison valeur obtenu avec valeur tabulée. Discussion des incertitudes de lecture de V_{eq}.</p>

II – Existence d'une limite en concentration (8 min)

Discussion sur la définition de solubilité au sens large. Application aux autres phases, exemples et élargissement de la définition de solubilité.

Tableau :

	Phase Solvant	S	L	G
Phase Soluté				
S		O	Solubilité classique	O
L		O	Miscibilité	Pression vapeur saturante
G		Méthane dans glace	N ?	N

III – Influencer la solubilité et difficultés expérimentales (14 min)

Température : variation de constante d'équilibre $K(T)$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

Si exothermique $\Delta_r H < 0 \rightarrow K$ diminuera en fonction de T .

Expérience 2 : diminution de solubilité de $O_2(g)$ quand T augmente.

Autres équilibres chimiques peuvent modifier la solubilité :

Exemple de $I_2(s) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$ Ion Triiodure beaucoup utilisé car plus soluble que I_2 mais mêmes propriétés chimiques.

Difficultés de dissolution et de détermination de solubilité.

Expérience 3 : Exemple de sucre glace.

Expérience 4 : Limites cinétiques CO_2 dans l'eau.

Cette formation lente du $CO_2(g)$ est cependant un avantage pour les boissons gazeuses.

Difficultés cinétiques (réactions lentes pour atteindre équilibre), difficultés de détermination de V ou M saturant dû aux propriétés physiques parasites e.g. opacité du sucre dans l'eau, couleur permanganate de potassium, limites de techniques pour espèces à solubilité élevée.

Jusqu'ici, on a essayé de faire varier $n(\text{soluté})$ en gardant le volume de solvant constant.

Ouverture sur 2ème technique pour déterminer solubilité : $n(\text{soluté}) = \text{constant}$, diminuer $V(\text{solvant})$

Cependant cette technique présente des limites dont les phénomènes de métastabilité tel que

la sursaturation.

Expérience 4 : Sursaturation de l'acétate de sodium. Précipitation immédiate lors de l'ajout d'un cristal.

Conclusion : phénomène de solubilité bien plus complexe que notre définition initiale, et détermination présente un grand nombre de difficultés.

Questions posées

- Quels sont les points à retenir de cette leçon ? Expression de la solubilité, observation expérimentale.
- Justifier le choix de placer la leçon au niveau CPGE ? Ou dans programme et quelles limites ?
- Pourquoi n'avez-vous pas discuté de l'influence du PH ou de l'acidité du milieu sur la solubilité ?
- Présence initiale d'espèce dans solvant ? -> définition dans un solvant pur.
- Difficultés conceptuelles du chapitre ? Pourquoi ne pas mentionner la définition de solubilité, dans quel solvant ?
- Définir la constante de solubilité K_s .
- Quelle condition pour pouvoir définir K_s ? -> il faut qu'équilibre soit vérifié : présence de au moins 1 grain de solide.
- Différence entre métastabilité et difficulté cinétique ? -> métastabilité est cas particulier de cinétique car état énergétique stable mais élevé et empêche d'atteindre état énergétique plus faible par palier énergétique. Ajout cristal // avec ajout de catalyseur.
- Vérifier homogénéité d'équation $K(T)$ et signe ? T au carré, K indice standard.
- Pourquoi K diminue avec température pour exothermique ? Loi de Modération, loi de Van't Hoff.
- Réactions de solides en phases aqueuses ont tendance à être exo ou endothermique ? Tendance exothermique car K_s tend à être croissant avec T. mais exemple de Calcaire exothermique ou K_s diminue avec T.
- Quel application pratique pour cette variation ? Lavage de phase aqueuse avec eau glacée.
- C'est quoi le sucre glace ? Saccharose = Glucose + Fructose.
- « Du sucre » ? tout les sucres sont du saccharose ? non.
- Pourquoi opacité du sucre glace ? molécules en suspension, diffusion de Mie par agrégat de molécules. Dizaine de microns -> quel nom ? solide !
- Comment exclure diffusion de Rayleigh ? Si on regarde en transmission ou diffusion on a même couleur.
- Incertitudes sur V_{eq} de Titrage conductimétrique. Pourquoi pas exploiter les droites des courbes ? (Soucis informatiques)

Commentaires

Eviter solution a s élevée (e.g. sucre glace) car très difficile de mesurer solubilité (effets de viscosité etc...)
Présenter Ks.
Parler de pH, acidité, ions communs avec solvant
Mieux ramener sur applications (calcaire, poche de froid/chaud)

Expérience 1 - Titre : Titrage conductimétrique des ions Cl^- d'une solution de NaCl saturée par une solution de AgNO_3 .

Référence complète : N/A

Équation chimique et but de la manip : $\text{Cl}^-(aq) + \text{Ag}^+(aq) = \text{AgCl}(s)$

Détermination de la solubilité de NaCl dans l'eau par un titrage conductimétrique des ions Cl^- d'une solution de NaCl saturée par une solution de AgNO_3 ($c=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

$s = M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{eq}} / V_{\text{NaCl}} \cdot [\text{Ag}^+]$

Valeur tabulée : 357 g/L à 25°C

Matériel : Potence, Burette graduée, agitateur magnétique, solution titrée NaCl saturée, solution titrante AgNO_3 avec $c=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, conductimètre

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel : Manipulation de base. Conductimètre non étalonné car non-essentiel au repérage de changement de pente.

Phase présentée au jury : Titrage, calculs de s.

Durée de la manip : 6 min.

Expérience 2 - Titre : Mise en évidence de miscibilité de Ethanol et H_2O . Influence de T sur solubilité de O_2 dans H_2O .

Référence complète : N/A

Équation chimique et but de la manip : $\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{O}_2(g)$

Bécher d'eau glacé préparé au préalable. Ajout de Ethanol.

Lorsque T commence à augmenter, (sous effet de température ambiante) on voit apparaitre des bulles de O_2 sur les parois.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel : Pas très visuel car liquides transparents.

Phase présentée au jury : Mélange et apparition de bulle.

Durée de la manip : 1min

Expérience 3 - Titre : Saturation de sucre glace (saccharose) dans l'eau.

Référence complète : N/A

Équation chimique et but de la manip : sucre (s) -----> sucre(aq)

Solution devient saturée cependant il n'est pas possible de précisément déterminer la solubilité par cette méthode.

Mise en évidence des difficultés expérimentales lors de dissolutions.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel : Pas très quantitatif car limité par viscosité/opacité de solution a concentration très élevée.

Phase présentée au jury : Solution saturée.

Durée de la manip : 1min

Expérience 4- Titre : Cristallisation de l'Acétate de Sodium sursaturée $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$

Référence complète : N/A

Équation chimique et but de la manip : $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ (\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ (\text{s})$

Préparation d'une solution de $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ sursaturée. Mélange d'acide acétique (vinaigre 8%) avec bicarbonate de soude.

Ajout de cristaux de $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ a une solution de $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ sursaturée par évaporation dans évaporateur rotatif. On constate la formation immédiate d'un solide autour du cristal ajoutée, jusqu'à ce que toute la solution soit solide. Mise en évidence du phénomène de sursaturation et des limites de la technique de faire varier le volume a masse constante pour déterminer solubilité.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel : Expérience très visuelle cependant relativement lourde en préparation. Peut néanmoins être bien exploitée.

Phase présentée au jury : Ajout de cristal a solution sursaturée. Cristallisation.

Durée de la manip : 3min

Expérience 5 - Titre : Solubilité de CO_2 dans l'eau. Limites cinétiques.

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : $\text{NaHCO}_3 (\text{s}) + \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Limite cinétique – $\text{CO}_2 (\text{g})$ ne s'échappe que lentement, limite exploitation de cette réaction pour déterminer solubilité de CO_2 .

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel : Qualitatif.

Phase présentée au jury : Totalité de l'expérience

Durée de la manip : 2min

de la citoyenneté »

Question posée : Un élève vient vous voir pour dire qu'il ratera la prochaine séance de TP car il fête la fête du Vesak, jour du Bouddha. Comment réagissez-vous ?

Réponse proposée : L'école est obligatoire pour tous, et laïque. Vérifier la légitimité de sa demande et discuter s'il y a alternative ou possibilité de conciliation. Elève a le droit de pratiquer sa religion en dehors de l'établissement, et absences ponctuelles permises mais attention à ne pas permettre absences hebdomadaires etc...

Commentaires du correcteur :

LC 27 Titre : Solubilité (CPGE)

Présentée par : Jawed Damak

Correcteur : Yann Arribard

Date : 02/04/2021

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Mélange hétérogène, dissolution, constante de solubilité, solubilité, loi de Van't Hoff, influence du pH, influence de l'ion commun, influence du solvant.

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

- I. Equilibre hétérogène en solution aqueuse
 - a. Réaction de dissolution et de la précipitation dans l'eau
 - b. Condition d'existence de solide
 - c. Solubilité
- II. Paramètre d'influence
 - a. Influence de la température
 - b. Ph

Le plan est très bien et les transitions étaient très bien menés. Les expériences illustratives en introduction et en partie II.a. (pluie d'or) sont très bien et complémentaires avec la solubilité de l'acide benzoïque quantitative.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Ne pas vendre le fil rouge trop tôt : explication de l'acidification des océans dans l'intro au lieu de la partie approprié.

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

Expérience 1 : introductive

Solution de sel saturé et non saturé avec un bac up de plusieurs heures au cas où. Très bien (être prêt à discuter de l'aspect cinétique en question si on l'évoque)

Expérience 2 :

Calcul de la solubilité de l'acide benzoïque : filtration d'une solution saturée, dosage colorimétrique de l'acide benzoïque + calcul de la solubilité + incertitude. Le calcul des

incertitudes a été mal mené. Le prélèvement a été fait en deux fois au lieu d'une (manque de matériel), manipulation à genoux, bulle dans la burette.

Expérience 3 : expérience de la pluie d'or

Réaliser sans problème, bonne attention à la manipulation avec source de chaleur. Bon réflexe d'avoir prévu un back up.

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

Vous êtes témoin lors de séances de travaux pratiques de l'exclusion d'un élève en situation de handicap de son groupe. Comment réagissez-vous ?

Attention, ne pas dire de chose hasardeuse qui nous passent par la tête (retirer un élève du cours pour qu'il ne soit plus discriminer).

Discuter l'élève responsable de la discrimination, demander d'arrêter. Si cela se répète, changer l'élève victime dans un groupe plus agréable ; demander au professeur de classe d'organiser des moments de vie de classe pour qu'ils discutent de ces problèmes. En ultime recours, sanctions de renvois temporaires ou définitifs par la direction.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Calcul de l'enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque : mesure de la solubilité à plusieurs température (en préparation) régression linéaire pour obtenir cette enthalpie.

LC 27 Titre : Solubilité

Présentée par : DAMAK Jawed

Correcteur : Y. ARRIBARD

date : 02/04/2021

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé
<p>Niveau : CPGE</p> <p>Prérequis : Solvation, constantes d'équilibre, solutions aqueuses, thermochimie.</p> <p>Bibliographie :</p> <p>[1] Chimie Tout-en-un MPSI-PTSI - 2e éd.</p> <p>[2] R. Barbe and J.-F. Le Maréchal. La Chimie Expérimentale, volume 2. Chimie organique et minérale. Dunod, 2007.</p> <p>[3] Le Maréchal, la chimie expérimentale, Chimie Générale.</p> <p>[4] Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006</p> <p>[5] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.</p> <p>Intro : On peut facilement observer que quand on introduit un solide tel que du sucre ou du sel dans l'eau, le solide disparaît. C'est ce qu'on appelle la solubilisation. Cependant, on observe également qu'à partir d'une certaine quantité introduite, le solide ne se solubilise plus et s'accumule dans le récipient. Dans ce cas on dit que la solution est saturée.</p> <p>EXP : Introduire en direct chlorure de sodium (NaCl) dans l'eau et agiter, ajouter jusqu'à saturation. Prendre garde à avoir une solution saturée depuis longtemps pour parer la remarque « Peut-être que vous n'avez pas assez attendu ». La non dissolution du solide n'est pas un effet cinétique.</p>

Ce phénomène de solubilisation n'existe pas uniquement dans nos cuisines, mais également dans le monde du vivant. En effet, des espèces marines telles que les coquillages ou les coraux sont constituées de calcaire qui peut se solubiliser dans l'eau. Cette réaction **PWP**, qui va être l'objet de notre étude durant cette leçon, est favorisée par l'acidification de l'océan et cela pose des problèmes environnementaux. **PWP**

I- Equilibre hétérogène en solution aqueuse

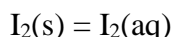
Définition : Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

1) Réaction de dissolution et précipitation d'un solide dans l'eau

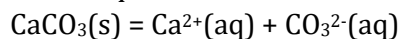
Certaines espèces peuvent se révéler peu solubles en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (précipité) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un équilibre hétérogène entre le solide et des espèces en solution.

On peut distinguer deux cas :

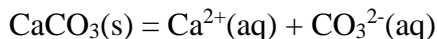
- Le cas des solides moléculaires, en équilibre avec leur forme solvatée comme le diiode.



- Le cas des solides ioniques en équilibre avec leurs ions constitutifs, c'est le cas du calcaire qu'on va étudier dans la suite.



On définit le produit de solubilité K_s comme étant la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction de mise en solution du soluté. Elle n'est définie **qu'à l'équilibre**, c'est-à-dire en présence des **ions constitutifs ET du solide**.



$$K_s = [Ca^{2+}]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq} / C^{\circ}$$

Remarque : pour plus de commodité, on utilise $pK_s = -\log K_s$

De façon générale, pour un équilibre : $A_p B_q(s) = pA^{n+}(aq) + qB^{m-}(aq)$

Le produit de solubilité s'écrit : $K_s = [A^{n+}]_{eq}^p [B^{m-}]_{eq}^q / C^{\circ(p+q)}$

Produit de solubilité à 25°C :

$$K_s(CaCO_3) = 10^{-8,3} = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

$$K_s(NaCl) = 32,98$$

Transition : Dans quels cas observe-t-on un précipité ?

2) Condition d'existence du solide [1] p 461

K_s est vérifié uniquement en présence du solide et des ions. Ceci n'est pas toujours le cas comme dans l'exemple de notre première expérience quand on ajoutait du sel avant saturation.

Pour déterminer, en fonction des concentrations des ions, la présence ou non de solide on doit utiliser le quotient de réaction Q . Il prend une forme analogue à K_s mais fait intervenir les concentrations dans les conditions de calcul du quotient de réaction Q .

$$\text{Ainsi } Q = [A]_t [B]_t$$

Si $Q > K_s$ alors la concentration des ions diminue et le solide se forme → Il y a précipitation.

Si $Q = K_s$ la solution est saturée. Les ions sont à l'équilibre avec le solide.

Si $Q < K_s$ la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide.

Diagramme d'existence, on fixe la concentration d'un des deux ions et on regarde à quelle concentration de l'autre un grain de solide apparaît. [1] p 462.

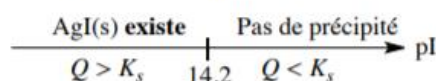
Exercice résolu

Diagramme d'existence du iodure d'argent

Tracer le diagramme d'existence du précipité AgI(s) gradué en $pI = -\log[I^-]$ à partir d'une solution de nitrate d'argent ($c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le pK_s de AgI(s) est égal à 15,2 à 298 K.

Réponse :

Imaginons que des ions iodure I^- sont ajoutés progressivement à la solution d'ions Ag^+ sans variation de volume ; au moment où la première particule de AgI(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié (et $[Ag^+] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Alors $10^{-15,2} = [I^-] \times 0,1$ d'où $pI = 14,2$. Le diagramme prend la forme présentée ci-après.



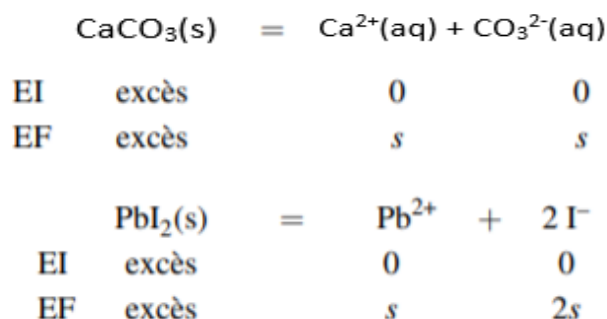
Si $pI > 14,2$ le précipité n'existe pas ($[I^-]$ trop faible et $Q < K_s$) tandis que si $pI < 14,2$ le précipité existe ($Q > K_s$, la solution est saturée). Rappelons que les grandes valeurs de pI correspondent à des milieux pauvres en ions iodure I^- .

3) Solubilité

Définition : La solubilité d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou de façon massique en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Corollaire : si une solution ($V = 1 \text{ L}$) est saturée, la quantité de solide passé en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée

Tableau d'avancement Calcaire et PbI_2 pour avoir un exemple avec des coefficients stœchiométriques différents. Expression de s en fonction de K_s .



Cas 1 : $K_s = s^2$

Cas 2 : $K_s = 4s^3$

EXP2 : Détermination de s , puis K_s de l'acide benzoïque, par titrage pH métrique (en préparation), colorimétrique en direct d'une solution saturée en acide benzoïque. [4] p 106

Valeurs de solubilités à 25°C :

NaCl : 360g/L

CaCO₃ : 15-20 mg/L

II- Paramètres d'influence

1) Influence de la température

Loi de Van't Hoff

EXP : [3] p 229. Expérience de la pluie d'or. PbI₂ saturé, chauffer la solution, la solution n'est plus saturée : s a augmenté.

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -1207,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}(aq)) = -543,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}(aq)) = -675,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Ainsi d'après la loi de Hess } \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -10,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction exothermique, le sens 2 est favorisé par augmentation de la température !

Remarque : On pourrait penser que le réchauffement climatique est une bonne chose pour les coquillages, en effet, le réchauffement climatique favorise la précipitation et donc renforce les coquilles, mais les organismes qui permettent leur formation meurent. Donc le réchauffement climatique s'ajoute à l'acidification de l'océan et met en danger les coraux et les coquillages.

2) Effets d'ion commun

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = C_0$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = C_0 + s$$

$$K_s = (C_0 + s)s$$

$$s = 0,5(-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_s}) < s_{\text{eau pure}}$$

Diminution de la solubilité par effet d'ions communs. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

3) Influence du pH

On a vu dans notre introduction que l'acidification de l'océan favorisait la solubilisation du CaCO₃(s) :



CO₃²⁻(aq) présente des propriétés basiques donc l'introduction d'ions H⁺ à cause de la solubilisation du CO₂(g) fait diminuer sa concentration.

Ainsi on a Q qui diminue et devient inférieur à K_s → La solubilisation est favorisée, les coquillages et les coraux se solubilisent et sont donc fragilisés.

Solubilité des carbonates

De façon similaire, envisageons la **solubilité** du carbonate de calcium (calcaire) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en fonction du pH. Le $\text{p}K_s$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ est égal à 8,3 à 298 K. Les constantes d'acidité des couples $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ valent respectivement $K_{A2} = 10^{-10,3}$ et $K_{A1} = 10^{-6,4}$ (à 298 K). Le but est d'exprimer $s(h)$ puis, en précisant les domaines de pH, de rechercher des domaines affines pour la variation de $\text{ps} = f(\text{pH})$.

471

CHAPITRE 8 – ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ

Étape 1 : exprimer la solubilité s de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en $\text{CaCO}_3(\text{s})$, la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions Ca^{2+} d'une part et sous forme carbonique (CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3) d'autre part. Ainsi :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Étape 2 : utiliser la constante d'équilibre K_s et les constantes d'acidité pour exprimer $s(h)$. La méthode utilisée est identique à celle employée pour $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$: la concentration en ions carbonate s'exprime à l'aide de la constante d'équilibre K_s par :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s}{s}.$$

Les concentrations $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ peuvent s'écrire en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$, h et des constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} . Il vient alors le résultat :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)}.$$

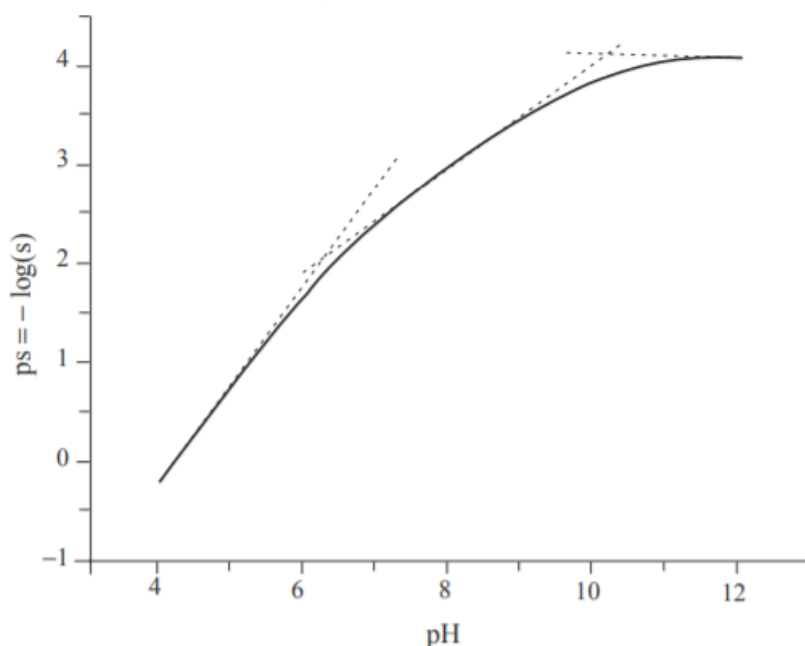


FIGURE 8.2 – Évolution de $ps = f(\text{pH})$

EXP : Influence du pH sur la solubilité de l'acide benzoïque [5] p 187

Ainsi on a des propriétés qui permettent de contrôler la précipitation ou la solubilisation des solides, ce qui ouvre la voie à des applications industrielles telles que le traitement des eaux usées.

III- ***Applications : traitement des eaux usées**

Les espèces à éliminer de l'eau sont :

- Les ions métalliques issus des usines d'hydrométallurgie ou de la combustion des déchets
- Les sulfates issus d'engrais
- Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

Les solutions :

- Précipitation des métaux sous forme d'hydroxyde :

$$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^{-}(\text{aq}) = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$$
- Précipitation d'anions indésirables :

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{s})$$

Conclusion : On a vu que les équilibres de dissolution sont définis par la constante de solubilisation K_s et quantifiés par la solubilité d'une espèce. Il existe plusieurs facteurs

d'influence qu'on a cités comme la température et le pH et d'autres qu'on n'a pas cité comme la complexation. Tout cela peut donner des applications industrielles : En effet, certaines eaux peuvent être polluées par des ions métalliques par exemple à cause d'usine d'hydrométallurgie. Une des solutions pour purifier l'eau est de faire précipiter ces ions sous formes d'hydroxydes. Les cations indésirables en trop grandes quantités tels que les ions calcium ou magnésium qui peuvent précipiter en calcaire peuvent également être éliminés par précipitation.

Questions posées

Q : pourquoi tu as attendu 4H pour avoir la solution saturée de sel ?

R : Non faut pas attendre 4H il faut juste agiter assez longtemps pour que le maximum de sel se solubilise.

Q : Def équilibre hétérogène, est ce que la présence phase aqueuse liquide et organique liquide c'est un équilibre hétérogène ?

R ; oui

Q : solvation ?

R : Interaction entre molécules du solvant et les espèces considérées

#dessin **Sphère de solvation**

Q : Et le diiode ?

R : Dans l'eau sa se solubilise mal, pour augmenter la solubilité on forme des ions triiodure plus soluble dans l'eau par ajout d'ions iode

Q :

R : Différente structure cristalline

Q : Quand $Q < K$ solution saturée ?

R : oui saturé

Q : $Q < K$ saturé ?

R : Pas saturé

Q : Acide benzoïque formule développée et brute ?

R

Q : quelle ty de réaction le dosage ?

R : Réaction acido-basique

Q : si tu avais fait un titrage PH métrique tu aurais regardé quoi

R : Saut de PH, avec méthode des tangentes

Q : Pourquoi pas filtration buchner ?

R : le papier filtre est suffisant

Q : Ça change quoi de prélever 2 fois 10 ml ?

R : ça change l'incertitude mais ne sait pas comment

Q : est-ce que c'est la meilleure pipette que tu peux prendre et pourquoi ?

R : pipette jaugée, parce que plus précise à cause du diamètre ou est lue la lecture

Q : Pq phénolphtaléine ? pq changement de couleur ?

R : changement de couleur entre pH 8-10, zone de virage correspondant à mon titrage, espèces acide base qui n'ont pas la même couleur en solution

Pour choisir la phénolphtaléine on regarde le Pka du couple considéré, ici 4,2 donc on choisit un indicateur à zone de virage vers 9

Q : est-ce que le Pka du couple est 4,2 comme pour les acides carboxyliques ?

R : oui pas d'effets mésomère stabilisant ou inductif pour la base conjuguée

Q : Loi de van't hoff ?

Q : comment tu ferais pour déterminer le ΔH° ?

R : Calculer K_s à différentes températures puis tracer $\ln(K_s) = f(1/T)$

Q : Pourquoi pas le faire ?

R ; pas le temps

Q : si leçon au niveau lycée, qu'est-ce que tu aurais fait ?

R : Pas notion de solubilité. Donc on peut parler de constante de solubilité car vu en acide base. Ainsi que du pH

Q : quels autres paramètres d'influence tu aurais pu parler ?

R : Effet d'ions communs, Complexation, solvant.

Q : comment on est quand on manipule ?

R : Debout

REMARQUE LES MANIPS SONT DANS LE PLAN DE LA LECON AINSI QUE LA BIBLIOGRAPHIE

Expérience 1 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

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

Question posée : Vous êtes témoin de l'exclusion d'un élève de son groupe à cause de sa situation de handicap, comment réagis-tu ?

Réponse proposée :

Sensibilisation en vie de classe. Caser l'élève dans un autre groupe en laissant une chance au groupe discriminant d'abord d'accepter l'élève. Si ça continue en parler au CPE car toute discrimination est punie par la loi et ça ne peut être toléré.

Commentaires du correcteur : Bon plan, acidification des océans trop tôt.

Titration pH-métrique ou colorimétrique, selon l'aisance. Expérience qualitative de la pluie d'or elle est bien.

Transition bonne.

Les parties traitées du grand 2 sont bonnes (si pas le temps ne pas faire effet d'ions communs). Travailler la gestion du temps pour bien finir le pH.

Plus précis dans les prérequis.