

LC 27 – Solubilité

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE, MPSI

Bibliographie



Prérequis

Expériences

- Constante d'équilibre et quotient réactionnel
- Réactions acido-basiques
- Titrages



Table des matières

1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	2
1.1	Solubilité d'un solide ionique	2
1.2	Le produit de solubilité	2
2	Facteurs d'influence de la solubilité	3
2.1	Effet d'ions communs	3
2.2	Effet de la température	4
2.3	Effet du pH	4
3	Questions et commentaires	5
3.1	Questions	5
3.2	Commentaires	5

Introduction

La formation de calcaire dans la vie quotidienne encrasse les appareils électroménagers utilisant de l'eau (bouilloire, canalisations,...), posant de réels problèmes sur leur durée de vie. Pour autant, le calcaire n'apparaît pas dans l'eau qui sort directement du robinet. D'où vient ce calcaire et pourquoi n'existe-t-il sous forme solide qu'à certains endroits de notre maison ? Pour comprendre cela nous allons étudier la notion de solubilité des composés chimiques. On se limitera ici à la solubilité des solides ioniques en phase aqueuse.

1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Solubilité d'un solide ionique

☛ Dissolution de AgCl et de NaCl dans l'eau

On introduit petit à petit du NaCl dans 20 mL d'eau (agiter avec un Nicolas Rolland Barros aimanté). On remarque qu'un dépôt de NaCl persiste au fond du bécher qu'après avoir ajouté une grande quantité (7g pour 20 mL). Faire la même chose avec du AgCl, le précipité apparaît directement. Attention : pour comparer qualitativement la solubilité de deux solides ioniques il faut qu'ils aient la même stoechiométrie. De plus NaCl étant très soluble, activité et concentration ne peuvent plus être assimilées, ne pas faire de traitement quantitatif dessus.

La *solubilité* d'un solide ionique A est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solvant pur (l'eau ici).

Dans un volume V elle peut être exprimée de deux manières différentes :

- en quantité de matière : $s = \frac{n(A)}{V}$, en mol l^{-1} .
- en masse : $\frac{m(A)}{V}$, en g l^{-1}

Si l'on ajoute une quantité de solide supérieure à la solubilité il y a formation d'un *précipité* et la solution est dite *saturée en A*.

La définition de la solubilité est liée à des résultats expérimentaux. Pour la relier à des grandeurs thermodynamiques, il faut s'intéresser à la réaction de dissolution du solide ionique et la constante de réaction correspondante.

1.2 Le produit de solubilité

Le *produit de solubilité* K_s correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité en ses ions. Considérons le solide ionique de formule PbI_2 . L'équation de dissolution du solide dans l'eau est la suivante :



À l'équilibre (donc en présence de solide), le produit de solubilité s'exprime comme :

$$K_s = \frac{a(\text{Pb}^{2+}) \times a(\text{I}^{-})^2}{a(\text{PbI}_2(\text{s}))} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2}{c^{\circ 3}} \quad (1.2)$$

où $c^{\circ} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ est la concentration standard de référence, et l'activité du solide ionique est égale à 1. De la même manière qu'en acide-base, on peut définir un $\text{p}K_s$ comme :

$$\text{p}K_s = -\log(K_s) \quad (1.3)$$

En connaissant s il est possible de remonter à K_s et inversement.

Prenons un exemple simple : dissolution du chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$. L'équation de dissolution est la suivante :



Le produit de solubilité est alors égal à :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]}{c^{\circ 2}} \quad (1.5)$$

Pour trouver la relation entre s et K_s faisons un tableau d'avancement :

État	AgCl(s)	=	Ag ⁺ (aq)	Cl ⁻ (aq)
Initial	Excès		0	0
Final	Excès		s	s

Tab. 1 : Tableau d'avancement de la dissolution du chlorure d'argent

À l'équilibre on a $Q = K_s$ (il doit y avoir présence du solide) on a $K_s = s^2/c^{\circ 2}$ or à 25 °C $K_s \simeq 10^{-9.8}$ d'où $s \simeq 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ où $t \simeq 1.9 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$. On voit que l'on peut dissoudre très peu de chlorure d'argent dans l'eau d'où le résultat de notre première expérience.

La condition d'existence du précipité peut se déduire de la valeur du quotient réactionnel Q :

- si $Q < K_s$, le solide ionique est totalement dissous dans l'eau (il n'y a pas équilibre entre le chlorure d'argent et ses ions).
- si $Q = K_s$ on est à l'équilibre comme dans l'exemple ci dessus : la solution est saturée en solide ionique.
- si $Q > K_s$ il va y avoir formation de précipité jusqu'à l'équilibre $Q = K_s$.

On peut alors tracer un diagramme *d'existence* en fonction des phases du composé ionique présentes en solution.

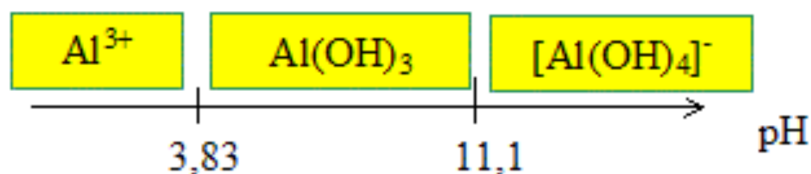


Fig. 1 : Diagramme d'existence de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ en fonction du pH

On peut notamment regarder celui [Figure 1](#). On peut se convaincre facilement que l'existence de ce solide va dépendre du pH car un de ses ions constitutifs est l'ion HO^- . On insiste sur le fait que c'est un diagramme d'existence et non de prédominance ! On reviendra sur ce diagramme dans la prochaine partie.

Nous avons vu dans cette première partie l'expression de la solubilité d'un solide ionique en milieux aqueux. Pour autant, les différentes définitions données ne permettent pas d'expliquer la formation de calcaire dans une bouilloire. En effet plusieurs facteurs peuvent influencer la solubilité d'un solide ionique, c'est ce que nous allons maintenant voir.

2 Facteurs d'influence de la solubilité

2.1 Effet d'ions communs

On considère la solution précédente en AgCl dans laquelle on rajoute une concentration $c_0 = 0.01 \text{ mol l}^{-1}$ d'acide chlorhydrique HCl. Analysons le nouvel état d'équilibre du système

État	AgCl(s)	=	Ag ⁺ (aq)	Cl ⁻ (aq)
Initial	Excès		0	c_0
Final	Excès		s	$s + c_0$

Tab. 2 : Tableau d'avancement avec ion commun

À l'équilibre, $Q = K_s = s(s + c_0)$ donc

$$s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}. \quad (2.1)$$

En ajoutant une très faible quantité d'ions chlorure en solution, on divise par 1000 la solubilité du AgCl!

L'effet d'ions communs diminue la solubilité d'un solide ionique. Lorsque on veut déterminer la solubilité d'une solution, il est donc obligatoire de connaître la quantité exacte de chacun des composants présents en solution.

2.2 Effet de la température

☛ Expérience de la pluie d'or (JFLM 1 p.229–230)

Dans un gros tube à essai, mélanger 0.5 ml d'une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à 2.5 % avec 0.5 ml d'iodure de potassium KI à 2.5 % dans 10 ml d'eau distillée. Observer bien l'apparition du précipité jaune PbI_2 .

À la bouilloire (penser à l'allumer avant), réchauffer le tube à essai jusqu'à la disparition du précipité et obtention d'une solution incolore. Si cela ne se fait pas, c'est qu'il y a trop de solide ou pas assez d'eau en solution : ne pas hésiter à en rajouter à ce moment-là.

Plonger le tube à essai dans de la glace pour observer la réapparition du précipité recristallisé dans le tube à essai (penser à remuer le tube pour accélérer la recristallisation).

La solubilité du PbI_2 étant de 0.69 g l^{-1} à 20°C et de 4.2 g l^{-1} à 100°C (7 fois plus), la recristallisation par chauffage-refroidissement peut se faire ici car le composé est plus soluble à chaud qu'à froid.

Le protocole a été modifié par rapport au JFLM, notamment au niveau des quantités de réactifs, car la réaction se faisait assez mal. On utilise une bouilloire car il n'y a pas de bec Bunsen aux oraux.

Ici la solubilité augmente avec la température, contrairement au calcaire. C'est dû à la loi de Van't Hoff et donc le caractère exothermique ou endothermique de la réaction de précipitation.

2.3 Effet du pH

☛ Suivi pH-métrique de la précipitation du $\text{Al}(\text{OH})_3$

☛ Porteu-de-Buchère p.83–86

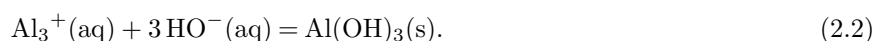


Dans un bécher de 250 ml, introduire $V_0 = 10 \text{ ml}$ de chlorure d'aluminium AlCl_3 à 0.1 mol l^{-1} et 5 ml d'acide chlorhydrique HCl à 0.1 mol l^{-1} . Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

Doser la solution avec de la soude NaOH à 0.2 mol l^{-1} et suivre l'évolution de la réaction par pH-métrie. Verser au maximum 30 ml de soude (penser à rereplir la burette!). Les points d'équivalence auront lieu vers 3 ml, 17 ml et 22 ml, donc ne perdez pas de temps entre 5 et 15 ml.

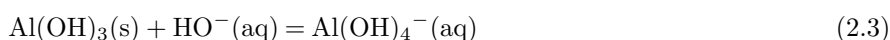
Vérifier l'apparition puis la disparition du précipité en solution.

- Jusqu'à 3 ml, on dose les ions oxonium H_3O^+ en solution (acide fort – base forte)
- À 3 ml, on précipite notre solide ionique selon la réaction



Le point anguleux n'est ici pas piqué car il y a un retard cinétique de la précipitation dû à la première réaction acide fort – base forte.

- À 19.5 ml, on a le saut de pH caractéristique de la consommation totale des ions Al_3^+ présents en solution. La soude ajoutée augmente alors fortement le pH de la solution.
- À 25 ml on a redissolution de précipité selon l'équation



Pour déterminer le K_s , le point qui nous intéresse est le point anguleux puisqu'il correspond à l'apparition du précipité en solution. On a alors

$$K_s = \frac{[\text{Al}_3^+(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})^3]}{c^4} = \frac{n_0 V_0}{V_{\text{tot}} + V_{\text{eq},1}} \times 10^{3(\text{pH}-14)} = 2.44 \times 10^{-33} \quad (2.4)$$

On suppose que les incertitudes ne portent que sur le pH et le volume équivalent.

Conclusion

Dans cette leçon, on a pu voir le concept de solubilité des solides ioniques en solution aqueuse. Elle varie drastiquement avec de nombreux paramètres qu'il est simple de manipuler. En jouant sur le pH par exemple, le calcaire peut à nouveau être dissout dans l'eau (du vinaigre suffit).

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-