

LC27 - Solubilité (CPGE)

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- ⚡ *Chimie tout-en-un MPSI, 3e édition*, **Fosset** → Correct
- ⚡ *PCSI, Grécias* → Parait-il que ça traite l'influence de T
- ⚡ *L'épreuve orale du CAPES de chimie, 1e édition*, **Porteu-de-Buchère** → Expériences qual
- ⚡ *Chimie inorganique et générale*, **Brénon-Audat** → Produit de solubilité du sulfate de calcium
- ⚡ *Chimie expérimentale 1*, **JFLM** → Manip de la pluie d'or

Pré-requis

- Réaction acido-basique
- Tableau d'avancement
- Constante d'équilibre, activité, quotient de réaction
- Réaction de complexation

Expériences

- ☞ Pluie d'or
- ☞ Produit de sol du sulfate de calcium
- ☞ Influence de la complexation sur l'hydroxyde de cuivre
- ☞ Dosage de Al (III) ?

Table des matières

1	Equilibre hétérogène en solution aqueuse	4
1.1	Expérience introductive	4
1.2	Définitions	4
1.3	Existence et rupture d'équilibre	5
2	Facteurs d'influence	5
2.1	Effet de la température	5
2.2	Effet d'ions communs	6
2.3	Influence du pH	6
3	Etude expérimentale	7
3.1	Mesure par conductimétrie	7
3.2	Mesure par titrage	7
4	Commentaire prépa oral	9
5	Questions	9
6	Passage Francis le 11/05	9

Programmes

Notions et contenus MPSI	Capacités exigibles
Réactions acido-basiques • constante d'acidité ; • diagramme de prédominance ; • exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac. Réactions de dissolution ou de précipitation • constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; • solubilité et condition de précipitation ; • domaine d'existence ; • facteurs influençant la solubilité.	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable. Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses. Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.

Intro pédagogique

-La leçon se situe en MPSI, début de l'année, pendant le traitement des solutions aqueuses, avant les diagrammes E-pH.

-Ancré dans l'actualité avec en fil rouge l'exemple de la dissolution de la grande barrière de corail.

-Utilisation d'une stoechiométrie non 1 : 1 pour nuancer l'étude de la solubilité.

-Facteurs d'influence de la solubilité, les élèves ont les ressources pour l'étudier en MP (c'est pas fait ici, c'est un chapitre à part entière).

Intro

Il faut peut-être oublier la dernière expérience au vu du format de 30 minutes, et la diluer au cours de la leçon : parler d'une mesure conductimétrique à un point au moment où l'on introduit la solubilité, puis le titrage de Al^{3+} à la fin, comme c'est fait.

Reste à faire :

<https://www.youtube.com/watch?v=xdedxfhcpWo> : dissolution d'une espèce.

Vous l'avez peut-être entendu : le réchauffement climatique cause la disparition de la grande barrière de corail. Mais en quoi un dégagement de dioxyde de carbone peut causer la corrosion des récifs dans l'océan ?

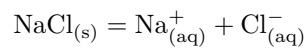
Solubilité : Capacité d'un soluté à se dissoudre dans un solvant pour former un mélange homogène (dire ça à l'oral). **Solvant pur**.

Ca peut être gazeux bien évidemment, il y a du dioxygène dans l'eau, mais aussi solide (ionique, moléculaire). On traitera ici des ioniques principalement.

Problématique : Comment appréhender la disparition de la barrière de corail ?

1 Equilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Expérience introductive



Dissolution de sel dans de l'eau

⚡ Talent

⌚ 30 s

On prend un bécher d'eau pur, on met du sel + on touille : solubilisation.

On part d'une autre solution saturée. Rajout de quelques grains de NaCl, on touille, ça ne se dissout plus.

On peut remarquer que l'on peut dissoudre du sucre dans la solution, ce n'est saturé qu'en une seule espèce ! (trouver quelque chose de visuel)

1.2 Définitions

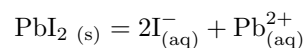
Source : Fosset p. 467, Porteu p. 73

-On repart de l'équation de dissolution du calcaire pour toujours parler du corail. On fait un tableau d'avancement avec le solide en excès.

Equilibre hétérogène : équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

-Définition de la constante d'équilibre K_s , avec les activités + **solution idéale**. Ça peut varier sur des intervalles énormes, de l'unité (40 pour le sel) à 10^{-20} , d'où le $pK_s = -\log(K_s)$.

Un autre exemple pour le faire :



$$\text{On a : } K_s = \frac{[\text{I}_{(aq)}^-]^2 [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}]}{(c^\circ)^3}$$

Attention à la stoechiométrie ! Pour ce précipité, on a $pK_s = 8.35$ à 20 °C (voir page Wiki en anglais du iodure de plomb). Dès qu'il y a un solide, c'est vrai, on définit la solubilité.

Solubilité : Quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution (mol/L ou g/L).

On fait le tableau d'avancement pour l'iodure de plomb, on trouve $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Pour le calcaire, qui a un pK_s de 8.3 à 20 degrés (soit le même), on a un autre résultat, **mettre ça sur slide (à faire)**.

Une fois cette solubilité atteinte, la solution est **saturée** en l'espèce considérée. Composés à faible solubilité dans l'eau à 20 °C , on le montre. Il faut garder en tête qu'une simple comparaison des K_s ne suffit pas à déduire quel composé est le plus soluble, ça dépend de la stoechiométrie.

Transition : Mais on a vu que le solide n'existe pas toujours !

1.3 Existence et rupture d'équilibre

Source : Fosset p.469

Imaginons qu'il y avait moins de $1.04 \cdot 10^{-3}$ mol de solide dans un litre d'eau, que se passe-t-il ? En faisant le tableau d'avancement, on ne peut pas avoir saturation de la solution !

Diagramme d'existence / d'absence de solide. La réaction de coexistence de phase peut ne plus exister : **rupture d'équilibre**, permet la différenciation domaine d'existence/de prédominance. Ce diagramme dépend de la solution considérée, voir Fosset p. 470.

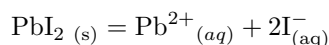
-Cette discontinuité se voit dans les diagrammes de titrage : point anguleux pour un cas précis. (on peut tracer vite fait pour $\text{PbI}_2(s)$ mais si on a une courbe exp c'est mieux, ou bien simu Dozzaqueux)

Transition : Donc les océans sont localement saturés en ions carbonate pour qu'il y ait présence du corail. Mais pourquoi il disparaît ?

2 Facteurs d'influence

2.1 Effet de la température

Source : Le Grécias paraît-il.



Pluie d'or

🔗 JFLM1 p. 229

⌚ 1 min

Le tube à essai contenant le solide est mis dans un cristalliseur d'eau chaude. L'ensemble est plongé dans un cristalliseur d'eau froide, on observe la précipitation.

Il faut plutôt mettre la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=A067MnZaAvQ> qui permet d'éviter d'utiliser du plomb et de perdre du temps. Il faut la mettre en accéléré.

-C'est le principe de la recristallisation. Cela dit ça marche pas tout le temps. Tableau comparatif avec les gaz et les liquides ? Pour expliquer la plus faible solubilité des gaz avec la température, on peut évoquer un effet entropique : l'entropie est plus grande pour un gaz, donc dans la formule de $\Delta_r G^\circ$, on a une valeur plus faible avec la hausse de T.

Transition : Problème, la calcite des coraux elle se dissout pas mieux avec la température, on en trouve dans notre douche, dans notre bouilloire... C'est dû à la solubilité plus faible du dioxyde de carbone à haute température principalement, mais aussi à la plus faible solubilité du tartre, cf. Martin Vérot, à vérifier dans un handbook.

2.2 Effet d'ions communs

Source : Fosset p. 472

-Si on part de la solution précédente avec déjà des ions chromate, la précipitation arrive plus tôt. Le tableau d'avancement est dressé avec dans l'état initial la présence d'un ion.

$\text{Ca}(\text{CO}_3)_{(s)} =$	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+} +$	$\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$
excès	0	c_0
excès	s	$s + c_0$

On en déduit la nouvelle solubilité via $K_s = \frac{s(s + c_0)}{(c_0)^2}$.

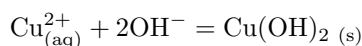
-Utilisation du Py "ion_commune". On peut changer la stoechiométrie pour le fun. Donc c'est important de connaître le milieu initial. Mais dans le cas du corail, le lien est pas évident... Regardons un autre effet.

2.3 Influence du pH

Source : Fosset p. 473, Porteu p. 267

Réaction de complexation : hors-programme !

Partons d'une solution de Cu^{2+} avec ajout de OH^- . Les calculs doivent être faits.



Apparition d'un précipité en fonction du pH.

Influence du pH

Porteu p. 266

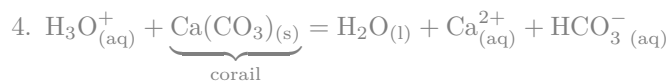
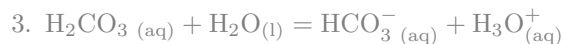
⊗ 1 min

On ajoute de la soude dans la solution de cuivre, réapparition d'un précipité.

Et c'est bien ça qui se passe pour le calcaire ! On peut résumer le cas du corail en disant qu'il y a solubilité du CO_2 (g), acidification des océans en formant de l'hydrogénocarbonate et finalement dissolution du calcaire. C'est pour ça qu'on met du vinaigre dans les bouilloires pour les nettoyer.

Pour les 4 étapes en détail :

1. CO_2 (g) = CO_2 (aq)
2. CO_2 (aq) + H_2O (l) = H_2CO_3 (aq)



Application : Pour la culture, car il n'y a pas le temps. Dosage de Al^{3+} par de la soude.

Dosage pH-métrique de $\text{Al}(\text{III})$

🔪 Fosset p. 494

⌚ 7 min

On fait le dosage par la soude. On observe l'apparition d'un précipité puis sa disparition. Calcul du pKs en question.

Application à l'extraction de la beauxite, cf. BUP 790 "une vie d'aluminium". On tire des chiffres de production de l'aluminium dans le monde via le procédé Bayer qui permet la séparation du fer.

3 Etude expérimentale

Source : Brénon-Audat

3.1 Mesure par conductimétrie

-Conductimétrie car il n'y a que des ions.

Produit de solubilité du sulfate de calcium

🔪 Brénon-Audat

⌚ 10 min

Mesure à un point c'est pas ouf. Ce qu'il faut faire : **Préparer la solution saturée dès le début de la prépa.** On l'utilise pour la conductivité. Il y a juste à plonger la cellule conductimétrique.

Ce qu'il faut dire :

- Rappeler la loi de Kohlrausch.
- On néglige la conductivité de l'eau.
- Mention de l'étalonnage fait en préparation.

Debye-Hückel on ne le dit pas, on dit juste qu'on corrige l'activité. On a le résultat.

mais ça marche pas trop... Pourquoi ?

3.2 Mesure par titrage

-Donner les 3 étapes de solvatation. Elles sont dans "Electrochimie" de Miomandre p. 15. 1. Ionisation $\text{CaSO}_4 (\text{s}) = (\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})_{(\text{ions})}$. 2. Dissociation, $(\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})_{(\text{ions})} = \text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{g})}^{2-}$.

3. Solvation, $\text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{g})} = \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$. Avec des espèces chargées, c'est pas toujours évident !

On fait un titrage des ions en solution.

Il ne faut pas se perdre et se contenter de "Titration colorimétrique". Après tout on le fait simplement pour l'empois d'amidon, faisons pareil. Ce qu'il se passe : Les ions calcium complexent avec NET, l'indicateur de fin de titrage, ce qui donne la couleur rose. Mais l'EDTA a pleins de ligands, c'est plus favorable, donc $\text{Ca}(\text{NET}) \rightarrow \text{Ca}(\text{EDTA})$, le NET va se fixer sur un autre calcium. **On peut utiliser les diagrammes de prédominance pour illustrer tout cela.** Et ainsi de suite jusqu'à consommation de tout le calcium et virée de la coloration au rose. Le NET est donc bien un indicateur de fin de titrage $\neq$ indicateur coloré, car il participe à la réaction.

Produit de solubilité du sulfate de calcium

🔪 Brénon-Audat

⌚ 10 min

N.B. : La saturation de la solution prend du temps (30 min), commencer par ça !!

Tout d'abord, mesure du K_s à un point, ça marche pas de ouf. Problème de cette méthode : incertitudes, non spécifique. On passe au titrage.

On fait le dosage du calcium par l'EDTA. L'indicateur de fin de titrage est le noir d'ériochrome (NET), qui forme un précipité de pKs bien inférieur de sorte à obtenir une très nette discontinuité.

Précautions à prendre :

- Mettre une **MICRO**-pointe d'ériochrome, c'est vraiment extrêmement sensible !

-Le volume à l'équivalence possède une bonne plage d'incertitudes, on avait $V_{eq} = 7.5 \pm 0.5 \text{ mL}$

-Avec la méthode simple par conductimétrie étalonnée, mesure à un point, il faut passer toutes les valeurs en m au lieu de cm pour la conductivité et les concentrations pour Debye-Hückel. On passe de ce résultat simple à $pK_s = 4.2$ à $pK_s = 4.93$ à 20 degrés via Debye-Hückel. Formule : $K_s = 10^{-A_{16}\sqrt{s}s^2}$.

-Le titrage a pas mal d'incertitudes, mais avec Debye-Hückel, on passe à $pK_s = 4.65 \pm 0.3$. La valeur tabulée à 25 degrés est 4.62.

Tout d'abord, il y a la correction de l'activité via Debye-Hückel. Voir la page Wiki "Debye-Hückel theory", qui dit bien que l'un des hypothèses est la totale dissolution des paires d'ions.

Puis dans la solubilisation ionique, il y a tout ce procédé de séparation des charges qui est central. Il faut le prendre en compte pour des espèces fortement chargées. Le titrage permet de dissocier Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution, contrairement à la conductimétrie !

-Il faut vraiment le Brénon sur cette expérience. *Homemade message : tout le processus de dissociation des ions est important. Faut pas en faire des caisses sur Debye-Hückel, c'est pas le propos, c'est juste une correction.*

Cette expérience est tendue, on peut la remplacer par le titrage du sérum phy, Cachau Redox p. 404, qui fait intervenir deux complexes de stoechiométrie différente. Si c'est le cas on a sûrement le temps de faire la manip du dosage de l'aluminium.

Conclusion

Ouverture possible : -Effets de solvants sur la solvation ? NaCl dans de l'éthanol, dissolution de I_2 dans différents solvants...

-Etude des diagrammes potentiel-pH, application au contrôle du traitement des eaux usées, comme [là](#).

4 Commentaire prépa oral

- "Supersaturation" : Je pense que ce sont des liquides où on dépasse la saturation. C'est notamment visible pour la dissolution du dioxygène dans l'eau en présence de bulles. La suppression de Laplace force l'air à se dissoudre dans l'eau alors même que celle-ci est déjà à saturation. Ça a son importance dans la dynamique de dissolution d'une bulle.
- Le tartre est un exemple pathologique d'un soluté qui ne se dissout pas à chaud, au contraire. (*remarque de mémoire, je dois vérifier*) C'est le cas de Cl_2 , cf. JFLM 1
- Solubilité du chromate d'argent à 0 degrés [ici](#), à 20 degrés [là](#).
- N.B. sur le corail : le calcaire normal c'est de la calcite. Pour le corail, c'est de l'aragonite. **Il faut bien le garder en fil rouge de manière obvious !**
- Le sel et le cuivre ce sont des réactions permettant l'expérience, mais c'est pas intéressant à se détailler ! Se concentrer sur PbI_2 qui permet d'avoir une stoechiométrie spéciale et le corail.

5 Questions

- Formation des dépôts calcaires dans les appareils ménagers ? C'est quoi ? Pourquoi et comment se forme-t-il en présence d'eau chaude ? Savoir qu'il y a des ions hydrogénocarbonate et calcium (et magnésium en moindre quantité) dans l'eau « calcaire ». A noter, le carbonate de calcium est ensuite soluble dans l'eau uniquement en milieu acide (donc insoluble dans l'eau du robinet)
- Influence de la température sur la solubilité des solides : cas particuliers de dissolution athermique ou exothermique ? Influence de T sur la solubilité des gaz ?
- Citer des dosages « classiques » par précipitation. Dosage de chlorure, méthode de Mohr.
- Peut-on remonter à la stoechiométrie avec l'expérience de l'aluminium ?
- Est-ce qu'on peut retrouver le K_s du sel dans l'expérience intro ? Non, à cause de la solution non idéale.
- Précautions pour le plomb ? Comment le jeter ? Sa dangerosité est par ingestion, il faut bien traiter ces déchets.
- Lien température / thermochimie ?
- Pourquoi les sels se dissolvent mieux ? Quels problèmes des halogénures ? Ils peuvent former des complexes. Il faut souvent utiliser d'autres contre-ions : nitrates, sulfates...
- Méthode de mesure d'un K_s ? Pile, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie...

6 Passage Francis le 11/05

Questions :

- Justifier le fait de détailler autant l'expérience du dosage de la paire d'ions ?

- Pré-requis : dans quel ordre faire les choses pour la chimie des solutions
- checker le programme pour "rupture d'équilibre" et "complexation"
- Qu'est-ce qu'il se passe si on prend pas des solvants purs ?
- quels sont les paramètres importants pour solubiliser un ion ?
- À quel moment le moment dipolaire du solvant est important ? Pour séparer les paires d'ions
- Loi de Debye-Hückel ? Quelle est la grandeur importante ? force ionique
- unité de s ? Il faut prendre en compte une correction ?
- Attention à bien dire $K = Q$ à l'équilibre
- Choix d'introduire la solubilité aussi tard ? Introduction expérimentale
- Notion de diagramme d'existence : difficulté pédagogique ? Comment on voit et comment elle se manifeste la rupture d'équilibre ? Point anguleux sur le titrage
- comment ça marche une cellule conductimétrique ? Constante de cellule ?
- Comment faire la mesure plus précisément ? Mesurer σ en fonction de la concentration et voir apparaitre le plateau.
- Qu'est-ce qu'il se passe si on met trop de NET ? Problème cinétique / Problème de biais de mesure **retard cinétique à l'équivalence**
- condition sur les constantes de complexation pour l'EDTA et le NET ?
- Dépendance de K_s en fonction de la température ?
- Loi de modération ? C'est fait quand dans le programme ?
- exemples concrets de l'utilisation de la solubilité ? recristallisation !! Métallurgie
- Utilisation du plomb ?
- Méthode pour faire précipiter un complexe ? En changeant les contre-ions on peut changer la facilité à précipiter
- Comment évolue la solubilité pour les gaz ?

Remarques :

- L'expérience avec le sulfate de Calcium est plus subtile : il faut la garder pour la partie finale. Le problème c'est que ça repousse l'expérience quantitative à la fin, ce qui est risqué. Il faut cependant garder les explications à la Debye-Hückel pour les questions et juste dire qu'on corrige l'activité. Aussi pour la colorimétrie ne pas trop en dire : on reviendra dessus pendant les questions.
- c'est cool de parler des étapes de solubilisation parce qu'on parle aussi des paramètres importants de solvants (polarité, ϵ_r etc)
- Donner l'évolution de la solubilité en fonction de stoechiométrie pour plusieurs K_s
- éviter de parler de ligand / complexation

- plus exploiter l'exemple du corail pour réduire le nombre d'exemples différents.
- écrire à chaque $K_s = s^2$ **à l'équilibre**
- **à partir de là c'est mes remarques**
- Caser quelque part une courbe de titrage quand il y a rupture d'équilibre ?
- L'introduction des différents paramètres c'était pas très smooth, faut vraiment faire des expériences
- Dire pourquoi on s'intéresse à PbI_2 : la stoechiométrie !
- expliciter pourquoi la solubilité c'est propre à une espèce : retour sur l'expérience introductive de l'eau sucrée-salée
- Éventuellement revoir la définition par l'expérience de la solubilité : si on fait l'expérience avec la burette c'est compliqué parce que $K_s = f(s)$. Il faudrait peut-être mieux parler d'un sel qui se dissout jusqu'à saturation ou non.
- Expliquer comment fonctionne le code : il résout numériquement telle équation
- Gagner du temps sur l'acidification de l'eau par le CO_2 (le faire sur slide ou juste dire que ça donne du H_2CO_3 un acide). D'ailleurs on nettoie les bouilloires avec du vinaigre ou du citron justement pour leur acidité (on fait aussi bouillir alors qu'il faudrait pas mais c'est sûrement de la cinétique et aussi le fait que les bulles attaquent la couche de calcaire)