

Programme STL-spé SPCL**Séparation et purification**

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau. Solution saturée et notion de solubilité. Quotient de réaction et constante d'équilibre de dissolution.	- Illustrer expérimentalement la notion de solubilité. - Montrer que lors d'une dissolution le quotient de réaction Q_r évolue vers la constante d'équilibre K et qu'il ne peut l'atteindre que si la quantité d'espèce apportée est suffisante. - Associer solution saturée et système chimique à l'équilibre.
Solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.	- Comparer et interpréter les solubilités de différentes espèces chimiques dans l'eau en termes d'interactions intermoléculaires et d'éventuelles réactions chimiques qu'elles engagent avec l'eau.
Paramètres influençant la solubilité d'une espèce chimique en solution aqueuse : - température ; - composition de la solution.	- À partir des caractéristiques de la réaction de dissolution d'une espèce chimique dans une solution aqueuse, prévoir les paramètres influençant sa solubilité (température, pH, ions communs).
Extraction d'une espèce chimique d'une phase aqueuse : - par dégazage ; - par solvant ; - par précipitation.	- Proposer un protocole pour extraire une espèce chimique dissoute dans l'eau. - Choisir un solvant pour extraire une espèce chimique et réaliser une extraction par solvant. - Proposer ou suivre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.
Prévision de l'état final lors de la dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.	- Prédire si la solution obtenue par dissolution d'une espèce chimique est saturée ou non en comparant Q_r et K . Confronter les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.
Séparation et développement durable.	- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

Biblio :

- [1] Porteu de bûche p266-269
- [2] Paul Arnaud (chimie physique), Dunod, 6^{ème} édition, Chapitre Equilibres de précipitation et de complexation en solution aqueuse
- [3] JFLM1 chap 12-16-17
- [4] Atkins (chimie : molécules, matière, métamorphose) p446
- [5] Livres 1^{ère} S au choix
- [6] Term S spé, durandeau 2005
- [7] BUP 790-91

Prérequis :

- Tests des ions
- Interactions moléculaires
- Polarité des molécules
- Conductimétrie
- Acide-Base, pH

Plan :

Introduction : Manip NaCl

I) Notion de solubilité : [3] [2] [5]

1) Solubilité des corps ioniques

2) Solubilité des corps moléculaires et polarité du solvant

3) Produit de solubilité [3]p160

II) Influence de la température : [3] [2] [4] [1]

1) Réaction de dissolution exo/endo/athermique:

2) Application à la recristallisation: [3]p228

III) Influence du pH sur la solubilité : [6] [2] [1] [7]

1) Réaction de précipitation

2) Séparation expérimentale des composants de la bauxite [6] [7]

IV) Limite de solubilité et effet d'ions communs : [1] [2]

1) Mise en évidence sur $\text{NaCl}_{(s)}$

2) Interprétation en terme de produit de solubilité sur $\text{CaSO}_{4(s)}$

Conclusion [1] [2]

Introduction

Je suppose qu'on a tous déjà dissout du sucre dans son café, ou du sel dans l'eau de cuisson de ses pâtes, ou encore vu l'apparition de bulle d'air au fond d'une casserole d'eau chaude avant même que l'eau ne bout... le point commun à tous ces phénomènes va être ici le cœur de notre leçon : la solubilité. Nous allons définir cette notion et nous intéresser aux facteurs qui l'influencent. Pour cela nous nous servirons du chapitre vu précédemment, en effet nous savons que les molécules peuvent avoir des natures différentes concernant leur polarité : molécules polaires ou apolaires, nous allons voir par exemple que la solubilité d'une molécule dans un solvant va dépendre du fait qu'elle soit polaire ou non, mais également de la nature du solvant.

I) Notion de solubilité

1) **Solubilité des composés ioniques :**

La notion de solubilité concerne les trois états de la matière : solide, liquide et gazeux. Nous allons la définir dans le cas d'un composé ionique (à savoir un empilement régulier d'anions et de cations dans

l'espace, par exemple le chlorure de sodium qu'on retrouve par exemple dans le sel de table) cependant les notions introduites se généralisent au cas des composés moléculaires (à savoir empilement régulier de molécules dans l'espace) que nous aborderons par la suite.

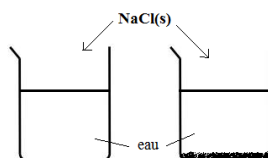
On définit la solubilité, qu'on note s , d'une espèce chimique comme étant la quantité maximale de soluté (l'espèce mise en solution en plus petite quantité) que l'on peut dissoudre dans un volume V de solvant (espèce mise en solution majoritaire) à une température donnée.

Une fois cette quantité atteinte, on dit que la solution est maintenant saturée.

La solubilité s'exprime généralement en **grammes (g) de soluté pour 100 g d'eau**. Puisque la masse volumique de l'eau est de 1 g/ml, on peut aussi exprimer la solubilité en g/100 ml d'eau. Finalement, on peut également exprimer une solubilité en grammes par litre (g/L) ou en moles par litre (mol/L).

Revenons à l'exemple de $\text{NaCl}_{(s)}$, d'après les tables sa solubilité dans l'eau est de 365g/L d'eau à température ambiante ce qui signifie qu'on pourra dissoudre dans 1L d'eau à température ambiante jusqu'à 365g de $\text{NaCl}_{(s)}$ au-delà la solution sera saturée en NaCl et le soluté pur en excès sera non dissous, on observera alors deux phases distinctes en équilibre (que le soluté soit solide liquide ou gazeux), c'est que l'on observe dans ce bécher.

Manip : $s(\text{NaCl}_{(s)}) = 365\text{g/L}$ d'eau soit environ 18g de $\text{NaCl}_{(s)}$ pour 50mL d'eau.

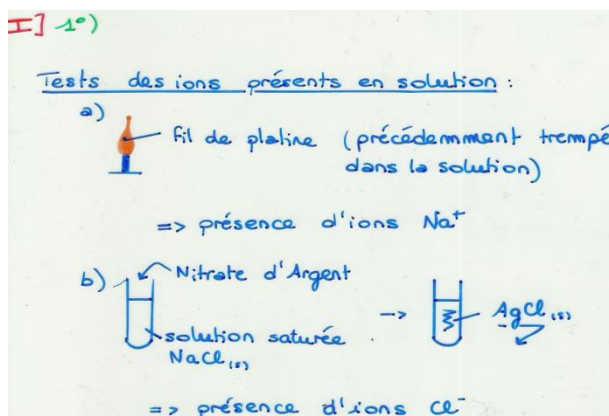


Il est possible d'associer à la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau, une équation de dissolution.

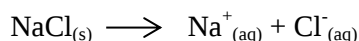
Pour ce faire identifions les espèces formées et dissoutes :

Manip : Deux tests vont nous permettre de les déterminer.

- Test (a) : tremper un fil de platine dans la solution puis le fil dans une flamme, celle-ci prend une couleur jaune orangé caractéristique de la présence d'ions sodium Na^+ .
- Test (b) : prélever quelques mL de la solution et verser dans un tube à essais avec quelques goutte de solution de nitrate d'argent. On observe l'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent, caractéristique de la présence d'ions Cl^- .



Nous pouvons ainsi écrire l'équation de dissolution correspondante en respectant la conservation des éléments chimiques et de la charge électrique :



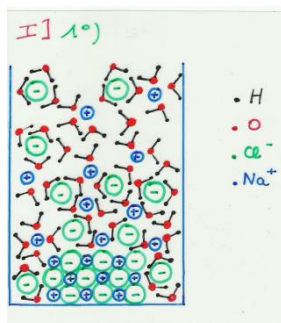
Nous pouvons une fois cette équation établie, nous intéresser à **l'aspect microscopique** de la dissolution dans le cas de composés ioniques, en gardant l'exemple de $\text{NaCl}_{(s)}$.

Pour cela rappelons-nous que la cohésion des solides ioniques est assurée par une interaction électrostatique Coulombienne (l'interaction attractive entre un anion et un cation l'emportant sur l'interaction répulsive au sein d'un solide ionique). De plus un tel composé ne peut se dissoudre dans un solvant apolaire, et sa dissolution dans un solvant polaire se fait en 3 étapes :

La dissolution : Lorsque le composé ionique (ici $\text{NaCl}_{(s)}$) est placé dans le solvant polaire (ici $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$), les molécules du solvant vont s'orienter à sa proximité : un cation attire la partie portant la charge partielle négative d'une molécule d'eau, c'est-à-dire l'oxygène ; un anion attire la partie portant la charge partielle positive de la molécule d'eau, soit les atomes d'hydrogène. Ces interactions électrostatiques diminuent fortement les forces coulombiennes à l'origine de la cohésion du solide ionique. Les ions Na^+ et Cl^- se dissocient du solide ionique.

La solvatation : Les ions Na^+ et Cl^- passent en solution et s'entourent de molécules de solvant (eau) : ils sont solvatés (ou hydratés dans le cas de l'eau).

La dispersion : Ces molécules d'eau jouent le rôle d'un écran éloignant les ions les uns des autres, diminuant les interactions électrostatiques entre cation et anion. Sous l'agitation thermique les ions hydratés s'éloignent peu à peu du cristal ionique : ils se dispersent dans le solvant.



2) **Solubilité des composés moléculaires :**

A la différence des composés ioniques, les composés moléculaires peuvent aussi bien se dissoudre dans des solvants polaire ou apolaire. La cohésion des composés moléculaires est nettement moins forte que la cohésion des solides ioniques.

Rappelons qu'elle peut être assurée par deux types d'interactions intermoléculaires :

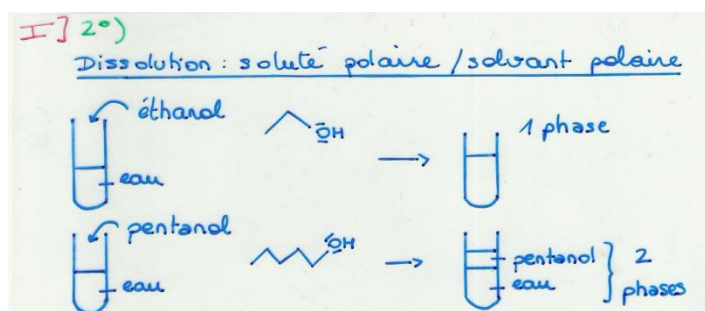
- Les **interactions de Van Der Waals** qui sont des interactions entre dipôles électriques, moins fortes que l'interaction électrostatique (dipôles permanents pour les molécules polaires comme KCl par exemple, et dipôles induits pour les molécules apolaires comme I_2)
- La **liaison hydrogène** qui se forme lorsqu'un atome H lié à un atome A (N, O ou F) très électronégatifs, interagit avec un atome B (N, O ou F) également très électronégatif et porteur

d'un doublet non liant. Dans ce cas on a alignement des trois atomes participant à la liaison hydrogène.

A partir de là nous devons distinguer 2 cas :

La dissolution d'un soluté polaire dans un solvant polaire : Si nous prenons un solvant polaire tel que l'eau auquel on ajoute de l'éthanol qui est un soluté polaire, on remarque que l'éthanol est soluble dans l'eau. Cette solubilité s'explique par les interactions de Van Der Waals qui s'établissent entre les molécules d'eau et d'éthanol, ainsi que par les nombreuses liaisons hydrogène.

Manip : Montrer dans un tube à essais qu'en ajoutant en même proportion de l'eau et de l'éthanol nous observons une seule phase (miscibilité totale). Si maintenant on réalise la même expérience avec un alcool dont la chaîne carbonée est plus longue par exemple le pentanol, nous observons 2 phases (solubilité 0.3mol/L) : les alcools sont de moins en moins solubles dans l'eau lorsque leur chaîne carbonée augmente. En fait c'est la présence du groupe $-OH$ qui apporte la solubilité via la formation de liaisons H mixtes eau-éthanol, lorsque la masse molaire augmente, il perd de son importance au profit de la chaîne hydrocarbonée, sans affinité pour l'eau (les hydrocarbures étant insolubles dans l'eau) ce qui diminue la solubilité de l'alcool dans l'eau : « compétition chaîne hydrocarbonée $-OH$ »

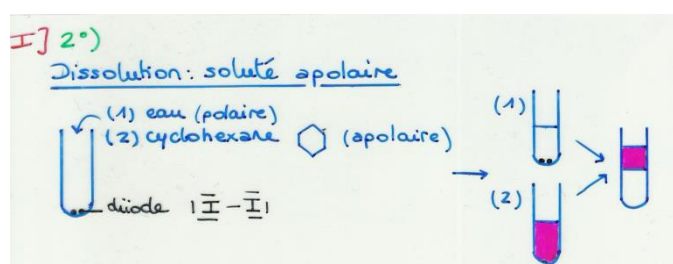


⇒ Les solutés moléculaires polaires sont solubles dans les solvants polaires qui permettront la formation de liaisons de Van Der Waals (de type Keesom), et la présence de liaisons hydrogène augmente la solubilité.

La dissolution d'un soluté apolaire dans un solvant apolaire :

Manip : Mettre quelques paillettes de diiode dans un tube à essais (on rappelle que le diiode est bien un solide apolaire) et ajouter 10mL d'eau distillée. Après forte agitation, on remarque que très peu de diiode s'est dissous (faible coloration jaune de l'eau).

Placer dans un second tube à essai, quelques paillettes de diiode et quelques mL de cyclohexane (solvant apolaire orga), on remarque la disparition des cristaux de diiode dans le cyclohexane et la coloration fuchsia de la phase orga : I_2 s'est dissous dans le cyclohexane.



⇒ Les solutés moléculaires apolaires ou peu polaires sont généralement solubles dans les solvants apolaires qui permettront la formation de liaisons de Van der Waals de type London.

Finalement nous pouvons conclure qu'en règle générale, les composés moléculaires non polaires sont solubles dans les solvants non polaires tandis que comme les composés ioniques, les composés moléculaires polaires sont solubles dans les solvants polaires : « le semblable dissout le semblable ».

Nous comprenons alors que la polarité des espèces a un impact sur leur solubilité. Par la suite nous verrons que d'autres facteurs influencent la solubilité mais pour pouvoir progresser dans la leçon nous devons définir la constante d'équilibre correspondant à la dissolution d'un composé molaire ou ionique dans un solvant comme nous avons déjà défini d'autres constantes : K_e , K_a , etc...

3) Produit de solubilité :

Raisonnons sur un composé ionique (la notion est transposable aux composés moléculaires) soit le sulfate de calcium.

En effet entre un composé ionique $\text{CaSO}_{4(s)}$ et la solution saturée des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} qui résultent de sa dissociation en solution, il existe l'équilibre : $\text{CaSO}_{4(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

Rmq : On peut mettre en évidence les ions Ca^{2+} via des ions carbonates, on aura alors la formation d'un précipité blanc, idem pour les ions SO_4^{2-} via des ions de baryum.

Auquel s'applique la loi d'action des masses, avec K_s la constante d'équilibre.

Dans le cas où la solution est suffisamment diluée, c'est-à-dire tant que les concentrations restent faibles, on a :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{c^0} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}^1 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}^1 \text{ avec } c^0 = 1,00 \text{ mol/L}$$

$$\text{p}K_s = -\log(K_s)$$

Cette constante d'équilibre porte le nom particulier de produit de solubilité, il n'a ni dimension, ni unité; et comme toute constante d'équilibre il est fonction de la température, il existe des tables de produits de solubilité à température de 298K:

$\pm 3^\circ$
 K_s à 298 K (eau)

AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$
CaSO_4	$2,40 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	$6,24 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,51 \cdot 10^{-39}$
$\text{Ag}(\text{OH})$	$1,95 \cdot 10^{-8}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	10^{-32}

Remarque : Plus le K_s est élevé plus le composé est soluble.

D'autre part il est important de se souvenir qu'il n'a de signification que si la solution est saturée, en présence d'un excès de soluté pur. Ainsi on peut définir un produit de solubilité pour n'importe quel composé ionique. Mais on n'utilise cette notion qu'à propos de composés très peu solubles. Les

produits de solubilité ont donc d'une manière générale des valeurs très faibles pour la plupart compris entre 10^{-5} et 10^{-50} . Ainsi les concentrations ioniques sont toujours très faibles et peuvent être utilisées à la place des activités.

Cette constante peut être reliée à la solubilité, en effet cette dernière $s(\text{CaSO}_4)$ est définie par la quantité maximale de $\text{CaSO}_{4(s)}$ dissoute dans un litre de solvant on peut alors écrire le tableau d'avancement suivant :

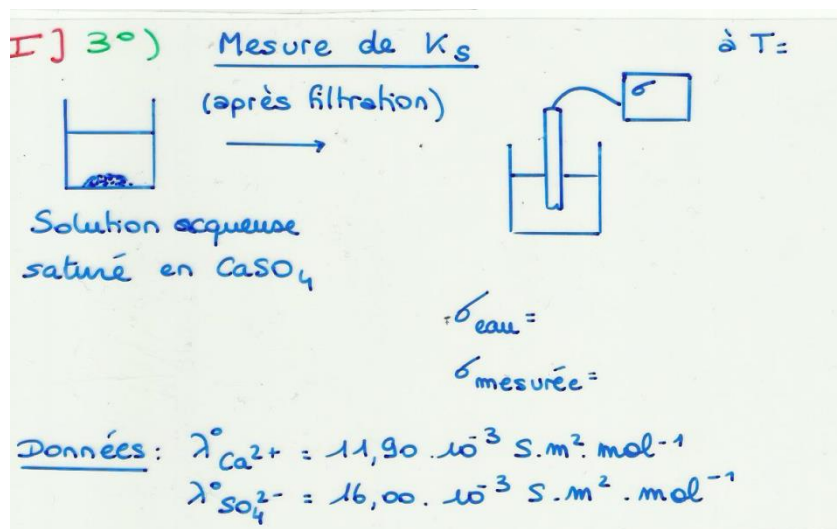
(mol/L)	$\text{CaSO}_{4(s)}$	=	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
E.I	excès		0		0
E.F	excès		s		s

La solubilité est mesurée par la concentration en ions $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$:

$$K_s = s^2$$

Dans nos acquis, nous disposons d'une méthode permettant de déterminer la concentration des ions contenues dans la solution, il s'agit de la conductimétrie. Ainsi par cette méthode tentons de déterminer le produit de solubilité de $\text{CaSO}_{4(s)}$ dans l'eau.

Manip : En préparation nous avons préparé une solution saturée de sulfate de calcium en mettant en solution dans 50mL d'eau distillée une bonne spatule de sulfate de calcium solide en poudre (une spatule suffit car la solubilité de $\text{CaSO}_{4(s)}$ dans l'eau est très faible). Au bout de 10 minutes d'agitation, on considère que la solution est saturée en sulfate de calcium, il est alors possible de déterminer une constante de solubilité après avoir filtrée la solution. A l'aide d'un conductimètre (pré-étalonné) on relève la conductivité de la solution saturée, soit $\sigma = \dots\dots\dots \text{S/m}$. Pour s'affranchir de la contribution de l'eau (des ions présents dans l'eau), on a mesuré en préparation la conductivité de l'eau distillée, soit $\sigma_0 = \dots\dots\dots \text{S/m}$.



D'après la formule de Kohlrausch, on peut exprimer la valeur de la conductivité en fonction des conductivités molaires ioniques des ions composant la solution ainsi que de leur concentration, ainsi on peut en déduire la solubilité et le produit de solubilité du chlorure d'argent dans l'eau à $T = \dots\dots\dots^\circ\text{C} = \dots\dots\dots\text{K}$.

$$\sigma(\text{CaSO}_4) = \sigma - \sigma_0 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \lambda(\text{Ca}^{2+}) + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \lambda(\text{SO}_4^{2-}) = s (\lambda(\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-}))$$

Sachant que $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 11,90.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16,00.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$$\text{Finalement : } s(\text{CaSO}_4) = \left[\frac{\sigma(\text{CaSO}_4)}{(\lambda(\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-}))} \right] = \dots\dots\dots +/ - \dots\dots\dots \text{mol.m}^{-3} = \dots\dots\dots +/ - \dots\dots\dots \text{mol/L}$$

$$\text{Et } K_s(\text{CaSO}_4) = s^2 = \dots\dots\dots +/ - \dots\dots\dots$$

A comparer à la valeur tabulée pour 298K avec l'eau comme solvant : $K_s^{\text{tab}} = 2,4.10^{-5}$.

***Rmq :** On explique la différence entre le produit de solubilité tabulé et expérimental par le fait qu'une partie du sulfate de calcium se dissout sans se dissocier sous forme de paires d'ions. Ces paires d'ions $(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$ ne contribue pas à l'augmentation de la conductivité. Ainsi on se dissout d'avantage de sulfate de calcium que ce qu'on en tire de la conductivité.*

On remarque que la solubilité de $\text{CaSO}_{4(s)}$ est relativement faible, en effet il s'agit d'un composé ionique peu soluble dans l'eau.

Maintenant que nous avons posé les notions importantes liées à la solubilité nous allons nous intéresser aux facteurs qui l'influencent, et en premier lieu à une grandeur physique : la température.

II) Influence de la température sur la solubilité :

Il y a deux effets de la température sur la dissolution : un effet cinétique (les corps se dissolvent plus vite dans un solvant chaud que dans un solvant froid du fait de l'agitation thermique) et un effet thermodynamique (la limite de solubilité peut être changée à différente température) différent selon les cas. En effet avec l'augmentation de la température, les chocs entre molécules sont plus nombreux et plus efficaces.

Si on considère une solution saturée en équilibre avec le soluté non dissous, nous devons distinguer 3 cas :

- Réactions de dissolutions exothermiques :

Lorsque la réaction de dissolution est exothermique, c'est-à-dire si elle libère de l'énergie, une élévation de température aura tendance à abaisser la solubilité, $K_s(T)$ est une fonction décroissante de T.

C'est toujours le cas pour les gaz, qui sont moins solubles à chaud qu'à froid. Leur dissolution dans un liquide est en effet exothermique, car il n'y aura pas de travail à fournir pour séparer les molécules de gaz, qui le sont déjà. Quand on fait chauffer de l'eau, il apparaît des bulles gazeuses au fond de la casserole, bien avant que ne commence l'ébullition. Ce sont des bulles d'air produites, dans la région la plus chaude, par le dégazage de l'eau. Celle-ci se sature à froid de dioxygène et de diazote, dont la solubilité diminue à chaud. (Pour N_2 : $s_{\text{eau}}^{0^\circ\text{C}} = 2.33\text{mL/L}$ et $s_{\text{eau}}^{60^\circ\text{C}} = 1.32\text{mL/L}$)

***Remarque :** L'oxygène est moins soluble dans l'eau chaude (que dans l'eau froide) rejetée par les centrales thermiques. En outre, la densité plus faible de l'eau chaude provoque sa montée à la surface où elle fonctionne comme une chape suffocante qui empêche l'absorption de l'oxygène et sa*

pénétration vers les couches inférieures froides. Ce phénomène peut, à long terme, provoquer la disparition de la vie aquatique.

- Réactions de dissolutions endothermiques :

Lorsque la réaction de dissolution est endothermique, c'est-à-dire si elle nécessite de l'énergie pour avoir lieu. La solubilité augmente donc avec la température, $K_s(T)$ est une fonction croissante de T . Les variations de solubilité peuvent être très importantes :

ODG :

Le nitrate de potassium KNO_3 : $s_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 316\text{g/L}$ et $s_{\text{eau}}^{80^\circ\text{C}} = 1690\text{g/L}$

Le chlorure d'ammoniac NH_4Cl : $s_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 372\text{g/L}$ et $s_{\text{eau}}^{80^\circ\text{C}} = 656\text{g/L}$

- Réactions de dissolutions athermiques ou presque :

Lorsque la réaction de dissolution est athermique, comme c'était le cas lorsqu'on a dissout du sel dans l'eau, ni augmentation ni diminution de température, $K_s(T)$ est indépendante de la température, une élévation de température n'influe pas ou peu sur la solubilité.

ODG : $\text{NaCl}_{(s)}$: $s_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 360\text{g/L}$ et $s_{\text{eau}}^{80^\circ\text{C}} = 384\text{g/L}$

La variation de la solubilité avec la température est mise à profit lors d'une expérience de recristallisation dont le but est de purifier et/ou d'obtenir de beaux cristaux. Mettons ce procédé en évidence.

2) Recristallisation : « la pluie d'or »

L'iodure de plomb, PbI_2 , est assez insoluble à froid ($s_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 0,69\text{g/L}$) et plus soluble à chaud ($s_{\text{eau}}^{100^\circ\text{C}} = 4,2\text{g/L}$). Il recristallise sous forme de paillettes jaune d'or.

Manip : Dans un tube à essai mélanger 0.5mL d'une solution de nitrate de plomb à 5% prélevée à la pipette graduée, et 0.5mL d'une solution d'iodure de potassium 5%. Il se forme PbI_2 , régit par l'équation de précipitation : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2\text{I}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{PbI}_{2(s)}$

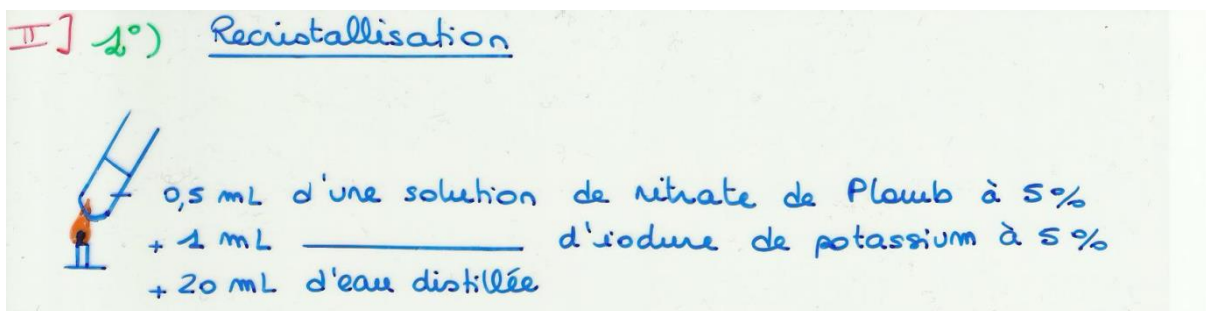
Ajouter environ 10mL d'eau distillée (suffisamment pour pouvoir redissoudre tout le PbI_2 formé).

On obtient alors un précipité jaune, plus proche d'une poudre que d'un composé bien cristallisé.

Chauffer le tube à essai au bec bunsen jusqu'à ébullition. Le solide doit se redissoudre totalement en donnant une solution incolore.

Refroidir la solution (progressivement pour obtenir de beaux cristaux, mais pas le temps ici) en plongeant le tube dans un bain d'eau froide. On observe alors la formation d'un précipité jaune se former.

(Pour montrer que le solide après recristallisation semble être purifié on peut filtrer le contenu du ballon et comparer l'aspect de la poudre avec celle des paillettes obtenues).



On remarque alors que la recristallisation effectuée permet d'obtenir de beaux cristaux en paillettes (gage de la pureté du produit recristallisé), alors que l'on est parti d'une poudre. Cette technique est très utilisée lors de la purification de composés solides que ce soit au labo de chimie ou en industrie, dans ce cas la recristallisation est bien réglementée.

En effet le produit solide est lavé avant d'être remis en solution afin d'éliminer les impuretés très solubles, puis après avoir été remis en solution à chaud dans du solvant propre, on filtre afin d'éliminer les impuretés insolubles ; enfin le refroidissement permettant la recristallisation se fait lentement pour éviter d'emprisonner des impuretés dans les cristaux.

III) Influence du pH sur la solubilité : (appliquée à l'extraction des composés de la Bauxite)

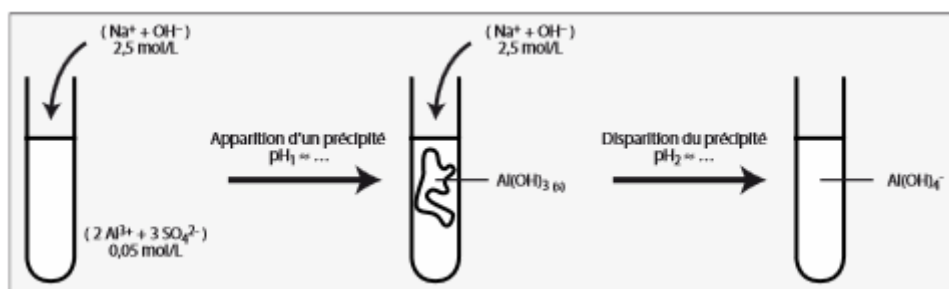
Le pH est un facteur important sur lequel on peut agir facilement, pour modifier (augmenter ou diminuer) les solubilités. Son mode d'action n'a rien de particulier : il intervient sur la solubilité si les ions H_3O^+ et OH^- participent directement à l'équilibre de dissolution, ou si ils déterminent la concentration d'espèces qui y participent par le jeu d'équilibres acidobasiques.

Cette influence peut être mise à profit, notamment par exemple pour l'extraction des composés de la bauxite. La bauxite est le minerai le plus utilisé pour produire l'alumine Al_2O_3 , dont l'électrolyse à l'état fondu permet d'obtenir le métal aluminium. Elle contient 40 à 60 % en masse d'alumine sous forme hydratée, hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou böhmite $\text{AlO}(\text{OH})$, mais aussi 10 à 20 % d'oxyde de fer (III) hydraté $\text{FeO}(\text{OH})$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de la silice. La première étape de la préparation de l'alumine est sa séparation des autres constituants de minerai. La méthode que nous allons mettre en place ici reflète très fidèlement ce qui se passe à bien plus grande échelle dans l'industrie.

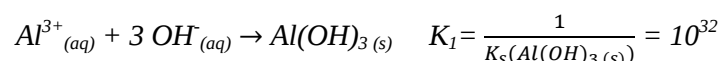
1) Réaction de précipitation

On va s'intéresser ici à des **réactions de précipitation**. On entend par là des réactions qui conduisent à un composé insoluble (très peu soluble), qui précipite, à la suite du mélange des solutions de deux réactifs solubles, apportant chacun l'un des deux ions du composé insoluble. Finalement c'est l'inverse d'une réaction de dissolution.

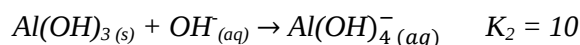
(a) Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$



Manip : Dans un tube à essais contenant 2mL de sulfate d'aluminium à 0,05 mol/L on ajoute quelques gouttes de soude à 2,5 mol/L. On observe l'apparition d'un précipité blanc, et un pH approximatif d'apparition du précipité égale à



On continue l'addition de soude goutte à goutte et on observe la redissolution progressive du précipité blanc. On continue jusqu'à disparition complète de ce dernier et on note la valeur du pH =



Le pH a bien une influence sur la solubilité du soluté dans le solvant.

Interprétation :

On peut retrouver les pH de début et fin de précipitation à l'aide des constantes d'équilibre et de l'écriture des quotients de réaction Q_r .

On utilise que à 25°C : $[\text{OH}^{-}] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^{-}]$

- Au moment exact de l'apparition du premier grain de précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, tout l'aluminium est encore en solution sous forme Al^{3+} . Si on néglige la variation de volume due aux ajouts de soude on a :

$$K_1 = \frac{1}{K_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)})} = \frac{1}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \left(\frac{1}{[\text{Al}^{3+}]Q_{r1}} \right)^{1/3}$$

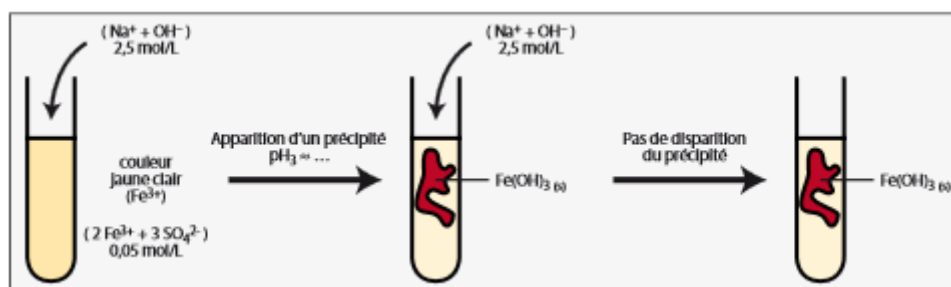
A.N : $[\text{OH}^{-}] = \left(\frac{1}{0,05 \cdot 10^{32}} \right)^{1/3} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \rightarrow \boxed{\text{pH}_1 \approx 4}$ (en accord avec le pH exp.)

- Au moment exact de la disparition du dernier grain de précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, tout l'aluminium est en solution sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$. Toujours en négligeant la variation de volume due aux ajouts de soude :

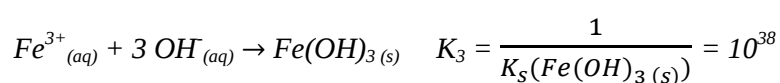
$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^{-}]}{[\text{OH}^{-}]} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^{-}]}{K_2}$$

A.N : $[\text{OH}^{-}] = \frac{0,05}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \boxed{\text{pH}_2 \approx 12}$ (en accord avec le pH exp.)

(b) Précipitation de l'hydroxyde de fer (III) :



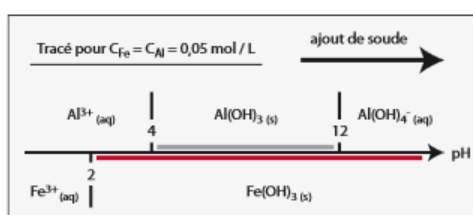
Manip : Dans un tube à essais contenant 2 mL de sulfate de fer(III) à 0,05 mol/L, on ajoute quelques gouttes de soude à 2,5 mol/L. On observe l'apparition d'un précipité rouille. On note alors un pH d'apparition de ce précipité égale à



Contrairement au cas de l'aluminium, on a beau rajouter de la soude, le précipité ne se redissout pas à pH élevé.

Un calcul identique au précédent donne un pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) égale à $\text{pH}_3 \approx 3$.

On peut donc tracer un diagramme de prédominance en fonction du pH de la solution :



On rappelle que notre but premier est de se servir de l'influence du pH sur la solubilité pour pouvoir extraire les composés de la bauxite.

2) Séparation des composés de la bauxite :

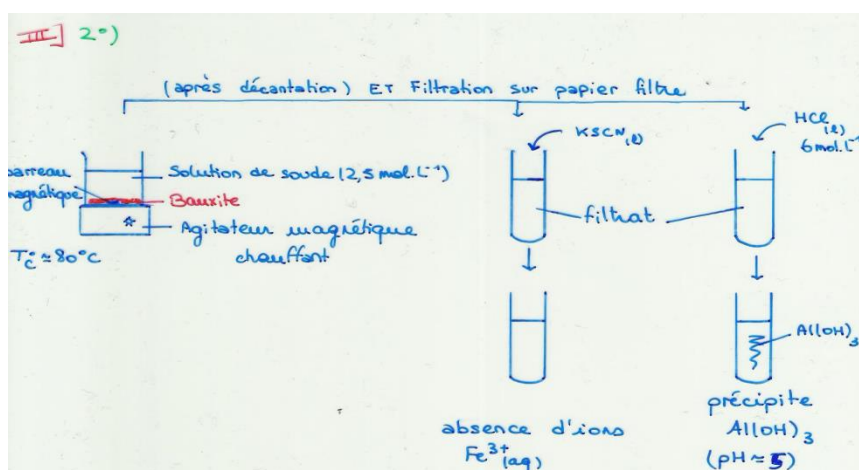
La technique est basée sur la précipitation sélective des éléments fer et aluminium. Le principe de la précipitation sélective repose sur le fait que l'on peut faire précipiter un ion particulier d'un mélange en jouant sur les conditions opératoires, à savoir le pH dans notre cas. Des filtrations réalisées aux moments opportuns permettront une séparation physique de ces éléments.

Manip : On a reconstitué de la bauxite en préparation dont la composition est très proche de la bauxite (75% Al_2O_3 et 25% Fe_2O_3) (cf protocole BUP 790, inutile de sécher la bauxite reconstituée, une fois filtrée elle apparaît sous forme de boue, la placer directement dans un bécher). On commence par placer la bauxite reconstituée dans un bécher, dans lequel on ajoute 15 mL de solution de soude à 2,5 mol/L. On se place ainsi à pH très élevé >12 , domaine où le fer précipite et pas l'aluminium. On agite, tout en chauffant pendant 5 minutes, puis on laisse décanter la solution. On procède alors à une filtration sur Büchner (en plaquant le papier filtre via la solution de soude servant de solvant) ou sur papier filtre.

La couleur rouille du solide non dissous indique bien qu'on récupère le précipité d'hydroxyde de fer (III) tandis que la couleur limpide du filtrat (placé dans deux tubes à essais) indique que celui-ci ne contient a priori pas d'ions Fe^{3+} et donc que l'intégralité du fer a été récupérée sous forme de précipité solide.

Pour s'en assurer, on place un peu de filtrat dans un tube à essais et on ajoute quelques gouttes de solution test de thiocyanate de potassium (KSCN). On n'observe pas la couleur rouge sang caractéristique de la présence d'ions Fe^{3+} en solution.

A l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol/L, on ramène le pH du filtrat placé dans le second tube à essais aux alentours de 6 de sorte à précipiter l'aluminium sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s).



Pour extraire l'alumine, on réaliserait à nouveau une filtration sur Büchner et on récupérerait le solide blanc, qui contient a priori tout l'aluminium. On pourrait pour finir déshydrater l'hydroxyde d'aluminium afin d'obtenir de l'alumine (étape de calcination) puis par électrolyse transformer l'alumine en aluminium.

On a mis en évidence que le pH avait une influence sur la solubilité d'une espèce. Ainsi la précipitation sélective peut servir entre autres à se débarrasser d'ions indésirables, et à garder les ions souhaitables (dans le traitement des eaux, par exemple, ou dans l'analyse d'échantillons.).

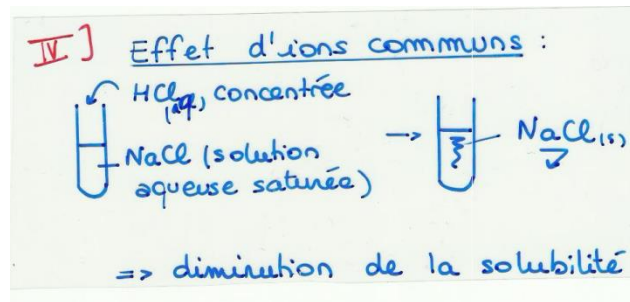
IV) Limite de solubilité et effet d'ion commun

Nous avons vu précédemment que lorsque la solubilité est atteinte, un excès du soluté pur ne se dissout plus : la solution est saturée.

Prenons le cas déjà vu précédemment de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans l'eau. Lorsque la solution est saturée en chlorure de sodium nous avons l'équilibre suivant : $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$.

Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée ?

Manip: Dans un tube à essai ajouter la solution saturée de $\text{NaCl}_{(s)}$ préparée précédemment. Si maintenant on ajoute quelques gouttes de solution d'acide chlorhydrique concentrée. On observe la formation d'un précipité blanc de $\text{NaCl}_{(s)}$. (remarque: boucher immédiatement le tube à essai une fois l'acide chlorhydrique ajoutée, les vapeurs qui s'en dégagent étant toxiques)



Ainsi par ajout d'une solution d'HCl concentrée ou plutôt par addition d'un excès d'ions commun Cl^- , nous avons réussi à faire précipiter $\text{NaCl}_{(s)}$. Ainsi la présence d'ion commun provenant d'une autre espèce permet de diminuer la solubilité d'une espèce.

Cependant cet effet n'est visible que pour des réactions se faisant dans des milieux où les concentrations des ions sont relativement élevées (on rappelle que dans le cas de la solution saturée de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans l'eau à 25°C , on a $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = s = 360\text{g/L}$ soit $6,1\text{mol/L}$). Dans le cas de plus faibles solubilités, l'effet n'est pas visible mais peut être quantifié. En effet prenons l'exemple d'une solution saturée en CaSO_4 dans l'eau dont nous avons mesuré un $K_s = 5.10^{-5}$

Nous avons à l'équilibre : $\text{CaSO}_4(s) = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

Si s est sa solubilité dans l'eau, les concentrations ioniques dans une solution saturée sont telles que $[\text{Ca}^{2+}_{(aq)}] = [\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}] = s$

D'après la loi d'action de masse et comme on est dans un cas où les concentrations sont faibles nous pouvons écrire : $K_s = s^2 \rightarrow s = 7.3.10^{-5} \text{ mol/L}$

Que se passe-t-il si on met en excès les ions SO_4^{2-} ?

L'addition d'un excès d'ions SO_4^{2-} apportée par une solution de Na_2SO_4 à $0,1\text{mol/L}$ va avoir tendance à diminuer la solubilité de CaSO_4 cela n'étant pas visible du fait que les concentrations sont trop faibles, mettons le en évidence par le calcul.

En effet une fois l'ajout de Na_2SO_4 , la concentration effective totale en ions SO_4^{2-} comprend à la fois les ions qui proviennent de Na_2SO_4 et ceux de CaSO_4 . En appelant s' la solubilité de CaSO_4 dans cette solution, on a $[\text{SO}_4^{2-}] = s' + 0,1$ et $[\text{Ca}^{2+}] = s'$

Par suite : $K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s' \cdot (s' + 0,1) \approx 0,1 \cdot s'$ (en négligeant s' devant $0,1\text{mol/L}$, ce qu'on vérifiera par la suite)

On obtient $s' = K_s = 5.10^{-5}$ (mesuré précédemment)

Finalement $s' < s$ (et $s' \ll 0,1\text{mol/L}$). L'effet d'ion commun diminue la solubilité. Ce phénomène peut être utilisé pour améliorer dans un procédé, la précipitation d'un composé.

Conclusion

L'effet d'ion commun influe sur la solubilité tout comme le fait la polarité du solvant, la structure du soluté, la température, le pH, mais également la pression en effet c'est que ce nous observons lorsqu'on ouvre une canette de coca. En effet le coca contient du CO_2 dissout sous pression, à l'ouverture la pression retombe à la valeur de la pression atmosphérique, une partie du gaz se dégage, sous la forme de bulles : lorsque la pression diminue, la solubilité du gaz diminue, il tend alors à s'échapper de la solution.

Enfin un autre facteur peut également jouer sur la solubilité, revenons à l'expérience en tube à essais avec I_2 , dans l'eau le diiode est très peu soluble. Si maintenant on ajoute quelques gouttes d'iodure de potassium, on observe que la dissolution du diiode dans l'eau augmente fortement du fait de la présence des ions iodures I^- qui vont former avec I_2 un complexe chargé beaucoup plus soluble dans l'eau que le diiode moléculaire. Nous reviendrons sur cela lorsque nous aborderons les complexes dans une future leçon.

Epreuve « Agir en fonctionnaire de l'état, de façon éthique et responsable »

Plan :

Définition rapide des termes importants « fonctionnaire de l'état », « éthique » et « responsable » dans le cadre du métier de l'enseignement.

I] La sécurité en laboratoire de chimie : appliqué au cas d'un TP sur l'extraction des composés de la Bauxite

II] L'élaboration d'un poster par groupe sur la sujet du TP

III] Interdisciplinarité et partenariat avec un lycée étranger (en Angleterre)

(N'ayant pas eu le temps de rédiger cette épreuve en version numérique, seulement le plan figure ici. Après avoir pris en compte les remarques et corrections amenées par P. Moulin, je rédigerai un plan plus détaillé pour ceux que ça intéresse)