

LC29 – SOLUBILITÉ

6 décembre 2015

"Le meilleur c'est le Yop framboise"
HEISENBERG

Soulard Pierre & Favreau Lucile

Bibliographie

- ⚡ *Chimie tout-en-un*, Fosset
- ⚡ *Chimie PCSI*, Grecias
- ⚡ *La chimie expérimentale*, JFLM

- Toute la partie théorique est super bien traité
- Pareil que le précédent, mais avec moins d'exemple.
- Expériences.

Prérequis

- Acide base
- Complexation
- Thermochimie
- Oxydoréduction

Expériences

- ☞ Mise en évidence de la notion de K_s , équilibre hétérogène, ...
- ☞ Dosage potentiométrique
- ☞ Pluie d'or ... de plomb
- ☞ Influence du pH sur la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Table des matières

1	Introduction	2
2	Équilibre hétérogène en solution	2
2.1	Notion d'équilibre hétérogène	2
2.2	Existence d'un solide, condition d'existence	2
2.3	Solubilité	3
3	Facteur d'influence de la solubilité	4
3.1	Température	4
3.2	Effet d'ion commun et du pH	4
3.3	Complexation	5
4	Conclusion	5

1 Introduction

Nous n'avions pour le moment considéré que des équilibres chimiques qui avait lieu que dans une seule phase. Pourtant la dissolution d'un solide dans un liquide est une expérience quotidienne, comme lorsqu'on sucre son café ou sale l'eau des pâtes. Ce sont ces équilibres, qualifiés d'hétérogènes, que nous allons étudier aujourd'hui. Pour lancer la réflexion, je vous propose une expérience toute bête : saler de l'eau.

Eau+Sel=Eau salée



⊖ 8 minutes al dente

Matériel

- Eau, sel, bécher, sulfate de cuivre
- On sale l'eau, on note la disparition du solide. On met trop de sel (calculer à l'avance), on note l'apparition du solide en suspension. On ajoute du sulfate de cuivre, on note la coloration de la solution.

Si on dilue trop de sel, le sel ne se dissout plus. L'eau semble saturer. Mais est-elle saturée en sel ou de manière générale? On peut encore dissoudre un autre solide. Elle est donc saturée en sel.

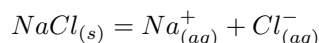
Démarche scientifique Nous allons pendant cette leçon essayer de caractériser les équilibres de solubilité et voir quels facteurs peuvent influencer dessus et comment peut on les utiliser à notre avantage.

2 Équilibre hétérogène en solution

2.1 Notion d'équilibre hétérogène

Définition Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

Revenir à l'expérience d'intro ici on a créé un équilibre liquide-solide. C'est sur ces dernier qu'on va se concentrer pendant cette leçon mais la plupart de nos propos peuvent se transporter aux équilibres liquide-gaz. On a créé un équilibre chimique :



On a l'existence d'un précipité, solide en équilibre hétérogène, qui est un solide ionique en équilibre avec ses ions solvatés. On peut aussi avoir équilibre entre le solide et sa forme solvaté (ex : $I_2(s) = I_2(aq)$), mais aussi en chimie orga acide benzoïque $PhCOOH$).

S'il y a un équilibre, on peut alors définir une constante d'équilibre :

$$K = \frac{[Na_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{(C^0)^2}$$

On appelle cet équilibre équilibre de solubilité et on note généralement sa constante K_s , qui est définie pour une température donnée. On introduit aussi la grandeur $pK_s = -\log(K_s)$ pour plus de facilité car le K_s varie sur une grande plage de valeur : d'environ 40 pour le sel très soluble à 10^{-9} pour des précipités très peu solubles.

On voit alors apparaître une difficulté dans l'étude des équilibres hétérogènes entre un liquide et un solide : ce dernier n'intervient pas dans l'écriture de la constante d'équilibre. Pour que cette dernière soit vraie l'équilibre doit être effectivement réalisé et donc le solide présent. Nous allons maintenant nous intéresser aux conditions d'existence d'un solide dans un équilibre hétérogène.

2.2 Existence d'un solide, condition d'existence

Pour décrire notre système à l'état initial, avant que toute réaction ne se fasse, on introduit le quotient de réaction Q .

$$Q = \frac{[Na_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{(C^0)^2}$$

Condition d'existence



Matériel

- Filtre, la solution de NaCl du début, acide chlorhydrique concentré
On filtre la solution et on la dilue. On note la disparition du solide. On ajoute HCl, on note la réapparition du solide.

- Avant de filtrer, $Q = K_s$, on avait du sel en solution. La solution était dite saturée.
- Après dilution, $Q < K_s$, On n'avait plus de solide.
- Après ajout de HCl, $Q > K_s$ on a eu apparition du précipité qui a eu pour effet de diminuer la concentration de Na^+ et Cl^- jusqu'à ce que $[Na^+_{(aq)}][Cl^-_{(aq)}] = K_s$

On a alors pour tout équilibre solide-liquide le critère d'existence du solide suivant :

- $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide
- $Q = K_s$: il y a équilibre entre le solide et ses espèces en solution
- $Q > K_s$: il y a précipitation des espèces en solution et donc apparition du solide. Le quotient de réaction diminue pour se retrouver dans le cas précédent.

On peut alors tracer des diagrammes d'existence du solide ionique en fonction de la concentration d'un des ions du précipité. Ces diagrammes sont différents des diagrammes de prédominance car ce sont des diagrammes d'existence : parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car les deux constituants ne sont pas dans la même phase.

↓ *Bien que nous ayons caractérisé les équilibres hétérogènes, nous ne pouvons toujours pas répondre à notre question, à savoir combien de quantité de solide peut-on diluer au maximum dans de l'eau.*

2.3 Solubilité

Définition La solubilité d'un solide (ou d'un gaz) est la quantité maximale de ce solide (ou gaz) que l'on peut dissoudre dans 1L de solution. On la note généralement s .

Dans le cas du sel :

Un exemple d'application des équilibres hétérogène : dosage par précipitation.

Dosage par précipitation et potentiométrie



Fosset p886 JFLM 85



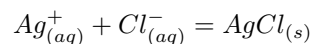
Matériel

- Remplacer la solution de NaCl par du sérum physiologique et doser le produit
- $E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0.8V$

On réalise le dosage potentiométrique en supposant la réaction de précipitation (inverse de la solubilisation) totale et directe. On retrouve l'équivalence, donc la concentration en NaCl du sérum physiologique.

Décrire la courbe

A partir de ce titrage on peut remonter au K_s de AgCl. L'équation de réaction est :



C'est la réaction inverse de la dissolution. Dès qu'il y du précipité : $[Ag^+][Cl^-] = K_s$ avec $[Cl^-] = \frac{n_0 - c_1 V_1}{V_{tot}}$. De plus le potentiel est donné par : $E = E^0(Ag^+/Ag) + 0.06 \log(Ag^+)$. D'où :

$$10^{(E-E^0)/0.06} = K_s \frac{V_{tot}}{n_0 - C_1 V_1}$$

On trace la courbe et on remonte au K_s et donc à $s = K_s^{0.5}$.

↓ *Nous avons donc réussi à montrer qu'il existait une quantité maximale de solide qu'on pouvait diluer dans un litre de solvant. Nous allons maintenant voir comment peut-on influencer cette quantité et quelles applications peut-on en faire.*

3 Facteur d'influence de la solubilité

3.1 Température

Les équilibre de solubilisation sont des équilibres chimiques. La constante de réaction K_s dépend donc de la température.

Pluie d'or

⚡ JFLM 229

⊖

Lorsqu'on chauffe, décrire l'allure du précipité (qui forme des grosses masses informes pas ordonnées) puis décrire que lorsque la température augmente il y a de moins en moins de solide. Une fois qu'il n'y en a plus refroidir. Expliquer le phénomène et décrire de nouveau le précipité obtenu (petit cristaux ...). Ouvrir sur les expériences de recristallisation de chimie.

Remarque 1 : C'est assez long à chauffer pour ce qu'on veut montrer mais l'expérience est jolie et en plus ouvre bien sur la recristallisation. Si ce texte est encore présent quand vous lirez ce papier c'est que je n'ai pas réussi à optimiser le temps de chauffe et de refroidissement tout en gardant l'expérience visuelle.

Remarque 2 : Je n'ai pas préparé de manip de recristallisation. Suivant le temps on peut présenter le principe et le schéma du montage à reflux.

En augmentant la température on a fait disparaître le solide : $Q < K_s$. Comme Q était fixé, on a donc augmenté K_s . On retrouve la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Comme ici K_s a augmenté, on peut en déduire que la réaction de solubilisation est endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$. C'est d'ailleurs le cas de la plupart des réactions de solubilisation : le composé sera plus soluble à chaud qu'à froid. Donc pour en dissoudre un maximum il suffit de travailler dans une solution chauffée (contre exemple acétate de calcium).

↓ Nous avons ici joué sur la valeur du K_s pour modifier la solubilité s . Mais pour modifier le K_s , le seul facteur d'influence est la température, ce qui pose de nombreux problèmes (c'est couteux, il faut maintenir la réaction toujours à la bonne température, ...).

3.2 Effet d'ion commun et du pH

Reprenons l'expérience que j'ai réalisé tout à l'heure : en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution insaturée en sel j'ai entraîné la précipitation. Si on réalisait l'expérience suivante : on verse du sel solide dans de l'acide chlorhydrique.

	$\text{NaCl}_{(s)}$	=	$\text{Na}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
EI	excès		0		c_0
EF	excès		s		$s + c_0$

On a la bonne définition du s , car une mole de $\text{NaCl}_{(s)}$ donne un mole de $\text{Ag}_{(aq)}^+$. Comme il y a existence du précipité, le K_s est vérifié. Donc $K_s = [\text{Na}_{(aq)}^+][\text{Cl}_{(aq)}^-]$. On a alors :

$$K_s = 10^{-9.8} = s(s + c_0) \text{ soit } s = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui est largement inférieur à celle dans de l'eau pure $s_{\text{eau pure}} = K_s^{0.5} = 1.310^{-5}$.

L'ajout d'un ion présent dans le précipité en solution diminue la solubilité du solide : c'est l'effet d'ion commun. On peut alors introduire le principe de loi de modération : si un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre se modifie afin de minimiser cette perturbation. Ici la perturbation est l'ajout d'ions Cl^- , et l'équilibre de complexation se déplace pour consommer ce surplus d'ions : il précipite.

L'effet d'ion commun amène une question : que ce passe-t-il si le solide se dissout en ions hydroxyde et oxonium ? Le pH de la solution a alors une influence.

On va s'intéresser à la réaction de précipitation de l'aluminium. Depuis le début on avait plutôt été dans l'optique de maximiser la solubilité. On peut avoir le raisonnement inverse, c'est-à-dire de vouloir que le composé se trouve le plus possible sous forme solide. En effet les solides ont le grand avantage d'être facile à extraire des phases liquides, il suffit de filtrer. C'est le cas lors de la dépollution des effluents, les eaux polluées. On force les métaux solvatés à

précipiter pour pouvoir les extraire des eaux. On va étudier ici la formation d'hydroxyde d'aluminium par ajout de soude à 2 mol/L dans 50mL de solution de nitrate d'aluminium à 0.1 mol/L.

Complexe de l'Aluminium

⚡ JFLM p109, Fosset p884

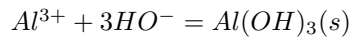
⊖

Faire bien attention à prendre moult point au début (même si la première rupture de pente est impossible à voir) et à bien noter que lors de l'ajout des premières gouttes il n'y a pas de précipité qui se forme. Noter la valeur du pH d'apparition du solide

Mesurer le pH et s'arrêter vers pH=7-8.

$\beta_4 = 10^{32}$, $K_e = 10^{-14}$, $K_s(Al(OH)_3(s)) = 10^{-32}$

La réaction est :



Lors qu'apparaît la première particule de solide, le K_s est vérifié et :

$$K_s = [Al^{3+}][HO^-]^3 = 10^{-1} \left(\frac{h}{K_e}\right)^3 \text{ donc un } pH = 3.3$$

On retrouve la valeur expérimentale mesurée. La solubilité elle s'exprime :

$$s = [Al^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} h^3$$

Donc si on augmente le pH, on devrait pousser l'aluminium à être sous forme de solide.



Une bonne rasade de soude!!

3.3 Complexation

On remarque que le précipité disparaît!!! Il y a eu formation du complexe $Al(OH)_4^-$ de constante de formation successive $\beta_4 = 10^{34}$ suivant l'équation :



Lorsque la dernière particule de solide disparaît le K_s est toujours vérifié donc :

$$K^0 = K_s \beta_4 = 10^2 = \frac{[Al(OH)_4]^-}{[HO^-]} = \frac{10^{-2}}{K_e} h \text{ donc } pH = 11.5$$

On a alors le diagramme d'existence du précipité et la valeur de la solubilité en fonction du pH : $s = \frac{K_s}{K_e} h^3 + \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}$. Ce qui donne la courbe suivante :

On note alors l'existence d'une valeur minimale de solubilité. Pour extraire l'aluminium de l'eau en filtrant le précipité, il faut donc se placer à pH=5.5.

4 Conclusion

Ainsi donc nous avons pu répondre à nos deux questions. Pour caractériser un équilibre de solubilité nous avons introduit deux notions : la constante d'équilibre de solubilité K_s et la solubilité s . Nous avons vu les conditions d'existence de solide en fonction de Q et de K_s et comment des facteurs tels que la température ou la présence d'ions communs pouvait influencer la solubilité. Nous avons vu l'importance des réactions de précipitation dans le traitement des effluents, la dépollution et les questions écologiques jouant un rôle majeur de nos jours. Néanmoins, nous ne nous sommes intéressés qu'au cas des équilibres solides liquides alors que les équilibres liquide gaz jouent aussi un rôle crucial notamment dans l'absorption et le rejet du CO_2 , principal gaz à effet de serre, par l'eau de mer dû à l'augmentation de la température des océans.

Questions remarques Paul arrête d'être sur 9GAG