

Fiche synthèse pour LC : Analyse Spectroscopique (Terminale STL option SPCL)

Arnaud Le Diffon[†], DER de physique, ENS Paris-Saclay
Responsable du M2 FESup physique

Table des matières

1	Objectifs pédagogiques de la LC	1
2	Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)	3
3	Prérequis	3
4	Introduction didactique	3
5	Introduction générale de la leçon	3
6	Proposition de plan	3
6.1	Equilibre et critère d'évolution spontanée	3
6.2	Equilibre et critère d'évolution spontanée	4
7	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	5
8	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	5
9	Questions posées à l'issue de la présentation	6
9.1	Elèves	6
9.2	Geste imposé : aucun.	7
10	Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels	7
11	Bibliographie pour construire la leçon	7

1 Objectifs pédagogiques de la LC

Extrait du programme officiel de première STL :

Physique-chimie et mathématiques de première STL

BO LE BULLETIN
OFFICIEL
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

Solubilité. Solution saturée. Influence du pH et de la température.	<ul style="list-style-type: none"> - Définir la solubilité molaire et massique d'une espèce chimique. - Exploiter des données sur la solubilité pour établir qu'une solution est saturée ou non. - Relier la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ou dans un solvant organique à sa structure en utilisant les termes : hydrophile, hydrophobe, lipophile, lipophobe, amphiphile. - Comparer les solubilités d'une espèce chimique dans l'eau ou dans un solvant organique en analysant les structures du soluté et des solvants. - Interpréter qualitativement l'influence du pH sur la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau. <p>Capacité expérimentale : mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH et de la température sur la solubilité d'une espèce chimique.</p>
---	--



<p>pH en solution aqueuse. Acides forts, bases fortes. Acides faibles, bases faibles.</p>	<p>- Connaître la relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ et l'utiliser pour estimer la valeur du pH ou de la concentration en ions H_3O^+.</p> <p>- Écrire l'équation de la réaction totale d'un acide fort ou une base forte avec l'eau en utilisant le symbolisme de la simple flèche.</p> <p>- Écrire l'équation de la réaction non totale d'un acide faible ou une base faible avec l'eau en utilisant le symbolisme de la double flèche.</p> <p>- Recenser les espèces spectatrices.</p> <p>Capacité expérimentale : mesurer le pH d'une solution aqueuse d'un acide ou d'une base pour en apprécier le caractère fort ou faible.</p>
<p>Autoprotolyse de l'eau ; constante d'autoprotolyse de l'eau. pK_s d'un couple acide-base ; domaines de prédominance. Solutions tampons.</p>	<p>- Écrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.</p> <p>- Connaître la relation $K_s = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ et la valeur de K_s à 25 °C pour en déduire le pH de l'eau pure.</p> <p>- Définir le pK_s d'un couple acide/base comme étant le pH d'une solution équimolaire d'acide faible et de base faible conjugués.</p> <p>- Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide/base en fonction du pH du milieu et du pK_s du couple, notamment dans le cas des acides α-aminés.</p> <p>- Citer les propriétés d'une solution tampon.</p> <p>Capacité expérimentale : préparer une solution tampon par mélange de solutions d'un acide et de sa base conjuguée.</p>

Extrait du programme officiel de terminale STL :

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>	<p>- Définir et exprimer le quotient de réaction.</p> <p>- Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction de dissolution d'un solide ionique ou moléculaire.</p> <p>- Prévoir l'apparition d'un précipité ou sa dissolution totale par comparaison de Qr et Ks.</p> <p>- Déterminer la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau pure à partir de Ks (sans tenir compte des propriétés acide-base des ions).</p> <p>- Déterminer la composition d'une solution saturée.</p> <p>- Déterminer une gamme de pH de précipitation sélective pour un mélange d'hydroxydes.</p> <p>- Prévoir l'influence de la température sur la solubilité d'une espèce chimique en exploitant des données.</p> <p>Capacités expérimentales :</p> <p>- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau.</p> <p>- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.</p>

2 Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)

Messages essentiels :

- utiliser Q_r et K pour étudier l'évolution d'un système chimique en phase aqueuse, avec ou sans précipité ;
- comprendre la notion de solubilité et son lien avec K_s ;
- Comprendre le lien qu'il peut y avoir entre réactions acidobasiques et précipitation.

Difficultés prévisibles pour les élèves :

- exprimer le quotient réactionnel Q_r ;
- comprendre qu'il n'y a pas forcément un équilibre lorsqu'une précipitation est envisageable ;
- exprimer la solubilité s en fonction de K_s à l'aide d'un tableau d'avancement.

Choix pédagogiques y remédier:

- Proposer divers exemples impliquant des solvants, des solides, des coefficients stœchiométriques différents de 1 ;
- réaliser d'un tableau d'avancement et d'une expérience quantitative.

3 Prérequis

- ▷ Etats physiques de la matière ;
- ▷ notion de solubilité (première STL) ;
- ▷ tableau d'avancement ;
- ▷ acides et bases, notion de pH (première STL) ;
- ▷ formalisme de la flèche simple (réaction totale), des doubles flèches (réaction équilibrée) (première STL) ;
- ▷ conductivité, loi de Kohlrausch (terminale STL).

4 Introduction didactique

Cette leçon intervient au tout début de l'année de terminale. Elle s'appuie sur les acquis de première. Les réactions acide-base sont introduites avec les notions de pH et de produit ionique de l'eau pour introduire le formalisme des flèches simple et double et parler d'équilibre. La notion de solubilité est introduite pour étudier qualitativement l'influence de la température et du pH sur un équilibre. Il convient donc de reprendre ces mêmes notions et d'introduire une étude quantitative des équilibres chimiques grâce au quotient de réaction et à la constante d'équilibre thermodynamique K . La précipitation sélective des hydroxydes permettra de faire la transition vers les équilibres acide-base vu dans la suite immédiate de l'année de terminale.

messages importants (lire slide) (normalement ça prend pas trop longtemps ;)

5 Introduction générale de la leçon

Pour un chimiste, il est primordial de pouvoir prévoir et quantifier l'évolution d'un système chimique qu'il étudie. C'est le cas quand il veut séparer des composés d'un milieu ou produire un composé donné. On se pose donc une question qu'on va tenter d'éclaircir durant cette leçon, si je prends par exemple un solide (ici le chlorure d'argent AgCl) et que je l'introduit dans l'eau, va-t-il se dissoudre ? prendre feu ? va-t-il se passer quelque chose ? (mini manip avec gants !) On reviendra sur ce solide dans quelques minutes pour regarder s'il a évolué. Le programme de première traite principalement des réactions A/B mais aussi de la précipitation, donc utilisons cette grande famille de réactions !

6 Proposition de plan

6.1 Equilibre et critère d'évolution spontanée

► Quotient de réaction

A chaque équation de réaction on associe une grandeur sans unité, le quotient de réaction :

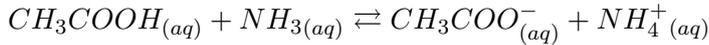
Pour une réaction $bB + cC \rightleftharpoons dD + eE$ (a priori équilibrée et renversible)

$$Q_r = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

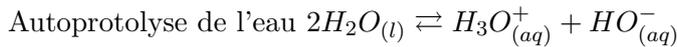
avec a_i l'activité chimique du composé i . On a : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ pour un soluté avec C^0 la concentration standard fixée à $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. $a_i = 1$ pour un solide ou un solvant.

Rq : Q_r dépend des concentrations et peut être évaluée à chaque instant de la réaction.

Exemples :



on a : $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}$ (même stoechiométrie, les C^0 se simplifient).



on donne Q_r avec les C^0 .

Troisième exemple avec stoechio différente (H_2CO_3 avec H_2O) (flemme de l'écrire)

► Constante d'équilibre

A chaque réaction chimique est associée une constante dite d'équilibre K qui est : positive, sans unité, ne dépendant que de la température et qui caractérise l'état d'équilibre.

Exemple : autoprotolyse avec K_e qui est vu en 1ere.

A L'EQUILIBRE : $Q_{req} = K(T)!!$

RQ : attention au sens d'écriture! ex sur l'autoprotolyse

► Evolution spontanée

Ces réactions se font en théorie dans les deux sens! (direct et indirect) Dans quel sens se fait une réaction du coup?

On prend le premier exemple avec l'acide acétique et on évalue Q_r .

$Q_{r0} < K$ donc il manque des produits pour avoir l'égalité, le système va en produire (\rightarrow sens direct!).

On a donc, un critère d'évolution qui nous permet de prévoir le sens d'évolution :

situation 1 $Q_r < K$ donc sens direct + schéma

situation 2 $Q_r > K$ donc sens indirect + schéma

situation 3 $Q_r = K$ on est à l'équilibre chimique.

Transition didactique : On a donc désormais 2 grandeurs, l'une mathématique l'autre caractérisant l'équilibre qui vont nous servir à étudier quantitativement des équilibres. Appliquons les à la précipitation. Jusqu'à maintenant, vous avez travaillé en milieu homogène où toutes les espèces étaient en solution, la présence d'un solide peut changer les choses. Regardons AgCl , il s'est pas encore dissout, on aimerait bien savoir ce qu'il s'est passé! Pour cela, introduisons une grandeur caractéristique, le produit de solubilité

6.2 Equilibre et critère d'évolution spontanée

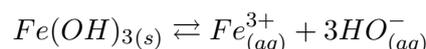
► Produit de solubilité

A une réaction de dissolution d'un solide on associe une constante K_s appelée produit de solubilité.

Pour un solide moléculaire (expliquer vite fait ce que c'est) on a $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$ associée à $K_s = 10^{-3}$

On s'intéresse bcp plus aux solides ioniques qui donnent des ions en solution :

Pour un solide ionique



associée à $K_s = \frac{[Fe^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3}{C^{02}} = ??$

On remarque que $a_{solide} = 1$ pour le solide! (dernier cas illustré). De plus, si $Q_r < K$, l'équilibre n'est pas vérifié, il n'y a pas de solide! on parle alors d'existence du solide quand on parle de prédominance pour les espèces en solution.

► Solubilité d'un solide ionique dans l'eau pure

SLide avec les définitions de solubilité et solution saturée.

exemple AgCl avec tableau d'avancement! on relie K_s à s $K_s = s^2/C^{02}$.

D'habitude, on vous donne K_s et vous en déduisez s , ici on va déterminer expérimentalement s et en déduire K_s .

(slide qui décrit la manip) Par conductimétrie : on fait une mesure unique de σ on a $s = \frac{\sigma_{exp}}{\lambda_{Ag} + \lambda_{Cl}}$

D'où $K_s^{exp} = s^2/C^{02} = blabla 10^{-10}$ à comparer avec la valeur tabulée $K_s^{tab} = 10^{-9.75}$ à $25^\circ C$.

On surévalue car l'eau utilisée ici n'est pas pure! l'eau distillée peut dissoudre du C^{02} et donc avoir des ions en solution.

Les différents paramètres qui influencent la solubilité sont, la température par définition de K_s , la composition du milieu (on regarde le Q_r où il y a els compo (effet d'ions communs)) et la pH si certains composés utilisés ont des propriétés A/B.

► Précipitation selective

C'est justement ce qu'on va voir. On considère les deux réactions données ici (Mg et Fe) on leur associe 2 K_s différents. La question qu'on peut se poser c'est : S'il y a précipitation des deux ions, y-a-t'il précipitation des deux simultanément? Quelle est donc l'influence du pH?

On a vu en remarque que si la concentration en solutés est trop faible, il n'y a pas de précipité, on peut chercher à déterminer la quantité d'ions HO^- lors de l'apparition des précipités! si on regarde les K_s , on voit le pH intervenir et donc au premier grain de solide qui apparait on se trouve au pH donné ici (slide). Pour les concentrations données, on trouve les pH limites (faire diagramme d'existence des précipités sur une échelle de pH).

Si on se place à un pH entre les 2 pH lim on peut donc selectivement précipiter l'un des deux!

Expérience de précipitation selective (a faire vite!! il reste pas bcp de temps du tout!)

7 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

- ▷ On a donc pu séparer selectivement des espèces en solution par précipitation! C'est une technique en apparence simple mais qui est très utilisée en biologie et en chimie pour séparer des impuretés d'un milieu ou détecter la présence d'un ion!
- ▷ Dans le cours prochain, les réactions A/B permettront encore d'augmenter la taille de l'arsenal à disposition pour évaluer quantitativement l'état d'un système chimique.

8 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

Élément imposé : **réaliser la séparation sélective d'ions en solution**

- ▷ Mesure de conductivité d'une solution saturée en AgCl. (Mesure unique avec conductimètre étalonné)
Matériel : Chlorure d'argent, eau et conductimètre.
- ▷ Précipitation selective des ions fer(III) en solution avec des ions magnésium (II).
Faire la précipitation des Fe et Mg seuls dans des tubes essais en témoin et il n'est pas nécessaire de faire le test au thiocyanate!

193

Manipulation n°74

☐ Précipitation sélective de cations

• Objectifs

- Réaliser la séparation de deux cations par précipitation sélective.
- Contrôler le pH de précipitation par l'utilisation d'un tampon.
- Utiliser une opération de filtration pour séparer un liquide d'un solide

• Matériel et réactifs

- Solution de chlorure de fer(III) 0,1 mol L⁻¹.
- Solution de chlorure de magnésium 0,1 mol L⁻¹.
- Solution d'hydroxyde de sodium 10 mol L⁻¹.
- Solution d'hydroxyde de sodium 1 mol L⁻¹.
- Solution tampon ammoniacal 1 mol L⁻¹ (pH ≈ 9).
- Solution d'acide chlorhydrique 1 mol L⁻¹.

On se servira des différences de produit de solubilité des hydroxydes de fer(III) et de magnésium pour séparer les cations en solution.

$$pK_s \text{Fe(OH)}_3(s) = 37; pK_s \text{Mg(OH)}_2(s) = 11.$$

• Mode opératoire et résultats

Préparer un mélange de cations dans un becher de 100 mL : verser à l'éprouvette 10 mL de la solution de chlorure de fer(III) et 10 mL de chlorure de magnésium.

Ajouter à ce mélange 10 mL de la solution tampon ammoniacal. Un précipité rouille apparaît.

$$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq}) = \text{Fe(OH)}_3(\text{s})$$

Filtrer le précipité. Dans un tube à essai, dissoudre un peu de précipité dans 1 mL solution d'acide chlorhydrique. Caractériser les ions fer(III) par les ions thiocyanate.

Mettre 2 mL du filtrat dans un tube à essai. Ajouter à la pipette Pasteur la solution d'hydroxyde de sodium. Un précipité blanc apparaît.

$$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) = \text{Mg(OH)}_2(\text{s})$$

Fig. 1 – 100 manipulations de chimie : Générale et analytique, Jacques Mesplède, Jérôme Randon, p.193

9 Questions posées à l'issue de la présentation

9.1 Elèves

- ▷ Donne un exemple pour faire sentir l'influence de T sur K ? On peut faire l'expérience de la mesure de solubilité à différentes températures ! Ou parler à l'oral de l'intérêt d'un congélateur.
- ▷ Tu donnes l'équation de dissolution du diiode avec une faible solubilité, mais les élèves ont certainement déjà manipulé une telle espèce en solution, que se passe-t-il ? "complexation" du diiode avec du I⁻ dans le milieu qui donne des anions triiodure I₃⁻ et qui déplace donc l'équilibre.
- ▷ Comment réalise-t-on un étalonnage du conductimètre ? on se munit d'une solution de KCl dont on connaît la conductivité grâce à des tables et on l'utilise pour ajuster la constante de cellule de la cellule conductimétrique connaissant la température de la salle.
- ▷ Attention, on dit bien K_s tabulée et pas théorique ! A quelle température sont-elles tabulées en général ? à 20°C.
- ▷ Idée de l'influence de la température sur le K de la dissolution du AgCl ? Quelle loi régit cette influence ? Loi de Van't Hoff, une baisse de température devrait réduire la solubilité de AgCl (dissolution endothermique) ce qui veut dire que la surevaluation expérimentale vient d'autre part !
- ▷ Quelle est l'origine du critère d'évolution spontanée ? Démo de ΔG > 0 à partir du premier et deuxième principe.
- ▷ Tu utilises des doubles flèches tout le temps, y en a-t'il d'autres ? Les flèches simples vues pour les réactions dites totales (surtout en électrochimie). On peut aussi citer les égalités qui traduisent une égalité mathématique correspondant à une traduction macroscopique du phénomène chimique. Les doubles flèches sont plutôt utilisées pour parler de l'aspect microscopique ou de l'équilibre "dynamique" qui est en jeu.
- ▷ Ecriture de l'activité pour des gaz ? pourquoi ne pas en avoir parlé ? Les réactions en phase gaz ne sont pas au programme donc j'en parle pas. Mais on peut les écrire avec les pressions partielles et la pression standard.
- ▷ Quelle est la définition de la pression partielle ? euh... P_i = x_iP^{tot}. Nope c'est la pression qu'aurait le

constituant s'il était seul dans le volume considéré.

- ▷ Possible de s'affranchir des ions parasites pour la conductivité? *Comme solubilité de AgCl très faible, la cond est très faible et donc c'est très sensible aux erreurs. On peut retrancher la valeur de la conductivité de la solution pour avoir une valeur plus proche.*
- ▷ Tu as parlé des domaines d'existence dans l'intro, pk ne pas en avoir parlé? *J'ai pas eu le temps, mais c'était prévu, en remarque au début de la partie 2 et plus en détails sur la précipitation sélective.*
- ▷ Est-ce qu'un système tend toujours vers l'équilibre? *Oui, mais on ne sait, a priori, pas comment ni en combien de temps avec le critère d'évolution.* Tu connais la réaction de Belousov-Jabotinski? Un système peut-il dépasser K *Non C'est une réaction oscillante. Il y a donc plusieurs réactions mises en jeu.*
- ▷ Y a-t-il une différence entre sel et solide ionique? *Nope, ils sont synonymes.*
- ▷ Qu'est-ce qu'une cellule conductimétrique? Qu'est-ce qu'un conductimètre? *C'est un ohmètre qui mesure la conductance de la solution grâce à la cellule qui est en fait deux plaques de platine en regard alimentés en courant alternatif.*
- ▷ Pourquoi ne pas agiter pendant la mesure de conductimétrie? *Le courant est dû au déplacement des ions, l'agitation peut venir perturber ce déplacement entre les plaques.*

9.2 Geste imposé : aucun

10 Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels

- ▷ Pas la peine de chercher l'abstraction avec des réactions A donne B quand il y a un bon exemple donné.
- ▷ Les titres des diapos ne doivent pas être la retranscription du plan. Ils sont là pour appuyer la leçon et pas constituer des notes de cours.
- ▷ la notion de pH limite n'est vraiment pas simple, il faut plus faire sentir que c'est une limite.
- ▷ Illustrer par un schéma l'expérience d'intro parce qu'on en retient rien, même si c'est pas très important!
- ▷ Dans le diapo il faut absolument pas dire "nombre de moles" c'est "quantité de matière"! et de plus, pour la solubilité il faut faire figurer la notion de quantité de matière maximale à introduire.

11 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ <https://www.physagreg.fr/capes-chimie-montage-9-equilibre.php>
- ▷ *100 manipulations de chimie : Générale et analytique*, Jacques Mesplède, Jérôme Randon (p.193)

- BONNE PRÉPARATION -