

# LP29 – SOLUBILITÉ

2 juin 2022

Nathan Berrit & Juliette Colombier

## MPSI

### Commentaires du jury

### Bibliographie

- ↗ *Quantum Optics*, M. Fox → Pour l'effet Doppler
- ↗ *Cours de J. Dalibard*, Dalibard → Atomes froids.
- ↗ *Thermodynamique statistique*, Diu → Pour la thermo
- ↗ *TD de thermo de Montrouge*, → Pour l'évaporation
- ↗ *Sujet agreg A 2006*, → Pour la liquéfaction et la désaimantation adiabatique

### Prérequis

- constante d'équilibre
- réaction acide/base

### Expériences

- ☞ Réaction endo
- ☞ Mesure du PC d'une bougie à l'éthanol

### Table des matières

<b>1 Réaction de solubilisation</b>	<b>3</b>
1.1 Constante d'équilibre . . . . .	3
1.2 Rupture d'équilibre, diagrammes d'existence . . . . .	3
1.3 Notion de solubilité . . . . .	4
<b>2 Séparation de l'aluminium et du fer</b>	<b>5</b>
<b>3 Dosage de l'aluminium récupéré</b>	<b>6</b>
3.1 Théorie . . . . .	6

## Introduction

Difficultés pour un élève :

- Comprendre la notion de rupture d'équilibre
- Comprendre l'allure d'une courbe de titrage par solubilisation.
- Ne pas se tromper sur le lien entre  $s$  et  $K_s$  : bien faire un tableau d'avancement.

Cette leçon fera la suite de la leçon acide/base dans le programme. Elle arrive donc après la notion d'équilibre chimique.

Le but de la leçon d'aujourd'hui est d'étudier un nouveau genre d'équilibre : l'équilibre de solubilisation. On le rencontre au quotidien (sel dans l'eau des pâtes). Quand on verse du sel dans l'eau, il se solubilise d'abord complètement. Cependant, après un certain temps, il reste en phase solide : c'est ce qu'on voit dans la mer morte.



FIGURE 1 – [source](#)

Quand le sel solide reste, il se forme alors un équilibre qui, contrairement aux équilibres acide base, a la particularité d'être hétérogène !

Ces équilibres peuvent devenir d'importance dans l'industrie, notamment quand on essaye d'extraire des métaux au sein d'une roche : c'est le cas de l'extraction du fer et de l'aluminium, qui sont souvent extraits d'une roche qui se nomme bauxite.

Dans un autre contexte, on peut orienter le discours plus en chimie verte : recyclage des eaux usées et purification de métaux dans l'eau. On fait les même manip mais le but c'est de séparer des polluants et de les récupérer.



FIGURE 2 – [source](#) : l'image refuse de compiler pour une raison obscure mais elle est stockée sous le nom bauxite.

Les deux minéraux sont présent dans la roche. L'objectif de cette leçon est d'établir un protocole pour séparer les deux minéraux à partir d'un mélange, en utilisant les relations de solubilité.



## 1 Réaction de solubilisation

### 1.1 Constante d'équilibre

Dans le cas de la solubilisation, on étudie l'équilibre entre une forme solide et une forme aqueuse. deux type de réactions : un solide devient liquide, ou une espèce solide se sépare en espèces ioniques.



Dans le sens direct, c'est réaction de solubilisation. Dans le sens indirect, réaction de précipitation.

C'est pas dur à écrire ! Si c'est ionique on sépare en les ions.

Quand l'équilibre a lieu entre le solide et le liquide, la constante d'équilibre associée se calcul avec les activités habituelles, on la nomme constante de solubilité :

$$K_s = \frac{[I_{2(aq)}]}{c^0} \quad (3)$$

$$K_s = \frac{[Fe^{3+}][OH^-]^3}{c_0^4} \quad (4)$$

Comme pour les réactions acide-base, on va voir qu'il est souvent utile de raisonner plutôt avec :

$$Pks = -\log K_s \quad (5)$$



*on voit les similarités avec acide base apparaître. Cependant, la grosse différence c'est que les réactions ne sont pas toujours équilibrées !*

### 1.2 Rupture d'équilibre, diagrammes d'existence

Problème important : l'équilibre n'a lieu que si le solide est effectivement présent !

On se rappelle du diagramme que vous avez vu quand on a travaillé sur les constantes d'équilibre : la réaction a lieu dans le sens qui permet de rapprocher Q de K.

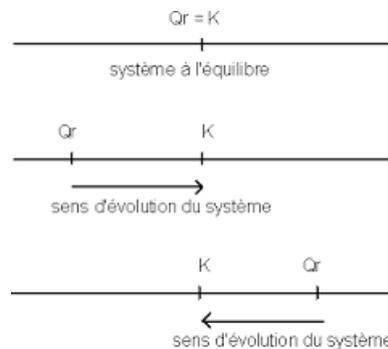


FIGURE 3 – Je met pas la source, à reafire au tableau.

Cependant, il peut arriver que  $Q < K_s$  et qu'il n'y ait pas de solide en solution : alors l'équilibre ne s'établi pas : il y a rupture d'équilibre et  $Q \neq K_s$  !

C'est important d'avoir cette idée en tête quand on traite des exercice : on peut faire un petit point méthode pour traiter une réaction. Supposons que je mette  $I_2$  en solution :

- On suppose d'abord qu'un équilibre s'installe. Dans ce cas à l'équilibre  $Q = K_s$  : je vérifie que ça donne une concentration cohérente.
- Si ce n'est pas le cas, alors il y a rupture d'équilibre :  $Q < K_s$  et l'intégralité du diiode se solubilise.

C'est un nouveau raisonnement à savoir faire : faire une hypothèse et la vérifier ou pas.

Ainsi, on peut séparer en fonction de la concentration en  $I_2$  en solution, deux domaines, entre ceux où le solide existe ou pas. Dans notre cas la constante d'équilibre est <sup>1</sup>  $K_s = 10^{-2.9}$ .

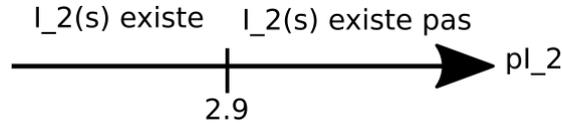


FIGURE 4 – Je sais, mes skills de graphistes sont impressionnants.

On a alors des diagrammes d'existence.

transitionA partir de ces diagrammes, on a compris qu'en desous d'une certaine quantité, le solide se solubilise entièrement. On va définir cette quantité limite plus proprement dans la suite.

## 1.3 Notion de solubilité

### Solubilité

C'est la quantité de solide qu'on peut dissoudre dans 1L de solution, en g/L

Deux remarques importantes :

- Ça dépend de T comme pour une constante d'équilibre
- ça dépend surtout fortement de la nature de la solution !

Faisons un exemple tt de suite pour bien relier cette valeur au  $K_s$ .

Pour la réaction du Fer dans de l'eau :



On fait un tableau d'avancement proprement. On en déduit :

$$K_s = \frac{s(3s)^3}{c^{04}} \quad (7)$$

On peut lier  $K_s$  et  $s$  ! On le calcule numériquement.

Pour montrer que le contexte de la solution change, on peut considérer par exemple l'effet d'ion commun : si on considère cette fois une solution de concentration  $c$  en  $Fe^{3+}$  initialement, le calcul va donner :

$$K_s = \frac{(s+c)(3s)^3}{c^{04}} \quad (8)$$

On comprend que  $s$  va être moins grand à cause du  $(s+c)$

Choix : on détaillera cet effet et l'influence du pH en TD ? <sup>2</sup>

*On a maintenant tout les outils qu'il nous faut pour appréhender la réaction de solubilisation. Désormais, on var regarder comment on peut exploiter ces réactions pour un titrage*

1. Calculée à partir de la solubilité qui est de 330 mg/L à 25 °C et  $M = 254$  g/mol  
 2. pas le temps d'en parler plus que ça en leçon



## 2 Séparation de l'aluminium et du fer

On va pouvoir appliquer tout ce qu'on a vu à la séparation de l'aluminium et du fer.

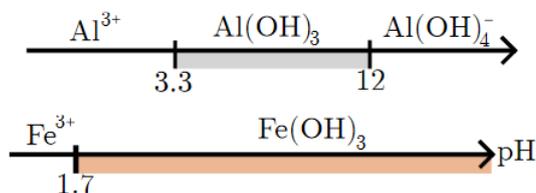


FIGURE 5 – Vient du rapport de Louis.

Si la leçon est niveau lycée, ou si on veut faire + de chimie verte, on peut remplacer le fer par du cuivre avec pKs  $\sim 5$ . En effet, il faut filtrer Fe avec de la Silite qui peut être toxique, et pas besoin pour le cuivre. Du coup on peut choisir de travailler avec du sulfate de cuivre et adapter un peu le protocole.

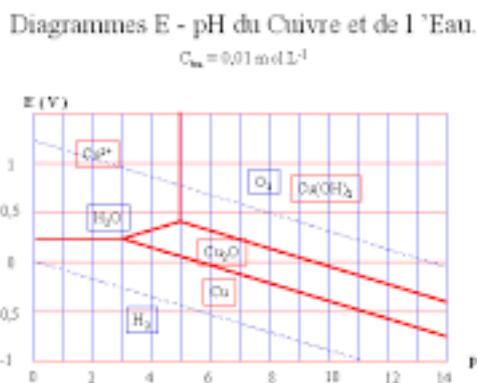


FIGURE 6 – Vient du rapport de Louis.



### séparation aluminium et fer

⚡ BUP ?



On prépare une solution de  $\text{Fe}(\text{Cl})_3$  et de  $\text{Al}(\text{Cl})_3$  à 0.1 M de chaque.

On utilise aussi :

- de la soude à 1 M avec des pipettes en plastique
- De l'acide chlorhydrique à 1 M avec des pipettes en plastique.
- Soit du papier pH, soit un pH-mètre qui servira pour le titrage plus tard.

En préparation : on mélange 50 mL des deux solutions métalliques et on acidifie vers 2 pH, en vérifiant avec du papier pH : il n'y a plus de solide en solution.

Pour la séparation, on ajoute sous agitation des gouttes de soude jusqu'à se ramener à une zone de pH où seul le fer existe. Ensuite, on peut faire une filtration pour récupérer le fer.

Attention pour la filtration :

- Le fer est très fin, donc si on fait sous buchner il va passer au travers. il vaut mieux faire par graviter, ou alors y aller doucement

- comme il est très fin, il faut utiliser de la silite et donc travailler sous hotte.

Pas besoin d'attendre la fin de l'extraction : on peut récupérer une partie du filtrat en bas, qui contient l'aluminium pour passer au dosage dans la suite.

## 3 Dosage de l'aluminium récupéré

### 3.1 Théorie

On voudrait vérifier la quantité d'aluminium qu'on a réussi à extraire avec cette méthode. pour cela, on va faire un titrage : on a bien une réaction unique rapide et quantitative.



#### Titrage de $\text{Al}^{3+}$

↗ 100 manipulations en chimie générale et analytique, ☹  
Mesplède p 109

Prendre 10 mL de la solution récupérée avant.

Pour étudier cette solution, on va repasser en milieu acide. Pour cela, on peut utiliser le pH-mètre pour se placer à  $\text{pH} \sim 2$ .

On utilise :

- De la soude à 0.2 M

Avec le titrage on retrouve le volume du livre.

## Questions

- **Pédagogie : tu es en PTSI, tu dis que c'est une leçon pour de futurs ingénieurs. Est-ce qu'on pourrait donner ce cours là à des BTS ?** Oui c'est possible, mais ce n'est pas le genre de formation qu'on prépare pour l'agreg.
- **Leçon plutôt tôt ou tard dans l'année ?** Plutôt tôt, c'est une notion assez simple qu'on voit très vite.
- **Tu la place après la définition des équilibre de réaction. Quel type de réaction aurait-on vu avant ?** Les réactions acide base, qui était elle sur les équilibres homogènes.
- **Pourquoi avoir mis constante de réaction en prérequis ?** Parce qu'on s'en sert, notamment on ne réintroduit pas les activités...
- **Quelle est la différence entre constante de réaction homogène et hétérogène ?** Pas de diff fondamental, c'est juste la nature des réaction qui change. SI il y a une grosse différence, c'est que l'activité du solide est 1 : la constante ne dépend pas de la quantité de solide qu'on met.
- **Vous n'avez pas parlé de saturation. Vous pouvez définir ce que c'est ?** C'est le moment où un précipité se forme dans la solution. A saturation, la concentration en solution ne dépend plus de la quantité de solides.
- **Qu'est-ce qui change d'important entre équilibre hétérogène et homogène dans ces réactions.** Après avoir atteint la saturation, la concentration d'espèce dissoute ne varie plus en ajoutant du solide : on a donc perdu un paramètre de contrôle sur la solution.
- **Pourquoi on utilise à la fois  $K_s$  et la solubilité  $s$  ?** La solubilité est plus concrète et physique comme notion, c'est plus simple pour un expérimentateur à manipuler. Cependant, le  $K_s$  est relié à plus de résultats théoriques et thermodynamiques, le théoricien est plus à l'aise avec. **Comment le faire sentir aux étudiants ?** On peut évaluer une solubilité en TP, c'est facile et sa montre son côté concret. A côté, en TD ils vont plus réaliser que c'est compliqué avec les effets d'ions commun, et le calcul est plus simple avec le  $K_s$ .
- **Comment montrer l'importance de cette notion dans l'industrie ?** Chercher des chiffres sur la quantité d'Al et bauxite extraite chaque année en France.
- **On a vu la mer noire. Il y a un exemple de ça en France ?** Les marais salants.

- **Quel jeu pédagogique tu pourrais organiser pour leur faire sentir l'importance de cet équilibre ?** On leur demande de trouver des endroits avec de l'Aluminium autour d'eux, pour qu'il réalisent qu'il y a beaucoup d'applications.
- **C'est quoi de la Célite ?** C'est une marque déposée pour désigner de la poudre de Silice. C'est une silice naturelle, issue des dépôts marins (voir "diatom" sur internet).
- 

## Remarques

- C'est bien de dire au jury dans l'intro qu'est-ce que tu veux aborder dans la leçon dans l'intro. Il faut lui dire ce dont tu as envie de parler pour qu'il arrive mieux à suivre.
- Il ne faut pas trop faire de suspens en leçon : il faut donner les solutions dès le début pour que l'interlocuteur ne soit pas perdu.
- Le seul gros défaut que je vois dans la leçon, c'est un peu ce manque de clarté sur la notion de saturation : insister sur le fait que la présence d'un solide va fixer un paramètre.
- On aurait pu nommer (même si c'est HP) parmi les applications l'idée de purification pour les chimistes, avec la recristallisation.
- On peut s'appuyer sur plein d'exemples concrets de la vie de tous les jours : le sucre dans le café, sel dans l'eau...
- La partie théorique est très bien traitée. Il aurait fallu définir ce qu'est un précipité (pour être plus complet que juste parle de précipitation).
- Attention au lapsus entre filtrage et filtration.
- L'idée de "filtrer par gravité" est pas forcément évidente pour un élève et il faut un peu expliquer.
- Remarque notation : quand on fait l'effet d'ion commun, noter s' et pas s.
- Bine insister sur la différence entre diagramme de prédominance et d'existence dans le nom !
- 
- 
-