

# LC27 - SOLUBILITÉ

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

## Niveau : MPSI

## Bibliographie

↗ *Chimie Tout-en-un MPSI, Fosset*

→ Base principale

## Prérequis

➤ Dérivées

## Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Équilibre hétérogène en solution aqueuse</b>	<b>2</b>
1.1	Expérience introductive . . . . .	2
1.2	Définitions . . . . .	2
1.3	Existence et rupture d'équilibre . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Facteur d'influence de la solubilité</b>	<b>3</b>
2.1	Température . . . . .	3
2.2	Effet d'ion commun . . . . .	4
2.3	Influence du pH . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Détermination expérimentale d'une solubilité</b>	<b>6</b>
3.1	Conductimétrie . . . . .	6
3.2	Mesure par titrage . . . . .	6

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réactions acido-basiques</b> - 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 hydrogencarbonate, l'ammoniac. <b>Réactions de dissolution ou de précipitation</b> - 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.

FIGURE 1 – Programme MPSI

## Remarques sur les leçons précédentes

Ya pas mille retours mais qqes trucs quand mêmes : parler de l'importance de la stoechiométrie : deux solides de mêmes pKs peuvent avoir des solubilités différentes à cause de ça. Bien dire qu'on se limite dans la leçon aux solides ioniques, y aller sur les manips.

La leçon de Francis était vraiment super donc je propose de reprendre ça (sauf si tu préfères celle d'Henry)

## Introduction

Damn le corail disparaît. Définition de solubilité, cadre de la leçon.

## 1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

### 1.1 Expérience introductive



#### Le sel dans l'eau

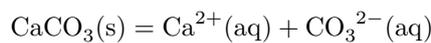


Partir d'une solution quasi saturée, voir qu'au bout d'un moment ça se dissout plus. Par contre si on rajoute du sucre ça se dissout dingue.

### 1.2 Définitions

Fosset p. 467, Porteu p. 73.

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 entre le solide et des espèces en solution. On parle d'équilibre hétérogène car il implique plusieurs phases distinctes. Lorsque le solide est de nature ionique comme par exemple  $\text{AgCl}(s)$ , ou le calcaire  $\text{CaCO}_3(s)$  qui constitue les coraux, l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution. Dans l'eau le calcaire est donc en équilibre avec les ions calcium et les ions carbonates selon la réaction :



Écrite dans ce sens, il s'agit d'une réaction de solubilisation à laquelle on associe une constante d'équilibre notée  $K_s$  appelée produit de solubilité. On peut l'exprimer en fonction des activités des réactifs à l'équilibre grâce à la loi de machin et truc :

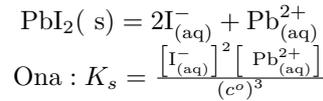
$$K_s = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CaCO}_3(s)}}$$

Dans l'hypothèse où les ions sont en solution idéale et où le solide est une phase condensée idéale,  $K_s$  s'exprime seulement en fonction des concentrations des ions à l'équilibre.

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{c^\circ{}^2}$$

Comme toute constante d'équilibre,  $K_s$  ne dépend que de la température. Les constantes de solubilités des solides ioniques peuvent varier sur un large intervalle d'ordres de grandeur. On adopte donc une échelle logarithmique :  $pK_s = -\log(K_s)$

Prenons autre exemple :



Pour ce précipité, on a  $pK_s = 8.35$  à  $20^\circ\text{C}$ .

De manière plus concrète, pour un solide on définit la solubilité : Quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution (mol/L ou g/L).

Déterminons la solubilité des deux solides précédents : tableaux d'avancements  $\Rightarrow$  pour  $\text{PbI}_2 = s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1.04 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Pour le calcaire qui a un  $pK_s$  de 8.3 à 20 degrés quasiment identique on trouve autre chose. La solubilité d'un solide dépend donc de sa constante de solubilité et de la stoechiométrie de la réaction de sa dissolution. Attention donc à ne comparer les produits de solubilité de deux solides que si ils se dissolvent avec la même stoechiométrie.

Quand la quantité de solide dissout atteint la solubilité, on dit que la solution est saturée en ce solide.

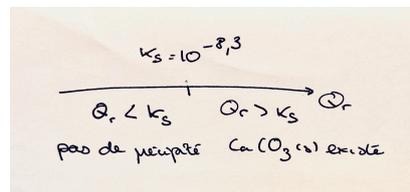
⚡ Mais cet équilibre n'existe pas toujours comme l'expérience nous l'a montré

### 1.3 Existence et rupture d'équilibre

Source : Fosset p.469

Si la quantité de solide introduite en solution est inférieure à la solubilité, par exemple moins de  $1.04 \times 10^{-3}$  mol de solide  $\text{PbI}_2$  dans un litre d'eau, alors le quotient réactionnel ne peut pas atteindre la constante d'équilibre. Le système ne peut pas être à l'équilibre, on dit qu'il y a rupture d'équilibre. Les réactifs ne peuvent donc pas coexister : comme  $Q_r < K_s$  le solide disparaît.

On peut donc distinguer les domaines d'existence ou d'absence du solide en fonction de la valeur du quotient réactionnel :



Il s'agit bien d'un domaine d'existence et pas de prédominance comme on a pu le voir pour les formes acide et basique d'un couple acido-basique car en dehors de son domaine le solide est absent et pas seulement minoritaire.

Cette discontinuité d'équilibre se voit dans une courbe de titrage potentiométrique ou pH-métrique si la réaction de titrage est une réaction de précipitation. Si on titre un ion par un autre, à mesure que l'ion titrant est introduit sa concentration augmente tant que  $Q_r$  reste inférieur à  $K_s$ , puis reste constante. Cela se manifeste par un point anguleux sur la courbe. (on peut tracer vite fait pour  $\text{PbI}_2(\text{s})$  mais si on a une courbe exp c'est mieux, ou bien simu Dozzaqueux)

⚡ Si le corail existe c'est donc que l'eau des océans est (localement) saturée. Si il disparaît c'est que pour une même concentration d'ions, l'eau n'est plus saturée, quelle peut en être la cause ?

## 2 Facteur d'influence de la solubilité

### 2.1 Température

Certains parlent de Van't Hoff mais pour moi c'est anachronique (j'ai rien trouvé en MPSI je pense que c'est fait qu'en MP)

On a montré que la solubilité était directement reliée au produit de solubilité. Or comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité dépend de la température. Observons cette dépendance sur un exemple :



### Expérience de la pluie d'or

🔗 JFLM1p.229



C joli faut tester. Sinon video <https://www.youtube.com/watch?v=A067MnZaAvQ>

**Interprétation** : La solubilité du solide augmente avec la température. Lorsqu'on trempe le tube à essai dans l'eau froide, il précipite !

Dans la plupart des cas, la solubilité des solides augmentent avec la température (*je ne suis pas spécialement pour parler de recré en MPSI*). C'est le cas notamment du sucre. Toutefois ce résultat n'est pas généralisable, certains solides se dissolvent moins bien dans l'eau chaude comme par exemple certains sels d'ammonium. De plus, pour les gaz on rencontre en général le phénomène inverse : la solubilité diminue avec la température. (*une explication entropique me paraît pas accessible en sup*)

Pour en revenir à nos coraux, on constate que cet effet n'a pas l'air très convaincant... En effet, le calcaire précipite dans nos bouilloires (attention c'est pas directement un effet de température)!

On ne peut donc pas expliquer la disparition des coraux par une hausse des températures Il faut chercher une explication ailleurs

## 2.2 Effet d'ion commun

Fosset p. 472

Un autre facteur pouvant influencer la solubilité d'une espèce est la composition du milieu dans lequel on cherche à la solubiliser. En effet, on pense bien que si je dissous du sel dans une solution contenant déjà des ions sodium ou des ions chlorure, on va atteindre l'équilibre plus tôt.

Reprenons l'exemple du carbonate de calcium en supposant que l'on dissout le solide dans une eau contenant déjà des ions carbonate. Si on écrit le tableau d'avancement correspondant on a :

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

On remonte alors à la solubilité en utilisant la définition du produit de solubilité :

$$K_s = s(s + c_0) \quad (3)$$

Si on trace le cologarithme de la solubilité en fonction du cologarithme de la concentration initial en ions carbonate on obtient le graphe suivant. On voit alors que plus la concentration en ion carbonate est grande, plus la solubilité diminue : c'est l'effet d'ion commun. (attention aux raisonnements avec les cologarithmes!) Faire une AN dans le cas du carbonate de calcium avec une concentration arbitraire ? mouais jsp

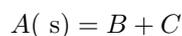
Hmmm on voit mal comment cela pourrait expliquer l'augmentation de solubilisation des coraux par le réchauffement climatique... dernière tentative



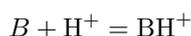
## 2.3 Influence du pH

Fosset p. 473, Porteu p. 267

Voyons un dernier paramètre susceptible d'influencer la solubilisation d'un composé : le pH du milieu. Considérons un équilibre de solubilité, noté simplement :



Imaginons que  $B$  soit une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions  $H^+$ , le pH diminue et  $B$  est consommé par la réaction acido-basique :



Une loi de modération appliquée à l'équilibre de solubilité permet de comprendre que l'équilibre soit déplacé dans le sens de formation des espèces dissoutes. En effet, la consommation de l'espèce  $B$  déplace l'équilibre de solubilisation du solide  $A$  vers la droite : la solubilité de  $A(s)$  augmente si le pH diminue (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes). De façon réciproque, si on envisage une substance  $B$  acide, c'est une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde  $HO^-$  par exemple) qui provoquera la disparition de  $B$  et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de  $A(s)$ ).

Prenons l'exemple de l'hydroxyde de cuivre :



Si on est en solution acide on a en parallèle l'équilibre :



étant donné que  $K_e \gg K_s$ , la réaction prépondérante de dissolution est :



de constante de réaction  $K = \frac{K_s}{K_e^2} \gg K_s$ .

On peut calculer un pH d'apparition du solide, à partir du quel on a équilibre :

$$pH = pK_e - \frac{1}{2}(pK_s + [Cu^{2+}]) \quad (7)$$

**Faire l'AN avec la concentration expérimentale.** En-dessous de ce pH, le solide est complètement dissous. On peut en faire l'expérience :

Partons d'une solution de  $Cu^{2+}$  avec ajout de  $OH^-$ . Les calculs doivent être faits.  $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2(s)$  (aq)  
Apparition d'un précipité en fonction du pH.



### Influence du pH

↗ Porteu p. 266



On ajoute de la soude dans la solution de cuivre, réapparition d'un précipité. Ne pas en mettre trop sinon on ne voit plus que le solide.

C'est ce qu'il se passe pour le corail ! En fait, avec la pollution et l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, les océans s'enrichissent en acide carbonique (dissolution du dioxyde de carbone) et en ions hydrogéné-carbonate, espèces acides. L'ion carbonate étant une espèce basique, cela favorise sa dissolution, d'où la disparition des coraux !

Par ailleurs, si le pH peut causer la précipitation/dissolution alors on peut utiliser une réaction de précipitation dans un titrage pH-métrique ! Considérons le dosage des ions aluminium III par la soude :



### Dosage pH-métrique de Al(III)

☞ Fosset p. 494



On fait le dosage par la soude. On observe l'apparition d'un précipité puis sa disparition. Calcul du pKs en question. Tout est bien expliqué/exploité dans le Fosset. Aller lentement si on veut bien le point anguleux (genre 0,1 mL).

On ne parle pas de complexation mais on fait le titrage en entier pour un appel aux questions sur la redissolution ?

Pour ce qui est du procédé de Bayer pour la bauxite je ne sais pas trop puisqu'il se base justement sur la redissolution par complexation...

**Remarque :** le Fosset parle de complexation donc ce n'est pas non plus un gros mot. Si on veut utiliser la notion, bien savoir que ce n'est pas exigible !

## 3 Détermination expérimentale d'une solubilité

### 3.1 Conductimétrie



#### Mesure de la concentration d'une solution saturée par conductimétrie

☞ Brénon-Audat p105



Mesure à un point. Préparer la solution saturée de sulfate de Ca 30 min en avance en dissolvant du sulfate de Ca hydraté  $\text{CaSO}_{0.42}\text{H}_{20}$  dès le début de la prépa. On l'utilise pour la conductivité. Il y a juste à plonger la cellule conductimétrique.

- Rappeler la loi de Kohlrausch.
- On néglige la conductivité de l'eau (qqes  $\mu\text{S}$ ).
- Mention de l'étalonnage fait en préparation (mesure de la conductance d'une solution de chlorure de potassium à 0,1 M pour déterminer la constante de cellule).

Attention à la présence de bulles d'air entre les plaques de la cellule et à ne pas placer la cellule trop près du bécher. Debye-Hückel on ne le dit pas, on dit juste qu'on corrige l'activité. On a le résultat : 26.63 mS/cm, ce qui sans correction donne une concentration de  $1,07\text{e-}2$  M.

### 3.2 Mesure par titrage

Étapes de la solubilisation pk c important ? Je comprends pas bien, ça a à voir avec la fiabilité de la méthode par titrage ? Faut voir le bouquin.

Comme dans la leçon chimie analytique mais avec une solution saturée. Bien dire que le NET c pas un indicateur coloré mais un indicateur de fin de titrage



#### Titration des ions Calcium

☞ Brénon-Audat p 105



N.B. : La saturation de la solution prend du temps (30 min), commencer par ça ; Problème de la méthode à un point : 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 et sinon on voit pas l'équivalence !
- Le volume à l'équivalence possède une bonne plage d'incertitudes, on avait  $V_{\text{eq}} = 7.5 \pm 0.5 \text{ mL}$
- 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. 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.