

LC 27 Solubilité

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Contents

1	Réaction de dissolution	3
1.1	Equilibre de dissolution et produit de solubilité	3
1.2	Critère d'évolution, condition de précipitation, diagramme d'existence .	5
2	Facteurs d'influence	6
2.1	Effet d'ion commun	6
2.2	Influence de la température	6
2.3	Influence du pH	7
2.3.1	Dissolution d'un précipité par ajout d'acide	7
2.3.2	Cas des hydroxydes métalliques	7
3	Conclusion	9
4	Questions et remarques	9

Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Solvants et dissolution
- Evolution, constantes d'équilibre, activités
- Réactions acide-base et titrage
- Van't Hoff

L'entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, la séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, l'obtention de cristaux artificiels, le dosage des ions chlorure dans une boisson... Sont autant

d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des précipités. On va étudier les conditions de formation et de dissolution de ces précipités, et sous quelles conditions on va pouvoir les contrôler !

La bauxite est une roche latéritique blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer Fe_2O_3 . Cette roche constitue le principal minéral permettant la production d'aluminium. On comprends bien que l'enjeu ici ça va être d'extraire l'alumine de cette roche. Comment faire ?

Préparation de la bauxite de départ

Matériel

- Sulfate d'aluminium
- Sulfate ferrique
- Solution de soude à 2,5 mol/L
- Buchner
- Etuve

Protocole

- Dissoudre 15g de sulfate d'aluminium et 1,5g de sulfate ferrique hydraté dans 75 mL d'eau distillée.
- Ajouter 75 mL de solution de soude à 2,5 mol/L : apparition d'un précipité rouge brique qui contient les deux hydroxydes. Vérifier que le pH est bien entre 4 et 0 pour éviter la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium.
- Récupérer le précipité sur Buchner, le laver plusieurs fois à l'eau distillé (mais pas trop non plus parce que on perd plein de solide)
- Placer le précipité à l'étuve (80 degrés) en l'étalant bien comme il faut
- Le solide obtenu a une composition proche de celle de la bauxite (75 pourcents en oxyde d'alu et 25 pourcents en oxyde de fer)

1 Réaction de dissolution

1.1 Equilibre de dissolution et produit de solubilité

Solubilité d'une espèce chimique

Définition : Considérons un soluté A. A une température donnée, la solubilité de A notée s_A est la quantité maximale de A qu'on a pu dissoudre dans 1L de solvant. Au delà, on dit que la solution est saturée. Elle s'exprime en mol/L.

Exemples :

- Sel dans l'eau à 20 degrés : 360g/L
- Sucre dans l'eau à 20 degrés : 2000g/L
- $O_{2(g)}$ dans l'eau à 20 degrés : 9 mg/L

Déjà on a des ordres de grandeurs très différents et solutés de différente nature. Dans cette leçon on va se limiter à des solutés solides.

On va voir comment on peut déterminer la solubilité d'un soluté.

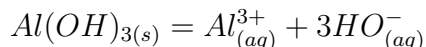
Equilibre de dissolution

Considérons par exemple le cas de l'alumine $Al(OH)_3$!

Manip : dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée on introduit une pointe de spatule d'alumine. Tout se dissout. On en ajoute un peu plus : dépôt blanc persiste. On filtre et on met un peu de filtrat dans deux tubes à essai et on fait les tests suivants :

- On rajoute de la soude : réprécipitation donc il y avait des ions Al^{3+}
- Indicateur coloré type phénophtaléine = présence d'ions HO^-

Ainsi

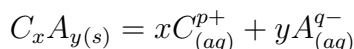


Tous les réactifs et produits étant en présence on peut alors définir une constante d'équilibre notée K_s reliant à l'équilibre les concentrations des espèces dissoutes dans la solution saturée.

$$K_s = \frac{[HO^-]^3 [Al^{3+}]}{c^{o4}}$$

Généralisation :

Equilibre de dissolution de la forme



Si tous les réactifs et les produits sont en présence (donc dans une solution saturée) on peut définir le produit de solubilité qui est la constante d'équilibre caractérisant l'équilibre de dissociation :

$$K_s = \frac{[C^{p+}][A^{q-}]}{(c^0)^{x+y}}$$

L'écrire avec les activités d'abord et réécrire l'expression en solution diluée, avec $c^0 = 1 \text{ mol/L}$. Comme d'habitude cette constante ne dépend que de la température.

Détermination pratique d'une constante de solubilité

Détermination du pKs de l'alumine

Cf manip pour la LC20 mais ne pas parler de la formation du complexe !!!

Lien avec la solubilité

Remarque : pour des valeurs tabulées de Ks voir le bouquin de Chimie des Solutions qui est sur le drive

On reprends le cas de l'alumine : on écrit le tableau d'avancement en quantité de matière. $K_s = 1,3 \cdot 10^{-33}$

$Al(OH)_{3(s)} =$	$Al_{(aq)}^{3+} +$	$3HO_{(aq)}^-$
n	0	0
n-sV	sV	3sV

On en déduit :

$$K_s = \frac{[HO^-]^3[Al^{3+}]}{c^{o4}} = \frac{27s^4}{c^{o4}} = 1,3 \cdot 10^{-33}$$

D'où la valeur de la solubilité :

$$s = \left(\frac{K_s}{27}\right)^{1/4}$$

De manière plus générale on peut écrire :

$$s = \left(\frac{K_s}{x^x y^y}\right)^{1/(x+y)}$$

Il faudra retrouver cette relation à chaque fois. Pas connaître cette formule ça a aucun sens.

Manip qualitative de transition

Mélange de soude et d' Al^{3+} avec des concentrations de soude différentes. Dans un cas il y a précipitation et dans l'autre non.

Comment prévoir si il va y avoir précipitation ou non ? On applique les même méthodes que quand on cherchait les critères d'évolution et d'équilibre

1.2 Critère d'évolution, condition de précipitation, diagramme d'existence

- Si les trois espèces coexistent à l'équilibre selon la réaction d'équilibre qu'on a déjà écrit alors la solution est saturée et les concentrations sont telles que $Q_{eq} = K_s$
- Si il n'y pas encore de solide, le système est hors d'équilibre chimique. A quelle condition on sature une solution ? (On parle de précipitation)
On calcule Q_a à partir des concentrations apportées des espèces ioniques
 - Si $Q_a < K_s$: l'équilibre chimique ne peut pas être atteint
 - Si $Q_a > K_s$: il y a précipitation et évolution du système jusqu'à l'équilibre avec $Q_{eq} = K_s$

*Bon pas très pratique on a pas envie à chaque fois de recalculer Q_a donc on utilise l'outil suivant : **diagramme d'existence** (cf diagrammes de prédominance avec les couples acide/base)*

Point méthode : établissement du diagramme d'existence

Sur slide !

On applique à l'aluminium par exemple.

Faire le calcul du pH à la frontière au tableau :

Lorsque le précipité apparaît, au premier grain de solide formé, on a :

$$[Al^{3+}][HO^-]^3 = K_s$$

Soit :

$$[HO^-] = \frac{K_s^{1/3}}{[Al^{3+}]}$$

D'où

$$pOH = (pK_s + \log[Al^{3+}])/3$$

$$pH = pK_e - (pK_s + \log[Al^{3+}])/3$$

Et comme on est au premier grain de solide la concentration en cation est la même que la concentration initiale.

AN

- $[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$
- $pK_s(25^\circ\text{C}) = 32$
- $pH_{fr} = 4,0$

Remarque :

Le domaine de stabilité du solide est un domaine d'existence. Le domaine de stabilité de l'espèce en solution est un domaine de prédominance.

2 Facteurs d'influence

Dire qu'il y a plein de facteurs et qu'on va en discuter seulement quelques uns. Pas le temps de tout traiter.

2.1 Effet d'ion commun

On dit qu'il y a effet d'ion commun lorsque le précipité est dissous dans une solution qui contient un de ses ions.

On va voir quelles conséquences ça peut avoir.

On reprends l'alumine de tout à l'heure mais cette fois ci on suppose qu'on veut le dissoudre dans une solution qui contient déjà de la soude à 1 mol/L

$Al(OH)_{3(s)} =$	$Al_{(aq)}^{3+} +$	$3HO_{(aq)}^-$
n	0	3V
n-sV	3(s+1)V	sV

On a cette fois ci :

$$K_s = \frac{((3(s+1))^3 s}{c^{04}}$$

On peut sans trop de danger supposer $s \ll 1$. On a alors :

$$K_s = \frac{27s}{C_o}$$

On voit bien que la solubilité a pris une racine quatrième... Elle a fortement diminué. Après calcul on peut vérifier que notre hypothèse sur la solubilité était pas trop fausse. Conclusion : lors de l'ajout sans effet de dilution d'ions A^{q-} ou C^{p+} la solubilité de $C_x A_y$ diminue.

2.2 Influence de la température

Solution d'alumine saturée, chauffage au heatgun ou bien dans le bain à 80 degrés, le précipité disparaît

Faire le calcaire si on peut ? Pour montrer que c'est l'inverse ?

Loi de Van't Hoff, puis, en général la dissolution est endothermique, K_s augmente avec la température, donc la solubilité aussi.

OG pour l'alumine ?

Remarque :

Ce n'est pas toujours le cas, pour le calcaire ou pour le dioxyde de carbone par exemple évolution dans le sens inverse. Donc on est bien embêté pour se débarrasser du calcaire

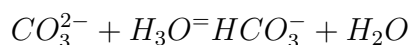
2.3 Influence du pH

2.3.1 Dissolution d'un précipité par ajout d'acide

Influence du pH dans le cas du calcaire

Dans un tube à essai contenant une solution de chlorure de calcium ajouter quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium, un précipité se forme (calcaire) puis on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique concentré : le précipité disparaît.

Explication : l'anion CO_3^{2-} donne un précipité $CaCO_3$ avec Ca^{2+} . Or CO_3^{2-} est une base faible : il peut capter un proton. Si on ajoute une solution d'acide fort à une solution saturée de $CaCO_3$ il se produit les réactions :



Donc la réaction bilan :



De constante $K^o = \frac{K_s}{K_A}$. On voit bien que la solubilité augmente

Lorsque l'anion est une base faible, la solubilité du composé ionique augmente lorsque le pH de la solution diminue. De manière plus générale, si un des ions intervient dans un couple acido-basique, le pH va influencer la solubilité.

Remarque : C'est ce qui est fait pour se débarrasser du calcaire

2.3.2 Cas des hydroxydes métalliques

De très nombreux cations métalliques donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde (rq : tests d'identification d'ailleurs). L'apparition du précipité dépend du pH. Méthode : on trace le diagramme d'existence en fonction du pH.

Question : pour quelle valeur de pH observe-t-on l'apparition du précipité ?

On a déjà fait le calcul plus haut. Idem pour le fer, c'est la même méthode. Petit truc à ajouter par rapport à tout à l'heure ? Il se trouve que l'alumine est une espèce amphotère donc il faut aussi prendre en compte une autre espèce $Al(OH)_4^-$ (ne pas en dire plus car les complexes ne sont pas au programme).

Montrer les diagrammes d'existence sur slide.

Application à l'extraction de l'alumine

Contient 40 à 60 pourcents d'alumine et 10 à 20 pourcents d'oxyde de fer. Problème : ils forment des solutions solides donc pour les séparer il faut à l'échelle atomique détruire totalement la structure cristalline. En pratique dans l'industrie :

- Bauxite attaquée par une solution de soude concentrée et soude. L'hydroxyde d'aluminium se dissout et forme des ions aluminates mais pas l'hydroxyde de fer qui reste insoluble.
- Filtration et élimination de l'oxyde de fer, l'aluminate précipite par dilution et refroidissement. En manip ce qu'on va faire c'est qu'on va simplement diminuer le pH par ajout d'une solution acide.

Faire cette discussion en ayant sous les yeux les slides des diagrammes d'existence des deux oxydes.

Soit par attaque acide mais ils sont très proches donc compliqué... Soit par attaque basique ! Là c'est mieux on est sûr que le fer sera pas du tout concerné. Suffit d'avoir un $\text{pH} > 10$.

Séparation de Al^{3+} et Fe^{3+} et reprécipitation

Matériel

- La bauxite qu'on a déjà préparé
- Mortier et pilon
- Solution de soude à 2,5 mol/L
- Bain de glace
- Bain thermostaté à 80 degrés

Protocole

- Broyer le minerai formé et le dissoudre sous 80 degrés dans 15 mL de solution de soude (on passe en milieu basique !)
- Filtrer sur papier filtre
- Refroidir d'abord (influence de la température !)
- Ajouter au filtrat quelques gouttes d'acide chlorhydrique : en diminuant le pH on déplace l'équilibre vers la droite et on reprécipite l'hydroxyde d'aluminium. Bien vérifier qu'on descend pas en dessous de 4 !

3 Conclusion

4 Questions et remarques

- Sulfate de Baryum : solide très peu soluble dans l'eau (0,0002g/L) utilisé pour améliorer le contraste des radios aux rayons X
- Méthode de Winkler pour déterminer la quantité de dioxygène dissous dans l'eau
- Méthode pour déterminer la teneur en ions Cl^- dans une solution ? Méthode de Mohr
- Pourquoi ça noircit ?
- Pourquoi dans l'éthanol la solubilité est moins grande que dans l'eau ? Permittivité diélectrique
- Problèmes en médecine : calculs rénaux : ions oxalates peu solubles et solidifient