

LC 27 SOLUBILITÉ

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Nom du bouquin, auteur*¹

→ A quoi ser ce livre ?

Prérequis

- Quotient réactionnel
- Tableau d'avancement

Expériences



Table des matières

1 Solubilité et produit de solubilité	2
1.1 Solubilité	2
1.2 Produit de solubilité	2
1.3 Condition d'existence	3
2 Facteur d'influence de la solubilité	3
2.1 Effet d'ions communs	3
2.2 Température	4
2.3 Le pH	4

Introduction

Dans les conduits, on sait que le tartre se dépose et représente un problème. Comment un solide peut-il se former dans un liquide ?

Dissolution de NaCl

Préparer une solution de NaCl saturée puis filtrée puis une solution d'eau. On rajoute dans l'eau rien n'apparaît avant un moment mais dans la solution où on en a déjà mis beaucoup, un solide apparaît !
Faire avec AgCl : on sature vite.

On remarque la présence d'un seuil qui dépend du solide ! On va essayer de l'expliquer.

1 Solubilité et produit de solubilité

1.1 Solubilité

La solubilité d'un corps est la quantité maximale n de ce corps (sous toutes ses formes) qu'il y a dans un volume V d'un solvant **pur** donné :

$$s = \frac{n}{V}$$

avec s en mol/L, n en mol et V en litre. Par exemple pour le NaCl dans l'eau, on a donc $s = [Cl^-] = [Na^+]$ si on considère de l'eau pure au départ.

On peut parfois préférer exprimer cela en masse dissoute :

$$t = m_V$$

Dans notre exemple, on a dissout NaCl dans de l'eau mais on pourrait utiliser un solvant organique et parler alors de solubilité d'un gaz ou d'un liquide.

1.2 Produit de solubilité

Reprenons l'exemple du sel NaCl. La réaction associée à sa dissolution est :



Le produit de solubilité K_s est défini alors par :

$$K_s = \frac{a(Na^+)a(Cl^-)}{a(NaCl)} = \frac{[Na^+][Cl^-]}{(c^o)^2}$$

On définit aussi le pK_s par commodité comme $pK_s = -\log K_s$. Si on part donc d'eau pure, on peut écrire avec ce que l'on a dit précédemment :

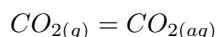
$$K_s = s^2$$

Il est alors possible de remonter à la solubilité d'un composé ainsi qu'à son produit de solubilité.

Mesure du produit de solubilité de NaCl

Mesplède
On filtre une solution de NaCl saturée, on dilue puis on mesure la conductivité et on peut donc remonter au produit de solubilité.

On a vu ici que le cas d'un solide mais on peut aussi considérer le cas d'un gaz :



On aurait alors $Ks = \frac{[CO_{2(aq)}]}{P(CO_2)}$. Nous nous intéresserons dans la suite uniquement à des composés ioniques comme NaCl.

La valeur des produits de solubilités varient sur de grandes plages (pour NaCl, le Ks est de 36) :

composé	K_S	pK_S
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6,3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
Fe(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI ₂	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,2
Pb S	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
Hg I ₂	$5,0 \cdot 10^{-29}$	28,3
Hg S	$1,0 \cdot 10^{-52}$	52

1.3 Condition d'existence

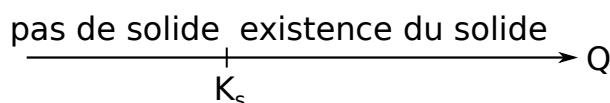
L'équilibre qui a été écrit auparavant :



N'a de sens que si le solide NaCl est présent. S'il n'est pas présent c'est que l'on a $Q = [Na^+][Cl^-] < Ks$ et que le solide ne peut pas se dissoudre pour donner plus d'ions vu qu'il n'y en a plus. On peut donc conclure sur :

- Si $Q < Ks$: les concentrations sont inférieures à la solubilité et il n'y a pas de solide
- Si $Q = Ks$, le solide apparaît
- Si $Q > Ks$, la réaction a lieu dans le sens indirect, produisant ainsi du solide

On peut donc tracer un diagramme d'existence de NaCl :



2 Facteur d'influence de la solubilité

2.1 Effet d'ions communs

Nous avons ici toujours commencé d'une solution d'eau pure. Considérons cette fois le cas où il y a déjà une concentration c_0 de Cl^- dans la solution. le tableau d'avancement s'écrit donc :

$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
<i>Excès</i>	0	c_0
<i>Excès</i>	s	$s + c_0$

Donc à l'équilibre : $Q = K = s(s + c_0)$ donc $s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4Ks}}{2}$.

Afin d'avoir un effet remarquable prenons pour exemple AgCl. Dans de l'eau pure, on trouve $s = \sqrt{Ks} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Avec une concentration $c_0 = 0,01$ mol/L de Cl^- avant introduction du solide, on trouve $s = 1,78 \cdot 10^{-8}$ mol/L soit 1000 fois moins !

On peut donc conclure que l'effet d'ions communs diminue la solubilité d'un solide ionique.

2.2 Température

<https://www.youtube.com/watch?v=Nz0AUzteNaw>

Le but est ici d'observer une variation de solubilité avec la température.



Pluie d'or

🔗 JFLM

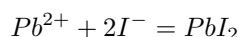
⊖ 5 min

Matériel :

- Tube à essais
- 2 pipettes graduées de 1 mL
- Nitrate de plomb à 2.58%
- Iodure de potassium à 2.5%
- Glace

Méthode : dans le tube à essai, on mélange 0.5mL de la solution de nitrate de plomb avec autant d'iodure de potassium. Il se forme PbI_2 jaune. On ajoute 12.5mL d'eau. On chauffe le tube jusqu'à ébullition (mettre dans de l'eau dans une bouilloire). Le solide se dissout complètement. On refroidit dans la glace, le solide réapparaît.

La réaction ayant lieu est :



On a vu que pour ce solide, la solubilité était plus grande à chaud qu'à froid. C'est le cas pour la plupart des solides, mais pas tous.

2.3 Le pH

On va montrer l'influence du pH sur le complexe $Al(OH)_3$.



Complexe d'Aluminium

🔗 FJLM p109, Fosset p884

⊖

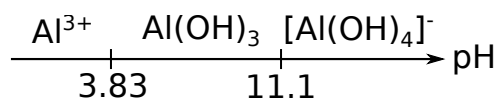
Deux manières de le faire :

- Avec un titrage bien prore et repérer les équivalences
- En repérant le pH d'apparition du solide (c'est si manque de temps ça)

On observe ici deux réactions :

- Dans un premier temps $Al^{3+} + 3HO^{-} = Al(OH)_3$. C'est la formation du complexe. On peut déduire le K_s .
- Dissolution du complexe $Al(OH)_3 + HO^{-} = Al(OH)_4^{-}$

On peut résumer la situation sur le schéma suivant :



Questions

Question sur l'effet d'ions communs : (la manip de NaCl saturée avec des ions Cl^{-} n'ayant pas marché) sur pourquoi ça n'avait pas marché, comment aurait-on pu faire, quelles conditions choisir pour être sûr que ça marche ?

Les domaines de prédominance des acides : Quand peut-on considérer qu'une espèce est prédominante ? À quel pH cela correspond-il (autour du pKa) ?

Influence de la température au niveau microscopique ?

D'où vient le fait que la solubilité augmente ou diminue parfois avec la température ? Existe-t-il une loi pour décrire ce genre d'évolution ?

L'activité d'un solide est-elle toujours 1 ?

Un élève plonge l'électrode au calomel dans une solution d'Ag⁺, comment nettoyer l'électrode ?

Le sucre est-il plus ou moins soluble que le sel ? Formule brute du glucose ? OdG de la solubilité du glucose à froid ? à chaud ? Peut-on toujours considérer l'eau comme un solvant et le sucre comme un soluté ?

Comment expliquer à un élève que le système va évoluer jusqu'au Ks ?

Sur quel principe repose la purification par recristallisation ?

Expliquer à quelle étape intervient le moment dipolaire du solvant dans la dissolution. Expliquer à quelle étape intervient la permittivité relative du solvant. Existe-t-il d'autres façons de catégoriser les solvants ?

Y a-t-il une utilisation des solutions saturées en chimie ?

Différence entre précipité et cristal ? (L'un est amorphe, l'autre non.) Vraiment amorphe ? (Non, microcristallin : localement organisé.)

Méthodes pour titrer les ions chlorures ? Mohr, Charpentier-Vollhardt, Fajans

Couleur de I₂ dans l'eau VS dans le cyclohexane ? solvatochromie

Évolution de la solubilité des X₂ dans l'eau ? augmente de F₂ à I₂ : polarisabilité augmente

Dépendance de la solubilité des gaz avec la température ? diminue quand T augmente

Exemple de solide plus soluble à froid ? Calcaire

Expérimentalement, on ne retrouve pas la valeur tabulée d'un produit de solubilité, explications ? Température, force ionique, présence d'autres ions.

Étapes de la dissolution des composés ioniques ? Dislocation du cristal : cassure des liaisons électrostatiques entre ions de charges opposées (endothermique)

Solvatation (polarité du solvant, création de liaisons entre le solvant et les ions, exothermique) et dispersion (permittivité du solvant)

Diffusion

Donner quelques exemples d'équilibres chimiques dans la nature. Dissolution du sel dans l'eau, échanges gazeux au niveau des alvéoles pulmonaires, transitions de phase.

Procédé physico-chimique qui implique la mise en suspension de particules colloïdales ?

Sérum phy : intérêt ? Pourquoi on ne se rince pas les yeux avec de l'eau distillée ? Permet d'éviter l'osmose (qui se produirait si on rinçait avec de l'eau pure : cellules pas à l'équilibre donc explosion)
Sérum riche en ions (effet d'ions communs : diminution de la solubilité)

Situation de TP où il ne faut pas utiliser de sérum phy en cas d'accident ? Si nitrate d'argent : précipitation de AgCl.

Précautions pour le retraitement des déchets issus des exp ?

Solubilité sulfate d'argent et chlorure de sodium : comparaison des Ks donne assez d'infos ? Non car Ks = donnée thermo
Attention à la stoechiométrie

Grandeurs thermo associée aux liaisons intermoléculaires ? Enthalpie, et prendre aussi en compte l'entropie

Différence solution/mélange ? Solution : quelques molécules de soluté dans beaucoup beaucoup de solvant
Mélange : à peu près les mêmes quantités.

Ex de solide ionique très soluble dans l'eau ? Le sucre : beaucoup de groupements hydroxyles donc liaisons H dans l'eau.

Influence de la température ? Solide : solubilité augmente avec la température
Contre-ex : le tartre (car lié à la dissolution du CO₂ gazeux dans l'eau) Gaz : solubilité diminue avec la température

Lien entre actiité et concentration ? Coefficient d'activité

Situation de la leçon ? Première année, deuxième semestre (après dosages AB)

Qu'est-ce qui est spécifique aux réactions de solubilisation ? Limite d'existence du solide

Autre paramètre qui influence la solubilité ? Réaction de complexation (ex : complexation de Cu par EDTA)

Remarques

-