
LC29 : Solubilité

Louis Usala et Julie Limonet
16/11/21

Elément imposé : "Illustrer à l'aide d'une réaction de précipitation un procédé de retraitement, de recyclage ou de séparation en solution aqueuse."

Bibliographie

- 📖 Programme de MPSI
- 📖 *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*, Fosset, Baudin, Lahitète, Dunod j'intègre
- 📖 *La Chimie expérimentale - Chimie générale*, J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq, Dunod
- 📖 BUP 790 p.37

Prérequis

Leçon de MPSI

- 📖 Constante d'équilibre
- 📖 Equilibres acidobasiques et titrages
- 📖 Diagramme de prédominance

Expérience

- * Séparation des hydroxydes d'aluminium et de fer par précipitation en milieu basique et filtrage
- * Titrage par précipitation et suivi pH-métrique des ions aluminium par la soude.

Extraits de programme

4.4. Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie, dans le domaine du vivant et dans les procédés industriels. Un nombre considérable de développements technologiques et d'analyses environnementales (traitement des eaux, méthodes d'analyse, extraction d'ions métalliques des minerais, générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, etc) repose sur des transformations acido-basiques, de solubilisation-précipitation et d'oxydo-réduction en solution aqueuse dont la maîtrise est importante pour prévoir, interpréter et optimiser les phénomènes mis en jeu.

L'objectif de cette partie est donc de présenter différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH, et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental permettront de contextualiser ces enseignements. Les dosages par titrage sont étudiés exclusivement en travaux pratiques. L'analyse des conditions choisies ou la réflexion conduisant à une proposition de protocole expérimental pour atteindre un objectif donné constituent des mises en situation des enseignements évoqués précédemment. Ces séances de travail expérimental constituent une nouvelle occasion d'aborder qualité et précision de la mesure.

Les différentes transformations en solution aqueuse abordées dans la partie 4.4.1. « Réactions acide-base et de précipitation » constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiants étant amenés à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour parvenir à la décrire rigoureusement et quantitativement, en l'occurrence dans le cas des solutions aqueuses par une seule réaction. Il est cependant important de noter qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4.1. Réactions acide-base et de précipitation	
Réactions acido-basiques - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance, de distribution ; - 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	Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH...) et des observations expérimentales.

36

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>
 Physique-chimie MPSI

(a)

hydrogénocarbonate, l'ammoniac. Réactions de dissolution ou de précipitation - constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité.	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. 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. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. Illustre un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.
---	--

(b)

FIGURE 1 – Extrait du programme de MPSI. <https://prepas.org/index.php?rubrique=53>

Table des matières

1	Notions de solubilité	4
1.1	Equilibre de solubilité	4
1.2	Rupture d'équilibre	4
2	Expérience : séparation de l'aluminium et du fer	6
2.1	Principe de la séparation	6
2.2	Manipulation	6
3	Titration par précipitation	7
3.1	Théorie du titrage par précipitation	7
3.2	Manipulation	8
3.3	Détermination du K_s	8

Présentation de la leçon

Objectifs pédagogiques :

- Introduire la notion d'équilibre hétérogène,
- Aborder les notions de solubilité et de diagramme d'existence et leur utilisation,
- Illustrer un procédé de séparation,
- Découvrir une nouvelle méthode de caractérisation : le titrage par précipitation.

Leçon abordée en deuxième partie d'année, afin d'avoir déjà vu les équilibres homogènes (réactions acide-base) en cours comme en TP. Les outils utilisés dans cette leçon (produit de solubilité, pK_s , diagramme d'existence) seront compris par analogie avec les outils déjà vus (constante d'équilibre, pK_A , diagramme d'existence). Cette leçon permet d'ajouter une méthode de titrage au répertoire des élèves et de les préparer à l'oxydoréduction, leçon nécessitant les diagrammes d'existence pour introduire les diagrammes potentiel-pH.

Introduction

La leçon d'aujourd'hui concerne la solubilité. C'est un phénomène que l'on observe au quotidien. Quand on met du sel dans l'eau des pâtes, il passe de l'état solide à l'état de soluté en phase aqueuse. Mais si on en ajoute suffisamment, comme dans la mer morte, on atteint une concentration maximale dans la solution et une partie du sel reste sous forme solide. On dit que la solution est saturée. Quand une espèce existe ainsi dans deux phases différentes, on parle d'équilibre hétérogène. C'est le cas aussi dans une bouteille de coca où le dioxyde de carbone est réparti entre la phase gazeuse et la phase aqueuse. Ces concepts sont aussi utilisés dans l'industrie. Le fer et l'aluminium, avec lesquels beaucoup d'entre vous travailleront en tant qu'ingénieur.es, sont

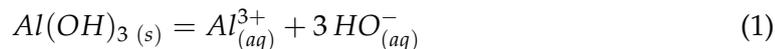
souvent extraits d'une roche, la bauxite, et leur séparation utilise des notions de solubilité. (Notons que la bauxite tire son nom du village des Baux de Provence où elle est extraite. Sa couleur rouge est due à l'oxyde de fer qu'elle contient.) Au cours de cette leçon, notre objectif sera de réaliser cette séparation du fer et de l'aluminium. Mais pour mieux comprendre ce protocole, nous devons d'abord poser certains outils de chimie générale.

1 Notions de solubilité

1.1 Equilibre de solubilité

Equation de solubilisation

On s'intéresse à une réaction de solubilisation.



Si on la réalise dans le sens inverse, on parle de réaction de précipitation. C'est une réaction qui, a priori, est équilibrée. Notons que cet équilibre chimique fait intervenir des espèces de plusieurs phases distinctes. On l'appelle équilibre hétérogène. Comme à tout équilibre chimique, on associe à cette réaction une constante d'équilibre.

Produit de solubilité

C'est la constante d'équilibre de la réaction de solubilisation. Dans l'exemple précédent, il s'écrit

$$K_S = Q_{r,eq} = \frac{[Al^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3}{C^{\circ 4}} \quad (2)$$

dans le sens de la solubilisation. De même que pour la constante d'équilibre, on lui associe un potentiel

$$pK_S = -\log K_S \quad ; \quad K_S = 10^{-pK_S}, \quad (3)$$

ce qui permet de travailler avec des grandeurs raisonnables et de comparer facilement les constantes d'équilibre.

Les réactions de solubilisation ressemblent aux réactions acido-basiques, mais il y a une différence majeure entre les deux : les réactions de solubilisation ne sont pas toujours équilibrées.

1.2 Rupture d'équilibre

Condition d'existence du solide

Si les concentrations en ions sont trop basses, le quotient réactionnel de la réaction de solubilisation $Q_r = \frac{[Al^{3+}][HO^-]^3}{C^{\circ 4}}$ est inférieur à la constante d'équilibre K_S . Il va donc tendre à augmenter et les concentrations en ions vont augmenter. Le solide va



FIGURE 2 – Diagramme d'existence de l'aluminium en fonction de la concentration en hydroxyde. Le tracé est réalisé pour une concentration totale en espèce aluminium de 0.1M et la dépendance en $[HO^-]$ est reliée au pH par le K_e .

ainsi être solubilisé, éventuellement jusqu'à disparaître entièrement. On n'a alors plus d'équilibre. Si au contraire il y a assez de solide, la solution se sature en ions et il reste du solide pour faire l'équilibre. Pour quantifier ça, on définit la **solubilité s** comme *la quantité de matière de solide à insérer dans un litre de solution pour atteindre exactement la saturation*. **Attention, c'est une quantité de matière mais elle s'exprime en mol par litres**. On relie la solubilité à la constante d'équilibre en remarquant qu'à l'équilibre, les concentrations des ions sont reliées entre elles :

$$[Al^{3+}]_{eq} = s \quad ; \quad [HO^-]_{eq} = 3s \quad (4)$$

(Ne pas hésiter à faire un tableau d'avancement.)

$$K_S = \frac{s(3s)^3}{C^\circ 4} \quad ; \quad s = \frac{1}{3^{3/4}} K_S^{1/4} C^\circ. \quad (5)$$

Le pK_S contient toute l'information sur la solubilité d'une espèce en fonction de sa quantité, tout comme on avait vu que le pK_A contient toute l'information sur la répartition d'une espèce entre sa forme acide et sa forme basique en fonction du pH . On avait alors utilisé un outil graphique très pratique : le diagramme de prédominance. Ici, on peut faire de même et définir un diagramme d'existence. Par exemple, pour l'aluminium, on peut voir les espèces qui existent dans un milieu en fonction de la concentration en hydroxyde. Le diagramme prend alors cette forme : c.f. figure 2. Les zones des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ sont des zones de prédominance car ces espèces existent aussi dans les autres zones en étant minoritaires. La zone du solide $Al(OH)_3$ est une zone d'existence car ce solide n'existe pas ailleurs. Sur ce diagramme, on peut relier les délimitations des domaines aux constantes de solubilité. Par exemple, pour la première,

$$K_S = \frac{[Al^{3+}]_{trace} [HO^-]_{fr}^3}{C^\circ 4} = 0.1 \frac{[HO^-]_{fr}^3}{C^\circ 3} \quad (6)$$

$$pH_{fr} = 14 + \log \frac{[HO^-]_{fr}}{C^\circ} = 14 + \log \left[\left(\frac{K_S}{0.1} \right)^{1/3} \right] = 3.3. \quad (7)$$

(Si temps restant, introduction de l'effet d'ion commun et de la loi de modération.)

2 Expérience : séparation de l'aluminium et du fer

2.1 Principe de la séparation

La bauxite contient en grande partie des oxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ et de fer et $Fe(OH)_3$. L'aluminium et le fer sont utiles dans l'industrie pour diverses applications métallurgiques. On cherche donc à les obtenir purs. Regardons les diagrammes d'existence de l'aluminium et du fer en fonction du pH (figure 3) :

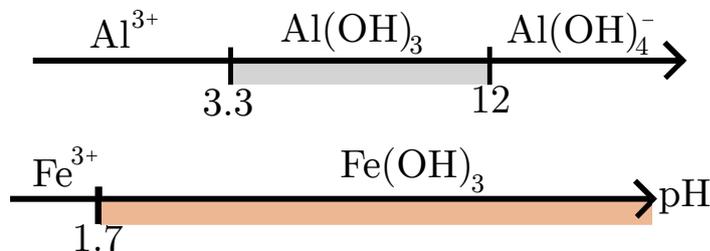


FIGURE 3 – Diagrammes d'existence de l'aluminium (a) et du fer (b) en fonction du pH . Les deux diagrammes sont tracés avec des concentrations en ions métalliques de 0.1M.

On observe que les deux espèces sont sous forme ionique à pH faible, puis sous forme d'un hydroxyde solide. Cependant, l'aluminium se solubilise de nouveau en milieu basique. Cette zone est intéressante car elle nous permet d'avoir le fer dans le solide et l'aluminium dans la phase aqueuse. On peut les séparer en filtrant la solution. Puis on peut revenir en milieu neutre pour faire précipiter l'hydroxyde d'aluminium. (Faire un schéma *propre* de la succession d'étapes avec le contenu progressif du bécher.)

2.2 Manipulation

Verser 10mL d'une solution de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$ à 0.5M et de sulfate de fer (III) $Fe_2(SO_4)_3$ à 0.1M dans un bécher de 150mL. Agiter et ajouter de l'eau distillée de sorte que les électrodes de pH-métrie soient immergées. Ajouter de la soude à 1M jusqu'à atteindre $pH = 13$. Observer l'apparition d'un précipité couleur rouille. Filtrer sur célite. Observer la récupération du précipité sur la célite et l'obtention d'une solution limpide incolore. Ajouter de l'acide sulfurique à 2M jusqu'à revenir à pH neutre. Observer l'apparition d'un précipité blanc. Ajouter éventuellement du thiosulfate de sodium et observer que la couleur ne change pas, ce qui assure l'absence de fer dans le milieu. (Pour une expérience plus visuelle, il est possible de concentrer un peu plus les ions, notamment les ions aluminium dont le précipité blanc est moins visible que celui de fer. Commencer la réaction à pH neutre pour avoir un précipité visible dès le départ (la bauxite contient des oxydes de fer et d'aluminium). Utiliser de la soude à 5M pour gagner du temps. Filtrer avec un entonnoir large.)

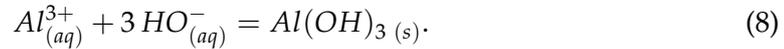
La précipitation a montré son efficacité dans la séparation de deux espèces, et l'objectif de séparer les deux métaux est atteint. Maintenant, il serait intéressant de savoir quelle

quantité d'aluminium on a extrait. Profitons-en puisque l'aluminium précipite, pour découvrir une nouvelle méthode de titrage : le titrage par précipitation.

3 Titrage par précipitation

3.1 Théorie du titrage par précipitation

La réaction étudiée pour ce titrage est la réaction de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium



Ce titrage est réalisé par un suivi pH-métrique. On se place en milieu acide pour bien observer le début du titrage et on titre 10mL de la solution mère par de la soude à 0.2M. On sait que les ions aluminium sont en concentration proche de 0.1M et que le pH est de 1.3 ce qui nous permet de tracer la courbe de titrage attendue avec dozzaqueux (figure 4).

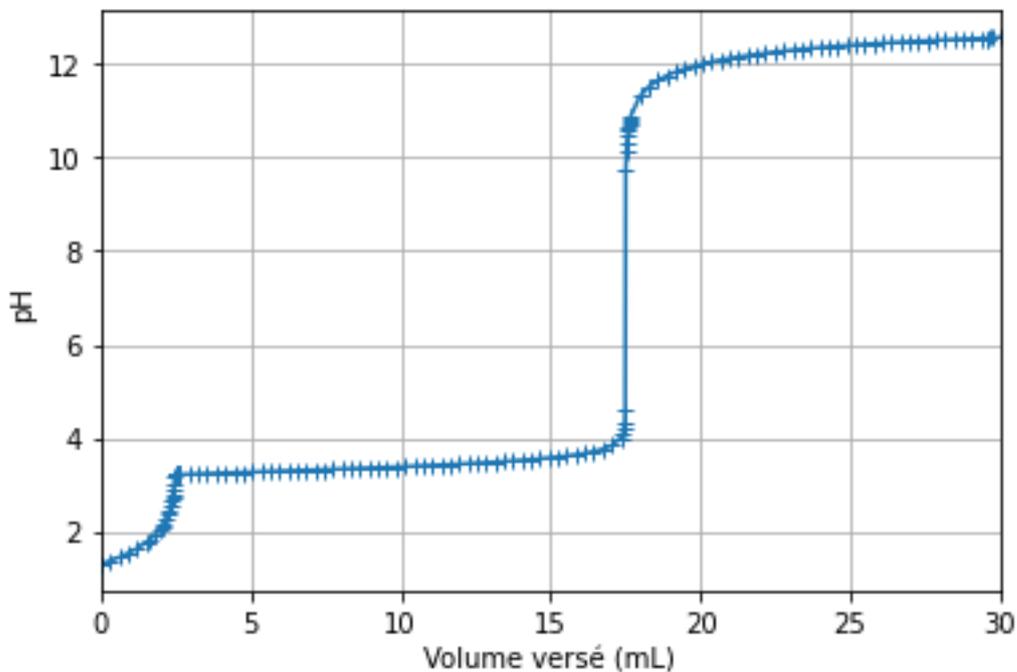


FIGURE 4 – Courbe théorique de titrage des ions aluminium et hydronium par la soude.

On observe différentes phases sur cette courbe.

- Entre 0 et 2.5mL, la soude titre l'acide et on observe le début d'un saut de pH .
- A 2.5mL, les ions hydroxyde sont assez concentrés pour réagir avec les ions aluminium et précipiter. A partir de là, tout ajout d'hydroxyde est transformé en

précipité et la concentration en HO^- ne varie presque pas, d'où un palier de pH . On appelle "point anguleux" le premier point de ce palier, étant donné sa forme.

- Quand presque tous les ions aluminium sont consommés, l'hydroxyde augmente fortement, d'où un saut de pH en fin de titrage.
- On pourrait observer un second point anguleux dans l'autre sens quand le précipité se solubilise de nouveau, mais la réaction n'est pas assez favorisée.

3.2 Manipulation

Prélever 10mL d'une solution de nitrate d'aluminium à 0.1M. Y ajouter 5mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.025M et 35mL d'eau distillée (on contrôle le volume pour déterminer le K_S et on cherche à tremper les électrodes). Titrer par la soude à 0.2M en multipliant les points autour de 2.5mL et 17.5mL. Aller jusqu'à 25mL. (Attention, l'équilibre est long à atteindre après chaque ajout. En attendant que le pH-mètre se stabilise, faire la sous-partie suivante.)

3.3 Détermination du K_S

Cette détermination se fait grâce au point anguleux. Ce point correspond à l'apparition du premier grain de précipité. On peut donc considérer que la quantité de matière en ions aluminium est encore la quantité de matière totale déterminée au saut de pH : $n(Al^{3+})_{P.A.} = n(Al^{3+})_0$, d'où, en tenant compte des effets de dilution :

$$[Al^{3+}]_{P.A.} = \frac{V_0}{V_0 + V_{eau} + V_{P.A.}} [Al^{3+}]_0. \quad (9)$$

De plus, on connaît la concentration en ions hydroxyde grâce au pH :

$$[HO^-]_{P.A.} = 10^{-14+pH}. \quad (10)$$

On détermine ainsi la constante de solubilité.

$$K_S = \frac{[Al^{3+}]_{P.A.} [HO^-]_{P.A.}^3}{C^{\circ 4}} ; \quad pK_S = -\log K_S \quad (11)$$

Conclusion

Les réactions de solubilité nous ont permis de comprendre un procédé industriel et de le réaliser. Nous avons séparé l'aluminium et le fer présents dans la bauxite, nous avons déterminé la quantité d'aluminium extraite et nous avons déterminé la constante d'équilibre associée à sa solubilisation. Cette leçon nous a permis d'apprendre une nouvelle méthode de titrage ainsi que de nouveaux outils. Nous avons notamment vu le diagramme d'existence qui sera utilisé en tant que diagramme potentiel- pH dans la prochaine leçon sur les réactions d'oxydoréduction.

Questions

Introduction pédagogique, prérequis, en terminale ou au lycée est-ce qu'ils voient des notions d'équilibres et qu'est-ce qu'il leur manquerait. Complexes avant ou après? Formalisme du quotient réactionnel. Complexes ont besoin d'une leçon à part qui se voit en fin de première année voire deuxième. Partie calculatoire assez limitée au lycée.

Quelles sont les difficultés que les élèves rencontrent souvent face à cette leçon?

Retour sur l'introduction : quels sont les facteurs qui font varier la solubilité des espèces dans l'eau ?

Comment expliquer qu'un gaz est moins soluble avec la température (avec les mains) ?

Réaction d'ébullition de l'eau, qui passe de la phase liquide à gazeuse. Ou avec agitation thermique, on favorise la libération, la nucléation.

Sous quelle forme est présent l'aluminium dans la bauxite? Oxyde et autres formes ou on a retiré une ou des molécules d'eau : Alumine Al_2O_3 . + forme dimérisée.

Pourquoi filtrer sur célite ?

Tu ferais cette manip devant les étudiants ou tu la ferais faire par les étudiants? Pas de soude et d'acide aussi concentrés qu'ici (5M). On peut pas faire manipuler célite car très pulvérulente.

Qu'est-ce que tu pourrais évaluer? Suivi pH -métrique. Eventuellement préparation célite en amont ou avec eux. Lavage, filtration, titrage.

Point de vue pédagogique : on voit tout avec dozzaqueux du coup on perd l'intérêt pour la manip. Plus d'effet de surprise. Peut être montrer après? Permet de voir différences entre expérimental et théorie et donc de discuter dessus. Peut être perturbant de ne pas savoir à quoi faire attention. Séance de cours dans laquelle courbe théorique et ils verront le reste en TP. Plus cohérent si deux séances.

Comment justifier qu'on peut prendre la valeur du point anguleux alors qu'on n'a pas de P.A.? En réalité pas réactions totalement séparées mais on a bien un plateau de pH , et on peut estimer le point anguleux.

En tant qu'élève on a envie de dire que ça ressemble au titrage d'un diacide Pas du tout symétrique au niveau du saut de pH .

C'est quoi l'étape pour avoir aluminium une fois qu'on a l'hydroxyde? Oxydoréduction. Electrolyse. Fleuron de l'industrie française. Baux de Provence.

Recyclage? Retraitement des eaux usées. Peut être une manipulation à faire avec le laiton, recyclage de pièces de monnaie. (Se renseigner sur la légalité de la destruction de quelques centimes dans un TP de chimie en fonction de la provenance de ladite monnaie.)

Que faire si un élève ne croit pas le cours (pour des raisons religieuses)? Recadrer le propos. Pas dogme concurrent de sa religion. Idée c'est de modéliser le monde. On vérifie expérimentalement que ça marche. Il utilise tous les jours des objets mis au points grâce à science. Religions cherche à comprendre *pourquoi* alors que Science décrit *comment*.

Commentaires

- Attention tu parles de "point d'équivalence" au lieu du "point anguleux".
- Manque une phrase pour dire que l'aluminium sous forme d'alumine dans la Bauxite.
- degrés d'oxydation vu qu'après oxydoréduction.
- En général pas de célite sur Büchner, plutôt sur fritté
- "Objectif" à remplacer par "principe de la manip". Idem, "Attentes" est un titre bancal.
- Il faut dire qu'on ne voit pas le point anguleux aussi net, mais on sait que ce n'est pas un diacide car le saut n'est pas symétrique. Ne pas cacher ce détail évident.
- **Au-dessus de 10^{-3}M , 10^{-4}M il faut les lunettes!** On peut ne pas mettre des gants pour le titrage sur la zone choisie si on le justifie bien, mais il faut impérativement mettre des lunettes!
- Intro pédagogique bien.
- Tu parles bien, tu te reprends si tu fais des erreurs, très bien.
- Au niveau du tableau, schémas brouillons (moches) mais l'important c'est l'intention.
- L'activité n'est pas égale à la concentration, c'est la concentration sur C° .