

LC28 SOLUBILITÉ

15 novembre 2016

Lucien Causse & Corentin Gourichon

"Sombre histoire"

EXPRESSION POPULAIRE POUR MOI

Niveau : CPGE

Bibliographie

- ♣ *Tout en un Chimie PCSI*, **B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète**¹ → C'est dans ce livre que j'ai trouvé toute la partie théorique. Après je pense qu'on trouve la même chose dans tous les livres de prépa, c'est au choix.
- ♣ *La chimie expérimentale, 1. Chimie générale*, **J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq** → Un des livres pour les références des expériences de cette leçon.
- ♣ *CAPES Physique-chimie*, **Porteu de-Buchère** → L'autre livre pour les expériences

Prérequis

- Dosage
- Notions sur les constantes d'équilibre

Expériences

- ☞ Limite de solubilité du NaCl
- ☞ Pluie d'or
- ☞ Étude quantitative de l'influence du pH sur un équilibre de précipitation par suivi pH-métrique de la réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium

Table des matières

1	Équilibre solide/espèces en solution	2
1.1	Produit de solubilité	2
1.1.1	Constante d'équilibre K_s	2
1.1.2	Conditions d'existence du solide : Q et K_s	2
1.1.3	Diagramme d'existence/absence de solide	3
1.2	Solubilité	3
2	Facteurs d'influence	3
2.1	Effet d'ion commun	3
2.2	Température	4
2.3	pH	4

Introduction

On va introduire la notion de solubilité dans cette leçon.

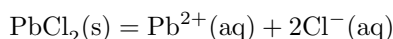
Manipulation : NaCl dans l'eau

Si la solution est saturée, il n'y a plus dissolution. Cela se voit car il reste des résidus insolubles dans la solution.

1 Équilibre solide/espèces en solution

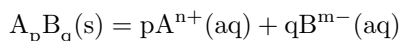
1.1 Produit de solubilité

Certaines espèces neutres peuvent se révéler peu solubles en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (**précipité**) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un équilibre hétérogène entre le solide et des espèces en solution. **Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.** Lorsque le solide est de nature ionique, l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution. Exemple : le chlorure de plomb $\text{PbCl}_2(\text{s})$ est en équilibre avec les ions plomb Pb^{2+} et les ions chlorure Cl^- (présents en solution aqueuse) selon :



1.1.1 Constante d'équilibre K_s

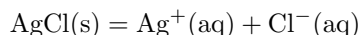
K_s est une constante d'équilibre, par conséquent fixée pour une température donnée (298K en absence d'indication). L'équilibre



figurant le composé solide à gauche est qualifié d'équilibre de solubilisation (ou encore d'équilibre de solubilité). Lorsqu'il est établi à une température donnée (c'est-à-dire lorsque le solide est effectivement présent), une constante d'équilibre est vérifiée. Elle est donc notée K_s et engage les concentrations en espèces dissoutes A^{n+} et B^{m-} lorsque l'équilibre est établi (concentrations à l'équilibre). La grandeur pK_s est aussi rencontrée, elle est définie par $pK_s = -\log K_s$.

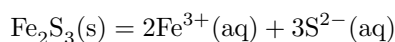
Exemples :

- le chlorure d'argent :



La constante d'équilibre s'écrit $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,7}$ (à 298K).

- le sulfure de fer :



La constante d'équilibre s'écrit $K_s(\text{Fe}_2\text{S}_3) = [\text{Fe}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = 10^{-85}$ (à 298K).

1.1.2 Conditions d'existence du solide : Q et K_s

La difficulté des problèmes mettant en jeu le phénomène de précipitation provient du fait que la constante d'équilibre K_s n'est vérifiée que si le solide est effectivement présent. Ceci n'est pas toujours le cas : en particulier si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il est entièrement solubilisé et le solide n'est pas présent en solution (solution non saturée). Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse. Les concentrations intervenant dans l'expression de la constante d'équilibre K_s sont les concentrations lorsque l'équilibre est réalisé.

Le quotient de réaction (notée Q) prend une forme mathématique analogue à celle de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation mais fait intervenir les concentrations dans les conditions de calcul du quotient de réaction Q. Ainsi le quotient de réaction initial fait intervenir les concentrations initiales en ions introduits. Cette écriture ne présage en rien de l'existence ou non du précipité mais permet d'énoncer un critère permettant de conclure.

Exemple : le chlorure d'argent

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_e[\text{Cl}^-]_e \text{ (concentrations à l'équilibre) et } Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Le critère suivant est mis en évidence :

- Si $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide
- Si $Q = K_s$: il y a équilibre solide/espèces en solution
- Si $Q > K_s$: il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_s$

1.1.3 Diagramme d'existence/absence de solide

Des diagrammes d'existence ou d'absence sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur $pX = -\log[X]$ (avec X ion du précipité) de l'existence ou de l'absence de précipité.

1.2 Solubilité

Solubilité : La solubilité d'un solide ou d'un gaz est la quantité maximale de ce solide (ou de ce gaz) que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité peut être exprimée en mol.L^{-1} ou de façon massique en g.L^{-1} .

Envisageons le précipité $\text{PbI}_2(\text{s})$ (de $pK_s=8,1$). Le but est calculer la solubilité du solide dans l'eau pure. Pour cela, on suppose l'introduction de $\text{PbI}_2(\text{s})$ dans une solution de façon à obtenir une solution saturée et notons s la solubilité. Réalisons un bilan : la solubilité correspond à l'avancement de la réaction de solubilisation.

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$= \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$
EI	excès	0
EF	excès	s

Le produit de solubilité doit être vérifié : $K_s(\text{PbI}_2) = s(2s)^2$ d'où $s = \left(\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{4}\right)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$.

Attention, il convient de distinguer la solubilité et la constante d'équilibre K_s . Il faut résister à la tentation d'une simple comparaison des valeurs numériques des constantes pour déduire une relation entre solubilités. En effet, la relation entre K_s et s dépend de la stoechiométrie de l'équilibre de solubilisation.

On va maintenant calculer la solubilité du chlorure de sodium :

Limite de solubilité du NaCl

Porteu de-Buchère, page 266

⊙ 5 minutes

Matériel

- Balance
- Agitateur magnétique
- Bécher de 50 mL
- Chlorure de sodium solide
- Eau distillée

Dans 50 mL d'eau distillée, on ajoute du chlorure de sodium solide par petites portions, en agitant continuellement, jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus. La quantité totale de NaCl à ajouter est d'environ 17,5 g. On peut donc calculer la solubilité du NaCl dans l'eau. $s =$

2 Facteurs d'influence

2.1 Effet d'ion commun

Reprenons le cas de $\text{NaCl}(\text{s})$. La solubilité dans l'eau pure est calculée à 298 K : $s=6,2 \text{mol.L}^{-1}$. Considérons désormais la dissolution du précipité NaCl dans une solution contenant initialement une concentration $c_0=0,1 \text{mol.L}^{-1}$ d'ions chlorure (Cl^- est un ion commun à la solution initiale et au précipité). En supposant une solution saturée en solide $\text{NaCl}(\text{s})$.

	$\text{NaCl}(\text{s})$	$= \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
EI	excès	0
EF	excès	s

Le précipité étant présent, le produit de solubilité est vérifié : à 298K,

$$K_s(\text{NaCl}) = 10^{\log(6,2^2)} = s(s + c_0) \quad (1)$$

qui conduit à $s = \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}$ (valeur très inférieure à la solubilité dans l'eau pure).

De façon évidente, l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité a conduit à une diminution de la solubilité du solide : il s'agit de l'effet d'ion commun. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

2.2 Température

JFLM1, page 229. Attention, il y a interdiction du bec Bunsen aux oraux à Berthelot. Par conséquent, on va faire cette manipulation au bain marie.

La variation de la solubilité avec la température est mise à profit lors d'une expérience de recristallisation dont le but est de purifier et/ou d'obtenir de beaux cristaux. L'iodure de plomb PbI_2 , est assez insoluble à froid et plus soluble à chaud. Il recristallise sous forme de paillettes jaune d'or, d'où le nom consacré de l'expérience.

Pluie d'or

🔗 JFLM1, page 229

⌚ 5 minutes

Matériel

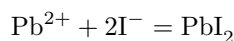
- Gros tube à essais
- 2 pipettes graduées de 1 mL
- Éprouvette de 25 mL
- Solution de nitrate de plomb à 2,5 %
- Solution d'iodure de potassium à 2,5 %
- Glace

On utilise un tube à essais de gros diamètre pour des raisons esthétiques. On mélange 0,5 mL de la solution de nitrate de plomb prélevée à pipette graduée avec autant de la solution d'iodure de potassium prélevée à l'aide d'une autre pipette graduée. Il se forme du PbI_2 jaune. On ajoute 12,5 mL d'eau à l'aide d'une éprouvette graduée.

On chauffe le tube à essais avec un bain marie jusqu'à ébullition. Le solide doit se redissoudre totalement en donnant une solution incolore (si à l'ébullition, le solide ne s'est pas totalement redissous, c'est qu'il y a trop de solide ou pas assez d'eau).

On refroidit cette solution limpide en trempant le tube dans la glace. Dès que l'on voit apparaître un changement d'aspect du liquide, on sort le tube de la glace et on observe, en remuant un peu, le précipité jaune se forme.

L'équation mise en jeu est



On a mis en évidence que la recristallisation permet d'obtenir de jolis cristaux en paillettes, alors que l'on était parti d'une poudre. Cette formation de jolis cristaux est un gage de la pureté du produit recristallisé. La recristallisation par la technique chauffage-refroidissement n'est possible que pour les composés plus solubles à chaud qu'à froid.

2.3 pH

Étude quantitative de l'influence du pH sur un équilibre de précipitation par suivi pH-métrique de la réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium

🔗 Porteu de-Buchère, page 83

⌚ 15 minutes

Matériel

- 1 pH-mètre

- 1 agitateur magnétique
- 1 burette de 50 mL
- 1 bécher de 250 mL
- 2 pipettes jaugées de 5 et 10 mL, 1 éprouvette de 100 mL
- Chlorure d'aluminium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Soude à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

On introduit 10 mL de AlCl_3 et 5 mL d' HCl . On complète avec de l'eau distillée.

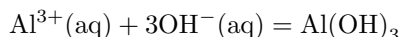
On dose la solution avec la soude en suivant le dosage par pH-métrie. On verse au total 25 mL de soude. On peut ne prendre que quelques points le long du palier entre 5 et 15 mL ; on rapproche par contre les points au niveau des équivalences, notamment entre 20 et 25 mL pour la dernière équivalence peu visible. On essaye d'observer visuellement au cours du dosage le début de précipitation et la fin de redissolution du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

On observe successivement :

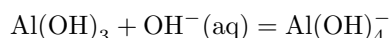
- la neutralisation de l'acide fort, dont le saut équivalent est interrompu par la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$



- la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ jusqu'au deuxième point équivalent



- la redissolution du précipité jusqu'au troisième point équivalent



Il est tout de même possible de relever sans trop d'erreur le pH de début de précipitation estimé ici à $\text{pH} = \dots\dots$

La valeur de ce pH permet de calculer un ordre de grandeur correct du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium tout en mettant en évidence la particularité des équilibres de dissolution - précipitation : à la différence des autres équilibres en solution aqueuse qui s'établissent dès que l'on introduit en solution soit les réactifs, soit les produits, l'équilibre de dissolution-précipitation ne peut pas toujours s'établir.

Pour l'exemple traité ici, tant que le quotient réactionnel :

$$Q = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^{-}]^3 \quad (2)$$

reste inférieur à la constante K_S de l'équilibre $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^{-}$, l'équilibre ne peut s'établir et il n'y a pas de précipitation.

Aussitôt que la concentration en ion hydroxyde est suffisante pour que $Q=K_S$, l'équilibre s'établit et la précipitation débute.

Cette précipitation étant observée pour $\text{pH}=\dots\dots$, on en déduit la concentration en ions hydroxyde pour laquelle $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à se former : $[\text{HO}^{-}] = 10^{\text{pH}-14} \text{mol.L}^{-1}$. A ce pH le volume de soude est de $\dots\dots$ mL et la concentration en ion aluminium est donnée par : $[\text{Al}^{3+}] = \frac{C_{\text{Al}^{3+}} V_{\text{Al}^{3+}}}{V_i + V_{\text{HO}^{-}}}$, ce qui permet de calculer le K_S selon :

$$[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^{-}] = \frac{0,1 \times 10}{100 + \dots\dots} (10^{\dots\dots-14})^3 = \dots\dots\dots$$

soit encore $\text{pK}_S = \dots\dots\dots$ (valeur tabulée 32,5 à 25 ° C)

Conclusion

Remarques, questions