

MC 12 Titre : Solubilité

Présenté par : Aurianne Dugat

Correcteurs : Manon Leconte & Jean-François Olivier

Date : 22/09/2021

Compte-rendu montage correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

L'objectif premier du montage, exercice le plus complexe du concours, est de juger les candidats sur leurs capacités à manipuler. Avant toute conception d'un montage, il faut réfléchir de manière utilitaire :

- Quelles sont les expériences pertinentes pour ce montage ? Présentent-elles des gestes de manipulation et sont-elles quantitatives ? Ai-je les outils pour les réaliser ?
- Sont-elles réalisables en établissement scolaire du secondaire ou du supérieur ? Si oui, à quels niveaux ? Quels aspects doivent être mis en valeur à chacun des niveaux ?
- Ces expériences sont-elles applicables dans suffisamment de titres de montage ?
- En cas de modification de la combinaison thème-domaine-élément imposé, ces expériences sont-elles suffisamment adaptables ?

Par la suite, lors de leur présentation, il faut impérativement :

- Présenter des phases de manipulation, réalisées avec dextérité : pas de bulle de gaz dans les burettes, port et renouvellement fréquent des gants notamment en cas de transpiration (prévoir des réserves de gants, de poubelles), prévoir des verres à pied poubelle, ... ;
- Présenter des paillasse propres avec des fiches pour le jury afin de le guider et de vous guider dans vos explications ;
- Présenter un fil rouge avec des transitions posées et construites autour d'exemples de la vie quotidienne, de l'industrie, ...

Introduction des concepts lors de ce montage:

Le montage de solubilité est un montage classique de l'agrégation. Plusieurs définitions claires et rigoureuses font parti des attendus du jury :

- **solubilité** : la composition analytique d'une solution saturée, exprimée comme une proportion d'un soluté dans un solvant donné, est la solubilité d'un soluté. La solubilité peut être exprimée comme une concentration, une molalité, une fraction molaire, un ratio molaire, ...
- **constante de solubilité** : le produit de l'activité des ions, à la puissance appropriée, exprimée en tenant compte de l'équilibre de dissociation impliqué et des ions présent

Une illustration sur un exemple simple, que ça soit par une expérience qualitative, ou par une présentation dès les premières minutes sur un exemple simple des régimes de **sous-saturation**, **saturation** et **sur-saturation** est attendu.

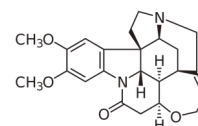
Cette leçon doit sortir des sentiers battus par les très nombreuses applications de la solubilité en chimie, dont voici une liste non exhaustive :

- la **séparation solide-liquide** sur büchner par précipitation ;
[ex : réaction de Cannizzaro où on réalise la précipitation de l'acide benzoïque après acidification de la phase aqueuse

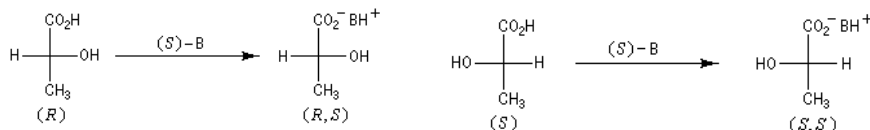
tiré du Blanchard]

- le **dédoublage racémique** où on fait préférentiellement précipiter un énantiomère plutôt qu'un autre en les associant, de manière covalente ou non, avec un **agent chiral**.

[ex : Séparation d'un mélange racémique d'acide lactique (R-S) à l'aide de la (S)-B



S-Brucine [S-B]



Après séparation, un simple traitement acide permet de récupérer les deux énantiomères de manière énantiomériquement pur.

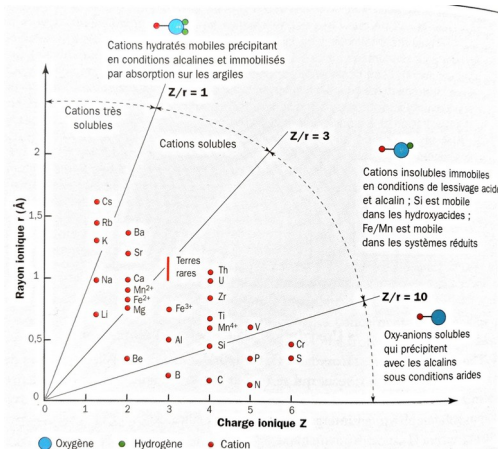
tiré de <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/enantio.htm>

- les **électrodes de référence** du seconde espèce ;
[ex : électrode au calomel saturé, électrode au chlorure d'argent]

Dans la nature, nombre de phénomènes mettent en jeu la solubilité:

- l'**érosion chimique** des roches où la solubilisation des éléments chimiques est différenciée en fonction de leur **nature chimique**

[ex :



Erosion différenciée en fonction du rapport $z/r_{ionique}$.

[
 $z/r < 3$: cations solubles
 $3 < z/r < 10$: cations et anions insolubles
 $z/r > 10$: anions solubles
]

Les roches silicatées peuvent être composées de nombreux cation/anions différents représentés sur le diagramme au-dessus. La dissolution de ces espèces ioniques est différenciée lors de l'hydrolyse de l'eau (on parle de d'altération chimique). Il est couramment représenté qu'en fonction du rapport $z/r_{ionique}$, les cations/anions ne se comportent pas de la même manière. Ce genre d'érosion différenciée explique que dans les milieux tropicaux, les sols soient latéritiques par exemple : le fer et l'aluminium sont les derniers éléments à être érodé par l'eau.

tiré de *Géosciences : la dynamique du système Terre*, Christian Rovert & Romain Bousquet

- la stratification des côtes, où les côtes chaudes présentent des sols calcaires
 [Les dépôts sédimentaires sont de nature chimique différente en fonction de la distance aux côtes. Lorsque vous êtes à proximité d'une côte, le milieu chaud favorise la précipitation des carbonates et la solubilisation des silicates. Tandis que dans les fonds marins (pleines abyssales, ...), un milieu froid favorise la solubilisation des carbonates et la précipitation des silicates.]

Ceci explique la répartition de faune marine. Chez les protistes (organismes eucaryotes unicellulaire), il est courant de trouver des Foraminifères (composé d'un exosquelette en carbonate) sur les côtes où le carbonate est insoluble et de trouver des Diatomées (composé d'un exosquelette en silice, appelé frustule) dans les milieux froids (profondeurs océaniques).

La terre de Diatomée employée en filtration büchner est composée de la sédimentation des frustules.

tiré de *Géosciences : la dynamique du système Terre*, Christian Rovert & Romain Bousquet

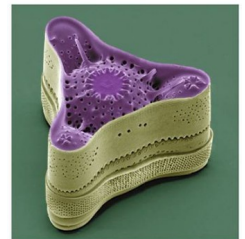


Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'un frustule de diatomée (échelle ~100 um)
[tiré de Campbell, Fig. 28.13]

- l'acidification des océans causé par le réchauffement climatique :
 [ex : l'acidification des océans réduira la concentration en carbonate des océans d'au moins 40 % d'ici 2100. Cette acidification provoque la destruction d'écosystèmes marins dépendant des carbonates : récifs de coraux, coquilles en carbonates, ...]

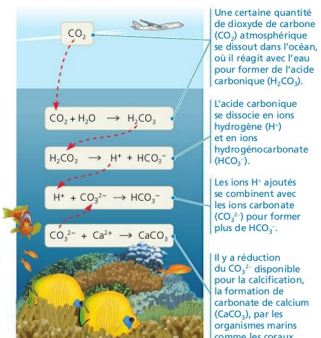
tiré de *Biologie*, Campbell, Chp. 3, La chimie et la vie]

Acidification des océans causé par l'activité humaine [tiré de Fig. 3.11, Campbell, Biologie]

- modes de transport actif de O_2/CO_2 /problèmes d'ivresse des plongeurs
 [ex : le dioxygène et le CO_2 sont trop faiblement solubles dans le plasma sanguin. Les organismes vivants ont su développer des modes actifs de transport de l' O_2 (resp CO_2) afin d'assurer la distribution de ce gaz des poumons vers les organes (resp. l'inverse).]

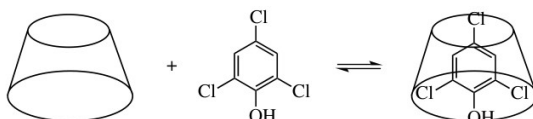
Pour ordre de grandeur, un corps humain consomme 2L d' O_2 par minute. La solubilité de O_2 est de 4.5 mL/L d'eau. Si on assimile le plasma sanguin à l'eau et qu'on suppose que le plasma est saturé en O_2 , il faudrait que le coeur humain soit capable de pomper 444 L/min ! Pour compenser cette impossibilité physique, le corps humain dispose d'érythrocyte riche en hémoglobine. Ce mode de transport augmente grandement la solubilité (autour de 200 mL/L de plasma chez l'Homme, soit une activité de pompage de 10L/min).

tiré de *Biologie*, Campbell, Chp. 42, La circulation et les échanges gazeux]



Encore une fois, les activités économiques humaines font parfois appel à une **précipitation différentielle** :

- le traitement des eaux usagées
 [ex : les effluents présentent souvent des espèces organiques résultant de l'activité humaine. Les cyclodextrines réticulées constituent des candidats au piégeage des espèces organiques et permettent de les séparer du milieu aqueux grâce à leur forte insolubilité.]



Piégeage d'un fongicide dans une cyclodextrine [tiré TTU]

tiré de l'Activité documentaire : effluents industriels, TTU PCSI, Dunod, B. Fosset, J.-B. Baudin]

- **l'extraction des métaux**

[ex :

après extraction de minerais, la séparation des métaux fait souvent appel à des précipitation différenciée. Dans le cas de l'extraction du zinc, le fer (III) est récupéré par précipitation en milieu basique et les autres métaux (Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)) sont récupérés par cémentation au zinc.

La solution finale ne contient plus que du Zn (II) en solution dans l'eau.

tiré de Une vie de Zinc, BUP n°, J.-L. Vignes et cours de chimie industrielle]

Avoir quelques exemples (ceux au-dessus ou autre) en tête est important pour agrémenter votre discours tout au long de cette leçon ! Il ne faut hésiter à les employer à bon escient pour construire de solides transitions et introductions à vos expériences.

Possibilités de fil rouge :

En solubilité, il y a plusieurs plans possibles en fonction du domaine-thème que vous allez avoir pour introduire les concepts :

- un plan centré sur les concepts de la solubilité, choix fait par l'agrégative :
 - I/ Les paramètres de la solubilité
 - 1. Une grandeur expérimentale : mesure d'une solubilité
 - 2. Une grandeur thermodynamique : mesure d'une constante de solubilité
 - II/ Paramètres expérimentaux influençant la solubilité : illustration au travers du pH/effet d'ion commun/...
- un plan centré autour des applications humaines et industrielles où l'on cherche avant tout à répondre à un **cahier des charges** (le plan est à construire autour des contextualisations de vos manip).

Liste des concepts à introduire :

solubilité, constante de solubilité, régimes de saturation

Autres définitions qui peuvent être abordées :

coefficient de partage, méthodes de filtration, dédoublement d'un racémique, électrodes de seconde espèce, températures de consolution dans le cas des mélanges, évolution des diagrammes binaires liquide-vapeur en fonction de la solubilité réciproque des liquides.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

I/ Etude thermodynamique des réactions de dissolution et de précipitation

1. **Influence de la température sur la solubilité**
Méthode de Winkler, dosage du O₂ dissous dans l'eau
2. **Autres paramètres d'influence d'équilibre**
pH, effet d'ions communs de CaCl₂

II/ Solubilité des constituants d'un mélange

Séparation des plastiques en cours de leur recyclage

Le plan présenté et les expériences présentées peuvent être améliorés. L'agrégative a mis l'accent sur les paramètres influençant l'équilibre sous l'aspect d'une étude de la thermodynamique. L'étude de la thermodynamique appelle à une mesure des grandeurs thermodynamiques $K_s(T)$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ associées au processus de solvation des espèces en solution.

L'effet d'ion commun ne joue aucun rôle sur les grandeurs précédentes. On modifie le quotient réactionnel, il en résulte des conditions d'équilibre final différentes. En faire la distinction au niveau du titre est important. Il faudrait faire de I.1. une partie II. Rendre quantitative la manipulation 2 permettra de rééquilibrer les différentes parties du montage.

La dernière manipulation présente un fort potentiel mais nécessite une caractérisation qualitative permettant de distinguer les polymères entre eux. Elle peut être remplacée par une autre application en fonction de vos affinités (extraction de la Bauxite, traitement d'une réaction de Cannizzaro, ...).

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

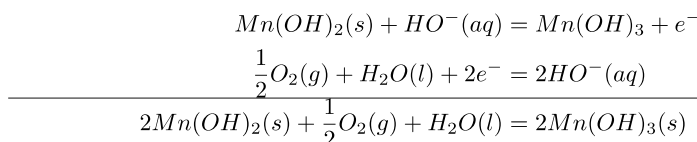
Expérience 1 : Détermination de la quantité de O₂ par la méthode de Winkler

Obj : Ce titrage est pratique car il présente l'avantage d'une contextualisation aisée autour du contrôle sanitaire (). De plus, il entre dans nombres de montages autour de l'électrochimie (p. ex. E-pH), de la chimie analytique (p. ex. titrage) et de la chimie industrielle

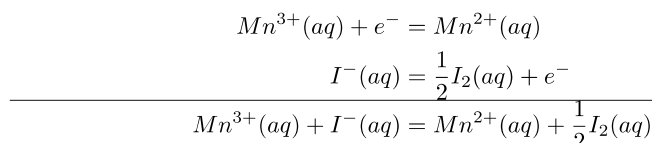
Il s'agit du **titrage** en **retour** du **dioxygène dissous** dans une solution, réalisé par une **méthode iodométrique**.

Les étapes à avoir en tête sont les suivantes :

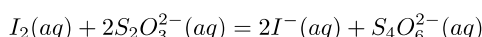
1. On se place en **milieu basique** pour que le $Mn(II)$ soit instable en milieu **aérobique**. On forme $Mn(OH)_2$ à partir de $MnCl_2$.
2. $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$: Oxydation au contact de O_2 en **milieu basique**



3. $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$: On ajout des ions iodure à partir de KI en **milieu acide** reobtenir



4. Réduction des ions iodures par le thiosulfate (réaction ionométrique)



Ce titrage doit s'accompagner d'un **diagramme E-pH** afin de bien montrer quels sont les **domaines disjoints** et pour **quels pH**. Attention, soyez vigilants, les explications données sont **simplifiées** en se basant sur les diagrammes simplifiés des espèces oxydées du manganèse (uniquement $Mn^{2+}(aq)$, $Mn^{3+}(aq)$, $Mn(OH)_2(s)$, $Mn(OH)_3(s)$) accessible en ligne ou par les logiciels comme ChimGéné. En réalité, les espèces mises en jeux sont des oxydes mixtes de Mn(II) / Mn(III).

Il faut être prudent sur l'utilisation du **thiodène/emploi d'amidon** se comme indicateur coloré. L'amidon est composé d'**amylose** et d'**amylopectine** en quantité variable en fonction de son origine biologique. Le second qui a tendance à se réticuler, forme des complexes avec le diiode, composé à la coloration violette. La forte coloration de ce composé fait qu'un ajout minimal garantit une coloration franche. Il faut l'ajouter uniquement avant l'équivalence afin de ne pas fausser la **mesure du volume de fin de titrage**.

Liens utiles :

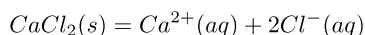
- https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/environ_sampling/oxygen.html
- <https://web.colby.edu/colbyatsea/2011/02/11/winkler-titrations-measuring-dissolved-oxygen/>

Phases de manipulations :

- Etapes 1-2 en justifiant bien leur raison ;
- Descente de burette avec titrage iodométrique ;
- Traitement des incertitudes.

Expérience 2 : Influence de paramètres environnementaux sur la solubilisation de $CaCl_2$

Obj : Le chlorure de calcium est une espèce **hygroscopique** largement employée dans les **asséchants**, ... produit par le procédé **Solvay**. Cette hygroscopicité exprime se traduit thermodynamiquement par une **équilibre de dissolution** fortement **exothermique** :



L'idée de ces manipulations introductives était de montrer différents effets du milieu sur l'équilibre de dissolution suivant :

- **l'effet d'ion commun** : l'ajout d'un excès de chlorure dans le milieu a pour effet, d'après le principe de modération, de déplacer l'équilibre dans le sens indirect ;
- **l'effet de la température** : d'après la loi de van't Hoff, la solubilité augmente avec une diminution de la température ;
- **l'effet d'une acidification** : vous vous placez en excès d'acide ce qui cause la diminution de la solubilité. Aucune explication simple n'a été identifiée dans ce cas-ci.
- **l'effet d'une alcalinisation** : vous vous placez en excès de base qui augmente la solubilité du calcium. A pH suffisamment basique, il en résulte la formation d'un complexe $Ca(OH)_2$. On a donc une précipitation compétitive avec le l'équilibre ci-dessus

Ces expériences peuvent servir à l'introduction ou dans des transitions (on choisit un effet voire deux pour la gestion du temps). Il faudra chercher à les rendre **quantitatives**. Les études menées sur le **iodate de calcium** dans *Des Expériences de la famille Réd-Ox*, D. Cachau-Herreillat, exp. 3D.27 sont plus appropriées aux études quantitatives.

Phases de manipulations :

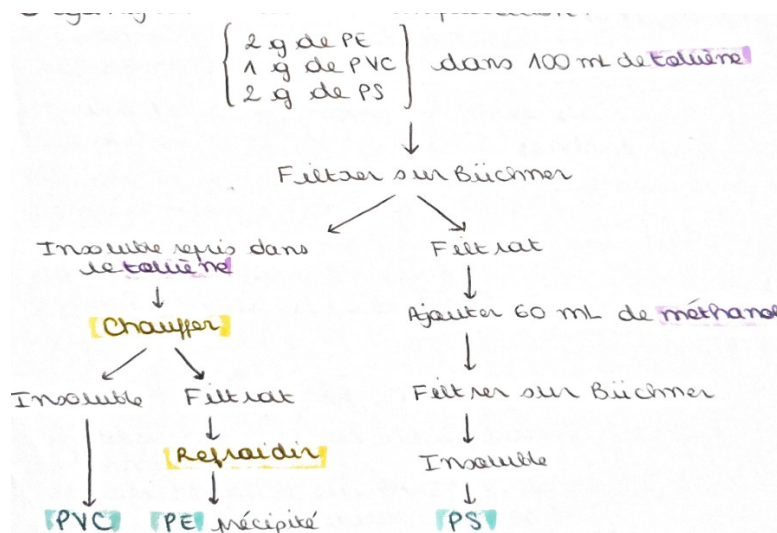
- aucune en l'état

Expérience 3 : Séparation de plastiques usagés par différentiel de solubilité dans le toluène

Obj : L'objectif de cette manipulation est de montrer une **étape standard du recyclage des plastiques**. Pour cela, le chimiste s'appuie ici sur la différence de solubilité existant entre 3 polymères **PE** (polyéthylène), **PVC** (polychlorure de vinyle) & **PS** (polystyrène) différent dans le toluène/le méthanol.

| | Benzène froid | Benzène chaud | Méthanol/Ethanol |
|-----|---------------|---------------|------------------|
| PE | NS | NS | - |
| PVC | NS | S | - |
| PS | S | - | NS |

En utilisant la bonne combinaison des solubilités, on peut séparer un mélange contenant ces trois polymères selon l'organigramme logique suivant :



Organigramme présentant les étapes de manipulation [tiré des fiches de Aurianne Duganet]

Il est important de définir des caractérisations pour cette manipulation afin d'identifier proprement les espèces récupérées. Une tentative en IR et/ou RMN est un premier pas en ce sens.

Phases de manipulations :

- filtration de Büchner,
- caractérisation [à définir]

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Quelques références utiles :

- Usuel de chimie générale et minérale, M. Bernard & F. Busnot : Données expérimentales ;
- pour savoir ce que ça signifie activation C-H : https://fr.wikipedia.org/wiki/Activation_de_liaison_C-H

Quelques manipulations utiles :

- *Des Expériences de la famille Réd-Ox*, D. Cachau-Herreillat, exp. 3D.27 : Détermination du produit de solubilité de l'iodate de calcium (condimétrie, iodométrie et complexométrie) ;
- *Chimie organique expérimentale, Réaction de Cannizarro*, M. Blanchard-Desce, Manip. IV. 4 : Illustration par la chimie organique de l'intérêt de la solubilité différentielle dans la séparation de l'acide benzoïque et du 1-phenylméthanol en milieu acide ;
- *Chimie Physique Expérimentale*, B. Fosset & al. : La plupart des manip standard menées par les agrégatifs sont dans ce livre :
 - exp. 3.1.1 : Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent (I) par potentiométrie ;
 - exp. 3.2.2 : Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le dichlorométhane et l'eau ;
 - exp. 3.1.3 : Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque (couplage) ;
 - exp., 3.2.5 : Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium (III) et du zinc (II).
- *Florilège de chimie pratique*, F. Daumarie, Séparation de quatre composés dans un mélange (couplage possible avec Cannizarro et CPE, exp. 3.1.1).

- *Une vie d'aluminium : expériences de chimie sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau, BUP n°790, J.-L. Vignes, extraction de la Bauxite*