

LC 27 – Solubilité

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : MPSI

Programme MPSI

- Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; solubilité et condition de précipitation; domaine d'existence; facteurs influençant la solubilité.
- Capacités exigibles : 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.

Bibliographie

- ♣ *MPSI, Fosset* → cours
- ♣ *PCSI Hprépa, Durupty* → a lire
- ♣ *JFLM1* →
- ♣ *Porteu de Buchère* →

Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Quotient réactionnel et constante d'équilibre
- Titration

Expériences

- ♣ Application à la recristallisation : expérience de la pluie d'or (p. 229-230). JFLM1
- ♣ Etude quantitative de l'influence du pH sur un équilibre de précipitation par suivi pH-métrique de la réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium Porteu-de-Buchère, (p. 83-86).

Table des matières

1	Notion de solubilité	3
1.1	Approche expérimentale	3
1.2	Interprétation microscopique	4
2	Equilibre hétérogène en solution aqueuse	5
2.1	Le produit de solubilité	5
2.2	Diagramme d'existence	6
2.3	Application : méthode de Mohr	6
3	Facteurs d'influence de la solubilité	8
3.1	Effet d'ions communs	8
3.2	Effet de la température	9
3.3	Effet du pH	10

Préparation

Préparation :

Plan : si on fait l'effet du pH, privilégier les hydroxydes de métaux

Manip :

Passage : tout sur le solvant, la dissolution (LC solvants)

Questions : eaux usées (cf. Fosset p286)

Introduction

Solubilité dans la vie quotidienne Lorsque l'on place un solide dans un liquide, il arrive que le solide disparaisse : on parle alors de solide soluble. C'est une expérience que l'on fait dans notre vie de tous les jours, dès lors que l'on sale l'eau des pâtes ou que l'on met du sucre dans un café. Pourtant, il n'est pas du tout évident que cela sera le cas quelque soit le solide...

Précipitation au quotidien La formation de tartre dans la vie quotidienne encrasse les appareils électroménagers utilisant de l'eau (bouilloire, canalisations...), posant de réels problèmes sur leur durée de vie. Pourtant, on n'observe pas de particule de tartre dans l'eau qui sort directement du robinet. Comment se fait-il qui se dépose au fond de la bouilloire ?

Objectif Comment expliquer la présence de certains solides dans les solutions et quels sont les facteurs d'influence ? Pour comprendre cela, nous allons étudier la notion de solubilité des composés chimiques.

Cadre Nous nous limiterons dans cette leçon à la solubilité des solides (ioniques et moléculaire si on présente le glucose) en phase aqueuse. *On pourrait s'intéresser à la solubilité des gaz mais aussi des liquides !*

1 Notion de solubilité

1.1 Approche expérimentale

Dissolution du NaCl et AgCl dans l'eau

Dissolution du NaCl et AgCl dans l'eau Introduire petit à petit du NaCl ($K_s = 32,98$, $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$) dans 20 mL d'eau (penser à mettre un barreau magnétique pour faciliter la solubilisation). Constaté qu'un dépôt de NaCl persiste au fond du bécher après en avoir ajouté une grande quantité (environ 7g pour 20mL).

Effectuer la même chose avec du AgCl ($K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $M = 143,32 \text{ g mol}^{-1}$) et constater que le précipité apparaît directement dans le bécher.

Mesure de solubilité par conductimétrie On peut essayer de mesurer la solubilité par conductimétrie (en étalonnant le conductimètre et en mesurant la température), mais pour NaCl on risque de ne pas pouvoir utiliser les conductivités ioniques molaires limites. Essayer sur AgCl? Données : $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6.19 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$
 $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7.631 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$, $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5.008 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

Bonus : stoechiométrie et activité Si vous voulez comparer qualitativement la solubilité de deux solides ioniques, il faut avoir deux solides de même stoechiométrie. De plus, l'utilisation du NaCl est à utiliser avec des pincettes car sa grande concentration en solution lorsqu'on dépasse s ne permet plus de se placer dans l'approximation des composés fortement dilués en solution (l'activité prend un facteur γ , donc à ne pas utiliser de manière quantitative!!)

Définition : solubilité La solubilité est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant donné, et notée s . On peut l'exprimer en masse en g/L ou en quantité de matière en mol/L. Mais ce n'est pas une concentration. **ODG:** sel dans l'eau pure, $s = 350 \text{ g/L}$, saccharose dans l'eau pure $s = 2 \text{ kg/L}$ à 25 °C . Elle n'est pas toujours aussi élevée, et on verra que de nombreux composés sont quasiment insolubles dans certains solvants.

Définition : précipitation/saturation Lorsqu'il y a formation d'un précipité (composé ionique en équilibre hétérogène avec ses ions constitutifs en solution), et la solution est dite saturée en A. Dans le cas où l'on a atteint la limite de solubilité d'une espèce, on parle de solution saturée en cette espèce A. *Attention, la notion de saturation n'est pas une notion définitive : on peut tout à fait dissoudre un autre composé dans une solution déjà saturée.*

Bonus : Dissolution de NaCl dans une solution saturée en NaCl

On peut dissoudre du NaCl dans une solution saturée en AgCl.

↓ Que se passe-t-il à l'échelle microscopique ?

1.2 Interprétation microscopique

Interprétation en termes d'interactions Essayons de comprendre le rôle du solvant d'un point de vue microscopique. Comme on l'a déjà vu, les interactions entre molécules sont de types électrostatiques : dipôle-ion, dipôle-dipôle que ce soit dans les solides ou dans les liquides. Pour que le solide disparaisse, il faut donc que cela soit énergétiquement favorable d'interagir avec les molécules de solvant plutôt qu'avec les autres molécules de solide. **On fait un dessin de deux niveaux d'énergie : NaCl(s) solide et Na⁺,Cl⁻(aq) solvaté, avec des molécules de solvant...** Par exemple, pour le NaCl considéré auparavant, il s'agit d'un solide ionique qui va se dissoudre sous la forme de deux espèces chargées Na⁺ et Cl⁻. *En fait, il faut prendre en compte les effets entropiques donc en considérant la variable G. Notamment, la solubilisation d'un solide favorisée entropiquement alors que non pour un gaz.*

Étapes de la dissolution Lorsque l'on introduit un tel composé dans un solvant, plusieurs étapes ont lieu : **on s'appuie sur <https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/554-dissolution-du-nacl-dans-leau>**

- Dissociation : séparation des ions du cristal ionique.
- Solvatation : les deux ions forment des interactions attractives stabilisantes avec le solvant. On appelle cette étape hydratation dans le cas de l'eau.
- Dispersion : les ions solvatés s'éloignent et cela homogénéise la concentration dans le solvant.

Ainsi, un bon solvant pour un soluté donné est celui qui va rendre ces trois étapes efficaces.

Solubilité comparée du diiode dans l'eau/cyclohexane

↗ LC 24.

C'est un solide moléculaire. **Message** La solubilité dépend du solvant : qui se ressemble s'assemble.

Influence du solvant

NaCl dans l'huile et l'eau **On montre le diapo** La solubilité est manifestement plus grande dans l'eau que dans l'huile.

Influence de la polarité et de la permittivité La permittivité favorise la dispersion.

Prédiction qualitative de solubilité La dissolution de NaCl sera donc particulièrement favorisée dans les solvants polaires tels que l'eau et moins dans les solvants apolaires comme l'huile. Pour prendre un autre exemple de la vie de tous les jours, le sucre (saccharose, 8 groupements OH) est un composé susceptible de former de nombreuses liaisons H et sera donc facilement dissous dans les solvants protiques.

Alternative : solubilité du glucose

Le glucose est beaucoup plus soluble que le sel ou AgCl. C'est un solide moléculaire. On l'interprète à la quantité de liaisons hydrogène avec le solvant.

Interprétation La solubilité du sucre solubilité à 25°C est 2kg par L, soit une fraction massique 2/3, (82% à 100°C, l'eau n'est plus vraiment un solvant) comparé au sel (NaCl) 357g/L. Le sucre est très soluble dans l'eau car il possède beaucoup de groupements hydroxyles donc fait beaucoup de liaisons H dans l'eau. Si on fait bouillir l'eau d'une solution salée, on dépose le sel au fond du récipient (la même quantité que la quantité introduite). Avec le sucre, ça marche moins bien car le chauffage provoque des réactions chimiques (caramel). A propos, le sucre ne fond pas dans le café! Il ne faut pas, surtout dans cette leçon, confondre dissolution et fusion. La dissolution est le passage d'un corps pur (solide, liquide ou gazeux) dans un solvant, la solution obtenue étant homogène. Ce passage peut être réalisé à température constante. La fusion est le passage du corps pur solide au corps pur liquide, ce passage étant généralement provoqué par une élévation de température. Il ne faut pas non plus confondre dilution

et dissolution!

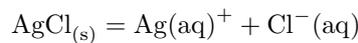
La définition de la solubilité s'appuie sur des résultats expérimentaux. Pour la relier à des constantes thermodynamiques pertinentes, il faut regarder l'équation de réaction de dissolution du précipité et la constante de réaction correspondante.

2 Equilibre hétérogène en solution aqueuse

2.1 Le produit de solubilité

Définition : produit de solubilité Le produit de solubilité K_s correspond à la constante d'équilibre de dissolution du précipité en ses deux ions.

Application : chlorure d'argent On écrit l'équation de solubilisation :



Le produit de solubilité de AgCl s'écrit :

$$K_s = a(\text{Ag}^+_{(aq)}) a(\text{Cl}^-_{(aq)}) = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]}{c^0} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

où on a assimilé concentration et activité.

Cas général Considérons un solide ionique de formule $A_m B_n$. L'équation de dissolution du solide dans l'eau est la suivante : $A_m B_n(s) = m A^+_{(aq)} + n B^-_{(aq)}$. K_s s'exprime alors comme, en assimilant concentration et activité

$$K_s = \frac{a(A^+_{(aq)})^m \times a(B^-_{(aq)})^n}{a(A_m B_n(s))} = \frac{[A^+_{(aq)}]^m [B^-_{(aq)}]^n}{c^{0n+m}}$$

où $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence et l'activité du solide ionique seul dans sa phase est égale à 1.

Définition : pKs Comme en acide-base, on peut définir un pK_s tel que : $\text{pK}_s = -\log(K_s)$.

Ordre de grandeur Tableau avec ODG K_s et pK_s . Il y a une grande plage d'ordre de grandeur.

Comment relier le K_s à la solubilité ?

Tableau d'avancement

Etat	AgCl	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Initial	Excès	0	0
Final	Excès	s	s

A l'équilibre Lorsque toutes les espèces sont présentes en solutions, l'équilibre est atteint : $Q = K_s = (s/c^0)^2$, $\Leftrightarrow s = \sqrt{K_s c^0} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $t = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$. On n'a pas $K_s = s^2$ pour NaCl car la solubilité est trop grande pour assimiler activité et concentration.

Retour sur l'expérience introductive Ainsi, on peut dissoudre très peu d'AgCl dans l'eau, d'où le résultat de notre première expérience.

Comparer les K_s n'est pas suffisant pour pouvoir comparer les solubilités, la stoechiométrie joue un rôle.

↓
Exemple avec le chromate d'argent (⚡ Hprépa PCSI ancien programme) Pour la dissolution du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure selon la réaction d'équation : $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, avec $K_s' = 1,0 \cdot 10^{-12}$.

À saturation (voir tableau d'avancement sur diapo) $[\text{Ag}^+] = 2s'$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = s'$ d'où : $K_s' = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s'^3 = 1,0 \cdot 10^{-12}$ soit :

$$s' = \sqrt[3]{K_s'/4} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comparaison avec AgCl Nous constatons que $s(\text{AgCl}) < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ alors que $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Conclusion, message à retenir

La grandeur thermodynamique associée à la solubilité est le produit de solubilité K_s . De deux composés de stoechiométrie égale, le plus soluble est celui qui a le plus grand produit de solubilité.

↓ On connaît les diagrammes de prédominance en pH-métrie. Quel est sa généralisation ?

2.2 Diagramme d'existence

Condition d'existence du précipité La condition d'existence du précipité peut se faire en fonction 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 de précipité. C'est une état stable, mais il y a rupture d'équilibre.
- si $Q > K_s$, il y a précipitation et évolution du système jusqu'à l'équilibre jusqu'à $Q = K_s$.
- si $Q = K_s$, le mélange est à l'équilibre : la solution est saturée en solide ionique ;

Diagramme d'existence On peut alors tracer un diagramme d'existence en fonction des phases du composé ionique présentes en solution. Par exemple, on considère le solide Ag_2CrO_4 . A l'équilibre, $\text{p}K_s = 2\text{pAg} + \text{pCrO}_4^{2-}$. Si on fixe $\text{pCrO}_4^{2-} = 2,3$, i.e. $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. On a pris la valeur utilisée dans la méthode de Mohr, la précipitation se produit pour $4,9 = (\text{p}K_s - \text{pCrO}_4^{2-})/2 \geq \text{pAg}$. On fait un diagramme horizontal comme dans les livres de prépa. Contrairement aux diagramme de prédominance acido-basique, ici ce sont des diagrammes d'existence. Il y a rupture d'équilibre (absence de solide) dans un domaine et équilibre dans le domaine correspondant à la présence du solide.

2.3 Application : méthode de Mohr

Sérum physiologique ⚡ Page wikipedia On va étudier du sérum physiologique : une solution transparente de chlorure de sodium à 0,9% en masse (ou 9 g/L ou 0.16 mol/L) stérile. Elle partage avec le cytoplasme une même composition : c'est l'isotonie. Ainsi, il n'y a pas de phénomène d'osmose/diffusion à travers la membrane plasmique des cellules. Il est donc toléré par les cellules du corps humain. C'est pourquoi il est couramment utilisé lors d'actes chirurgicaux, ou dans des poches de perfusion. On l'utilise pour l'hygiène, les soins, comme remède en cas de nez bouché... Il présent dans les salles de TP car c'est celui que l'on utilise pour rincer les yeux en cas de projection de produits chimiques (sauf pour Ag+ sinon ça précipite).

Dosage des ions chlorure dans le sérum physiologique par la méthode de Mohr

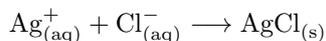
⚡ Cachau Red Ox page 404 pour le protocole, 330 pour le suivi potentiométrique, Polybierge, Hprépa pour les explications et JFLM p 88

Objectif Le but est de montrer une illustration des réactions de précipitation en dosant les ions chlorure d'un sérum physiologique par une solution de nitrate d'argent.

Préparation, principe Penser à prendre un témoin et un fond blanc pour le visuel. Peser 100mg de chromate de potassium $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ ($M=194 \text{ g/mol}$), les dissoudre dans 90mL d'eau distillée (prélevés à l'éprouvette graduée) dans un bécher de 200mL (pour être sur de pas déborder). Prélever 10mL de sérum physiologique à la pipette jaugée et les placer dans le bécher (on prélève $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Cl^-). La concentration en ions chromates

est alors $C_2 = 1/194 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et celle en Cl^- est de 0.016 mol/L . Remplir une burette de 25mL de nitrate d'argent à 0.1 mol/L . A priori, 20mL devraient suffire car on attend un volume à l'équivalence de l'ordre de $V_E = 1.6 \cdot 10^{-3} / 0.1 \sim 16 \text{ mL}$ mais on sait jamais sur quel serum on peut tomber le jour J. La préparer en direct car le nitrate d'argent réagit à la lumière et risque de se dégrader si on laisse la solution hors du flacon). Penser à conditionner la burette dans un premier temps. Réaliser le titrage des ions chlorure.

Présentation Le dosage de Mohr est une méthode de dosage des ions chlorure reposant sur des réactions de précipitation. La réaction de titrage est la réaction de précipitation



Comme $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$, cette réaction est quantitative, et comme toutes les réactions de précipitation, elle est rapide. La fin de titrage s'identifie à la fin de précipitation, mais repérer une "fin" est toujours difficile à repérer.

Simulation numérique Pour ce faire, on fait une simulation du dosage sur Dozzaqueux. On suppose que la concentration en chlorure est de 0.1 mol/L . On trace pAg^+ en fonction du volume versé V . On constate un saut de pAg^+ à l'équivalence. En effet, avant l'équivalence, Ag^+ est consommé par la réaction de précipitation de AgCl donc est présent en petite quantité, soit pAg^+ grand. A l'équivalence, les réactions sont par définition versés en proportions stoechiométriques donc,

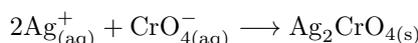
$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité AgCl sous la forme :  au tableau, on essaie de garder les c° pour l'homogénéité.

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit $\text{pAg}^+ = 4.9$ On le repère sur le diaporama. La question à se poser est : comment repérer l'équivalence ?

Repérage de l'équivalence Pour ce faire, on s'appuie sur une deuxième réaction de précipitation, celle du chromate d'argent, vue précédemment



avec $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$. Comme ce précipité est de couleur rouge brique, son apparition se repère aisément. Le but est de s'en servir comme un indicateur coloré. On a vu précédemment que AgCl précipite avant Ag_2CrO_4 . Ces deux réactions sont donc successives : tant qu'il reste des ions chlorure en solution seul AgCl est formé, mais lorsque la quasi-totalité des ions Cl^- ont été consommés, *i.e.* à l'équivalence, la concentration en ions Ag^+ augmente et Ag_2CrO_4 peut potentiellement précipiter. Pour que le précipité de chromate d'argent apparaisse exactement à ce moment, il faut que ε ou encore $\text{pAg}^+ = 4.9$ corresponde à la concentration minimale d'existence du précipité de chromate d'argent, soit, avec le calcul d'avant :

$$K'_s = \varepsilon C_2 \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme l'ajout de titrant dilue la solution et diminue $[\text{CrO}_4^-]$, il faudrait en théorie partir d'une concentration supérieure. Cependant, on va négliger cette dilution, ce qui revient à considérer $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$ la concentration initiale, ce qui néglige la dilution due au volume de titrant apporté, sinon il apparaît un facteur environ égal à ce qui nous fait se tromper d'un facteur $2/3$ qui impacte peu l'incertitude, comme on va le voir.

Effet de la concentration en indicateur coloré Avec $\text{p}K_s = 2\text{pAg} + \text{pCrO}_4^{2-}$ à l'apparition du précipité, on voit qu'une différence de 1 ordre de grandeur sur CrO_4^{2-} se traduit par 0.5 ordre de grandeur sur Ag^+ . Compte tenu de la taille du saut (cf. simulation Dozzaqueux), cela ne change pas grand chose et on peut négliger la dilution. On peut le quantifier : si on se trompe d'un facteur 10 sur c_2 , la précipitation a lieu lorsque $[\text{Ag}^+]$ atteint

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1)$$

soit un excès de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après l'équivalence. Cela n'implique qu'un volume supplémentaire V_{exc} tel que

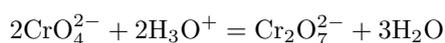
$$\frac{C_1 V_{\text{exc}}}{V_0} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mL}$$

ce qui correspond à moins d'une goutte de burette, de 0.05 mL. On en déduit que là encore l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible

Résultats Vidéo : <https://youtu.be/ODnPyAy-Z54?t=79> Avant l'équivalence, la solution est jaune pâle trouble à cause de AgCl et à l'équivalence, elle prend une légère teinte orange ; le changement de couleur n'est pas aussi « marquant » que pour un titrage acido-basique en présence d'un indicateur coloré par exemple. Par contre, loin de l'équivalence, on retrouve la couleur rouge brique du chromate d'argent. On trouve un volume équivalent : ... **On fait les incertitudes. Le volume équivalent est à la goutte près.** On attend une concentration de $[Cl^-]=0.16$ mol/L.

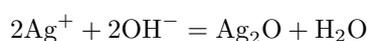
Bonus : nitrate d'argent On utilise le nitrate comme contre ion pour avoir des Ag⁺ à cause de sa grande solubilité dans l'eau 2 340 g/L.

Bonus : pourquoi faut-il travailler en milieu neutre ? En milieu acide, l'ion chromate, qui est une base se transforme en dichromate, 200 fois plus soluble selon



La formation du précipité de chromate d'argent n'apparaît que lorsque les ions argent sont en net excès ; le repérage de l'équivalence est alors entaché d'une erreur par excès.

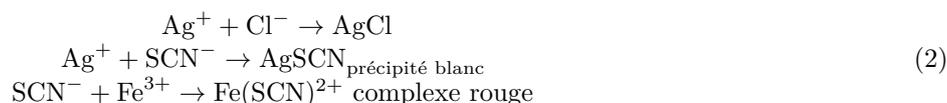
En milieu basique, les ions argent donnent un précipité avec les ions hydroxyde selon la réaction d'équation :



La réaction de dosage n'étant plus l'unique réaction consommant les ions argent (I), le dosage est impossible.

Bonus : suivi potentiométrique On peut mesurer pAg avec une électrode Ag/Ag⁺ et faire un suivi potentiométrique.

Bonus : dosage de Cl⁻ par la méthode de Volhard



On introduit Ag⁺ en excès et on dose l'excès de Ag⁺ par SCN⁻ et on repère l'équivalence avec Fe³⁺.

Nous avons vu dans cette première partie l'expression de la solubilité d'un solide ionique en milieu aqueux. Pour autant, les différentes définitions données ne permettent toujours pas d'expliquer la formation de tartre dans une bouilloire. D'autres facteurs doivent alors influencer sur la solubilité d'un solide ionique.

3 Facteurs d'influence de la solubilité

3.1 Effet d'ions communs

Définition : effet d'ions communs On parle d'effet ion commun lorsque le solide est dissous dans une solution contenant déjà les ions du solide. (ou lorsqu'on ajoute des ions à une solution où le précipité existe).

Effet d'ions communs

➤ Porteu section 7.1

Vidéo : <https://youtu.be/LbWkgHcu5aE?t=284> Préparer une solution saturée de NaCl (solubilité 350g/L) par filtration du solide non dissous. Sous hotte on ajoute quelques gouttes de HCl concentré > 1M et le précipité doit apparaître. *La précipitation peut être lente.*

Exemple : AgCl On ne fait pas l'exemple sur NaCl car on ne peut assimiler activité et concentration à saturation. Reprenons notre solution précédente en AgCl dans lequel on a rajouté une concentration $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique HCl et analysons le nouvel état d'équilibre du système.

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

A l'équilibre On fait les calculs sur diapo. $Q = K_s = s(s + c_0) \Leftrightarrow s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$: en ajoutant une très faible quantité d'ions chlorure en solution, on divise par 1000 la solubilité du AgCl

Loi de modération La précipitation par effet d'ion commun illustre la loi de modération des équilibres (ou loi de Le Chatelier) sur l'équilibre de dissolution écrit plus haut : l'addition d'un excès d'ions Cl⁻ provenant d'acide chlorhydrique (ions communs) provoque en effet le déplacement de l'équilibre dans le sens de sa consommation, soit dans le sens de la précipitation de NaCl.

Conclusion L'effet d'ions communs diminue la solubilité d'un solide ionique. Lorsqu'on veut déterminer la solubilité d'une solution, il est donc obligatoire de connaître la quantité exacte de chacun des composants présents en solution. *L'influence du pH est en réalité un effet d'ion commun caché puisque c'est en réalité sur la concentration des ions hydroxyde et oxonium que l'on joue.*

3.2 Effet de la température

Bonus : Effet de la température Il y a deux effets de la température sur la dissolution : un effet cinétique (les corps se dissolvent plus vite dans un solvant chaud que dans un solvant froid), et un effet thermodynamique (la limite de solubilité peut être changée à différente température).

Expérience de la pluie d'or

➤ JFLM p.229-230, quantités adaptées, bouilloire remplace le bec bunsen, prendre un thermomètre!

Protocole Dans un gros tube à essai, mélanger 0,5 mL d'une solution de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ à 2,5% avec 0,5 mL d'iodure de potassium KI à 2,5% dans 10 mL d'eau distillée.

Présentation Vidéo : <https://youtu.be/LbWkgHcu5aE?t=284> Observer bien l'apparition du précipité jaune PbI₂. A la bouilloire (penser à l'allumer avant), réchauffer le tube à essai jusqu'à 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 PbI₂ 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.

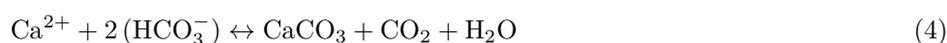
Discussion La réaction mise en jeu est



On a mis en évidence que la recristallisation permet d'obtenir de jolis cristaux en paillettes alors que l'on était parti d'une poudre (peu cristallisée). C'est est un gage de la pureté du produit recristallisé. La recristallisation par la technique chauffage-refroidissement n'est possible que si les composés plus solubles à chaud qu'à froid

Modifications Le protocole a été modifié par rapport au JFLM, notamment au niveau des quantités de réactifs introduites car la réaction se faisait assez mal avec les valeurs données (on a multiplié par deux la dilution ici). On a aussi utilisé une bouilloire au lieu du bec bunsen.

Interprétation, exceptions Ici, le produit de solubilité augmente avec la température, c'est généralement le cas. *Les liaisons au sein du solide sont plus facilement rompues et le solide est plus facilement dissocié. Les gaz sont moins solubles à chaud que à froid. De plus, des dissolutions athermiques comme NaCl ont un K_s qui varie peu avec la température.* Cependant, il y a des exceptions, comme par exemple pour le carbonate de calcium présent dans le tartre. *Le tartre comprend d'autres espèces que le carbonate de calcium.* C'est pourquoi on le retrouve au fond de la bouilloire! [Montrer la photo de formation de tartre dans une bouilloire.](#) L'équation est



Pour le cas du tartre, il y a également un facteur cinétique à prendre en compte, ce qui explique qu'on chauffe quand même l'eau quand on cherche à détartrer une bouilloire.

Bonus : Interprétation avec la loi de Van't Hoff Pas au programme en MPSI La variation de la constante d'équilibre avec la température n'est en effet liée qu'à la loi de Van't Hoff, et donc à l'enthalpie de réaction. La solubilité peut donc augmenter ou diminuer avec la température selon le caractère endothermique ou exothermique de la réaction de formation du précipité.

Bonus : centrales nucléaires Proche des centrales nucléaires, l'eau des rivières chauffe et donc la solubilité des gaz comme O₂ diminue.

Bonus : effet de la pollution au CO₂ sur le calcaire Si la quantité de CO₂ dans l'air augmente, sa pression partielle augmente, sa concentration dissoute augmente et donc il se forme HCO₃⁻ et donc CO₃²⁻ donc l'équilibre de précipitation de CaCO₃ est déplacé vers le sens de précipitation.

Bonus : cas des gaz La solubilité des gaz diminue avec la température. Intuitivement, plus on chauffe plus les molécules de gaz peuvent s'échapper de la solution facilement.

Argument thermodynamique : Attractive intermolecular interactions in the gas phase are essentially zero for most substances. When a gas dissolves, it does so because its molecules interact with solvent molecules. Because heat is released when these new attractive interactions form, dissolving most gases in liquids is an exothermic process ($\Delta H_{sol} < 0$).

Argument thermodynamique 2 : As with all processes under constant pressure and constant temperature, dissolving a solution into solution will occur only if

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} < 0$$

. For dissolving solids in liquids, $\Delta S_{sol} > 0$, but for dissolving gases solutes, the entropy of solution is negative ($\Delta S_{sol} < 0$) since the entropy of the gas phase solute is appreciably greater than the entropy of that solute in solution. Consequently, the only way that $\Delta G_{sol} < 0$ for a dissolving a gas in solution is if the solution process is exothermic (i.e., $\Delta H_{sol} < 0$). This occurs due to the enthalpy differences from making and breaking intermolecular interactions in the solvent and solution. There are three basic steps involves in dissolving a solute from a condensed state (or a non-ideal gas) into a solution each with a corresponding enthalpy change.

3.3 Effet du pH

Application 1 : précipitation de l'aspirine

Influence du pH

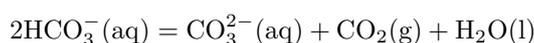
➤ Porteu section 7.1 page 272

Présentation On verse la moitié d'un sachet d'aspégic 500 mg dans 25 mL d'eau (il y a dissolution) et la seconde moitié dans 25 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L : l'aspirine précipite.

Interprétation L'aspirine ou acide acétylsalicylique [donner la formule et celle de l'ion conjugué](#) est peu soluble dans l'eau sous sa forme acide non chargée et est par contre bien soluble sous sa forme basique du fait de la présence de la charge – et de la possibilité d'interactions favorables de type ion-dipôle avec l'eau.

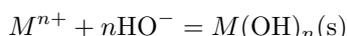
Application L'aspégic contient de l'acétylsalicylate de lysine, c'est-à-dire une formulation qui associe la forme basique de l'aspirine à un ammonium issu d'un acide aminé, la lysine. Sous cette forme basique, la molécule d'aspirine se dissout très bien dans l'eau. En milieu acide par contre, l'aspirine précipite, ce que confirme l'expérience. L'aspirine est présente sous forme ionique afin de faciliter son ingestion. Dans l'estomac, de pH égal à 2, les ions acétylsalicylate sont reprotonnés en acide acétylsalicylique et précipitent sous la forme de fines particules facilement assimilables.

Cas du carbonate de calcium ➤ Fosset p472. [Si on a le temps, on développe les calculs. Sinon on donne les grandes lignes comme dans Fosset, sur diapositive, si on est en retard, on le fait qu'à l'oral](#) On augmente la solubilité du carbonate de calcium en diminuant le pH avec du vinaigre. On peut chauffer pour améliorer la cinétique. Bonus : en fait, lorsque la température augmente, on diminue la solubilité de CO₂ dans l'eau, ce qui déplace l'équilibre suivant :



On augmente donc la concentration en ions carbonate et on forme plus de calcaire qui entartre les machines.

Bonus : application : précipitation d'hydroxydes (= lixiviation inverse) (⚡ Dunod MPSI page 476). De très nombreux cations métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ... donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde. Pour un cation de formule M^{n+} , l'équation de cette précipitation s'écrit (on peut peut être prendre un cas particulier) :



Soit c , la concentration de la solution en M^{n+} ; pour quelle valeur du pH observe-t-on l'apparition du précipité? Lorsque le précipité apparaît, les concentrations en ions M^{n+} et HO^- sont telles que :

$$[M^{n+}] \cdot [\text{HO}^-]^n = K_s$$

soit :

$$[\text{HO}^-] = \left(\frac{K_s}{[M^{n+}]} \right)^{1/n}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= (\text{p}K_s + \log [M^{n+}]) / n \\ \text{pH} &= \text{p}K_e - \frac{(\text{p}K_s + \log [M^{n+}])}{n} \end{aligned}$$

Pour $[M^{n+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$, il vient à 25°C :

- $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{p}K_s = 32$, $\text{pH} = 4,0$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{p}K_s = 16,4$, $\text{pH} = 6,8$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{p}K_s = 5,2$, $\text{pH} = 12,4$

Utilisation traitements des eaux (⚡ avec traitement des eaux usées Fosset page 286, https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_8.htm) On utilise la précipitation d'hydroxydes pour traiter les eaux de lavage de gaz de combustion, d'ordures ménagères, de rejets hydrométallurgiques. Généralement le pH est ajusté entre 7 et 10.5. En effet, la précipitation est favorisée en milieu basique. *La précipitation d'hydroxydes est utilisée à l'échelle de la tonne pour l'extraction de nombreux métaux.*

Bonus : précipitation avec des ions carbonates Si l'on utilise une coprecipitation de carbonates sous forme d'hydroxycarbonates moins solubles, le seuil d'élimination peut être amélioré, ce qui est le cas du plomb. cf Dunod Fosset traitement des eaux usées page 286.

Bonus 2 : précipitation avec des sulfures métalliques si on veut des concentrations en ions encore plus faibles, on ajoute du sulfure de sodium (Na_2S) et pH élevé. La solubilité est plus faible (⚡ Hprépa).

Bonus 3 on peut faire une manip : on part de 20 mL de solution de sulfate de cuivre (à 10% par exemple). On ajoute un peu de soude concentrée : un précipité bleu se forme, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$. Ajouter cette fois-ci suffisamment d'acide nitrique concentré jusqu'à disparition du précipité.

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

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

⚡ Porteu-de-Buchère p.83-86

Objectif Utiliser la dépendance de formation du précipité avec le pH pour déterminer un produit de solubilité Dans un bécher de 250mL, introduire $V_0 = 10\text{mL}$ de chlorure d'aluminium AlCl_3 à $0,1\text{mol.L}^{-1}$ et 5mL d'acide chlorhydrique HCl à $0,1\text{mol.L}^{-1}$. Compléter à 100mL avec de l'eau distillée.

Doser la solution avec de la soude NaOH à $0,2\text{mol.L}^{-1}$ et suivre l'évolution de la réaction par pHmétrie. Verser au maximum 30 mL de soude (penser à rereplir la burette!). Les points d'équivalence auront lieu vers 3mL, 17mL et 22mL, donc ne perdez pas de temps entre 5 et 15mL. Vérifier l'apparition puis la disparition du précipité en solution. ATTENTION La deuxième réaction provoquant la redissolution du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ une réaction de complexation ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$). La complexation n'étant pas au programme des MPSI, on ne la présente pas pendant l'oral.

Interprétation Analysons chaque partie de la courbe pH(V) :

- jusqu'à 3 mL, on dose les ions oxonium H_3O^+ en solution (acide fort-base forte).
- à 3mL, le solide ionique précipite selon la réaction : $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Le point anguleux n'est ici pas piqué car il y a un retard cinétique de la précipitation du à la première réaction acide fort-base forte.
- à 19,5mL, le pH est caractéristique de la consommation totale des ions Al^{3+} présents en solution. La soude ajoutée augmente alors fortement le pH de la solution.
- à 25mL, il y a redissolution du précipité selon l'équation décrite dans l'encadré ci-dessus.

Détermination du K_s Pour déterminer le K_s , le point qui nous intéresse est le premier saut de pH (à 3.8) puisqu'il correspond à l'apparition du précipité en solution. On a alors :

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-(\text{aq})]^3}{c^{\sigma^4}} = \frac{C_0 V_0}{V_{\text{tot}} + V_{\text{eq},1}} 10^{3(\text{pH}-14)} = \frac{0.1 \times 10}{100 + 3} 10^{3(3,8-14)} = 2,44.10^{-33}$$

Concernant les incertitudes, on suppose qu'elles ne portent que sur le pH et le volume équivalent (tout le reste est considéré comme parfaitement exécuté par nos petites mains). D'où :

$$\Delta K_s = K_s \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{eq},1}}{V_{\text{tot}} + V_{\text{eq},1}}\right)^2 + 3 \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\text{pH}}\right)^2} = 3,4.10^{-34}$$

Le résultat final est donc $(K_s \pm \Delta K_s) = (2,4 \pm 0,4.10^{-33})$, pour un K_s tabulé à $2,5.10^{-33}$. La valeur expérimentale est bien en accord avec la théorie.

Bonus : Effet de la complexation

⚡ Fosset Exemple : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ La solubilité de AgCl est plus grande en milieu ammoniacal que dans l'eau pure. La réaction qui définit la dissociation est :



de consante $\beta_2 K_s$

Application en biologie Au niveau biologique, le maintien en solution l'ion Fe^{3+} indispensable à la vie cellulaire est un problème de la même nature. Étant donné le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_s = 2.10^{-39}$), la concentration en $[\text{Fe}^{3+}]$ à pH = 7,4 (pH physiologique) est très faible ($10^{-19} \text{mol.L}^{-1}$). À cette concentration extrêmement faible, les cellules ne peuvent capter Fe^{3+} et meurent. Les systèmes vivants ont développé des ligands spécifiques du fer, les sidérophores, qui permettent de disposer de concentrations en complexe de fer de l'ordre de $10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ alors que $[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-19} \text{mol.L}^{-1}$

Bonus : Précipitations compétitives

⚡ Hprépa PCSI page 555 si nécessaire, avec traitement des eaux usées Fosset page 286, https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_8.htm, avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui devient CaF_2 par exemple. ou pas

Bonus : effet de la pression, loi de Hnery

Loi de Henry À température constante et à saturation, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. La constante est la constante de Henry.

Application : bouteille d'eau gazeuse L'influence de la pression peut se montrer en ouvrant une bouteille d'une boisson gazeuse. Une boisson gazeuse dans une bouteille fermée est un mélange liquide-gaz en équilibre. La pression du gaz étant supérieure à la pression atmosphérique, la solubilité du CO_2 est supérieure à celle correspondant à la pression normale. Quand on débouche la bouteille, la solubilité décroît et une partie du gaz s'échappe. Comme la concentration massique est supérieure à la solubilité (à pression normale) on dit que la solution est sursaturée.

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons 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 carbonate de calcium peut à nouveau être dissous dans l'eau (du simple vinaigre suffit).

Ouverture Dans cette leçon, on ne s'est intéressé uniquement à la solubilité des solides ioniques dans l'eau. Les équilibres liquide-gaz jouent aussi un rôle important. Par exemple, le CO₂, gaz à effet de serre, a une solubilité dans l'eau qui diminue avec la température. Avec l'augmentation de la température des océans, il y a donc de plus en plus de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Compléments

Dissolution vs réaction acidobasique Il est important de distinguer la réaction de dissolution au sens strict du terme de la réaction chimique (généralement acido-basique) qui l'accompagne parfois et qui fait apparaître des ions qui n'existaient pas dans le corps pur. Ainsi pour HCl, le chlorure d'hydrogène, la réaction dont l'enthalpie est l'enthalpie de dissolution s'écrit $\text{HCl(g)} = \text{HCl(aq)}$. Cette dissolution s'accompagne d'une réaction acido-basique s'écrivant $\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Traitement de surface, rejets et pollution

Floculation C'est est le processus physico-chimique au cours duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, généralement très poreuses, nommées floes. Les floes sédimentent généralement beaucoup plus rapidement que les particules primaires dont ils sont formés. La floculation peut avoir lieu naturellement ou peut être accélérée par l'ajout d'un floculant comme l'acrylamide par exemple.

Traitement des eaux usées J'ai posé une question sur le fait de faire précipiter des solides dans le retraitement des eaux, l'étape associée est la floculation. L'idée est de tuer les suspensions colloïdales chargées (en général négativement) qui se repoussent et restent donc en solution. Pour cela, on ajoute des cations qui écrantent la charge des particules et entraînent leur précipitation.

Qualité de l'eau ↗ fiche du Dunod page 283

- DCO demande chimique en oxygène = quantité de dioxygène nécessaire à l'oxydation chimique totale des matières organiques ou minérales dissoutes.
- DBO demande biologique en oxygène = mesure l'oxydation biologique de certaines matières organiques (mesure ; 20 degC, obscurité, 5 cinq jours : mesure la consommation de O₂). *Permet de mesurer la quantité de matière BIODEGRADABLE d'un effluent, le rapport DCO/DBO permet d'évaluer la biodégradabilité d'un effluent (<2 biodégradable, >4 non)*
- COT carbone organique total : mesure la concentration en matières organiques

Méthode de traitement des eaux usées 1er étape

- Effluents chromiques : déchromatation
- Effluents cyanurés : décyanuration
- Effluents acido-basiques rien

2ième étape :

- Cuve tampon pour imposer un pH (autour de 8) : permet la précipitation de nombreux cations sous forme d'hydroxydes métalliques. Les solides sont ensuite filtrés par gravité. *Parfois plusieurs passages à différents pH sont nécessaires*
- Insolubilisation : exemple : les ions fluorure sont éliminés par ajout de Ca²⁺ (ajout de chaux Ca(OH)₂). Ils précipitent sous la forme CaF₂. Pareil pour les ions phosphates PO₄³⁻. *Possibilité aussi d'ajouter Fe ou Al qui facilitent la précipitation Al(PO₄) ou Fe(PO₄).*
- Floculation : Rassemblement, sous forme de flocons, des particules d'une solution colloïdale

Autre

Les gaz sont moins solubles à chaud que à froid. Pour les solides, c'est souvent le contraire. Cas particulier le carbonate de calcium car lié à la dissolution du CO₂ gazeux dans l'eau.

L'effet de P, de T et du pH peut-être contextualiser avec une boisson gazeuse type Perrier *pour les gaz* ?

Activité Dans la « vraie » vie, il n'est pas possible d'assimiler activité et concentration à cause du coefficient d'activité. En particulier, pour les espèces ioniques, il y a la loi de Debye-Hückel qui donne la dépendance avec la force ionique. Mais cette loi est très rapidement limitée et ne marche pas à forte concentration *cf cours de Vérot*

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

Calcaire 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)

Solvant On peut évoquer la solubilité des molécules et les interactions soluté/solvant

Nitrate d'argent Pourquoi on n'utilise que du nitrate et pas des autres ions ? Il forme des précipités dans l'eau avec les halogénures, les sulfures et les hydroxydes. [todo] Est ce que il y a d'autres raisons ?

Questions

- **pH-métrie** Fonctionnement d'une électrode de verre, du pHmètre ? Pourquoi il faut 2 solutions, pour l'étalonner ?
- **Activité** Vous avez dit que l'activité du solide était toujours égale à 1 ? L'activité d'une espèce en solution, c'est dans quelles conditions ? Dans la dissolution du sel, pourquoi vous mélangez ? L'ajout de sulfate de cuivre, ça change quelque chose à la solubilité du sel ?
- **Pluie d'or** PbI₂, comment vous calculeriez son K_s ? Par conductimétrie.
- Est-ce que vous connaissez une étape importante du retraitement des eaux qui joue sur la solubilité ? Précipitation des hydroxydes de métaux.
- Est-ce que vous connaissez un procédé physico-chimique lié à la diminution de la solubilité et à la mise en suspension des composés ? La floculation
- **Sérum physiologique** Quel est l'intérêt du sérum physiologique ? Riches en ions, on cherche à diminuer les effets de pression osmotique. Un cas particulier où il ne faut pas se rincer les yeux au sérum physiologique ? Si on a du nitrate d'argent dans l'œil alors le sérum va le faire précipiter et c'est pas bien.
- **Méthode de Mohr** Vous avez tracer $pAg = f(V)$, comment pourrait-on remonter expérimentalement à cette valeur ? Suivi potentiométrique Vous avez utilisé les ions chromate mais sans indiquer la quantité introduite ? La quantité nécessaire a été choisie pour que le pAg délimitant le domaine d'existence du chromate d'argent soit proche du pAg de fin de titrage. Calcul possible car le pAg de fin de titrage connu à l'aide de Dozzaqueux ou titrage potentiométrique (sans ions chromate).
- **Température** 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 ?
- Comment expliquer à un élève que le système va évoluer jusqu'au K_s ?
- La conductivité de la solution de CaSO₄ évolue au cours du temps, est ce spécifique à cette réaction ? Pourquoi avoir étalonné ce conductimètre ?
- Sur quel principe repose la purification par recristallisation ?
- **Mécanisme de solubilisation** 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 ?
- **Nitrate** Pourquoi est-ce que l'on utilise toujours du NITRATE d'argent et pas un autre contre-ion ? grande solubilité 2 340 g/L (Avec les halogènes ce n'est pas stable et en général on a sans doute des problèmes de solubilité si ce n'est pas du nitrate ; je ne sais pas s'il y a d'autres raisons.)
- 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)

- Moment dipolaire du DMF vaut 5D , pourquoi ? (aucune idée)
- Couleur de I 2 dans l'eau VS dans le cyclohexane ? (solvatochromie)
- Évolution de la solubilité des X 2 dans l'eau ? (augmente de F 2 à I 2 : polarisabilité augmente)
- Dépendance de la solubilité des gaz avec la température (diminue quand T augmente)
- Exemple de solide plus soluble à froid ? (calcaire après qu'il m'ait parlé de bouilloire)
- ODG de l'énergie des liaisons H ? (30kJmol-1) En fait ça va de 4 à 100 kJ/mol, expliquez (max pour deux atomes identiques O/O, N/N, après dépend de la géométrie, regarder les orbitales pour trancher, je ne suis pas sûr de ma réponse)
- Y a t-il une utilisation des solutions saturées en chimie ? ECS
- Expliquer le principe de fonctionnement de l'électrode de référence. Comment connaître le potentiel au borne de l'électrode d'argent ? P
- Précautions à prendre pour la récupération des déchets ? Dans le bidon de récupération des métaux et préférable de redissoudre les précipités
- Qu'est-ce qui différencie une solution d'un mélange ? Les quantités en jeu et donc les activités.
- Solide pas ionique mais très soluble dans l'eau ? (Proche du sel) Le sucre
- Un élève plonge l'électrode au calomel dans une solution d'Ag+, comment nettoyer l'électrode ? On redissous en diluant.
- **Sucre, glucose** Qu'est-ce qui fait que le sucre est soluble ? Beaucoup de groupes hydroxyles qui vont pouvoir faire des liaisons hydrogène avec l'eau. 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 ? Il faut regarder les fractions molaires.
- Si on n'est pas dans le domaine d'existence du précipité, peut-on dire qu'on est à l'équilibre ? Pas pour l'équilibre de solubilité. Non car on ne vérifie pas la loi d'action des masses, G n'est pas à un minimum.
- De manière qualitative que doit retenir un élève sur l'influence de la température sur la solubilité ? (l'essentiel) Pour un solide, l'augmentation de la température augmente la solubilité, pour un gaz c'est le contraire (mais cela n'est qu'une tendance générale) Contre exemple à cette tendance pour les solides : le tartre
- Comment diminuer la solubilité du tartre ? Diminuer le pH.
- Un élève veut enlever le tartre de sa bouilloire vous lui dites quoi ? De diminuer le pH avec du vinaigre par exemple, et de chauffer car il faut également prendre en compte la cinétique.
- Paramètre beaucoup plus subtil sur la solubilité et le lien entre activité et concentration ? (notamment pour les solides ioniques) Lien exact entre activité et concentration fait par les coefficients d'activité. Pour des ions en solution, le coefficient d'activité est influencé par les autres ions au-delà d'une certaine concentration.
- Qu'est-ce qui est spécifique aux réactions de précipitation et qui n'existe pas en réactions acido-basiques ? Notion de diagramme d'existence \neq diagramme de prédominance, on ne peut pas toujours appliquer la loi d'action des masses, on ne peut pas classer les solubilités en fonction des pKs.
- Est-ce que vous connaissez des ions métalliques qui puissent à la fois former des « solutions » en milieu acide et basique ? (ce qu'on pourrait appeler amphotère) L'aluminium, Al³⁺ en milieu acide et Al(OH)₄⁻ en milieu très basique.
- Est-ce que vous connaissez un autre effet classique qui peut faire varier la solubilité ? (Pas la peine de parler de pression c'est pas très pertinent ici). Types de composés ou de réactions capable de déplacer des équilibres ? Réaction de complexation. Exemple avec le cuivre ? Complexation avec l'EDTA.
- Pourquoi différencie-t-on solubilité en g/L et mol/L ? (On n'a pas toujours accès aux masses molaires)
- Définir clairement différence entre Ks et solubilité. (Ks est une grandeur thermodynamique, ne dépend que de T. La solubilité est une valeur qui dépend aussi par exemple du solvant...)
- Vous avez dit que la dissolution de NaCl est athermique... ? (oui, $\Delta_r H = 0$ donc d'après Van't Hoff, la solubilité de NaCl ne dépend pas de la température.

- Citer des gaz à effet de serre dont la solubilité diminue avec la température. (CO₂). Autre gaz à effet de serre? (méthane, eau)
- Formule de Lewis de l'hydrogénéocarbonate,
- Equation d'équilibre pour un cristal moléculaire?
- Vous avez dit NaSO₄? (C'était Na₂SO₄) Pouvez-vous écrire l'équation de dissolution de ce composé? Conservation de la charge?
- La deuxième membre du jury m'a posé des questions sur les piles, comment savoir quel est le pôle d'une pile en manip? Nernst
- Les domaines de prédominance des acides? Quand peut-on considérer qu'une espèce est prédominante? À quel pH cela correspond-il (autour du pKa)? Quelle est l'équation de dissolution du calcaire à pH=7?
- Écrire la réaction de solvolysse du chlorure de tertio-butyle, dans l'eau puis dans l'acétone. Écrire le monomère du styrène puis le polymère? Comment procède-t-on à la polymérisation du styrène? Quelle espèce utiliser dans le cas d'un mécanisme radicalaire? Peroxyde de benzoyle ou AIBN.
- Autre manip possible pour déterminer la solubilité du NaCl? (je l'avais déterminé par conductimétrie avec des solutions étalons de NaCl). Quelle est la loi qui régit la variation de K_s en fonction de T? Pouvez-vous l'écrire? Pourquoi le précipité de AgCl apparaît avant celui de Ag₂CrO₄? (concernant le titrage des ions chlorure dans le sérum physiologique par la méthode de Mohr). Quelle est l'unité des activités? Comment marche un conductimètre? Pouvez-vous dessiner l'acide benzoïque? Si le pH augmente, la solubilité de l'acide benzoïque augmente, pouvez-vous expliquer cela? Autre application de la précipitation que le titrage par précipitation? Pouvez-vous expliquer le principe de la recristallisation?

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?

Autre méthode pour titrer http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/precipit/fajans.htm indicateur coloré vient s'adsorber sur le précipité quand il est entouré d'une couche de cations (ie A⁺ en excès après l'équivalence). Méthode de Charpentier Vollhardt : dosage en retour https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Charpentier-Vollhardt

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? O_dG 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 K_s?

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? Voir leçon 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 (permissivité 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 K_s donne assez d'infos ? Non car K_s = 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 activité 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)

- Fonctionnement d'une électrode de verre, du pHmètre ? Pourquoi il faut 2 solutions, pour l'étalonner ? Vous avez dit que l'activité du solide était toujours égale à 1 ? L'activité d'une espèce en solution, c'est dans quelles conditions ? Dans la dissolution du sel, pourquoi vous mélangez ? L'ajout de sulfate de cuivre, ça change quelque chose à la solubilité du sel ? Oui CuCl_2 . Pour le dosage des complexes de l'aluminium, expliquez-moi l'allure de chaque portion de la courbe ? $\text{pH} = 2$, comment vous calculeriez son K_s ? À l'équivalence, le quotient de réaction s'exprimerait comment ? Les domaines d'existence de précipité, vous les démontreriez comment à un élève ? Pour la dépendance en température de la solubilité, vous pouvez préciser plus ? Quelle loi donne la dépendance en température d'une réaction ?
- effet d'ion commun (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 ? solution saturée. Formule de Lewis de l'hydrogénocarbonate, équation d'équilibre pour un cristal moléculaire ? Vous avez dit Na_2SO_4 ? (C'était Na_2SO_4) Pouvez-vous écrire l'équation de dissolution de ce composé ? Conservation de la charge ? questions sur les piles, comment savoir quel est le pôle d'une pile en manip ? Les domaines de prédominance des acides ? Quand peut-on considérer qu'une espèce est prédominante ? À quel pH cela correspond-il (autour du pK_a) ? Quelle est l'équation de dissolution du calcaire à $\text{pH}=7$? 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 ?
- Quel est l'effet de la pollution au CO_2 sur le calcaire ? Prédire l'évolution de solubilité en fonction de la température en s'appuyant sur la loi de Van't Hoff (et non Le Chatelier comme fait durant la leçon). Quelle relation existe-t-il entre activité et constante d'équilibre ? Quelle définition de la solubilité donner à un élève ? L'activité d'un solide est-elle toujours 1 ? Seul dans sa phase. 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 K_s ? La conductivité de la solution de CaSO_4 évolue au cours du temps, est ce spécifique à cette réaction ? Pourquoi avoir étalonné ce conductimètre ? 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 ? Expliquer le principe de fonctionnement de l'électrode de référence. Comment connaître le potentiel au borne de l'électrode d'argent ? Pourquoi ne pas avoir étalonné ce conductimètre ? Écrire la réaction de solvolysse du chlorure de tertiobutyle, dans l'eau puis dans l'acétone. Écrire le monomère du styrène puis le polymère ? Comment procède-t-on à la polymérisation du styrène ? Quelle espèce utiliser dans le cas d'un mécanisme radicalaire ?
- Pourquoi est-ce que l'on utilise toujours du NITRATE d'argent et pas un autre contre-ion ? (Avec les halogènes ce n'est pas stable et en général on a sans doute des problèmes de solubilité si ce n'est pas du nitrate ; je ne sais pas s'il y a d'autres raisons.) Différence entre précipité et cristal ? (L'un est amorphe, l'autre non.) Vraiment amorphe ? (Non, microcristallin : localement organisé.) Vous avez dit que pour $[A][B] = K_s(A/B)$, on a l'existence du précipité, pourtant on peut avoir des phénomènes de sursaturation (dessin du potentiel, barrière cinétique, condition = être à équilibre thermodynamique) Méthodes pour titrer les ions chlorures (Mohr, Charpentier-Vollhardt, Fajans) Moment dipolaire du DMF vaut $5D$, pourquoi ? (aucune idée) Couleur de I_2 dans l'eau VS dans le cyclohexane ? (solvatochromie) Évolution de la solubilité des X_2 dans l'eau ? (augmente de F_2 à I_2 : polarisabilité augmente) Dépendance de la solubilité des gaz avec la température (diminue quand T augmente) Exemple de solide plus soluble à froid ? (calcaire après qu'il m'ait parlé de bouilloire) ODG de l'énergie des liaisons H ? ($30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) En fait ça va de 4 à $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, expliquez (max pour deux atomes identiques O/O, N/N, après dépend de la géométrie, regarder les orbitales pour trancher, je ne suis pas sûr de ma réponse)
- Autre manip possible pour déterminer la solubilité du NaCl ? (je l'avais déterminé par conductimétrie avec des solutions étalons de NaCl). Quelle est la loi qui régit la variation de K_s en fonction de T ? Pouvez-vous l'écrire ? Pourquoi le précipité de AgCl apparaît avant celui de Ag_2CrO_4 ? (concernant le titrage des ions chlorure dans le sérum physiologique par la méthode de Mohr). Quelle est l'unité des activités ? Comment marche un conductimètre ? Pouvez-vous dessiner l'acide benzoïque ? Si le pH augmente, la solubilité de l'acide benzoïque augmente, pouvez-vous expliquer cela ? Autre application de la précipitation que le titrage par précipitation ? Pouvez-vous expliquer le principe de la recristallisation ?
-

Compléments/Questions

Passage

Plan

I) Equilibre hétérogène II) 1) effet d'ion commun 2) effet de la température, expérience de la pluie d'or 3) influence du pH, dosage. Schéma du dosage au tableau (la pente du pH diminue → une réaction stoppe la réaction acide fort base forte. Solution pas limpide → apparition d'un précipité. Non-idéalité, point anguleux pas très marqué : retard cinétique. Passage du $\text{pH} > 7$, on a ajouté des ions HO^- en excès. Dessiner la courbe mesurée au tableau, nommer le point anguleux, faire le calcul pour retrouver le Ks. Discussion sur les incertitudes, incertitudes élargies, arrondi au supérieur de l'incertitude. Différence avec la valeur tabulée : différence en température, meilleure estimation des incertitudes.

A la fin de la leçon, mettre les électrodes de pH dans de l'eau.

Questions

Sur la leçon. Réactions lors du titrage? Acide fort/base forte puis formation du solide puis complexation. Que dire à un élève sur la différence entre H^+ et H_3O^+ ? Comment savoir quelle réaction se produit en premier dans le dosage? Regarder les constantes thermodynamiques de réaction, $1/K_e$, $1/(\text{Ks})^{1/3}$ car il faut tenir en compte de la stoechiométrie. **Diviser une équation par n pour que les nombres stoechiométriques de HO^- soient égaux pour ensuite comparer les constantes d'équilibre.** Retrouver la stoechiométrie du précipité avec cette expérience, avec les volumes équivalents? Méthode de Job. Dans le schéma de la burette, écrire Na^+ , HO^- , au lieu de NaOH . NaOH : hydroxyde de sodium seul, soude en solution. HCl : chlorure d'hydrogène tout seul, acide chlorhydrique en solution. Solides non ioniques? Quatre types de solides? Ionique, métallique, covalent (diamant), moléculaire (eau, diiode). Définition de la solubilité : c'est une qdm dans 1L d'eau mais ça a une unité de mol/L. Solution diluée? En pratique moins de 1 mol/L. Attention de laisser c^0 dans l'expression de la relation entre s et K_s .. Devenir d'une poubelle? du plomb? dans un lycée? Destop? Solution de soude. Dangerosité de Pb^{2+} ? Gants? Surtout dangereux par ingestion. Tendance de l'évolution de la solubilité avec la température? tendance à augmenter avec la température, lien avec la loi de Van't Hoff. Types de solides ioniques qui ont une solubilité très grande? Sels d'alcalins (cation alcalin) sont très solubles (NaCl ...), utiles pour avoir des anions en solution. Quel solide prendre pour avoir des Zn^{2+} ou d'autres cations en solide? On pourrait prendre des halogénures mais possibilité de complexation, idem sulfate ou nitrate NO_3^- . Méthode d'obtention de Ks plus légère qu'un dosage? Avec un dispositif redox? Avec une pile de concentration. D'un côté électrode d'argent et de l'autre aussi. Comment faire une solution de Ag^+ ? Commercial? Nitrate d'argent.

Commentaires

Directives en lycée : politique de ne plus rien jeter. Attention : gants et pianoter sur l'ordinateur. 10 euros/L pour la récupération. Solvant organique : finissent brûlés (organiques chloré traitement spécial pour le dichlore). Métaux : ? mais pas reséparé. Choix clair de solides ioniques : garder à l'esprit que les solides covalents comme I_2 ont aussi un K_s . Gaz sont solubles dans l'eau aussi. Tartre : en vrai dire carbonate de calcium (CaCO_3). Définition de la solubilité : définition importante, l'écrire. Attention : la solubilité n'est pas une concentration mais a l'unité d'une concentration. Aspect cinétique : dire l'hypothèse des réactions quasi-instantané. On ne peut pas trouver le Ks de NaCl car solution trop concentrée pour assimiler concentration et activité. On aura qqch en g/L. Condition de précipitation $Q < K_s$ si on écrit dans le sens de la solubilisation. Mais dans un exo où on peut regarder si ça précipite, plus naturel d'écrire la réaction de précipitation et la condition devient $Q < 1/K_s$. Bain eau-glace. Plus soluble à chaud : contre exemple du carbonate de calcium mais majoritairement c'est le cas. Habitude de séparer les ions pour noter les solutions où le solide est dissous. H_3O^+ vs H^+ c'est la même chose, notation différente, H^+ pour les redox pour alléger, H_3O^+ pour acide base pour illustrer que c'est l'acide de l'eau. Sinon c'est du grosso modo très lié en solution (H_9O_5). Logiciel de calcul d'incertitude *gum_mc*. Utiliser un thermomètre. Acide acétique/éthanoïque : c'est du vinaigre. On pourrait généraliser à des solvants non aqueux. Cadre : solide ionique dans l'eau.