

LC Solubilité

Alexandre Pricoupenko

Niveau : Term SPCL (cf STL ou spé STL c'est pas tres clair)

Références :

Elément imposé : Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau.

Prérequis :

Solides ioniques

Réaction non totale

Table des matières

1	Notion de solubilité	3
1.1	Définition de la solubilité	3
1.2	Réaction de dissolution d'un solide ionique	3
1.3	Condition de saturation	5
2	Application : Gestion de déchets chimiques	5
2.1	Séparation d'ions métalliques par précipitation sélective d'hydroxydes	5
2.1.1	Approche théorique	5
2.1.2	Approche expérimentale	6

Notions et contenus	Capacités exigibles
Solubilité	
<p>Quotient de réaction (Qr). Constante d'équilibre de solubilité (Ks). Sens d'évolution spontanée d'un système. Solubilité et solution saturée. Précipitation sélective des hydroxydes en fonction du pH. Influence de la température sur la constante d'équilibre.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Définir et exprimer le quotient de réaction. - Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction de dissolution d'un solide ionique ou moléculaire. - Prévoir l'apparition d'un précipité ou sa dissolution totale par comparaison de Qr et Ks. - Déterminer la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau pure à partir de Ks (sans tenir compte des propriétés acide-base des ions). - Déterminer la composition d'une solution saturée. - Déterminer une gamme de pH de précipitation sélective pour un mélange d'hydroxydes. - Prévoir l'influence de la température sur la solubilité d'une espèce chimique en exploitant des données. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau. - Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.

FIGURE 1 – BO Terminale STL cf arrêté du 19-7-2019 tjrs en vigueur à priori

Introduction

Cours qui s'inscrit dans le début du cycle sur la Chimie et le développement durable et où l'on commence par étudier la composition des systèmes chimiques, et plus particulièrement la solubilité.

Mais à quoi cela fait référence ? Phénomène qu'on peut observer très facilement :

Expérience classique (oral) : Si on ajoute du sel par petites quantité (NaCl) dans un verre d'eau¹ (et qu'on agite avant d'en rajouter), la solution est au début homogène (= le sel se dissout dans l'eau). Mais si on continue d'en rajouter, il existe une qté de matière critique de sel n_c pour laquelle le sel qu'on rajoute ne se dissout plus (= il reste sous forme solide).

Au tableau : Schéma de 2 béchers (avec agitateur) : Pour $n < n_c$, le sel se dissout dans l'eau = solution homogène (1 seule phase) / Pour $n > n_c$, le sel ne se dissout plus = solution saturée (bien dessiner précipité) (2 phases = équilibre hétérogène).

Objectif de la leçon (oral) (cf Plan Tableau) :

- I. Quantifier ce phénomène pour les solides ioniques dans l'eau
- II. Illustrer ce phénomène dans la gestion de certains déchets chimiques via la mise en place d'un protocole pour permettre le recyclage de certaines solution chimiques.

Dans ce cours on se limitera au cas de l'eau solvant (= on parlera alors de solution aqueuse) et à des soluté de type solides ioniques (ex : $NaCl$, $AgCl$, $AgNO_3$...).

Rq (oral) : Même phénomène avec CO_2 dans bouteille d'eau gazeuse, ou avec le vin (eau + éthanol).

ATTENTION ICI IL FAUT INTRODUIRE LE QUOTIENT DE REACTION ET LA CONSTANTE D EQUILIBRE DANS LA LECON ET PAS DANS LES PREREQUIS !!

1 Notion de solubilité

1.1 Définition de la solubilité

La solubilité notée s , est la grandeur qui caractérise l'aptitude d'un soluté à se dissoudre dans un solvant : c'est la quantité de matière maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. Attention elle s'exprime en mol/L. ($s = n_{max}/1L$)

La solubilité d'une espèce chimique dépend du solvant et de la température. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, la solution est dite saturée.

Rq : La solubilité est définie parfois comme la masse maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. Elle est exprimée en g/L.

On a $s_m = m_{max}/1L = sM$ avec M la masse molaire du solide ionique.

OdG : Dans l'eau solvant à $T = 20^\circ C$, $s_m(NaCl) = 358,5g/L$
 $s_m(AgCl) = 1,4 \cdot 10^{-3}g/L$

1.2 Réaction de dissolution d'un solide ionique

On s'intéresse à la dissolution du chlorure d'argent $AgCl_s$ dans l'eau.



La réaction ci-haut est appelée réaction de dissolution, la réaction inverse est appelé réaction de précipitation (cf formation précipité solide $AgCl_{(s)}$).

1. le sel jouant donc le role de soluté et l'eau de solvant

Quotient réactionnel Q_r :

L'activité du solide étant égale à 1, on trouve :

$$Q_r = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{(c^0)^2} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}. \quad (2)$$

Dans le cas général,

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D \quad Q_r \equiv \frac{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^\alpha \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^\beta}{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^\gamma \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^\delta} \quad (3)$$

Constante d'équilibre K_s :

Dans une solution aqueuse saturée, un solide ionique est en équilibre avec les ions qui le constituent et on peut écrire la constante d'équilibre K_s de la réaction (1) :

$$K_s = \frac{[Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq}}{(c^0)^2} = Q_{r,eq} \quad (4)$$

On peut aussi définir K dans le cas général comme $K \equiv Q_{r,eq}$

Ici K_s est appelé produit de solubilité (sans unité) et dépend uniquement de la température. Notons que, plus K_s est grand, plus le solide ionique est soluble.

En général, les réaction de dissolution étant endothermiques, K_s augmente quand la température T augmente. Ainsi, le solide ionique est donc plus soluble à chaud qu'à froid (ex : $NaCl$).

Rq 1 : Si la réaction de dissolution est exothermique (cas rare), le solide ionique est moins soluble à chaud qu'à froid (ex : $CaCO_3$).

Rq 2 : Attention, on ne peut pas écrire le K_s tant qu'on n'a pas une solution saturée (car on a pas d'équilibre entre le solide et ses ions).²

Dans les tables on trouve souvent $pK_s \equiv -\log K_s$ donc $K_s = 10^{-pK_s}$

Quelle est la relation entre s et K_s ?

On réalise un tableau d'avancement (EI, E int, E final) de $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

On trouve donc :

$$K_s = s^2/(c^0)^2 \quad s = (K_s)^{1/2} c^0 \quad (5)$$

Un autre cas moins simple avec le chlorure de calcium $CaCl_{2(s)}$:

$$CaCl_{2(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \quad (6)$$

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}][Cl^-]^2}{(c^0)^3} = \frac{s(2s)^2}{(c^0)^3} \quad s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} c^0 \quad (7)$$

2. C'est la principale différence avec les équations acido-basiques où l'équilibre peut toujours être atteint et on peut donc toujours écrire le K_a .

1.3 Condition de saturation

Avec la donnée de K_s , regardons comment on peut prévoir s'il va y avoir précipitation du solide ionique.

Pour cela, on suppose que le solide se dissout entièrement et on calcule le quotient de réaction Q_r que l'on compare à K_s .

Si $Q_r < K_s$: tout le solide se dissout, il n'y a pas précipitation. ³

Si $Q_r > K_s$: il y a précipitation, la solution est saturée.
Formellement, Q_r diminue jusqu'à atteindre K_s .

Si $Q_r = K_s$, on est à la limite de saturation, i.e. si on ajoute du solide celui ci ne se dissout plus.

2 Application : Gestion de déchets chimiques

Lorsqu'on évoque les effluents chargés de métaux, on pense généralement au traitement de surface. Mais bien d'autres secteurs en rejettent : certaines fabrications chimiques et parachimiques, l'industrie pétrolière, les industries minérales et métallurgiques, le traitement du cuir et même le secteur de l'énergie sont des émetteurs de métaux.

Heureusement, il est possible d'élaborer des protocoles pour recycler les métaux contenus dans les effluents issus de certains traitements.

On se place ici dans un cas simple : dans un bidon recyclage "métaux" de TP, des élèves ont versé une solution de chlorure de fer (III) et une solution de sulfate de cuivre (II).

But : Séparer les ions Fe^{3+} des ions Cu^{2+} et extraire le fer de la solution.

2.1 Séparation d'ions métalliques par précipitation sélective d'hydroxydes

2.1.1 Approche théorique

On admet que les ions métalliques dans la solution peuvent précipiter en présence d'ions hydroxydes HO^- , formant ainsi des hydroxydes métalliques (phase solide). Les réactions de dissolution associées s'écrivent :



On suppose des concentrations en ions Fe^{3+} et ions Cu^{2+} égales à $c_e = 3.10^{-2}$ mol/L

D'après I.2. on sait que $Fe(OH)_3$ apparaît à priori lorsque $[Fe^{3+}][HO^-]^3 > K_{s1}$, on peut donc calculer le pH théorique à partir duquel le solide se forme :

$$[Fe^{3+}][HO^-]^3 > K_s \iff [HO^-] > \left(\frac{K_s}{c_e}\right)^{1/3} \quad (10)$$

On rappelle que :

$$pH = -\log[H_3O^+] \iff [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad , \quad [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14} \quad , \quad [HO^-] = 10^{pH-14} \quad (11)$$

On trouve donc que $Fe(OH)_3$ apparaît lorsque

3. On peut donc parler de réaction totale (dans le sens de la dissolution) dans ce cas.

$$pH > pH_1 = 14 + \frac{1}{3} \log\left(\frac{K_{s1}}{c_e}\right) \simeq 1,6 \quad (12)$$

On fait exactement la même chose pour $Cu(OH)_2$ et on trouve que le solide précipite lorsque

$$pH > pH_2 = 14 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{K_{s2}}{c_e}\right) \simeq 5,1 \quad (13)$$

On obtient finalement un diagramme d'existence des différents solides en fonction du pH :

→ Dessiner diagramme d'existence au tableau (indiquer la valeur de pH_1 et pH_2)

Pour un $pH \simeq 4$, déterminons $[Fe^{3+}]$, on a :

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^3} = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^3} = \frac{K_{s1}}{10^{3(pH-14)}} \simeq 2 \cdot 10^{-9} mol/L \ll c_e \quad (14)$$

→ A $pH \simeq 4$, on peut donc considérer que tout les ions fer (III) ont précipité.

Transition : Le protocole pour séparer les ions fer (III) des ions cuivre (II) de concentration se déduit donc aisément de ce qu'on vient d'écrire.

2.1.2 Approche expérimentale

(Oral) Protocole : Partant d'une solution en ions fer (III) et ions cuivre (II) en milieu très acide $\simeq 1 < pH_1$, on augmente le pH de la solution en ne dépassant pas le pH de début de précipitation des ions cuivre (II) $pH < pH_2$. On choisit, vu le calcul précédent de se placer à $pH \simeq 4$. Ainsi on précipite la quasi-totalité des ions fer (III) sans précipiter les ions cuivre (II). On filtre alors la solution obtenue.

0. Dans trois tubes à essais on réalise le test de caractérisation des ions fer (III) (un avec juste de l'eau distillé, un avec du cuivre (II) en solution, un autre avec du fer (III) en solution) en ajoutant du thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-) ATTENTION DANGER CYANURE??

Dans le doute j'ai pas fait le test caractéristique, mais on est censé observer que l'ion SCN^- est un réactif caractéristique des ions fer (III) cf Coloration rouge.

1. Préparation de la solution aqueuse d'ions fer (III) et d'ions cuivre (II) de concentrations égales à $c_e = 3 \cdot 10^{-2} mol/L$.

2. On se place en milieu très acide $pH \simeq 1$ (grâce à de l'acide sulfurique concentré qu'on ajoute goutte à goutte pour limiter la variation de volume) pour que les ions fer (III) et cuivre (II) soient totalement sous forme ionique (cf non existence des deux hydroxydes métalliques à ce pH) et on augmente le pH de la solution avec une solution de soude concentré jusqu'à $pH \simeq 4$.

Pour mesurer le pH, on utilise un pH-mètre au lieu du papier pH trop grossier.

(Oral) Le pH mètre est constitué de deux électrodes : électrode de référence + électrode de verre, dont la différence de potentiel permet de donner la valeur du pH.

Etalonnage de l'appareil : Température, Solutions tampon ($pH_1 = 7$ et $pH_2 = 4$) (on va travailler en milieu acide sinon on aurait pris $pH_2 = 9$)

Avant/après chaque mesure : On rince la sonde à l'aide d'eau distillée.

Pour avoir une bonne mesure du pH, on ajoute un agitateur magnétique qui va permettre d'homogénéiser la solution.

On observe bien la précipitation des ions fer (III) à l'oeil nu.

3. On souhaite extraire le solide $Fe(OH)_3$ formé. On filtre donc notre solution avec un filtre Büchner (verser progressivement la solution).

Rq : Afin d'accentuer l'effet de la gravité, le Büchner est monté sur une fiole à vide reliée à une trompe à eau. Celle-ci crée une dépression dans la fiole, et aspire ainsi le liquide. Celui-ci coule dans la fiole et constitue ce qu'on appelle le filtrat.

4. On vérifie qu'il n'y a plus d'ions Fe (III) dans le filtrat obtenu (ou une infime quantité) avec le test de caractérisation par le thiocyanate de potassium.

Ccl : On a ainsi réussi à séparer les ions métalliques par précipitation sélective, et on a également par la même occasion extrait le fer qui était initialement dissous dans l'eau en milieu acide.

Conclusion

Après avoir défini la réaction de dissolution d'un solide ionique dans l'eau solvant, on a montré qu'on pouvait prévoir l'apparition ou non du solide. On a appliqué ces connaissances au recyclage de déchets chimiques en déterminant notamment une gamme de pH de précipitation sélective pour un mélange d'hydroxydes.

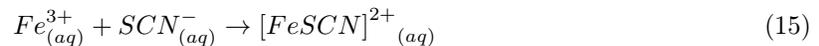
Ouverture : La notion de précipitation sélective est également utilisée dans l'hydrometallurgie du zinc, qui permet la fabrication de zinc métallique à partir du minerai (la blende ZnS) qui contient des impuretés.

On peut aussi dire qu'on parlera plus au prochain cours des facteurs d'influence sur la solubilité : effets d'ions communs, dépendance en température de la solubilité (et montrer la fameuse pluie d'or), mais bon tout ça c'est pas trop trop dans la continuité de ce qu'on vient de voir.

Remarques

- Avoir en tête que la donnée de la solubilité n'est plus la même si on a des effets d'ions communs ou des réactions acido-basiques qui font intervenir les ions du solide ionique dans la solution, au contraire du K_s qui reste le même.

- Réaction thiocyanate de potassium avec les ions Fe (III) :



- Autre technique d'extraction : Si on a synthétisé une espèce chimique sous la forme d'un solide dissous, abaisser la température du mélange permet de saturer la solution, et ainsi de faire cristalliser le solide à extraire. (cf pluie d'or!)

- Une solution est un mélange liquide homogène obtenu par dissolution dans un solvant d'une ou plusieurs espèces chimiques. Les espèces dissoutes, appelées solutés, peuvent être solides, liquides ou gazeuses.

Exemples : eau de mer = eau + NaCl, vin = eau + éthanol, boisson gazeuse = eau + dioxyde de carbone.

- Solide ionique (= constitué de cations et d'anions régulièrement disposés dans l'espace, et électriquement neutre)

- Solide moléculaire (= constitué de molécules, électriquement neutres, régulièrement disposés dans l'espace.)

- La dissolution d'un solide ionique (1ère spé phys.chimie ?) passe par 2 (3) étapes :

1. Dissociation = les interactions électrostatiques entre les ions du solide et les molécules affaiblissent les forces de Coulomb qui assurent la cohésion du solide.

2. Solvation = les molécules d'eau entourent chaque cation et chaque anion à présent séparés.

(3. Dispersion du soluté au sein du solvant.)

pH mètre : Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.